



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS**  
**MATERIAIS**

**GABRIEL SARAIVA DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO HIDROMETALURGICO PARA**  
**RECUPERAÇÃO DE COBRE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**

**FORTALEZA**

**2025**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S58d Silva, Gabriel Saraiva da.  
Desenvolvimento de processo hidrometalúrgico para recuperação de cobre de placas de circuito impresso / Gabriel Saraiva da Silva. – 2025.  
66 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2025.  
Orientação: Prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez.

1. Placas de circuito impresso. 2. Cobre. 3. Lixiviação ácida. 4. Precipitação. 5. Cementação. I. Título.  
CDD 620.11

---

GABRIEL SARAIVA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO HIDROMETALURGICO PARA RECUPERAÇÃO  
DE COBRE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de transformação e degradação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez.

FORTALEZA

2025

GABRIEL SARAIVA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO HIDROMETALURGICO PARA RECUPERAÇÃO  
DE COBRE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de transformação e degradação de materiais.

Aprovada em: 10/03/2025.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Jefferson Leandro Klug  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Funcap) pelo apoio financeiro por meio da bolsa de pesquisa, essencial para a realização deste trabalho e para a publicação dos artigos e demais resultados oriundos deste projeto.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez, por sua orientação precisa, paciência e incentivo ao longo desta jornada. Sua dedicação e conhecimento foram essenciais para o desenvolvimento deste estudo.

Aos participantes da banca examinadora Prof. Dr Jefferson Leandro Klug e Ari Clecius Alves de Lima pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas e amigos, por compartilharem conhecimentos, discussões produtivas e por todo o apoio técnico e moral durante os experimentos. Em especial, agradeço a Alano, Ana Aline, Caio, Daniel, Franceleno, Jardel, Luis Paulo e Samuel, pelo auxílio direto nas etapas experimentais e pela parceria ao longo desta trajetória.

À minha filha Isabel, cuja presença ilumina todos os meus dias, e à minha esposa Alana, pelo amor, apoio e compreensão incondicionais. Esta conquista é também de vocês, que me inspiram e me motivam a seguir em frente a cada passo.

Aos meus pais, Deyvens e Tais, pelo apoio que sempre me ajudou a seguir em frente. Às minhas avós, Tusnelda e Maria José, pelo carinho e pelos ensinamentos que sempre me motivaram a alcançar meus objetivos. Esta conquista é um reflexo do amor e dos valores que vocês me transmitiram ao longo da vida.

Agradeço ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), ao Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial (NUTEC), ao Laboratório de Ensaio Mecânicos (LEM) e ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) pela oportunidade de realizar este trabalho, além do apoio técnico e infraestrutura indispensáveis para o seu desenvolvimento.

Muito obrigado a todos!

"O homem deve harmonizar-se com a natureza para evitar que seus recursos se esgotem. A reciclagem é uma forma de respeitar esse equilíbrio." (Barry Commoner, 1971)

## RESUMO

Os equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) desempenham um papel fundamental na sociedade moderna, impulsionando avanços tecnológicos e facilitando o cotidiano. No entanto, o descarte inadequado desses dispositivos representa um desafio ambiental crescente, devido à baixa taxa de reciclagem e à presença de substâncias tóxicas em sua composição. As placas de circuito impresso (PCI), amplamente utilizadas nesses equipamentos, são especialmente complexas devido à diversidade de materiais que as compõem, incluindo metais valiosos como o cobre. Diante disso, a recuperação eficiente desses materiais torna-se essencial para reduzir os impactos ambientais, promover a economia circular e minimizar a dependência da mineração de recursos naturais. A Hidrometalurgia surge como uma alternativa promissora, pois permite a extração seletiva de metais, oferecendo alta eficiência, menor impacto ambiental e viabilidade econômica. Neste estudo, investiga-se um procedimento para a recuperação de cobre de PCI por meio de etapas de lixiviação ácida, precipitação de cátions metálicos e cementação. A lixiviação ácida, que consiste na dissolução dos metais presentes no material sólido, foi realizada com uma solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, permitindo a extração do cobre para a fase líquida. Em seguida, a precipitação de cátions metálicos foi conduzida por meio do ajuste do pH da solução com hidróxido de amônio, favorecendo a remoção de impurezas metálicas indesejadas. Por fim, o cobre dissolvido no sobrenadante da precipitação foi recuperado pelo processo de cementação, no qual um metal redutor, como o ferro, foi adicionado ao extrato lixiviado, promovendo a deposição do cobre metálico. Para avaliar a eficiência do processo e caracterizar os materiais envolvidos, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). A caracterização do depósito metálico foi realizada por Microscopia Óptica e Difração de Raios X, permitindo uma análise detalhada tanto da composição quanto da morfologia do cobre recuperado. Os resultados indicaram que as Placas de Circuito Impresso (PCI) estudadas possuem aproximadamente 30% de metais em peso, com o cobre destacando-se como o principal metal presente. Além disso, o processo aplicado mostrou recuperação de 72% de todo o cobre presente nas placas.

**Palavras-chave:** placas de circuito impresso; cobre; lixiviação ácida; precipitação; cementação.

## ABSTRACT

Electrical and electronic equipment (EEE) play a vital role in modern society, driving technological advancements and facilitating daily life. However, improper disposal of these devices presents a growing environmental challenge due to low recycling rates and the presence of toxic substances in their composition. Printed circuit boards (PCBs), widely used in these devices, are particularly complex due to the variety of materials they contain, including valuable metals such as copper. Therefore, the efficient recovery of these materials is crucial to reduce environmental impacts, promote the circular economy, and minimize reliance on the mining of natural resources. Hydrometallurgy emerges as a promising alternative, as it enables the selective extraction of metals, offering high efficiency, lower environmental impact, and economic feasibility. This study investigates a procedure for recovering copper from PCBs through acid leaching, metal cation precipitation, and cementation steps. The acid leaching process, which involves dissolving the metals present in the solid material, was carried out using a solution of sulfuric acid and hydrogen peroxide, enabling the extraction of copper into the liquid phase. Next, metal cation precipitation was carried out by adjusting the solution's pH with ammonium hydroxide, facilitating the removal of unwanted metal impurities. Finally, copper dissolved in the supernatant from precipitation was recovered through the cementation process, where a reducing metal, such as iron, was added to the leachate, promoting the deposition of metallic copper. To evaluate the efficiency of the process and characterize the materials involved, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) was used. The characterization of the metallic deposit was performed using Optical Microscopy and X-ray Diffraction, enabling a detailed analysis of both the composition and morphology of the recovered copper. The results indicated that the studied printed circuit boards (PCBs) contain approximately 30% metal by weight, with copper being the predominant metal. Furthermore, the process applied recovers approximately 72% of the total copper present in the boards.

**Keywords:** printed circuit boards; copper; acid leaching; precipitation; cementation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Células eletroquímicas formadas durante a cementação de cobre em ferro .....	31
Figura 2 – Redução eletroquímica de cobre via cátodo fluidizado .....	32
Figura 3 – Montagem equipamento para lixiviação .....	37
Figura 4 – Lixiviado com $H_2SO_4$ a 2 M e $H_2O_2$ a 35% após filtração .....	44
Figura 5 – Lixiviado a $H_2SO_4$ a 18M e $H_2O_2$ a 35%.....	44
Figura 6 – Solução com três fases após adicionar $NH_4OH$ a 28%.....	49
Figura 7 – Solução com precipitado.....	50
Figura 8 – Solução filtrada .....	50
Figura 9 – Chapa antes da exposição .....	53
Figura 10 – Cementação após 1 min de reação .....	54
Figura 11 – Cementação após 5 minutos de reação .....	54
Figura 12 – Cementação após 60 minutos de reação .....	54
Figura 13 – Cementação após 60 minutos de reação (lateral).....	55
Figura 14 – Cementação após 24 horas de reação.....	56
Figura 15 – Cementação após 24 horas de reação (ponta).....	56
Figura 16 – Cementado após remoção de cementante em excesso.....	58

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Concentração de metais em amostra global .....	41
Gráfico 2 – Concentração de metais em amostra global após queima .....	42
Gráfico 3 – Concentração de metais por granulometria .....	42
Gráfico 4 – Extração de metais em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 2M e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 35% .....	46
Gráfico 5 – Extração de metais em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 3M e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 35% .....	47
Gráfico 6 – Extração de metais em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 18M e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 35% .....	47
Gráfico 7 – redução da concentração de metais em solução após precipitação .....	51
Gráfico 8 – Recuperação de metais por Cementação .....	57
Gráfico 9 – Difratoograma do depósito obtido com agente cementante de aço carbono. .....	59
Gráfico 10 – Difratoograma do depósito obtido com agente cementante de pó de ferro metálico. ....	60
Gráfico 11 – Difratoograma do depósito obtido com agente cementante de pó de zinco metálico.....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média PCI .....	18
Tabela 2 – Precipitação de cátions metálicos .....	29
Tabela 3 – Classificação das amostras por faixa granulométrica .....	35

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

DRX	Difração de Raios-X
EEE	Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
e-waste	Lixo Eletrônico
FR	Resistencia ao Fogo
FRX	Fluorescência de Raios-X
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
PCI	Placa de Circuito Impresso
PTFE	Politetrafluoroetileno
REE	Resíduos Eletroeletrônicos

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	14
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	14
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	14
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	15
<b>3.1 Lixo Eletrônico</b> .....	15
<b>3.2 Placas de Circuito Impresso</b> .....	17
<b>3.2.1 Cobre (Cu)</b> .....	18
<b>3.2.2 Ferro (Fe)</b> .....	20
<b>3.2.3 Zinco (Zn)</b> .....	21
<b>3.2.4 Chumbo (Pb)</b> .....	22
<b>3.2.5 Alumínio (Al)</b> .....	22
<b>3.2.6 Níquel (Ni)</b> .....	23
<b>3.2.7 Estanho (Sn)</b> .....	24
<b>3.3 Processo Pirometalúrgico</b> .....	24
<b>3.4 Processo Hidrometalúrgico</b> .....	25
<b>3.3.1 Lixiviação ácida</b> .....	26
<b>3.3.1.1 Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b> .....	27
<b>3.3.2 Precipitação Química – Hidróxidos</b> .....	27
<b>3.3.3 Cementação</b> .....	29
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	34
<b>4.2 Lixiviação ácida em meio oxidante</b> .....	36
<b>4.3 Precipitação de Cátion Metálicos</b> .....	38
<b>4.4 Cementação</b> .....	39
<b>4.5 DRX e FRX para caracterização do depósito</b> .....	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
<b>5.1 Composição Química</b> .....	41
<b>5.2 Lixiviação ácida em meio oxidante</b> .....	43
<b>5.3 Precipitação de cátions</b> .....	48
<b>5.4 Cementação</b> .....	52
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	61
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	63

## 1 INTRODUÇÃO

Os equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) tornaram-se uma parte essencial do dia a dia. Sua disponibilidade e uso generalizado permitiram que grande parte da população global se beneficiasse de padrões de vida mais elevados. No entanto, a forma atual de como produzimos, consumimos e descartamos o lixo eletrônico é insustentável. Os impactos socioambientais se agravam devido à lenta adoção da reciclagem, ao consumo de recursos, à emissão de gases de efeito estufa e à liberação de substâncias tóxicas provenientes desse material. Conseqüentemente, muitos países são desafiados pelos consideráveis problemas ambientais e de saúde humana relacionados aos riscos do gerenciamento inadequado de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REE), amplamente conhecido como lixo eletrônico (FORTI et al., 2020).

Placas de circuito impresso (PCI) é um dos tipos de lixo eletrônico, seu tratamento é complexo, necessitando de aprimoramento de tecnologias de recuperação e desenvolvimento de novas tecnologias, para recuperar esse material. Os processos envolvidos em sua recuperação podem ser mecânicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, eletrometalúrgico, biometalúrgicos, ou mesmo, a combinação deles (GERBASE; OLIVEIRA, 2012). Nesse contexto, a hidrometalurgia oferece custo de capital relativamente baixo, alto teor de recuperação, possibilidade de adequação para aplicação em pequena escala e menor impacto ambiental pela não emissão de gases e resíduos perigosos (TUNCUK et al., 2012). A lixiviação é um dos processos hidrometalúrgico, em que soluções ácidas ou alcalinas são postas a reagir com material provocando a dissolução dos metais presentes. Estes metais, posteriormente, podem ser recuperados do liquor de lixiviação, seguindo etapas de separação, como, filtração, destilação e precipitação (GERBASE; OLIVEIRA, 2012). Outro processo hidrometalúrgico que permite a recuperação do cobre desses licores é a cementação. A cementação é descrita como a precipitação eletroquímica de um metal por outro metal mais eletronegativo. Esse processo tem sido utilizado há séculos na hidrometalurgia para a purificação de soluções de lixiviação, além de ser empregado na recuperação de metais tóxicos e preciosos a partir de resíduos industriais (PANÃO, 2007).

Dentre os processos de lixiviação ácida, a lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante tem se mostrado altamente eficiente. Segundo MORAES (2011), esse método pode alcançar até 99% de recuperação da massa de cobre presente nas amostras, desde que aplicadas as condições adequadas. No entanto, a dissolução não seletiva dos metais pelo ácido sulfúrico

resulta em uma solução lixiviada rica em impurezas, o que dificulta a recuperação do cobre em sua forma metálica por técnicas subsequentes, como eletrodeposição ou cementação. Para mitigar esse problema, a precipitação seletiva de impurezas pode ser realizada por meio da adição de bases, como hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio. Em especial, o hidróxido de amônio se destaca por sua capacidade de precipitar diversos metais sem afetar significativamente o cobre, tornando-se uma etapa viável para a purificação da solução (VOGEL, 1981).

Após essa etapa, o cobre ainda permanece dissolvido na solução, sendo necessário um método eficiente para sua recuperação na forma sólida. A cementação com metais mais eletropositivos, como zinco e ferro, tem sido amplamente estudada para esse fim. Trabalhos como os de FERNANDES (2005), PANÃO (2007) e FISHER (1981) demonstram que essa técnica pode atingir taxas de recuperação de até 99%, reforçando sua eficiência na obtenção de cobre metálico a partir de soluções lixiviadas.

Diante desse contexto, este estudo busca avaliar a eficiência do processo de lixiviação ácida seguido de precipitação seletiva e cementação, visando a otimização da recuperação do cobre presente em placas de circuito impresso. A recuperação de cobre de placas de circuito impresso representa um campo de pesquisa de importância crítica tanto do ponto de vista prático quanto teórico. Do ponto de vista prático, essa pesquisa é fundamental para a economia circular, permitindo a recuperação de um recurso valioso e finito, reduzindo a necessidade de mineração adicional e mitigando os impactos ambientais associados ao descarte inadequado de resíduos eletrônicos. Além disso, a recuperação de cobre não apenas contribui para a sustentabilidade ambiental, mas também oferece oportunidades significativas para inovação tecnológica na química de reciclagem e no desenvolvimento de novas técnicas de separação e purificação de metais. A viabilidade desta pesquisa é apoiada pelo crescente interesse da indústria em métodos eficazes e econômicos para o aproveitamento de metais, destacando seu potencial impacto positivo tanto social quanto econômico.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver um procedimento simples para recuperar o cobre presente em placas de circuito impresso, empregando uma combinação de lixiviação em ácido sulfúrico em meio oxidante, precipitação de impurezas e cementação, visando a obtenção de cobre metálico.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Montar e otimizar o processo de lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio para extração de metais, focando na quantificação das porcentagens de metais recuperados.

Desenvolver um método experimental eficaz para a cementação do cobre a partir da solução lixiviada, considerando a pureza e integridade estrutural do cobre depositado.

Identificar e analisar as variáveis críticas que impactam a eficiência da recuperação do cobre, propondo mudanças para aumentar a eficiência do processo.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Lixo Eletrônico

Os resíduos eletrônicos, também conhecidos como e-waste ou resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REE), são uma categoria de descarte que inclui equipamentos elétricos e eletrônicos que chegaram ao fim de sua vida útil e perderam valor para seus proprietários (WIDMER et al., 2005). Esses dispositivos podem incluir desde pequenos aparelhos domésticos até equipamentos de grande porte utilizados na indústria. Atualmente, os resíduos eletrônicos representam uma das frações de lixo de crescimento mais rápido no mundo, tornando-se um problema ambiental significativo (WIDMER et al., 2005). Esse cenário é impulsionado pelo avanço tecnológico, que, ao mesmo tempo em que aumenta substancialmente o consumo de equipamentos eletroeletrônicos (EEE), reduz a vida útil desses produtos, resultando em um crescimento acelerado da geração de resíduos eletrônicos (BALDÉ et al., 2024; ZENG et al., 2016).

Em 2022, o mundo produziu aproximadamente 62 bilhões de kg de resíduos eletrônicos, com uma média de 7,8 kg per capita. No entanto, apenas 22,3% desse volume foi documentado como coletado e reciclado de forma adequada (BALDÉ et al., 2024), o que evidencia desafios ambientais significativos. O aumento exponencial do consumo de dispositivos eletrônicos é um dos principais fatores que contribuem para essa realidade. Em 1994, estimava-se que aproximadamente 20 milhões de computadores pessoais haviam se tornado obsoletos, número que cresceu para mais de 100 milhões em 2004, demonstrando uma tendência preocupante de descarte acelerado (WIDMER et al., 2005). Além disso, a obsolescência programada, uma prática comum na indústria eletrônica, reduz intencionalmente a vida útil dos dispositivos, forçando os consumidores a substituí-los com maior frequência (WIDMER et al., 2005). Como consequência, a taxa de geração de e-waste tem aumentado drasticamente, passando de 34 bilhões de kg em 2010 para uma taxa média de crescimento de 2,3 bilhões de kg por ano (BALDÉ et al., 2024), superando significativamente a capacidade de reciclagem formal, que avança apenas 0,5 bilhão de kg ao ano.

No Brasil, os resíduos eletrônicos são classificados, segundo a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI, 2013), em quatro categorias principais: Linha Branca, que inclui grandes eletrodomésticos como refrigeradores e lavadoras; Linha Marrom, composta por televisores, monitores e equipamentos de áudio e vídeo; Linha Azul, que engloba pequenos

eletrodomésticos como liquidificadores e secadores de cabelo; e Linha Verde, voltada para computadores, acessórios de informática e celulares (XAVIER et al., 2021). Essa categorização auxilia na identificação dos diferentes tipos de REE, facilitando sua gestão e reciclagem. Esses resíduos contêm materiais valiosos, como metais não ferrosos (ferro, aço, cobre, alumínio) e metais preciosos (ouro, prata, paládio, platina), além de plásticos, representando mais de 60% do peso total dos resíduos (WANG et al., 2012; WIDMER et al., 2005). No entanto, também possuem substâncias perigosas, como chumbo, mercúrio e cádmio, que representam cerca de 2,7% da composição total e podem causar danos ambientais significativos se descartados inadequadamente (WANG et al., 2012; WIDMER et al., 2005). A queima inadequada de plásticos presentes em eletrônicos, como Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS), Polietileno e Policloreto de Vinila, libera substâncias tóxicas, incluindo dioxinas, que agravam ainda mais os impactos ambientais (LABUNSKA et al., 2015).

A reciclagem de resíduos eletrônicos surge como uma alternativa essencial para reduzir os impactos ambientais e recuperar materiais valiosos. No entanto, grande parte do e-waste é processada em condições inadequadas, especialmente em países em desenvolvimento, onde a reciclagem ocorre de forma informal e sem medidas de segurança apropriadas (WIDMER et al., 2005). O Brasil enfrenta desafios operacionais nesse aspecto e ainda carece de uma regulamentação clara sobre os diversos processos considerados como reciclagem (XAVIER et al., 2021). Processos como a extração de cobre por lixiviação ácida, por exemplo, podem liberar substâncias tóxicas no meio ambiente se não forem realizados de maneira controlada (WIDMER et al., 2005). Assim, as rotas de processamento de REE devem considerar sua composição heterogênea, integrando cadeias produtivas e aplicando processos reversos para permitir a recuperação de materiais secundários. Técnicas como hidrometalurgia, biohidrometalurgia e pirometalurgia são adaptadas de processos tradicionais de extração e podem ser combinadas para otimizar a recuperação de materiais (XAVIER et al., 2023).

A eficiência da reciclagem de resíduos eletrônicos depende da implementação de políticas públicas robustas, do investimento em infraestrutura e da conscientização sobre a importância da economia circular. O monitoramento de quantidades e fluxos de e-waste é fundamental para avaliar o impacto desse problema ao longo do tempo e permitir que indústrias e formuladores de políticas desenvolvam soluções eficazes (BALDÉ et al., 2024). Países como a China, maior produtora e consumidora de equipamentos eletroeletrônicos, enfrentam desafios significativos, incluindo a poluição causada por resíduos importados ilegalmente e a reciclagem informal (ZENG et al., 2016). Nesse contexto, a mineração urbana surge como uma solução

promissora para recuperar materiais valiosos, reduzir a dependência da extração de recursos naturais e incentivar práticas circulares, contribuindo para a sustentabilidade e o desenvolvimento econômico (XAVIER et al., 2023; ZENG et al., 2016).

Dessa forma, é fundamental que governos, indústrias e a sociedade civil atuem de maneira conjunta para promover práticas sustentáveis de descarte e reaproveitamento de resíduos eletrônicos. A adoção de novas tecnologias e métodos de reciclagem pode ampliar a eficiência dos processos, minimizando impactos ambientais e estimulando o desenvolvimento de uma economia mais circular e sustentável. Estudos contínuos e investimentos em pesquisa são essenciais para aprimorar as técnicas de recuperação de materiais e tornar a reciclagem de e-waste uma alternativa economicamente viável e ambientalmente responsável.

### **3.2 Placas de Circuito Impresso**

As placas de circuito impresso desempenham um papel fundamental nos dispositivos eletroeletrônicos, facilitando a interconexão dos componentes soldados nelas. A complexa composição dessas placas torna desafiante o processo de reciclagem. No entanto, devido à alta concentração de metais em sua estrutura, superando muitas vezes a encontrada em minérios, é crucial recuperá-las. Além disso, vale ressaltar que o descarte inadequado de placas de circuito impresso pode contribuir significativamente para a poluição ambiental e para os riscos à saúde pública devido à presença de substâncias tóxicas. As placas de circuito impresso consistem em uma fina camada de cobre revestida por laminados, que podem ser feitos de fenolite, fibra de vidro, ou uma combinação dos dois, formando um compósito, além de cerâmicos. Além disso, outros metais de alto valor agregado, como ouro, prata e níquel, estão presentes em concentrações superiores às dos minérios (GERBASE; OLIVEIRA, 2012). A composição média de uma placa de circuito impresso pode ser visualizada na Tabela 1.

As PCI podem ser classificadas de várias formas, levando em consideração tanto o número de faces de cobre quanto o tipo de material utilizado em sua laminação. Em relação ao número de faces, as placas podem ser simples, duplas ou de multicamadas, esta última representando um avanço tecnológico significativo (MORAES, 2011). Além disso, quanto ao tipo de laminado, existem várias classificações, porém as mais comuns são as do tipo FR-1, FR-2, FR-4 e CEM-1.

Os laminados das placas FR-1 e FR-2 (FR - resistência ao fogo) são compostos por celulose e revestidos com resina fenólica, geralmente na cor marrom claro. Devido à base de

celulose, essas placas tendem a absorver umidade, o que pode prejudicar suas propriedades isolantes quando expostas à umidade. Por outro lado, as placas FR-4 são feitas de fibra de vidro, revestidas com resina epóxi, conferindo-lhes uma cor translúcida amarelada e proporcionando impermeabilidade. No entanto, são notoriamente difíceis de cortar ou perfurar. Por fim, as PCI do tipo CEM-1 são laminadas com resina epóxi e composite, um compósito de fibra de vidro e celulose, variando em cor de branco a amarelo. Além disso, materiais cerâmicos como sílica, alumina, mica e titanato de bário são comumente encontrados em placas de circuito impresso (MORAES, 2011; MEHL, 2017). As placas de fenolite foram substituídas pela fibra de vidro devido a sua maior resistência à umidade e à estabilidade dimensional, embora a fibra de vidro seja mais difícil de cortar e mais cara. O uso de materiais alternativos, como o politetrafluoroetileno (PTFE), é comum em circuitos de alta frequência, devido às suas propriedades únicas para tais aplicações (MEHL, 2017).

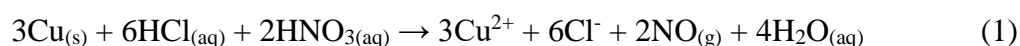
**Tabela 1 – Composição média PCI**

<b>Componentes</b>	<b>Composição</b>
Cobre	14%
Ferro	6%
Níquel	2%
Zinco	2%
Estanho	2%
Prata	0,3%
Ouro	0,04%
Paládio	0,02%
Plásticos	19%
Bromo	4%
Cerâmicos e óxidos	49%

Fonte: GERBASE; OLIVEIRA (2012, com adaptações).

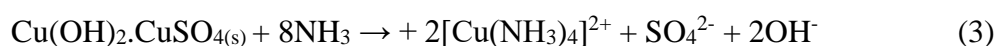
### **3.2.1 Cobre (Cu)**

O cobre é um metal vermelho-pálido, macio, maleável e dúctil. Massa atômica 63,54 u.a, que funde a 1038°C. Possui potencial de eletrodo padrão positivo (+0,34V para o par Cu/Cu<sup>2+</sup>), o que o caracteriza como insolúvel em ácido clorídrico e ácido sulfúrico diluído em baixas temperaturas. Esse caráter pode ser modificado na presença de oxigênio ou agentes oxidantes. Em água régia o cobre rapidamente se dissolve, seguindo a Equação 1.



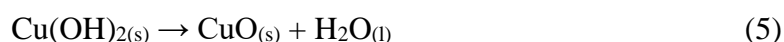
O cobre pode ser encontrado em duas formas de oxidação principais: cobre (I) e cobre (II). Os compostos de cobre (I) são derivados do óxido de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), que apresenta coloração vermelha. Esses compostos contêm íons  $\text{Cu}^+$  e, em sua maioria, são incolores e insolúveis em água. No entanto, eles se oxidam facilmente na presença de oxigênio, convertendo-se em compostos de cobre (II). Os compostos de cobre (II), por sua vez, são originados do óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ ), que possui coloração preta. Os sais que contêm íons  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam, geralmente, coloração azul, tanto no estado sólido hidratado quanto em soluções aquosas diluídas. Essa tonalidade característica ocorre devido à formação do complexo tetraaquocuprato (II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , no qual os íons de cobre estão coordenados a moléculas de água. Assim, enquanto os compostos de cobre (I) são menos estáveis e propensos à oxidação, os compostos de cobre (II) são mais predominantes e apresentam maior estabilidade. (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).

Quando uma solução de amônia é adicionada em pequenas quantidades a uma solução contendo íons sulfato e cobre, ocorre a precipitação de um sólido azul, identificado como sulfato básico de cobre, um sal básico resultante da interação parcial dos íons com a amônia segundo a Equação 2. Entretanto, esse precipitado se dissolve na presença de um excesso de amônia, formando uma solução de coloração azul intensa devido à complexação dos íons cobre (II), originando o íon tetraminocuprato (II) segundo a Equação 3.



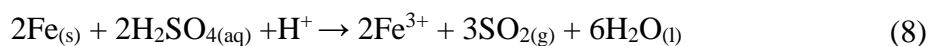
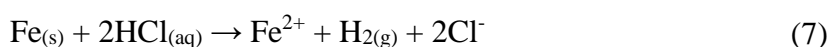
Quando a solução contém sais de amônio ou é inicialmente ácida, requerendo uma quantidade maior de amônia para sua neutralização, a precipitação do sulfato básico de cobre não ocorre. No entanto, mesmo nessas condições, a solução adquire uma coloração azul devido à formação do complexo tetraamminocuprato (II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , característico dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).

Quando íons  $\text{Cu}^{2+}$  reagem com hidróxido de sódio (NaOH) em solução fria, forma-se um precipitado azul de hidróxido de cobre (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , que é insolúvel mesmo na presença de excesso do reagente, Equação 4. Ao ser aquecido, esse precipitado sofre desidratação, convertendo-se em óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ ), de coloração preta, conforme a Equação 5 (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).



### 3.2.2 Ferro (Fe)

O ferro, quimicamente puro, é um metal branco prateado, tenaz e dúctil. Possui massa atômica 55, 85 u.a e funde a  $1535^\circ\text{C}$  e pode ser magnetizado. Uma de suas utilizações em placas de circuito impresso é na fabricação de componentes como bobinas, indutores e transformadores. O ácido clorídrico diluído ou concentrado e o ácido sulfúrico diluído o dissolvem, formando íons de ferro (II) e liberando hidrogênio segundo as equações 6 e 7. Já com ácido sulfúrico concentrado a quente produz íons de ferro (III) e dióxido de enxofre como é mostrado na Equação 8 (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).

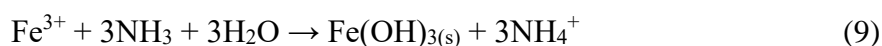


O ferro se ioniza em duas formas, ferro (II) e ferro (III), ferrosos e férricos respectivamente. Os íons ferrosos derivam do óxido de ferro (II) ( $\text{FeO}$ ) que em solução exibem uma coloração verde-clara. Íons ferrosos são fortes agentes redutores, se oxidando facilmente em ferro (III), especialmente na presença de oxigênio ou em meio neutro ou básico. Os íons férricos têm origem no óxido de ferro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e apresentam coloração amarelo-clara em

solução. Essa coloração pode se tornar mais intensa na presença de cloretos, formando complexos que alteram a tonalidade da solução (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).

Uma solução contendo íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , ao ser tratada com hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio, forma um precipitado branco de hidróxido de ferro (II),  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Em ausência de ar, esse precipitado é insolúvel em excesso de hidróxido, mas solúvel em ácidos. No entanto, na presença de oxigênio, o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  é rapidamente oxidado a hidróxido de ferro (III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  um precipitado marrom avermelhado (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).

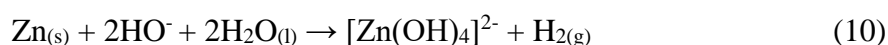
Já solução contendo íons de  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de solução de amônia gera um precipitado gelatinoso, marrom avermelhado, de hidróxido de ferro (III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , insolúvel em excesso o reagente, mas solúvel em ácidos. O produto de solubilidade do hidróxido é muito baixo, garantindo a precipitação completa mesmo na presença de sais de amônio. Em solução de hidróxido de sódio é gerado um precipitado marrom avermelhado de hidróxido de ferro (III), insolúvel em excesso de reagente (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).



### 3.2.3 Zinco (Zn)

O zinco é um metal branco-azulado, moderadamente maleável e dúctil a temperaturas entre 110-150°C, com massa atômica de 65,38 u.a e ponto de fusão a 410°C. Nas placas de circuito impresso (PCI), pode ser encontrado principalmente como liga metálica ou revestimento. O zinco quimicamente puro dissolve-se lentamente em ácidos e bases, mas essa dissolução é acelerada na presença de platina ou cobre. Em solução diluída de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, o zinco se dissolve facilmente (VOGEL, 1981).

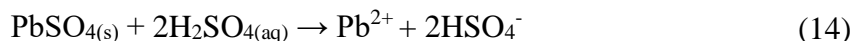
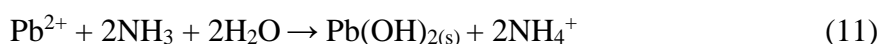
Em solução de hidróxido de sódio gera um precipitado branco, gelatinoso, de hidróxido de zinco. O mesmo acontece para solução de hidróxido de amônio. Em ambos os casos o hidróxido de zinco é dissolvido em excesso de hidróxidos alcalinos, formando o tetrahidroxizinato (II) segundo a Equação (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).



### 3.2.4 Chumbo (Pb)

Chumbo é um metal cinza azulado com peso atômico 207,19 u.a e alta densidade. O chumbo pode ser encontrado nas placas de circuito impresso (PCI) em ligas de solda e em revestimentos de proteção. Porém em PCI modernas, seu uso foi amplamente substituído por alternativas mais seguras como ligas de solda sem chumbo. Os ácidos clorídrico e sulfúrico apresentam pouco efeito na dissolução de chumbo, pois levam à formação de cloreto de chumbo e sulfato de chumbo, ambos insolúveis (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).

Em solução de amônia, o chumbo precipita como hidróxido de chumbo, um sólido branco, fenômeno que também ocorre em solução de hidróxido de sódio. No entanto, enquanto o hidróxido de chumbo não se dissolve em excesso de hidróxido de amônia, Equação 11, em solução de hidróxido de sódio ele forma o íon tetrahidroxiplumbato (II), Equação 12. Em ácido sulfúrico diluído, o chumbo forma precipitado branco de sulfato de chumbo. Esse precipitado é insolúvel mesmo em excesso de reagente, Equação 13. A quente, o ácido sulfúrico concentrado dissolve o precipitado, devido a formação do hidrogenossulfato de chumbo, Equação 14 (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).



### 3.2.5 Alumínio (Al)

O alumínio é um metal branco, dúctil e maleável, enquanto seu pó apresenta coloração cinza. Possui massa atômica de 26,98 u.a e ponto de fusão de 659°C. O alumínio é usado em dispositivos de dissipação de calor, como radiadores e dispositivos de resfriamento em PCI. Ele se dissolve facilmente em ácido clorídrico, seja diluído ou concentrado, mas reage mais lentamente com ácidos sulfúrico e nítrico diluídos. O alumínio apresenta estado de oxidação +3 em seus compostos, formando íons  $\text{Al}^{3+}$ , que dão origem a sais incolores quando combinados

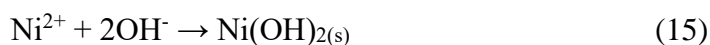
com ânions também incolores. Seus halogenetos, nitratos e sulfatos são solúveis em água (BACCAN, 2001 e VOGEL, 1981).

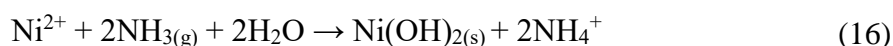
Em solução de hidróxido de amônio o alumínio gera um precipitado branco, gelatinoso de hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que é insolúvel em excesso do reagente. A solubilidade decresce na presença de sais de amônio devido ao efeito do íon comum. Princípio químico que descreve a diminuição da solubilidade de um sal em solução quando um de seus íons já está presente no meio. Em solução de hidróxido de sódio, gera um precipitado branco de hidróxido de alumínio, dissolvendo-se em excesso de reagente, formando íon tetrahidroxialuminato (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).

### 3.2.6 Níquel (Ni)

Níquel é um metal duro, branco, prateado, ligeiramente magnético, dúctil, maleável e muito tenaz. Com massa atômica de 58,71 u.a, funde a  $1455^\circ\text{C}$ . Sua aplicação em PCI, geralmente está ligada ao aumento da resistência mecânica e térmica em terminais e conectores. Ácido clorídrico diluído ou concentrado e ácido sulfúrico diluído, dissolvem o níquel com formação de hidrogênio, podendo ser aceleradas com aquecimento. Já o ácido sulfúrico concentrado a quente dissolve o níquel com formação de dióxido de enxofre. Sais de níquel (II) estáveis são derivados do óxido de níquel (II),  $\text{NiO}$ , que é uma substância verde. Os sais de níquel (II) são verdes, devido à cor do complexo hexaquoniquelato (II),  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Também existe o óxido de níquel (III),  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , preto acinzentado, mas este se dissolve em ácidos, formando íons níquel (II) (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).

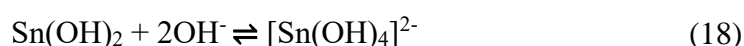
Na presença de hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio, o Níquel se precipita na forma de hidróxido de níquel (II) na coloração verde, o precipitado é insolúvel em excesso de hidróxido de sódio. O precipitado de hidróxido de níquel (II) também é formado em reação com hidróxido de amônio, Equação 16, porém esse precipitado é solúvel na presença de amônia em excesso formando de íons hexaminoniquelato (II), Equação 17. Esses íons possuem forte coloração azul, que é facilmente confundida com íons de cobre (II), que formam os íons tetraminocuprato (II). (BACCAN, 2001; VOGEL, 1981).





### 3.2.7 Estanho (Sn)

O estanho é um metal branco prateado, maleável e dúctil em temperaturas normais, mas torna-se quebradiço em temperaturas mais baixas devido à sua transformação para outro estágio alotrópico. Com massa atômica 118,69 u.a, funde a 231,8°C. Sua aplicação em PCIs está geralmente ligada a soldas e revestimentos, contribuindo para a condutividade elétrica. Dissolve-se lentamente em ácido clorídrico e ácido sulfúrico diluídos, formando íons  $\text{Sn}^{2+}$ . Seus compostos podem ser divalentes ou tetravalentes; os do estado de oxidação +2, conhecidos como estanhosos, são geralmente incolores. Em soluções de hidróxido de sódio forma um precipitado branco de hidróxido de estanho (II), que é solúvel em excesso de hidróxido, Equação 18. Em hidróxido de amônio, também se forma o mesmo precipitado, porém, este não se dissolve mesmo no excesso do reagente.



### 3.3 Processo Pirometalúrgico

A pirometalurgia é uma tecnologia convencional utilizada para extrair metais não ferrosos e preciosos de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE). Esse método pré-trata os resíduos por meio de calcinação, desmontagem e fusão da fração metálica predominante. Utilizando fornos como ferramenta principal, esse processo tem sido amplamente empregado na recuperação cobre de dispositivos eletrônicos no fim de vida útil (RENE et al., 2021).

O principal desafio nos processos pirometalúrgicos é aumentar a pureza dos produtos metálicos finais, uma vez que o e-waste é composto tanto por metais puros quanto por ligas. Enquanto os metais puros são facilmente tratados por fusão em fornos, as ligas requerem

processos mais complexos para serem devidamente separadas e purificadas (RENE et al., 2021).

Além disso, os processos pirometalúrgicos para a concentração de metais a partir de placas de circuito impresso têm a desvantagem de estar associados às emissões gasosas. Os polímeros que constituem as placas, quando submetidos à degradação térmica, podem formar dioxinas e furanos, que são substâncias tóxicas (MORAES, 2011). Essas emissões representam um risco significativo ao meio ambiente e à saúde humana, exigindo controle rigoroso e tecnologias de mitigação.

A pirólise das PCI gera um produto gasoso composto principalmente por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, HBr e alguns hidrocarbonetos leves. Sem processos adequados de recuperação, alguns desses componentes podem ser prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana devido às suas toxicidades (HUANG et al., 2020).

Segundo HUANG et al (2020), a decomposição dos PCI descartados ocorre a partir de 320 °C. Esta temperatura pode ser considerada como a mínima necessária para decompor suficientemente a fração orgânica dos PCI descartados. A eficiência da decomposição é crucial para minimizar a formação de compostos tóxicos e maximizar a recuperação de metais valiosos, destacando a necessidade de processos bem controlados e otimizados na pirometalurgia.

Ao integrar esses conhecimentos, fica evidente que, embora a pirometalurgia ofereça uma solução eficaz para a recuperação de metais de e-waste, ela enfrenta desafios significativos em termos de pureza dos produtos finais e controle de emissões tóxicas. O desenvolvimento de tecnologias complementares e melhorias nos processos existentes são essenciais para abordar essas questões e tornar a pirometalurgia uma opção mais sustentável e segura.

### **3.4 Processo Hidrometalúrgico**

Os processos hidrometalúrgicos envolvem a imersão do material sólido em soluções ácidas ou alcalinas, visando à recuperação dos metais presentes, tornando essa abordagem uma opção viável para a extração de metais das PCI (SILVA, 2018). Comparativamente aos processos pirometalúrgicos, a hidrometalurgia oferece vantagens como custo de capital relativamente baixo, alto teor de recuperação, adaptabilidade para aplicação em pequena escala e menor impacto ambiental devido à ausência de emissão de gases e partículas perigosas.

Um dos métodos hidrometalúrgicos envolve o pré-tratamento mecânico dos resíduos sólidos, lixiviação dos metais por um lixiviante apropriado, purificação do lixiviado e recuperação dos metais. Nas PCI, os elementos metálicos estão frequentemente envolvidos por uma variedade de materiais plásticos ou cerâmicos, o que demanda a redução de tamanho desses elementos por meio de pré-tratamento mecânico para expor os metais de interesse à ação do lixiviante, permitindo uma extração mais eficiente desses metais (TUNCUK et al., 2012).

Os metais nas PCI podem ser encontrados na forma nativa e/ou como ligas, aspecto crucial para a seleção ou desenvolvimento do processo de lixiviação adequado. Tipicamente, a lixiviação ácida em meio oxidativo é necessária para a extração efetiva de metais comuns, como cobre e metais preciosos, como prata e ouro (TUNCUK et al., 2012).

Além das vantagens já mencionadas dos processos hidrometalúrgicos, é importante destacar que esses métodos também podem ser mais seguros e mais eficientes em termos energéticos do que os processos pirometalúrgicos. Enquanto os processos pirometalúrgicos frequentemente requerem altas temperaturas para fundir os materiais e separar os metais, os processos hidrometalúrgicos podem operar em temperaturas ambiente ou moderadas, reduzindo significativamente o consumo de energia e as emissões de gases de efeito estufa associadas. No entanto, enfrenta desafios como processos demorados, consumo elevado de produtos químicos e água, podendo causar poluição hídrica e impactos adversos na saúde e no meio ambiente. (ARYA S; KUMAR S. 2020)

Outro aspecto relevante é a capacidade desses processos de lidar com uma ampla gama de tipos de resíduos eletrônicos, incluindo aqueles com complexidades químicas e físicas. Essa flexibilidade torna esse método uma opção versátil e promissora para a recuperação de metais de diferentes tipos de resíduos eletrônicos, contribuindo assim para a gestão sustentável desses materiais (WANG et al., 2020).

### ***3.4.1 Lixiviação ácida***

A lixiviação ácida na presença de um oxidante é um dos principais processos hidrometalúrgicos empregados para extrair cobre de placas de circuito impresso, uma vez que cobre é pouco reativo. (TUNCUK et al., 2012). A influência da concentração de ácido sulfúrico na lixiviação de cobre tem sido amplamente estudada na literatura. Estudos indicam que, em concentrações de até 4 M, a eficiência da lixiviação não apresenta diferenças significativas após 30 minutos de processo. Entretanto, em concentrações superiores, como 5 M, pode haver uma

redução na recuperação de cobre devido à formação de sulfato de cobre hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), que pode precipitar e dificultar a dissolução do metal (KHALIB et al., 2019).

Em estudos envolvendo a lixiviação de escórias de cobre, uma concentração de 2,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , combinada com uma temperatura de 90 °C e um tempo de lixiviação de 120 minutos, proporcionou uma taxa de recuperação de cobre de até 95% (AKHMEDOV, 2024). Esses resultados demonstram que há um equilíbrio entre concentração, temperatura e tempo de lixiviação que deve ser considerado para otimizar o processo de extração.

#### 3.4.1.1 Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Quando concentrado apresenta aspecto incolor, oleoso, com elevado peso específico ( $1,84 \text{ g cm}^{-3}$ ). Contém 98% (peso/peso) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou 1,76g por mililitro e é aproximadamente 18 M. É um ácido polibásico que se dissocia em mais estágios, produzindo mais de um ion hidrogênio por molécula. O ácido sulfúrico é dibásico e dissocia-se em duas etapas como mostrado nas Equações 19 e 20. Produzindo íons hidrogeno-sulfato (dissulfato, sulfato monoácido) e íons sulfato após cada etapa (VOGEL, 1981).



#### 3.4.2 Precipitação Química – Hidróxidos

Um precipitado é uma substância que se separa de uma solução, formando uma fase sólida. Esse sólido pode apresentar-se na forma cristalina ou coloidal e ser removido por processos como filtração ou centrifugação. De maneira geral, a solubilidade dos precipitados tende a aumentar com a elevação da temperatura (VOGEL, 1981).

A solubilidade também é influenciada pela presença de outras substâncias dissolvidas, especialmente íons na solução. Nesse contexto, há uma distinção significativa entre o efeito dos chamados íons comuns e o dos íons estranhos. O íon comum é aquele que faz parte da composição do próprio precipitado e, quando presente em excesso, reduz consideravelmente sua solubilidade. No entanto, essa redução pode ser compensada pela formação de complexos solúveis envolvendo o íon em excesso (FERREIRA; RIBEIRO, 2023).

De acordo com VOGEL (1981), a formação de precipitados ocorre quando as concentrações dos íons metálicos e hidroxila excedem momentaneamente o valor permitido pelo produto de solubilidade. Como a concentração dos íons metálicos em amostras reais geralmente não apresenta grandes variações, a formação do precipitado depende principalmente da disponibilidade de íons hidroxila na solução.

Em meio aquoso, o equilíbrio entre os íons hidrogênio e hidroxila é constante, tornando o pH um fator determinante na precipitação de hidróxidos metálicos. Com base no princípio do produto de solubilidade, é possível estimar o pH mínimo necessário para que a precipitação ocorra (VOGEL, 1981).

Além do pH e da presença de íons comuns, outros fatores podem influenciar a formação e a estabilidade dos precipitados. A força iônica da solução, por exemplo, afeta a atividade dos íons em solução e pode alterar o equilíbrio de solubilidade dos compostos formados. Em soluções com alta força iônica, as interações eletrostáticas entre os íons dissolvidos são reduzidas, favorecendo a dissolução do precipitado (FERREIRA; RIBEIRO 2023).

Outro fator relevante é a presença de agentes complexantes, que podem formar espécies solúveis com os cátions metálicos e impedir sua precipitação (EGLI, 2002). Compostos como amônia ( $\text{NH}_3$ ) são exemplos de agentes complexantes amplamente utilizados para dissolver precipitados metálicos e controlar a seletividade das reações de precipitação (FERREIRA; RIBEIRO 2023). Dependendo das condições do meio, esses agentes podem estabilizar os íons metálicos em solução ou facilitar sua remoção seletiva.

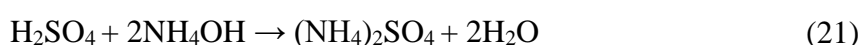
A Tabela 2 apresenta os produtos de precipitação dos principais cátions metálicos em meio alcalino, comparando os compostos formados na presença de excesso de uma base forte (NaOH) ou de uma base fraca ( $\text{NH}_3$ ). A formação desses precipitados depende do potencial de complexação dos íons com a base utilizada, podendo resultar em hidróxidos insolúveis ou complexos solúveis, conforme observado para os cátions de alumínio, níquel, zinco e cobre.

A Equação 21, demonstra a reação entre ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) é uma reação de neutralização, pois envolve um ácido forte e uma base fraca. O produto principal é o sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), um sal solúvel em água, além de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Tabela 2 – Precipitação de cátions metálicos

Cátions	Base forte (NaOH)	Base fraca (NH3)
Fe <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>
Fe <sup>2+</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>
Al <sup>3+</sup>	[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Al(OH) <sub>3</sub>
Ni <sup>2+</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	[Ni(NH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Zn <sup>2+</sup>	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>
Cu <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub>	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
Mn <sup>2+</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>

Fonte: BACCAN (2001, com adaptações).



### 3.4.3 Cementação

A cementação é um processo que envolve a precipitação de um metal mais nobre (menos eletropositivo) a partir de uma solução por um metal menos nobre (mais eletropositivo), é um dos processos hidrometalúrgicos mais antigos, porém econômicos e eficientes, para a recuperação de valores metálicos dissolvidos dessas soluções diluídas, além de ser utilizada na purificação de liquores de lixiviação. (AGRAWAL; KAPOOR 1982). Devido à presença inerente de cobre, ferro, alumínio e suas ligas em resíduos eletrônicos, a cementação indesejada de cobre é frequentemente observada durante a reciclagem hidrometalúrgica de resíduos eletrônicos. Essa reação leva ao aparecimento de um período de latência na recuperação do cobre, o que pode representar cerca de um quarto do tempo de processamento. Além disso, parte do metal precipitante, revestido de cobre, acaba no resíduo sólido. A reação geral desse processo é dada pela Equação 22.



Onde N representa o metal nobre e M é o metal redutor. Esse método é amplamente utilizado para a recuperação de metais como ouro, a partir de soluções de lixiviação com cianeto, para a remoção de impurezas em processos de eletroextração e eletrodeposição, além da recuperação de cobre de diversas soluções de lixiviação (FISHER, 1986).

Dentre os sistemas mais estudados, destaca-se a cementação do cobre sobre ferro, que ocorre segundo a reação da Equação 23.



Esse processo acontece por meio de uma reação eletroquímica em que o ferro atua como agente redutor, transferindo elétrons para os íons cúpricos da solução. Os elétrons são conduzidos através do próprio depósito de cobre que se forma sobre a superfície do ferro, permitindo que a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  continue mesmo após a superfície metálica original estar completamente recoberta. A redução do cobre ocorre preferencialmente na superfície das dendritas do depósito, enquanto a oxidação do ferro acontece nos sítios anódicos, onde os átomos de ferro perdem elétrons e se dissolvem na solução na forma de  $\text{Fe}^{2+}$  (FISHER, 1986).

A formação de depósitos compactos de cobre durante o processo de cementação inibe a dissolução dos agentes de cementação, resultando em uma diminuição da taxa de cementação do cobre. Contudo, quando os depósitos são menos compactos ou em condições experimentais que favorecem a agitação, o agente de cementação pode permanecer exposto, permitindo a continuidade da reação. A porosidade do depósito de cobre é um fator essencial para garantir o sucesso da reação, pois ela facilita a difusão dos íons do metal de sacrifício para longe da superfície da sua superfície, prevenindo sua acumulação e possível inibição do processo (COSTA et al., 2020).

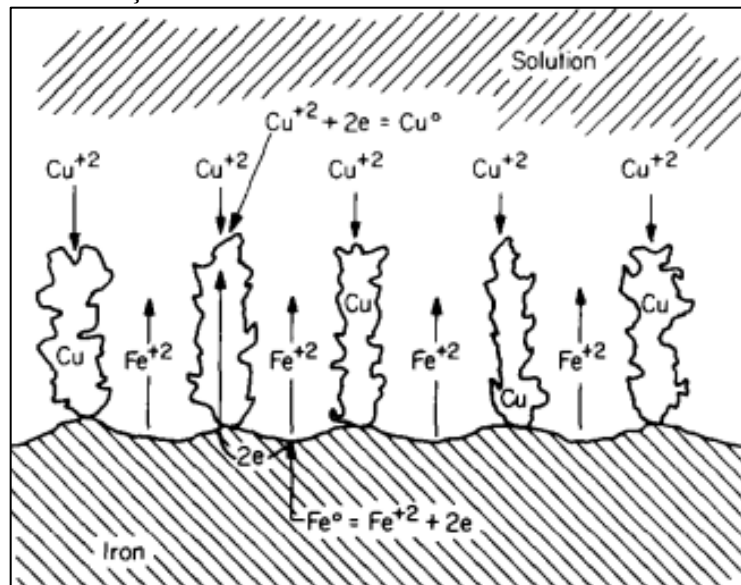
A inibição ou passivação também pode ocorrer pela formação de um depósito compacto e aderente de cobre, que atua como uma camada barreira, ou por um filme de óxido denso e impermeável, como observado com o alumínio (AÂTACH et al., 2024).

À medida que o cobre continua a se depositar, a área catódica se expande, aumentando a superfície disponível para a reação e, conseqüentemente, acelerando a taxa de cementação. Esse crescimento progressivo da área de deposição faz com que o cobre precipitado não dificulte a reação, mas, ao contrário, a intensifique, tornando o processo mais eficiente. Dessa forma, a cementação se mantém ativa, estabelecendo um equilíbrio dinâmico entre o crescimento e o desprendimento do material depositado (FISHER, 1986).

A etapa limitante desse mecanismo corresponde à difusão do íon cúprico através da camada limite da solução adjacente à superfície de reação. Isso significa que a velocidade da

reação não depende apenas da disponibilidade de ferro, mas principalmente da taxa na qual os íons  $\text{Cu}^{2+}$  atravessam essa camada limite e alcançam a superfície reativa. Esse modelo de cementação é aplicável a qualquer sistema que envolva um depósito poroso, porém, caso os poros sejam obstruídos pelo acúmulo de metal, a reação será progressivamente retardada até cessar completamente (FISHER, 1986).

Figura 1 – Células eletroquímicas formadas durante a cementação de cobre em ferro



Fonte: FISHER; GROVES (1976)

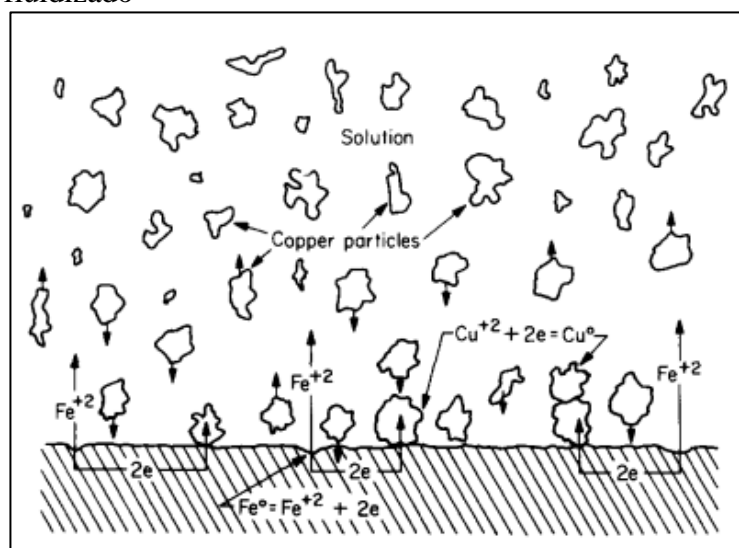
No processo de cementação do cobre sobre superfícies de ferro, acontecem etapas de precipitação e crescimento do depósito metálico como mostrado na Figura 1. Inicialmente, ao entrar em contato com a solução contendo íons de cobre, o ferro promove a deposição imediata em sua superfície, formando um revestimento contínuo e uniforme que o recobre completamente (FISHER, 1986).

Com o avanço da reação, a deposição de cobre evolui para a formação de nódulos, que se expandem sobre o depósito inicial. O crescimento desses nódulos aumenta a área disponível para a reação catódica, acelerando a taxa de deposição. No entanto, com o tempo, o depósito de cobre começa a se desprender gradualmente, influenciado pela abrasão. Eventualmente, a camada inicial de cobre se solta completamente do ferro, expondo novamente a superfície metálica, que apresenta sulcos profundos devido à dissolução do material durante a reação (FISHER, 1986).

A deposição de cobre continua sobre essa nova superfície, mantendo a morfologia nodular, mas com crescimento preferencial nas regiões mais elevadas, enquanto as depressões permanecem relativamente inalteradas. Assim como na primeira etapa, esse novo depósito também se desprende continuamente, estabelecendo um equilíbrio dinâmico entre crescimento e remoção do material (FISHER, 1986).

Partículas de cobre cementado, ao se desprenderem da superfície do metal precipitante, podem influenciar significativamente o processo de cementação, formando um eletrodo fluidizado composto por partículas de cobre capazes de continuar a deposição. Na maioria dos sistemas de cementação, o depósito poroso de cobre se solta da superfície do precipitante em partículas discretas quando há agitação ou abrasão suficientes. Em um sistema contínuo, essas partículas formam uma suspensão (slurry) e se mantêm fluidizadas conforme o fluxo da solução ou a intensidade da agitação. Esse material atua como um cátodo fluidizado ao redor do ferro, como ilustrado na Figura 2 (FISHER; GROVES, 1976).

Figura 2 – Redução eletroquímica de cobre via cátodo fluidizado



Fonte: FISHER; GROVES (1976)

Quando uma partícula de cobre colide com a superfície do ferro ou com um depósito de cobre aderido, ela se torna temporariamente parte do cátodo, permitindo a transferência de elétrons do ferro para a partícula. Assim, o íon de cobre pode ser reduzido e precipitado diretamente sobre a partícula. A grande área superficial proporcionada pelas partículas fluidizadas de cobre leva a um aumento proporcional na taxa de cementação (FISHER; GROVES, 1976).

Outro aspecto importante no processo de cementação é o controle do pH. A maior taxa de cementação e o menor consumo de ferro ocorrem na faixa de pH entre 2,5 e 3,0. Em pH mais baixo, a acidez elevada resulta em aumento do consumo de ferro, possivelmente devido à maior dissolução do metal em ambientes ácidos. Por outro lado, em pH mais elevado, a formação de precipitados de hidróxidos e de óxidos de metais pesados pode ocorrer, o que pode afetar negativamente a eficiência do processo (FISHER; GROVES, 1976). O controle do pH, portanto, é fundamental para otimizar a taxa de cementação e minimizar a perda do metal de sacrifício.

A temperatura tem um impacto direto na morfologia do depósito formado. A baixas temperaturas, o depósito tende a ser liso e aderente, apresentando a aparência de uma superfície de cobre polido, e se desprende da superfície em grandes folhas. Com o aumento da temperatura, o depósito torna-se mais dendrítico e poroso, passando a se soltar da superfície na forma de um pó, o qual se desprende facilmente (FISHER; GROVES, 1976). Essa mudança na morfologia pode estar relacionada ao aumento da taxa de difusão dos reagentes e produtos da reação com a elevação da temperatura.

De acordo com a relação de Stokes-Einstein, a viscosidade da solução diminui com o aumento da temperatura do processo, resultando em um aumento da difusividade dos íons de cobre através da camada limite de concentração que envolve os agentes cementantes, acelerando assim o coeficiente de transferência de massa e promovendo a cementação do cobre e a dissolução simultânea do ferro (AÂTACH et al., 2024). Dessa forma, as diferentes morfologias podem ser consequência do aumento da mobilidade dos íons e das mudanças nas condições de deposição do cobre sobre a superfície do metal de sacrifício.

A escolha entre zinco e ferro como agente cementante na recuperação de cobre por cementação está diretamente relacionada às suas propriedades eletroquímicas. O zinco, por ser mais eletropositivo, ou seja, potencial de eletrodo mais negativo, que o ferro, promove a precipitação do cobre metálico de forma mais rápida em meio ácido. No entanto, seu maior consumo em comparação ao ferro pode comprometer a eficiência do processo. Além disso, a reação do zinco com o ácido sulfúrico pode resultar em uma liberação mais intensa de gás hidrogênio, afetando tanto a taxa de cementação quanto a morfologia do cobre depositado.

Devido à sua maior reatividade, o zinco pode ser vantajoso em processos que exigem alta velocidade de reação, especialmente em soluções ácidas mais diluídas. No entanto, essa

característica pode não ser ideal para sistemas que priorizam a redução do consumo do agente cementante, como ocorre em processos industriais que buscam maior estabilidade operacional e menor custo com reagentes.

## **4 METODOLOGIA**

Os ensaios lixiviação, precipitação e cementação, além das imagens neste estudo, foram conduzidos no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da Universidade Federal do Ceará (UFC). As análises dos metais por meio da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) foram executadas no Laboratório de Química Instrumental (LQI) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC). As análises de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) foram realizadas no Núcleo de Química Forense (NUQFO) da Perícia Forense do Estado do Ceará (PEFOCE). As análises de Difração de Raios X (DRX) foram obtidas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Um total de 10 kg de placas de circuito impresso, junto com seus componentes, previamente fragmentados por um moinho de facas, foram disponibilizados pelo NUTEC para a realização dos ensaios. As amostras para os diferentes ensaios foram preparadas a partir desse material.

### **4.1 Caracterização da composição das PCI**

Foram preparadas soluções de 300 ml de água régia com a proporção de 3 partes de ácido clorídrico (HCl) para 1 parte de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ambos em concentração analítica, seguindo a proporção utilizada por SOARES et al. (2019) de 1 g de soluto para 20 ml de solvente. Além disso, foram preparados 50 ml adicionais de solvente para servir como "branco", com o objetivo de avaliar a quantidade de metais presentes na solução antes da solubilização.

Diferentemente de outros estudos, nos quais as placas foram finamente trituradas após a remoção dos componentes elétricos, neste trabalho elas foram trituradas grosseiramente junto aos seus componentes, resultando em uma composição altamente heterogênea. Para lidar com essa variabilidade, optou-se por uma caracterização mais detalhada, incluindo etapas adicionais em comparação a trabalhos como o de MORAES (2011).

A caracterização foi realizada considerando duas condições do material: como recebido e após calcinação. O processo de calcinação ocorreu em um forno do tipo mufla a 800°C por 10 minutos, utilizando 100 gramas do material bruto em um cadinho cerâmico. Após

a queima, 15 gramas do resíduo foram coletadas em triplicata para digestão em água régia. Todo o procedimento foi realizado dentro de uma capela com exaustor ligado, devido à liberação de gases potencialmente tóxicos provenientes da degradação dos polímeros presentes nas amostras.

Dada a grande variação no tamanho das partículas, tornou-se necessário avaliar a concentração de metais em diferentes frações granulométricas para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Para isso, o material foi separado por peneiras de 9,5 mm, 4,75 mm, 2,36 mm e 1,18 mm e submetido à lixiviação com água régia por 24 horas, permitindo a determinação da concentração de metais em cada fração.

As amostras foram selecionadas aleatoriamente, pesadas em porções de 15 gramas e adicionadas ao solvente em béqueres. Posteriormente, foram mantidas em reação por 24 horas à temperatura ambiente, dentro da capela com exaustor ligado. A distribuição das amostras está apresentada na Tabela 3. Todas foram lixiviadas em triplicata.

Tabela 3 – Classificação das amostras por faixa granulométrica

<b>Tipo de Amostra</b>	<b>Faixa Granulométrica (mm)</b>
Amostra global	Todas
Amostra global (pós-queima)	Todas
Fração grossa	>9,5
Fração intermediária	4,75 – 9,5
Fração intermediária	4,75 – 2,36
Fração fina	2,36 – 1,18
Branco	-

Fonte: elaborada pelo autor.

O papel quantitativo foi cortado, pesado e identificado para realizar a filtragem do material sólido remanescente na solução. Após as 24 horas de reação, a solução foi filtrada através dos respectivos filtros e, em seguida, alíquotas de 1 ml foram retiradas usando uma pipeta graduada de 1 ml.

Devido à alta concentração das amostras, as alíquotas de 1 ml foram diluídas para 100 ml com água deionizada para a realização do ensaio no equipamento iCAP 6000 SERIES, ICP-OES Spectrometer da marca Thermo Scientific. Os filtros, ainda contendo material retido, foram lavados com água deionizada para remover qualquer ácido residual. Em seguida, foram colocados em uma estufa de modelo Q317-52 da marca Quimis a 60 °C por 24 horas para secagem.

## 4.2 Lixiviação ácida em meio oxidante

O processamento de lixiviação ácida foi conduzido utilizando ácido sulfúrico na proporção de material para ácido de 1:10, conforme proposto por MORAES (2011). Embora outros estudos indiquem lixiviação em duas ou mais etapas, optou-se por realizar todo o processo em apenas uma etapa, para então avaliar o seu rendimento. As amostras foram previamente pesadas e identificadas

Para a realização do ensaio, foram utilizados os seguintes materiais: um balão de fundo redondo com três bocas de 250 ml, condensador, chapa de aquecimento e agitação magnética, barra magnética, suporte universal com três garras, duas tampas de borracha (para o balão de fundo redondo), um recipiente de pirex e 400 ml de glicerol para o "banho". A montagem, similar à descrita por SILVAS et al. (2015), pode ser observada na Figura 3.

De acordo com CORCINI et al. (2017), o cobre (Cu) não reage com ácido sulfúrico diluído ou concentrado à temperatura ambiente. No entanto, conforme os resultados de MORAES (2011), as melhores condições para a solubilização em ácido sulfúrico ocorrem a uma temperatura em torno de 75°C, com agitação da solução e em meio oxidante. Portanto, os ensaios de lixiviação ácida, em meio oxidante, visam reproduzir as condições ideais de reação.

Para garantir uma melhor uniformidade de aquecimento da solução, será utilizado um banho com glicerol e agitação magnética com uma barra magnética. A temperatura será monitorada pelo termopar da própria chapa de aquecimento, com uma camisa de vidro preenchida com água, diretamente na solução, a fim de evitar contaminação da solução e desgaste do termopar.

Os ensaios foram conduzidos em triplicata, utilizando amostras de 15 gramas do material recebido e do material calcinado. Antes do início do experimento, 150 ml de ácido sulfúrico foram aquecidos em um balão até atingir 75 °C, momento em que as amostras foram adicionadas à solução para reagir com o ácido. A agitação magnética foi mantida constante a 500 rpm durante toda a reação. Os testes foram realizados por um período de 5 horas, podendo ser estendidos até 8 horas para avaliar o perfil de dissolução do cobre na solução.

Para garantir um meio oxidante adequado à dissolução do cobre, foi adicionado peróxido de hidrogênio à solução em concentração analítica, 35%.

Figura 3 – Montagem equipamento para lixiviação



Fonte: elaborada pelo autor.

Inicialmente, foram incorporados 4 ml do reagente, junto ao material, seguidos por adições sucessivas de 4 ml a cada 30 minutos. Ao final dos testes de 8 horas, o volume total somou 64 ml, conforme as condições ideais estabelecidas na literatura para a lixiviação ácida.

As amostras foram coletadas em intervalos regulares ao longo do ensaio: a primeira retirada ocorreu após 1 hora de reação, seguida de coletas a cada hora, totalizando seis amostras. Cada uma consistiu em 1 ml da solução. Para avaliar a eficiência da extração, o ácido sulfúrico foi testado em três diferentes concentrações: 18 mol/L (concentração analítica), 2 mol/L e 3 mol/L.

A escolha do tempo de reação foi baseada nos estudos MORAES (2011), considerando que o material utilizado apresentava uma granulometria maior. Assim, o experimento buscou determinar o tempo ideal para a dissolução do cobre.

A quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada foi calculada com base na estequiometria da reação do cobre com ácido sulfúrico, Equação 24, e peróxido de hidrogênio:



Considerando que as 15 gramas de material sólido consistiam exclusivamente em cobre, e utilizando as massas molares do cobre (63,5 g/mol) e do peróxido de hidrogênio (34 g/mol), foi estimado que 34 g de peróxido seriam necessários para reagir completamente com 127 g de cobre. Por meio de uma regra de três, foi determinado que seriam necessários aproximadamente 4 g de peróxido, correspondentes a 3 ml, considerando sua densidade de 1,476 g/ml.

Após a reação, as alíquotas foram diluídas na proporção de 1 ml para 250 ml em água deionizada, garantindo uma concentração adequada para análise por ICP-OES. Essa etapa foi essencial para definir o tempo ideal de lixiviação do cobre em meio oxidante, permitindo a repetição do processo e o avanço das etapas subsequentes do método de recuperação do metal.

### **4.3 Precipitação de Cátion Metálicos**

As PCIs que foram submetidas ao processo de lixiviação, resultaram em um extrato líquido contendo diversos metais dissolvidos. O ácido sulfúrico, amplamente utilizado na extração de metais, foi empregado devido à sua capacidade de dissolver metais como cobre, ferro, zinco e níquel. No entanto, como foco deste estudo foi a recuperação do cobre, exigiu-se a remoção de outros metais interferentes antes da etapa de cementação, pois a presença de múltiplos íons metálicos na solução poderia dificultar a eficiência do processo de cementação do cobre.

Para remover os metais indesejados, o pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) em concentração analítica (em torno de 28%). A solução lixiviada inicialmente apresentava pH próximo de 0, e a elevação gradual desse valor promoveu a precipitação de metais menos solúveis em meio alcalino, como ferro e alumínio, que estavam presentes em grande quantidade, na forma de hidróxidos. Após atingir o pH adequado, a mistura foi submetida a um processo de filtração, o qual separou os resíduos sólidos precipitados do líquido. O filtrado, que continha a solução enriquecida em cobre, foi então direcionado para a próxima etapa do processo: a cementação. Para caracterizar a composição elementar da solução antes dessa etapa, foi coletada uma alíquota de 1 ml, que foi diluída em um balão volumétrico de 250 ml. A amostra diluída foi preparada para análise por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

Com o intuito de evitar a precipitação indesejada de metais após a diluição da amostra, foram adicionadas uma ou duas gotas de ácido clorídrico (HCl) em concentração analítica. Esse

procedimento foi essencial para manter a estabilidade dos íons metálicos em solução, prevenindo perdas analíticas e garantindo que a amostra atendesse aos requisitos operacionais do ICP-OES. A formação de precipitados poderia comprometer a acurácia da análise e resultar na rejeição da amostra pelo operador do equipamento.

#### **4.4 Cementação**

Para a realização da cementação, foram empregados três materiais distintos: pó de zinco (Zn), pó de ferro (Fe) e uma lâmina de aço carbono (1 cm x 1 cm x 0,5 cm). Após a etapa de precipitação, o pH da solução foi ajustado para o valor desejado, já que se estabilizou em torno de 9, utilizando ácido sulfúrico em concentração analítica (cerca de 98%).

Nos testes iniciais com aço carbono, foi avaliado tempo de exposição de 24 horas, sem agitação para a avaliação do depósito formado. O pH da solução foi mantido próximo a 3 e a temperatura foi controlada em 25°C. Nos testes realizados com o pó de ferro e o pó de zinco, a cementação foi realizada com o pH ajustado para aproximadamente 3, a uma temperatura constante de 25°C, e agitação constante a 500 rpm por 1 hora para facilitar a homogeneização da solução e a desagregação do depósito, o que aumenta a reatividade do agente de cementação. A proporção de Zn/Cu e Fe/Cu foi estabelecida em 2 para 1. Após esse período, amostras da solução foram retiradas para análise por ICP-OES, e o precipitado obtido foi seco em estufa a 60°C por 24 horas, sendo igualmente analisado por DRX e FRX para verificar sua composição e fases presentes.

O pH foi selecionado dentro da faixa indicada por FISHER; GROVES (1976) como ideal para o processo de cementação de ferro, afim de evitar consumo excessivo de cementante e evitar a produção de hidróxidos. Quanto a temperatura, ela foi ajustada para 25°C, valor dentro da faixa do qual é recomendada para a formação de um filme de cobre poroso e não aderente. A agitação também é um fator crucial para a cinética das reações químicas, e conforme apontado por AÂTACH (2024), uma velocidade de 500 rpm proporcionaria a agitação mais eficiente para a recuperação de cobre.

#### **4.5 DRX e FRX para caracterização do depósito**

A difração de raios-X (DRX) foi empregada para analisar os difratogramas das amostras, fornecendo informações sobre a orientação cristalográfica preferencial do cobre em relação aos planos cristalinos. Inicialmente, a amostra foi coletada do depósito e do precipitado

e submetida a peneiramento em malha de 320 mesh, visando uniformizar o tamanho das partículas. As análises foram conduzidas em um intervalo angular de 15 a 120 graus, utilizando um difratômetro de raios-x equipado com radiação Cu-K $\alpha$  (comprimento de onda de 1,5406 Å). Os dados obtidos foram processados no software HighScorePlus, permitindo a identificação das fases cristalinas e a determinação da orientação preferencial dos planos cristalográficos.

A fluorescência de raios x para identificação dos componentes metálicos será realizada expondo as superfícies do material a um espectrômetro de raios-X por dispersão em energia (EDX ou EDS), do fabricante SHIMADZU, modelo EDX-7000. O equipamento opera com uma fonte de 50 kV para a faixa elementar do Al (alumínio) ao U (urânio) durante 60 segundos, e com uma fonte de 15 kV para a faixa elementar do Na (sódio) ao Sc (escândio) durante 60 segundos. Os dados de fluorescência de raios X foram utilizados exclusivamente para auxiliar na identificação das fases presentes, não sendo empregados em outras etapas ou análises subsequentes do processo por apesar de ser uma técnica qualitativa excelente, apresenta limitações quanto a análise quantitativa.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A recuperação de metais a partir de resíduos eletrônicos, especialmente das placas de circuito impresso (PCI), exige uma abordagem sistemática para garantir a eficiência dos processos hidrometalúrgicos aplicados. Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos a partir da caracterização química das amostras, seguidos pelas etapas de lixiviação ácida em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, precipitação de impurezas metálicas pela adição de hidróxido de amônio e recuperação do cobre por cementação com três diferentes tipos de agentes cementantes.

Inicialmente, a composição das PCI foi determinada por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), permitindo a identificação dos principais metais presentes. Além disso, análises estruturais e morfológicas foram conduzidas por Microscopia Óptica e Difração de Raios X (DRX), possibilitando a avaliação da transformação dos materiais ao longo do processamento.

Os ensaios de lixiviação em meio ácido-oxidante buscaram maximizar a extração do cobre, investigando a influência de variáveis como concentração do ácido sulfúrico e tempo de reação na presença do peróxido de hidrogênio como agente oxidante. A remoção de impurezas metálicas foi realizada por ajuste do pH da solução lixiviada, visando melhorar a seletividade

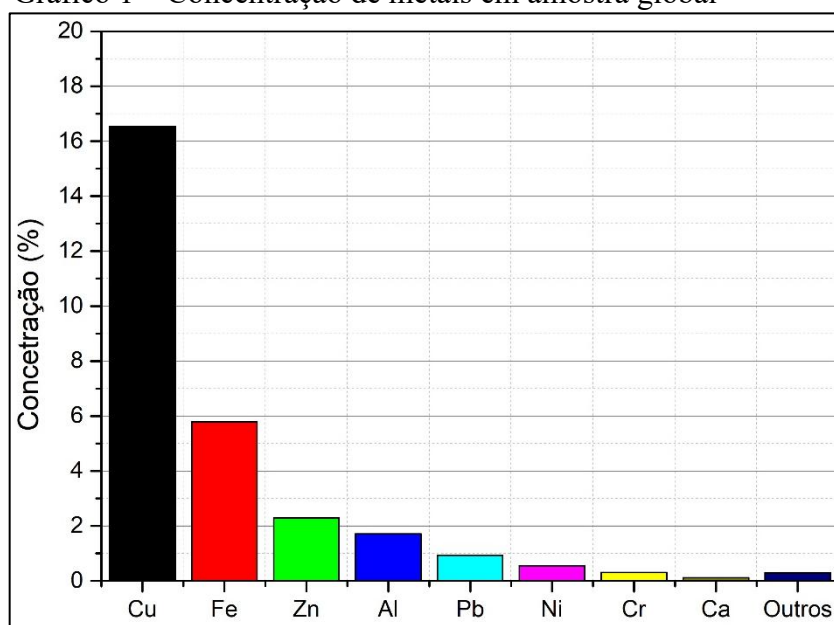
da recuperação do cobre na etapa subsequente utilizando hidróxido de amônio. A cementação do cobre metálico foi conduzida utilizando ferro como agente redutor, sendo sua eficiência avaliada por meio da diferença da concentração de cobre antes e após o tempo determinado de cementação. Como alternativa à cementação com ferro, realizou-se a cementação utilizando zinco. Os resultados obtidos foram analisados criticamente e comparados com dados da literatura, buscando evidenciar a viabilidade da metodologia aplicada para a recuperação eficiente do cobre de PCI.

### 5.1 Composição Química

A caracterização química inicial do material revelou a presença de diversos metais, com destaque para cobre (Cu), ferro (Fe), alumínio (Al), chumbo (Pb) e estanho (Sn) e Zinco (Zn). O cobre foi identificado como o metal majoritário, confirmando a relevância da recuperação desse elemento em PCI. No entanto, a composição mostrou-se heterogênea, com variações significativas na concentração dos metais entre diferentes amostras analisadas.

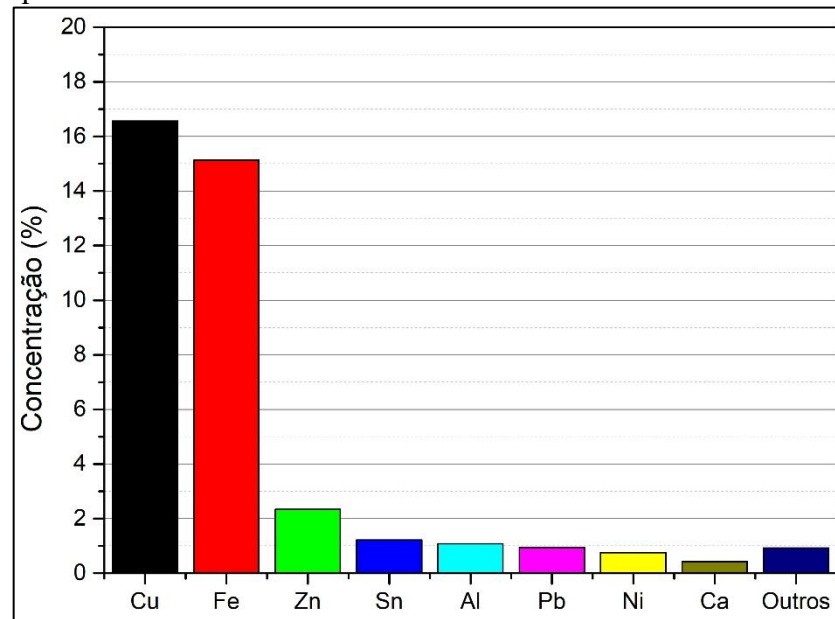
A concentração média de cobre nas placas de circuito impresso foi de aproximadamente 16%, conforme indicado no Gráfico 1 e no Gráfico 2. A concentração total de metais foi de cerca de 33%, um valor consistente com os dados da literatura. Os 67% restantes correspondem a materiais poliméricos, cerâmicos e metais encapsulados que não foram dissolvidos durante a lixiviação.

Gráfico 1 – Concentração de metais em amostra global



Fonte: elaborado pelo autor.

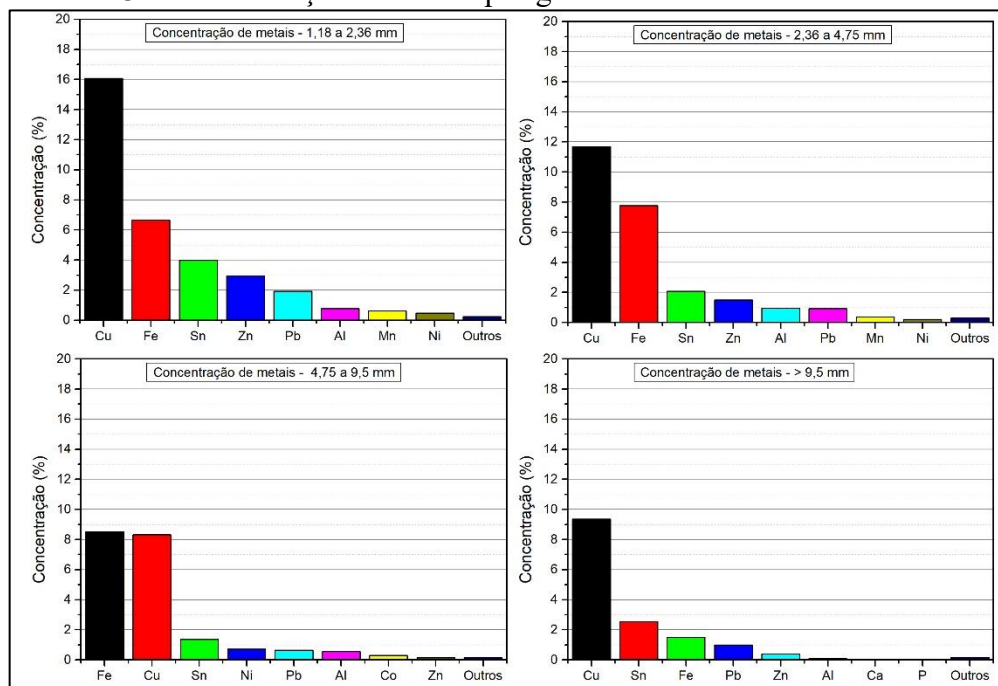
Gráfico 2 – Concentração de metais em amostra global após queima



Fonte: elaborado pelo autor.

O licor obtido da lixiviação das placas de circuito impresso com água régia, previamente segregadas por granulometria por meio do peneiramento, foi analisado quantitativamente para determinação dos teores metálicos. A partir da técnica de ICP-OES, determinou-se a porcentagem de metais presentes em cada fração granulométrica. As porcentagens podem ser observadas a partir do Gráfico 3.

Gráfico 3 – Concentração de metais por granulometria



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise dos resultados indica que a distribuição dos metais varia conforme a granulometria do material. A fração de menor tamanho (1,18 - 2,36 mm) apresentou a maior recuperação total de metais, correspondendo a 34% do total, com destaque para o cobre (16%). Conforme o tamanho das partículas aumenta, a concentração de metais tende a diminuir, por proporcionar um maior encapsulamento dos metais, entretanto a fração intermediária, entre 4,75 mm e 9,5 mm, apresentou a menor concentração de 8,3%.

O cobre foi o metal predominante na maioria das frações, com sua maior concentração na granulometria mais fina. Isso sugere que partículas menores possuem maior exposição ao ataque químico durante a lixiviação, favorecendo a dissolução do metal. O ferro esteve presente em todas as faixas granulométricas, registrando a segunda maior concentração, exceto na fração de 4,75 - 9,5 mm. Já o estanho, o chumbo e o zinco foram detectados em menores quantidades, variando entre 1% e 2%, e se distribuíram principalmente nas granulometrias maiores e intermediárias, com aumento da concentração na faixa de 1,18 a 2,36 mm.

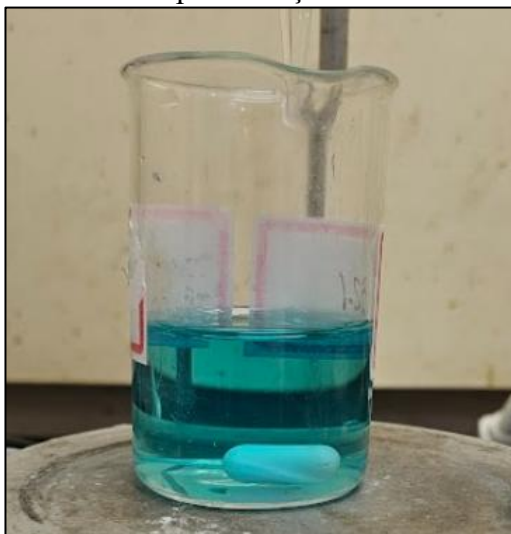
A fração com partículas maiores (>9,5 mm) apresentou menor eficiência na extração dos metais, possivelmente devido à menor área de contato com o reagente lixiviante. Além disso, essa fração revelou a presença de elementos não detectados nas demais, como cálcio e fósforo, indicando que algumas composições podem estar mais concentradas nesse tamanho de partícula, ou os metais encontrados nas outras granulometrias estão recobertos, não entrando em contato com lixiviante.

Esses resultados demonstram que a fragmentação das placas de circuito impresso influencia diretamente a eficiência da lixiviação. Menores granulometrias favorecem a recuperação dos metais, especialmente o cobre. Assim, o controle granulométrico se mostra uma variável importante para otimizar o processo de extração e aumentar a recuperação dos elementos de interesse.

## **5.2 Lixiviação ácida em meio oxidante**

Embora as concentrações de cobre fossem superiores na granulometria do material retido na malha de 1,18mm, optou-se por utilizar a mistura em partes iguais dos fragmentos retidos na malha de 2,36 e 4,75 mm por apresentarem maior quantidade de material disponível. Como afirmado por VEIT (2005), devido à presença de metais, as PCI são materiais de difícil cominuição e concentram sua massa em maiores tamanhos de partícula.

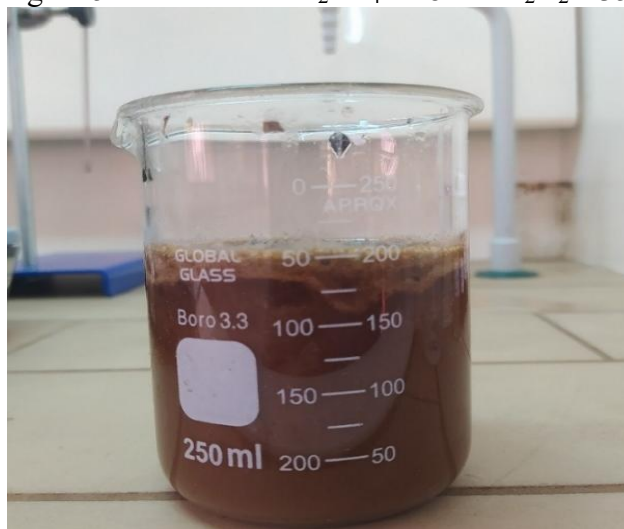
Figura 4 – Lixiviado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 2 M e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 35% após filtração



Fonte: elaborada pelo autor.

Nas lixiviações com concentrações de 2 mol/L e 3 mol/L, a solução resultante apresentou coloração azul-esverdeada, característica de metais como cobre e níquel. Embora os fragmentos de PCI parecessem intactos visualmente, a segregação manual revelou que as lâminas de cobre foram consumidas durante o processo. O lixiviado com ácido sulfúrico em concentração 2 mol/L após filtração pode ser observado na Figura 4.

Figura 5 – Lixiviado a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 18M e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 35%



Fonte: elaborada pelo autor.

Na solução contendo ácido sulfúrico 18 M, ilustrada na Figura 5, é possível observar um comportamento distinto, tanto em relação à concentração dos metais quanto à aparência física da solução. A solução exibe maior viscosidade, possivelmente devido à digestão parcial dos laminados e à alta concentração de ácido. Ao contrário das outras soluções, o laminado se

desintegrou, formando pequenas aglomerações fibrosas. Além disso, a solução apresentava uma coloração amarelada, com corpo de fundo cinza.

Foram elaborados três gráficos para representar a extração média de metais por lixiviação ácida oxidante em diferentes concentrações. Os metais cuja concentração variou ao longo do tempo são aqueles com os maiores percentuais de extração. Os resultados das lixiviações realizadas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas concentrações de 2 mol/L, 3 mol/L e 18 mol/L estão apresentados, respectivamente, nos Gráficos 4, 5 e 6.

No meio com ácido sulfúrico 2 mol/L, Gráfico 4, a recuperação dos metais cresce progressivamente ao longo do tempo. O ferro e o níquel atingem 100% de recuperação após 3 horas, enquanto o cobre apresenta um crescimento contínuo, alcançando apenas 79% após 5 horas. O zinco, por sua vez, segue essa tendência, atingindo 61% de recuperação ao final do período. O alumínio apresenta característica de dissolução linear, atingindo 92% após 5 horas de reação. Esse resultado indica que essa concentração de ácido favorece a dissolução do ferro e do níquel de maneira eficiente, enquanto a recuperação do cobre ainda pode ser otimizada.

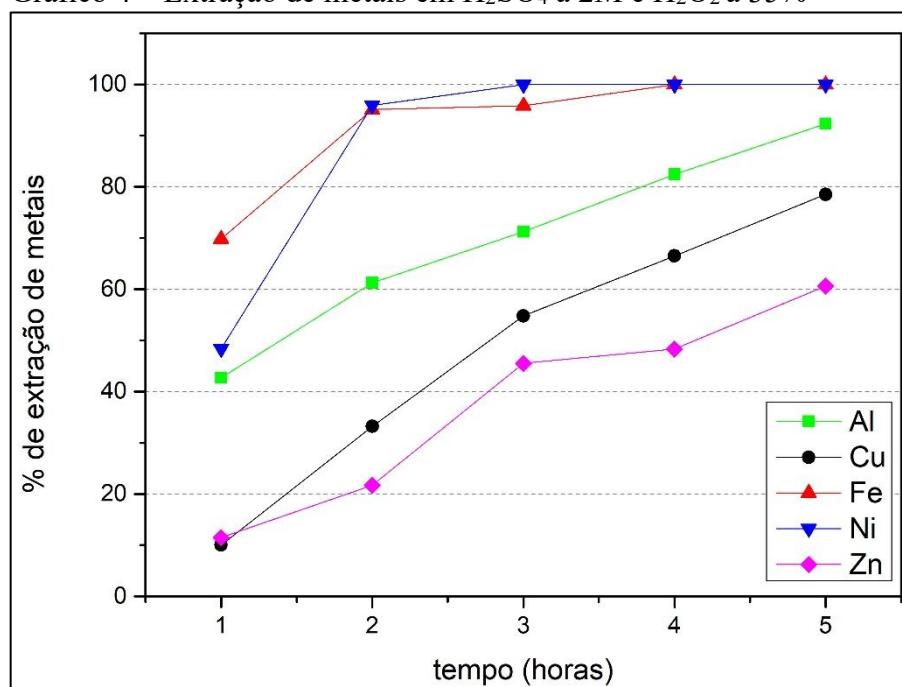
Por outro lado, no meio com ácido sulfúrico 3 mol/L, gráfico 5, o comportamento do níquel se destaca, atingindo 100% de recuperação após 2 horas. Enquanto isso, o ferro mantém uma recuperação relativamente constante, em torno de 79-80% após 2 horas, e o cobre alcança 60% ao final de 5 horas. Isso indica que, apesar do aumento da concentração ácida, a lixiviação do cobre não apresenta um desempenho superior ao meio 2 mol/L, sugerindo que a dissolução desse metal pode ser limitada pela concentração do ácido. O alumínio atinge seu valor máximo entre 3 a 4 horas de reação assim como zinco.

A recuperação do cobre é rápida nas primeiras horas, alcançando 36% na primeira hora. No entanto, após 5 horas, atinge apenas 68%, o que indica uma dissolução inicial eficiente, seguida por uma desaceleração no processo. O ferro apresenta uma extração muito baixa ao longo do experimento, variando entre 7% e 26%, o que sugere uma possível limitação na solubilidade desse metal em meios altamente ácidos. Quanto ao níquel, que em outros meios atinge rapidamente valores elevados, chega a apenas 65% na 4ª hora, diminuindo para 57% na 5ª hora. Isso sugere que pode estar ocorrendo precipitação ou reincorporação do metal à matriz sólida. Essa característica também é observada com outros metais, mas não pode ser claramente evidenciada no gráfico, pois ele representa a média da extração desses metais ao longo do tempo.

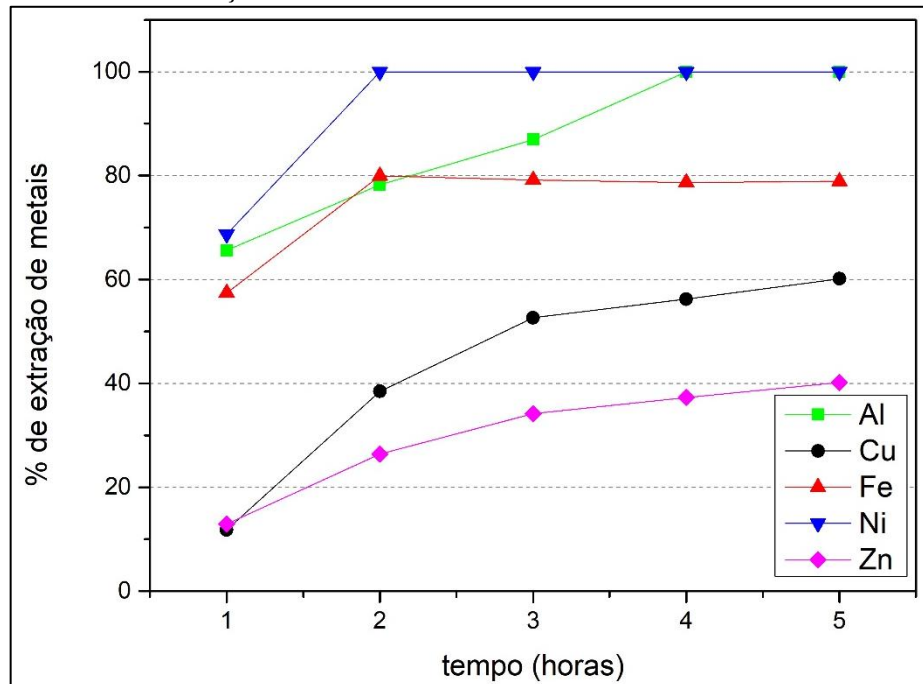
Diante desses resultados, verifica-se que a recuperação dos metais tende a aumentar com o tempo, independentemente da concentração do ácido. No entanto, em meios mais concentrados, como o 18 molar, a extração desses metais, se estabiliza ou até diminui após certo tempo, sugerindo efeitos de precipitação ou passivação.

Com base nos dados obtidos, pode-se concluir que a lixiviação com ácido sulfúrico a 2 mol/L, embora não seja seletiva, é a mais a mais eficiente entre as concentrações testadas para a extração de cobre, alcançando 79% de recuperação do metal presente nas amostras em uma única etapa de lixiviação.

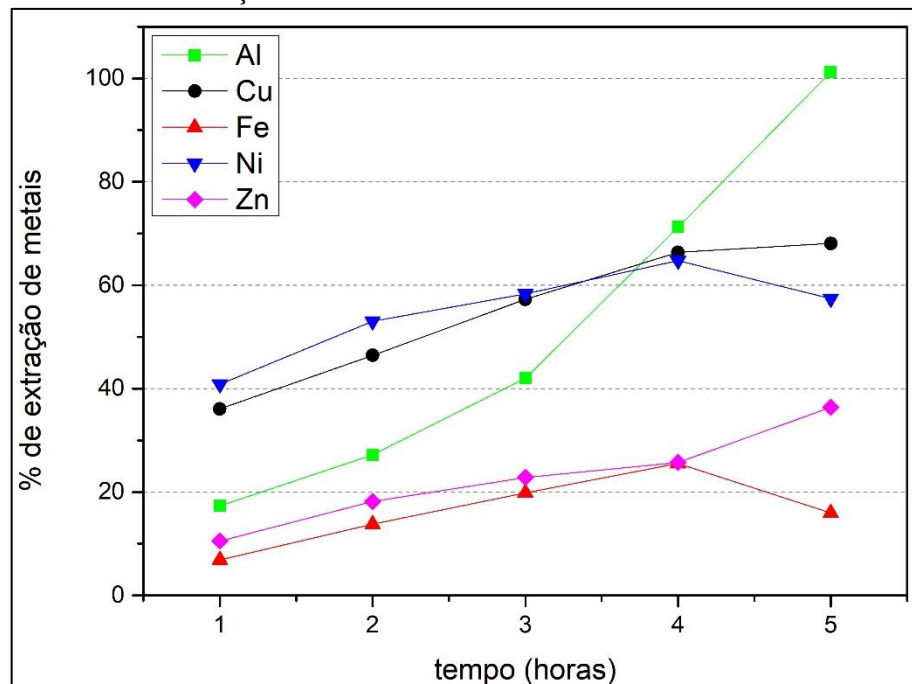
Gráfico 4 – Extração de metais em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 2M e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 35%



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 5 – Extração de metais em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 3M e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 35%

Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 6 – Extração de metais em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 18M e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 35%

Fonte: elaborado pelo autor.

Diversos fatores podem explicar a não otimização dos resultados obtidos. A composição das amostras testadas, por exemplo, pode ser influenciada pela heterogeneidade do material, o que implica que a composição real das placas pode ser diferente da estimada com base na lixiviação com água régia. O tamanho das partículas pode afetar a eficiência da extração, conforme demonstrado na etapa anterior de análise química. O encapsulamento dos

metais também pode impedir seu contato com o agente de lixiviação. A presença de outros metais eletronegativos, como ferro, zinco e alumínio, na polpa de lixiviação pode gerar competição pela dissolução, interferindo tanto no processo de lixiviação quanto em eventuais reações de cementação.

A concentração de ácido sulfúrico influencia diretamente a dissolução do cobre durante o processo de lixiviação, mas de forma complexa. Em geral, o aumento da concentração de ácido sulfúrico tende a aumentar a dissolução do cobre até certo ponto, pois o ácido sulfúrico ajuda a formar o íon  $\text{Cu}^{2+}$  (cobre em solução) e a solubilizar o cobre metálico (HAO et al., 2022). Porém, a dissolução também depende de outros fatores, como temperatura presença de peróxido de hidrogênio. Em concentrações muito altas de ácido, pode ocorrer uma saturação, ou o aumento da viscosidade, dificultando a ação do ácido. Além disso, o excesso de ácido pode gerar uma formação de compostos como o  $\text{CuSO}_4$ , que pode prejudicar a continuidade da lixiviação se não for removido adequadamente (LIU et al., 2014). Portanto, em concentrações moderadas de ácido, a dissolução do cobre tende a ser maior, mas uma concentração excessiva pode não ter um efeito tão significativo ou até inibir o processo.

O chumbo apesar de estar entre os elementos de maior concentração na composição química, sua extração durante os ensaios de lixiviação ácida oxidante foi baixa. Esse comportamento provavelmente se deve à formação de sulfato de chumbo, um precipitado insolúvel que limita a dissolução do metal.

### **5.3 Precipitação de cátions**

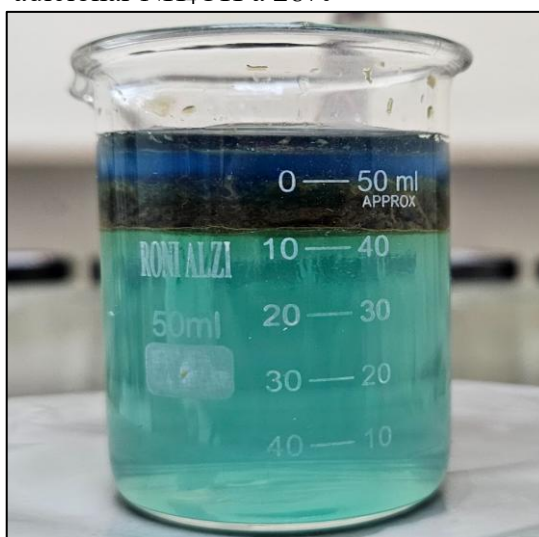
Na Figura 6, observa-se a formação de três fases distintas após a adição do hidróxido de amônio. Isso ocorre porque, devido à alta basicidade da solução, os precipitados se formam rapidamente, e a ausência de agitação faz com que o precipitado forme uma película que separa a solução em duas regiões. O pH medido nas duas áreas separadas pela película confirma a presença de um pH básico na parte superior, de cor azul intenso, e um pH ácido na parte inferior, de tom azul esverdeado.

O ensaio foi realizado com agitação, promovendo a dissolução rápida da película formada. À medida que o hidróxido de amônio foi adicionado, a solução foi gradualmente se tornando mais verde até apresentar uma mudança drástica para um tom amarelado, característico do precipitado.

Na Figura 7, é possível observar a presença do precipitado insolúvel na solução, juntamente com um ponto azul de cor intensa, típico do complexo de cobre. Após filtração da solução, obteve-se o líquido mostrado na Figura 8, com um tom azul intenso, indicando a presença do complexo de cobre formado, que também pode ser confundido com o complexo de níquel, que possui uma cor similar. O precipitado tem a cor marrom avermelhado característico do Hidróxido de Ferro (III).

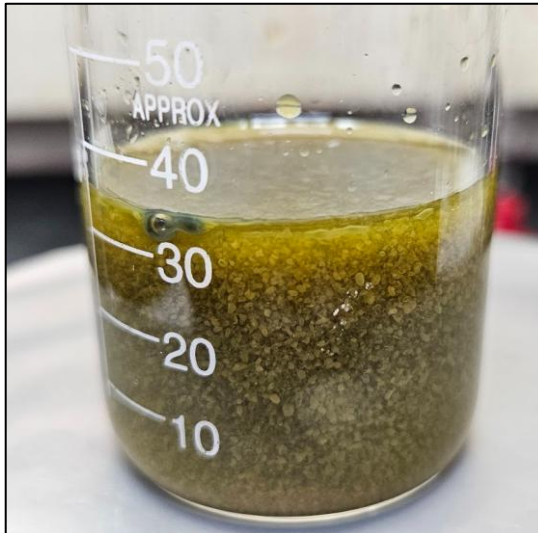
Na etapa de precipitação de cátions, observou-se uma precipitação indesejada de aproximadamente 21% do cobre. O ferro e o alumínio foram completamente removidos da solução, com 100% de precipitação, assim como outros metais presentes em concentrações menores, incluindo chumbo, magnésio e manganês, que também apresentaram remoção total ou próxima de 100%. O zinco, níquel e cálcio precipitaram parcialmente, com remoções correspondentes a 56%, 26% e 33%, respectivamente. Já os metais restantes, devido às suas concentrações reduzidas, foram agrupados em uma categoria denominada “outros”, cuja precipitação média foi de 50%. Os resultados estão condizentes com a Tabela 2 de precipitação de cátions e podem ser observados no Gráfico 7.

Figura 6 – Solução com três fases após adicionar  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 28%



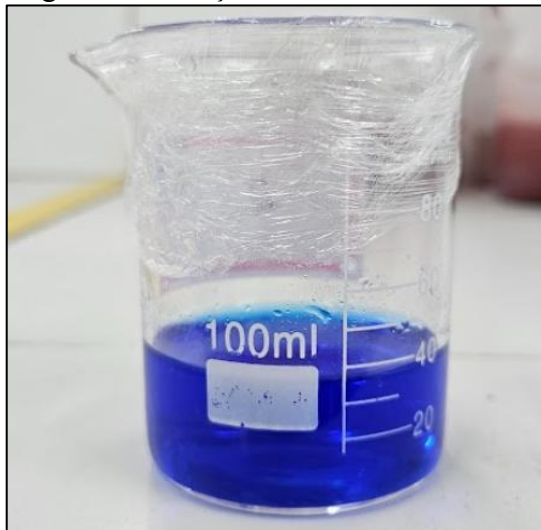
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 7 – Solução com precipitado



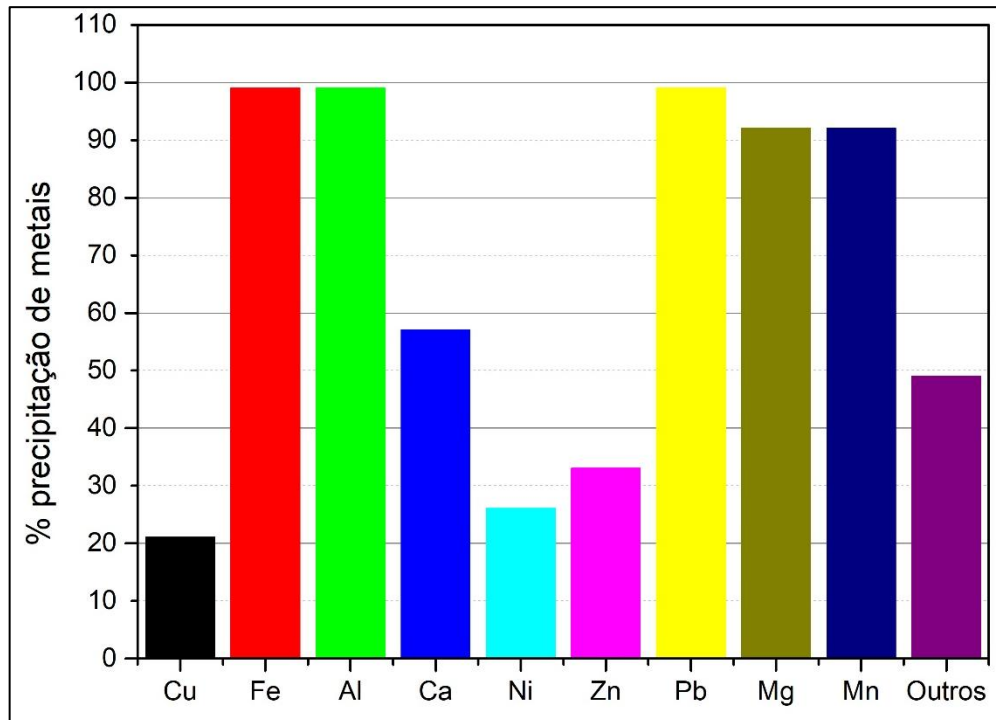
Fonte: elaborada pelo autor

Figura 8 – Solução filtrada



Fonte: elaborada pelo autor.

Gráfico 7 – redução da concentração de metais em solução após precipitação



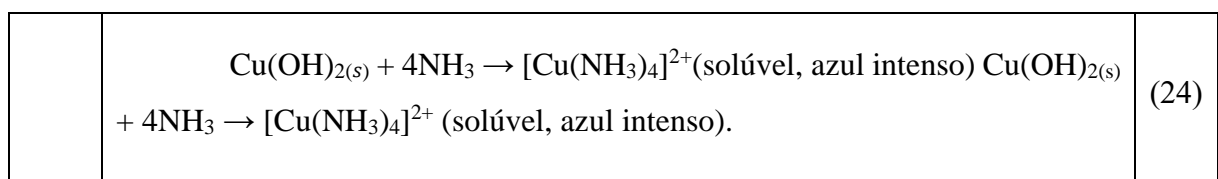
Fonte: elaborado pelo autor.

A precipitação indesejada de 21% do cobre pode ser explicada por diferentes fatores, principalmente relacionados ao pH da solução, à formação de complexos químicos e a reações secundárias que ocorreram durante a precipitação de outros metais (ANES et al, 2019).

O cobre (II) normalmente permanece solúvel em meio ácido, mas conforme o pH aumenta, ele pode precipitar na forma de hidróxido de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), um sólido azul que se forma a partir da reação da Equação 4.

A precipitação do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ocorre geralmente em torno de pH 5-6. Se durante a adição de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pode ter ocorrido um aumento temporário do pH acima desse valor, parte do cobre pode ter se precipitado antes de se estabilizar na forma solúvel (HIDMI, L., & EDWARDS, M., 1999).

Outro fator relevante é a formação do complexo tetraminocuprato ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ), que mantém o cobre em solução quando há excesso de amônia:



Se a amônia não foi adicionada de forma suficiente ou se o equilíbrio químico foi perturbado, parte do cobre pode ter precipitado antes de formar esse complexo (PENG, C. et al., 2017).

Além disso, pode ter ocorrido arraste mecânico ou co-precipitação. Como o ferro e o alumínio precipitam completamente, formando hidróxidos volumosos, partículas de cobre podem ter sido incorporadas a esses precipitados, sendo removidas da solução de forma indesejada. Esse efeito é mais comum quando os hidróxidos formados são de natureza gelatinosa, favorecendo a retenção de outros íons metálicos (KARTHIKEYAN, K. et al., 1999).

Outro fator a ser considerado é a influência de íons concorrentes, como níquel e zinco, que também precipitaram parcialmente. A presença desses metais pode ter alterado a solubilidade do cobre devido ao efeito do íon comum ou à formação de compostos mistos que reduziram a estabilidade do cobre em solução (ATANASSOVA, 1999).

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o processo de precipitação de cátions foi eficaz na remoção de metais indesejados da solução, com destaque para o ferro e alumínio, que foram completamente precipitados. No entanto, a precipitação parcial do cobre (aproximadamente 21%) pode ser atribuída a fatores como o aumento temporário do pH durante a adição do hidróxido de amônio, que favoreceu a formação de hidróxido de cobre ( $\text{Cu(OH)}_2$ ), além de possíveis interações com outros metais e arraste mecânico. A formação de complexos de cobre, como o tetraminocuprato ( $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$ ), pode ter sido comprometida pela quantidade insuficiente de amônia ou pela perturbação do equilíbrio químico, o que também contribuiu para a precipitação indesejada. Para otimizar a recuperação de cobre, seria necessário um controle mais rigoroso do pH e a adição gradual de amônia, além de uma separação rápida dos precipitados para reduzir os efeitos de arraste mecânico e co-precipitação.

#### **5.4 Cementação**

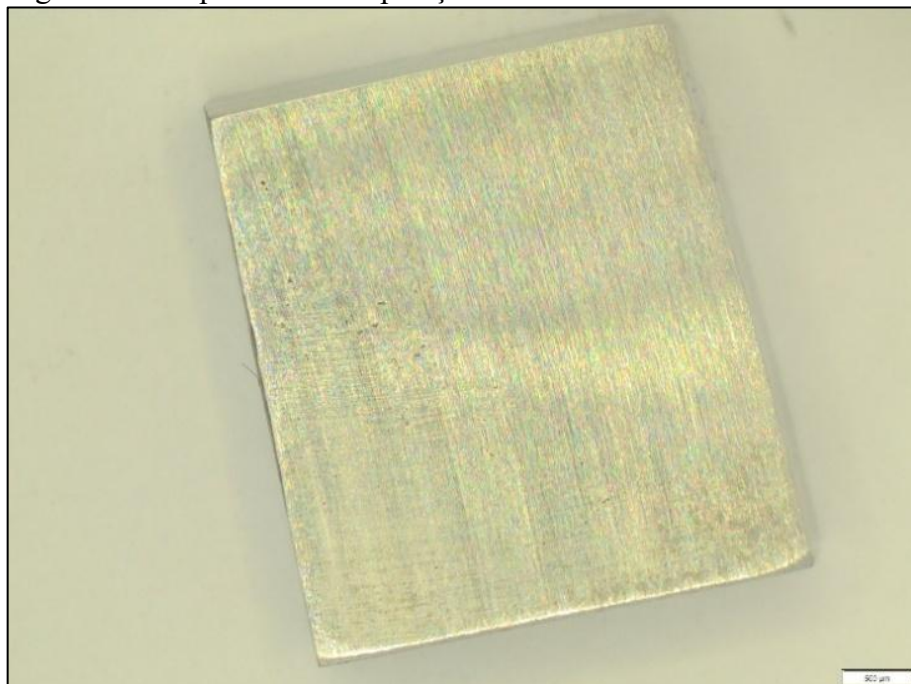
Na etapa de cementação, quando as pequenas chapas de aço carbono, como mostrado na Figura 9, entraram em contato com a solução pela primeira vez, os íons de cobre precipitaram diretamente sobre sua superfície, formando um depósito contínuo e uniforme, com a coloração alaranjada e brilhante característica do cobre. Após cerca de 1 minuto, em média, a superfície das chapas estava completamente coberta pelo cobre, conforme ilustrado na Figura 10. Esse

depósito apresentou boa aderência à superfície, sendo possível removê-lo apenas esfregando com uma esponja abrasiva.

A deposição continuou com o desenvolvimento de deposições irregulares de cobre sobre a superfície inicialmente lisa. O depósito cresceu em forma de escamas, como mostrado na Figura 11. Após aproximadamente 5 minutos, toda a chapa estava coberta por um depósito poroso e irregular, de cor mais opaca em comparação com os primeiros instantes da reação. Esse depósito tornou-se menos aderente à superfície, de modo que qualquer agitação removia a camada formada. A remoção do depósito da superfície da chapa provocou a formação imediata de uma nova camada brilhosa, seguindo as características já observadas com o tempo. As Figuras 16 a 15 ilustram as características do depósito/precipitado obtido ao longo do tempo de exposição ao extrato com cobre concentrado. Após esse período, a solução exibiu uma coloração azul menos intensa, sugerindo uma diminuição na concentração de cobre, o que é mais um indicativo da deposição do metal e esgotamento do cobre em solução.

Na imagem da Figura 13 é possível identificar pequenos grãos de cor branca. Esses grãos estão associados a formação do sal de sulfato de amônio após a secagem da solução sobre o corpo de prova. A presença do sulfato de amônio pode ser confirmada pelo posterior resultado de difração de raios-x.

Figura 9 – Chapa antes da exposição



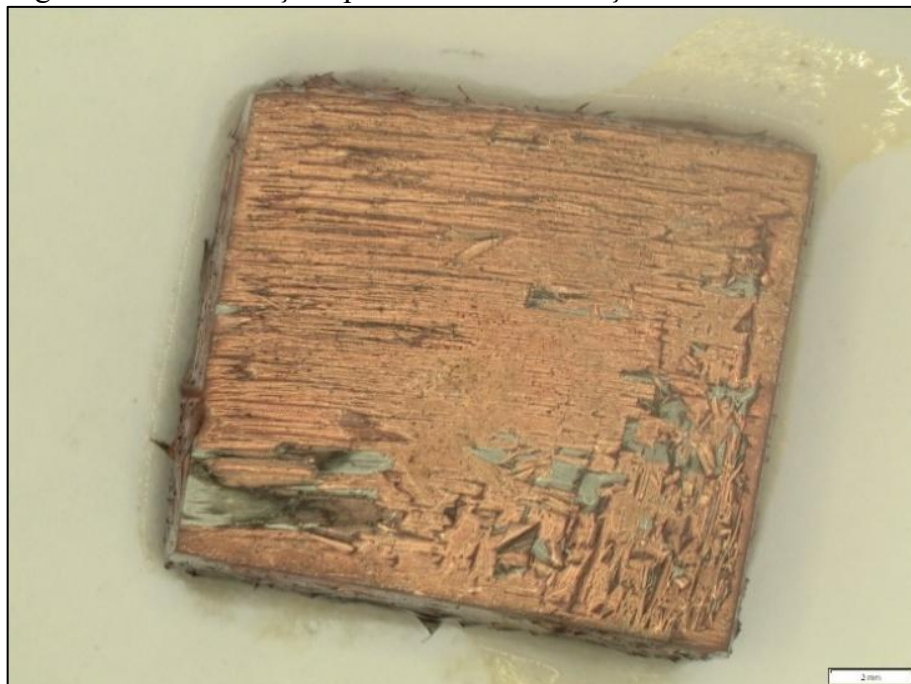
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 10 – Cementação após 1 min de reação



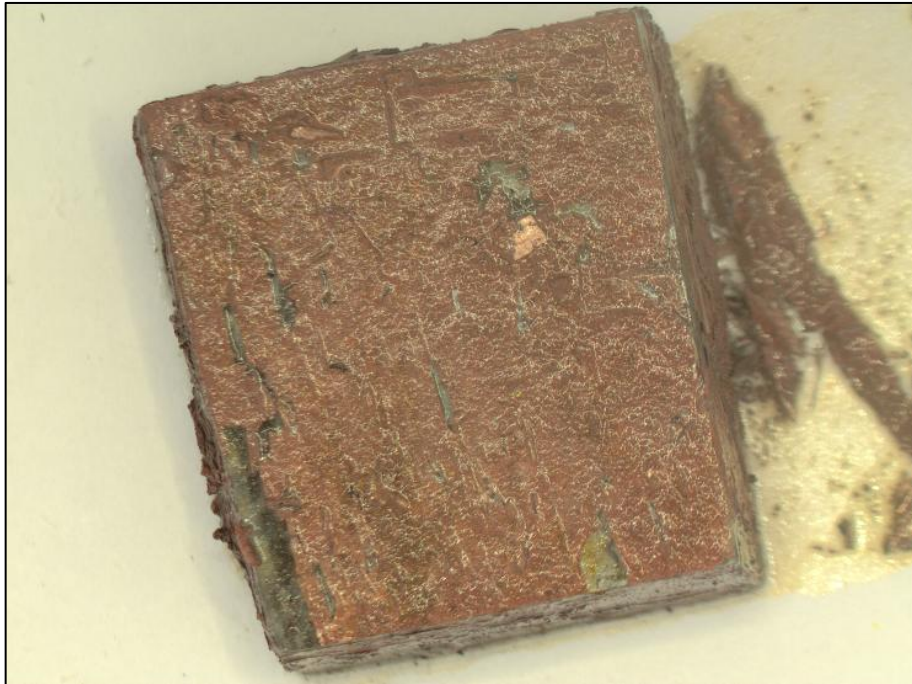
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 11 – Cementação após 5 minutos de reação



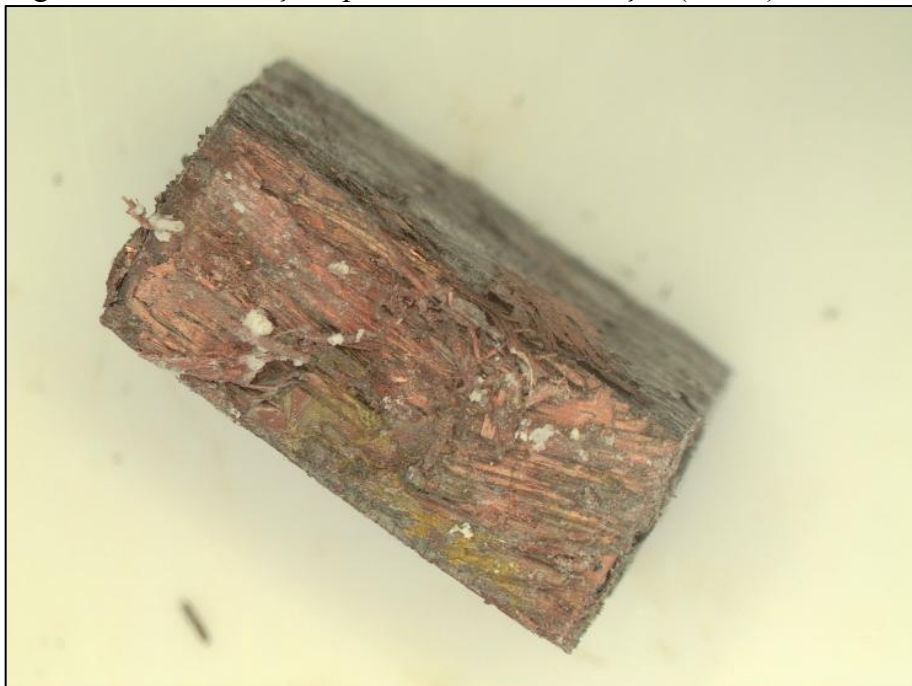
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 12 – Cementação após 60 minutos de reação



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Figura 13 – Cementação após 60 minutos de reação (lateral)



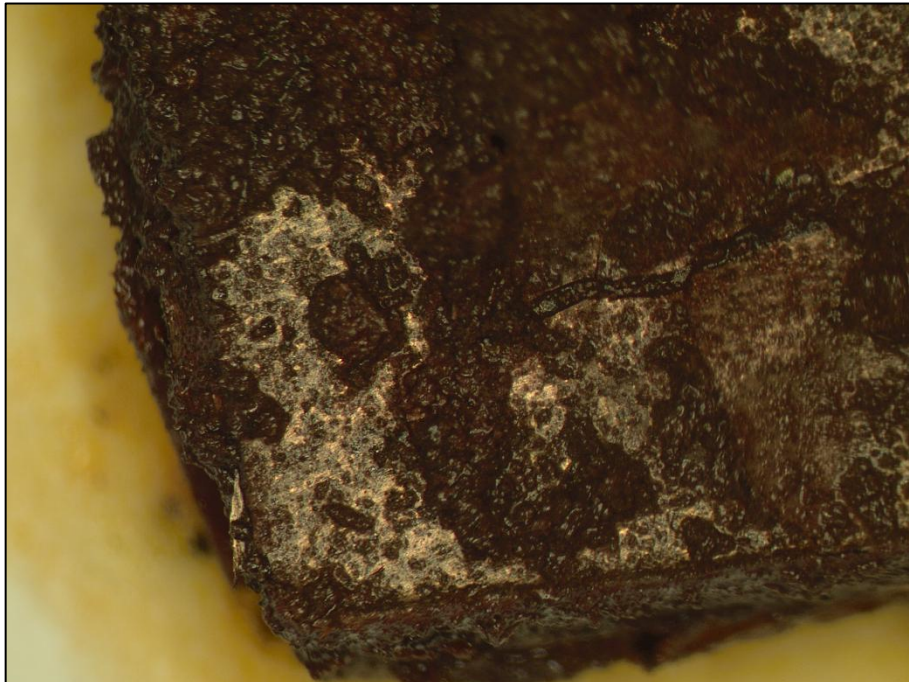
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 14 – Cementação após 24 horas de reação



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 15 – Cementação após 24 horas de reação (ponta)

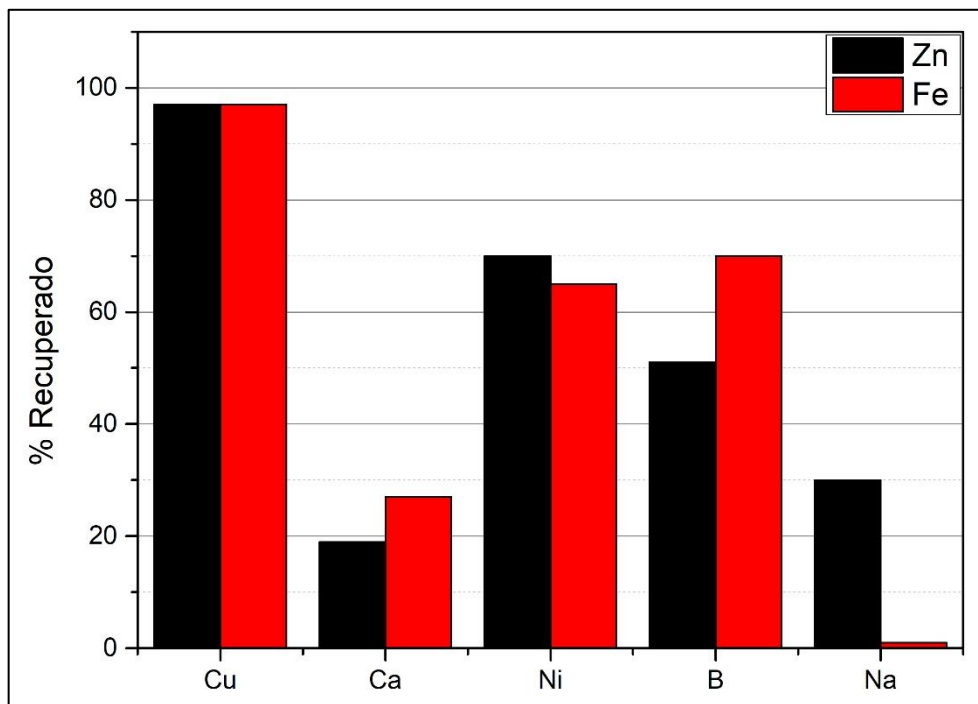


Fonte: elaborada pelo autor.

Nas Figuras 14 e 15, observa-se claramente a formação de um depósito poroso e não aderente após 24 horas de processo. Além disso, é possível perceber a formação de uma nova camada de cobre aderente à superfície, logo após uma leve agitação da amostra, o que resultou na remoção do cobre poroso.

A recuperação de Cobre utilizando Ferro e alternativamente Zinco, se mostraram semelhantes quanto a sua recuperação como pode ser visto no Gráfico 16. No entanto, no ensaio com ferro como material cementante, foi consumido 34% da massa adicionada, enquanto no caso do zinco, o consumo foi de 45%. Dessa forma, o Fe se mostrou mais eficiente para recuperar, por cementação, o Cobre em solução nessas condições. A precisão experimental foi avaliada por meio de três testes realizados em condições quase idênticas para os dois conjuntos experimentais, utilizando Ferro e Zinco como agentes cementantes. O erro percentual médio em relação à média de recuperação foi de 16% para o Ferro e 25% para o Zinco. Esses valores indicam variações consideráveis nos resultados obtidos, o que pode ser atribuído a vários fatores, sendo um dos mais relevantes as diferenças nas composições das amostras utilizadas. As variações na composição podem afetar a taxa de reação e a eficiência da cementação, resultando em discrepâncias nos valores de recuperação.

Gráfico 8 – Recuperação de metais por Cementação



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 16 – Cementado após remoção de cementante em excesso.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 16, observa-se a depósito de cobre após o processo de cementação utilizando pó de ferro. Devido ao excesso de agentes cementantes adicionados, tanto o ferro quanto o zinco permanecem misturados ao material cementado. Para separar esses metais, foi empregada uma solução de ácido sulfúrico 2 mol/L sob agitação de 500 rpm. Essa separação foi possível pois, o cobre apresenta baixa reatividade com ácido sulfúrico em temperatura ambiente, permanecendo na forma metálica. O ácido sulfúrico pode ser reaproveitado nesse processo até sua saturação.

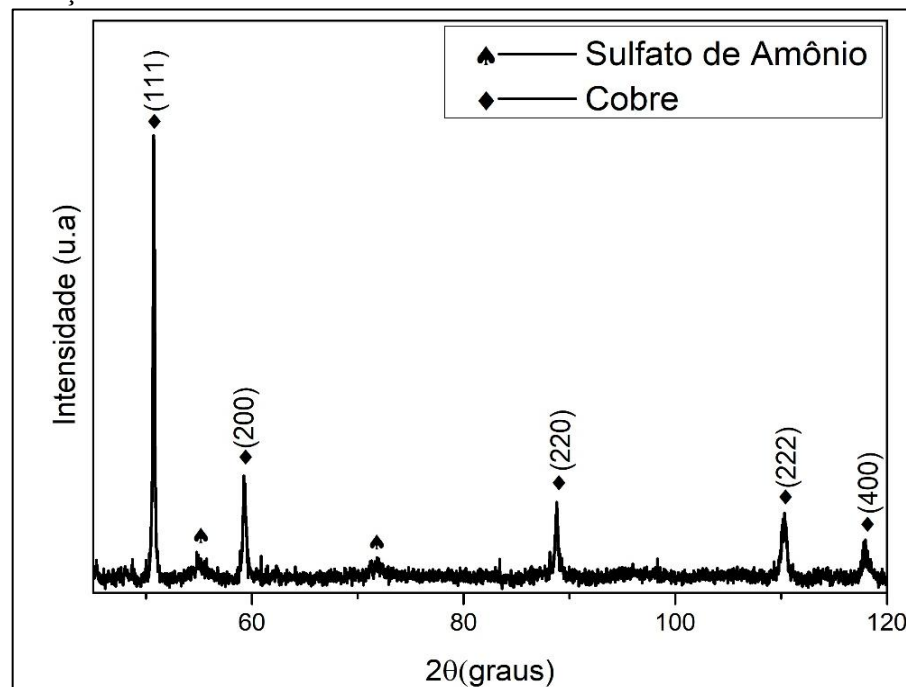
Os difratogramas de raios X apresentados correspondem a três diferentes condições de cementação do cobre metálico. O gráfico 8 apresenta o difratograma do depósito obtido com a cementação utilizando aço carbono a 25°C por 24 horas sem agitação. Já os gráficos 9 e 10 referem-se ao depósito obtido com cementação utilizando pó de ferro e pó de zinco, respectivamente, em condições de agitação a 500 rpm por 1 hora a 25°C.

A análise dos difratogramas revelou a presença de planos característicos do cobre metálico (Cu), confirmados pelos cinco picos de difração em seus respectivos ângulos, típicas da estrutura cúbica face centrada (CFC) do cobre. Esses picos indicam que o cobre metálico está presente em sua forma pura ou em um estado de alta pureza, o que é relevante para a recuperação de cobre em processos hidrometalúrgicos.

Além disso, foram detectados pequenos picos relacionados ao sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). A amônia é liberada durante a etapa anterior de precipitação de metais, reagindo com o ácido sulfúrico presente e formando sulfato de amônio, que frequentemente se apresenta como um sal cristalino de cor branca, especialmente quando ocorre evaporação da solução. Esse sal apresenta propriedades hidrofílicas, o que facilita sua remoção por meio de lavagem com água. Uma representação visual desse sal pode ser observada na Figura 13.

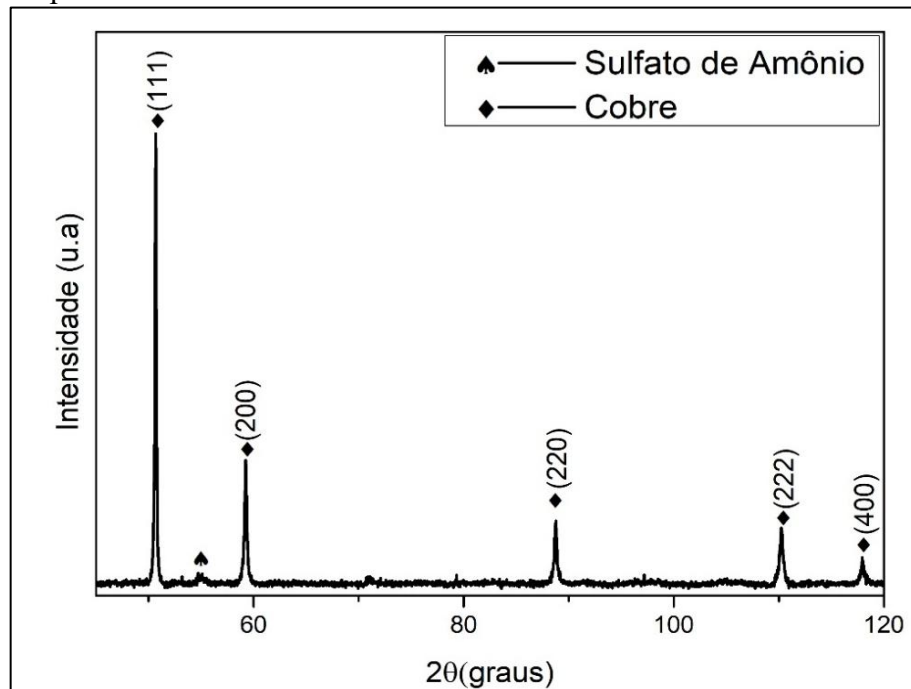
A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o processo de cementação para recuperação de cobre mostrou-se eficiente, com o cobre depositando-se sobre as chapas de aço carbono e formando depósitos de boa aderência inicialmente, que evoluíram para camadas mais irregulares e porosas com o tempo que permitem fácil separação do sistema, chapa/solução/depósito. A comparação entre os agentes cementantes ferro e zinco revelou que o ferro foi mais eficiente, apresentando um menor consumo (34%) em relação ao zinco (45%), e também resultou em uma recuperação de cobre mais estável, com menor variação experimental. A presença de sulfato de amônio, identificado pela difração de raios-X, mostrou a necessidade de ajuste no preparo das amostras.

Gráfico 9 – Difratoograma do depósito obtido com agente cementante de aço carbono.



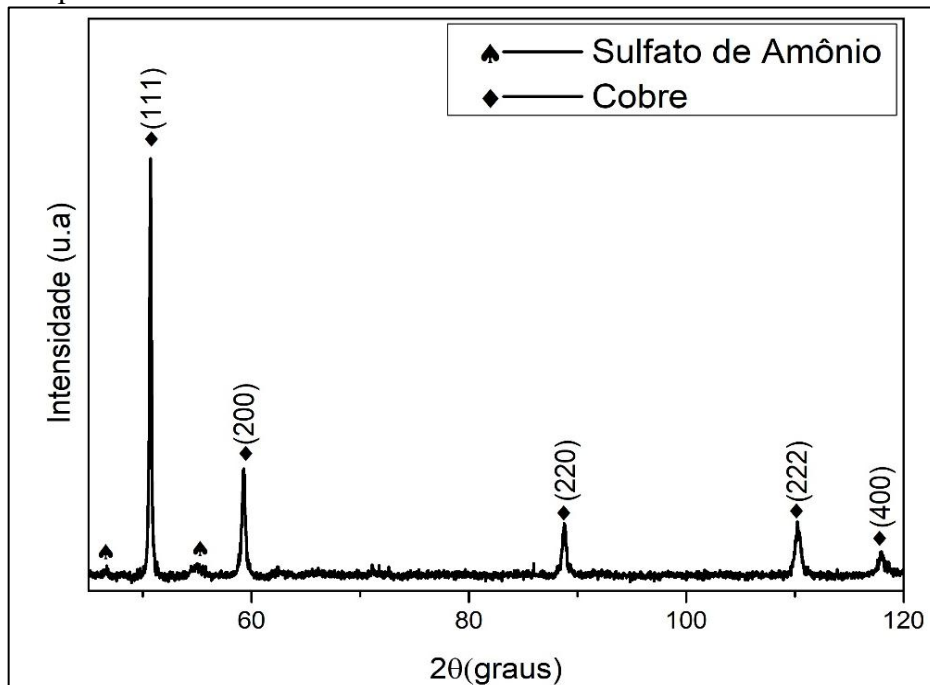
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 10 – Difratoograma do depósito obtido com agente cementante de pó de ferro metálico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 11 – Difratoograma do depósito obtido com agente cementante de pó de zinco metálico.



Fonte: elaborado pelo autor.

## CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que as placas de circuito impresso analisadas contêm aproximadamente 30% de metais, sendo 16% de cobre.

A lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante, na concentração de 2M e temperatura de 75°C, realizada em uma única etapa por 5 horas, apresentou a maior eficiência, permitindo a extração média de cerca de 80% do cobre presente.

Durante o processo hidrometalúrgico de precipitação seletiva, foi possível remover 100% do ferro, alumínio e chumbo na forma de hidróxidos, conforme esperado. No entanto, aproximadamente 20% do cobre também foi removido, possivelmente na forma de hidróxido ou sulfeto. Outros metais, como zinco e níquel, foram parcialmente precipitados, com remoção de 56% e 26%, respectivamente.

No processo de cementação, a recuperação de cobre metálico atingiu 99% com o uso dos dois diferentes agentes de cementação, de pó de ferro e pó de zinco, porém, o ferro se mostrou mais eficiente pois teve menor consumo para as condições adotadas.

A rota mais eficiente dentre as testadas consistiu na extração do cobre por lixiviação com ácido sulfúrico 2 mol/L, com adição de peróxido de hidrogênio com 35% de concentração por 5 horas de reação a 75°C, seguida pela precipitação de metais com hidróxido de amônio com 28% de concentração em excesso. Após a filtração dos precipitados, a solução resultante foi submetida à cementação com ferro para a recuperação do cobre metálico com agitação de 500 rpm a 25°C. Por fim, o cobre foi purificado por meio de um banho em ácido sulfúrico 2 mol/L, visando a remoção de impurezas solúveis.

Considerando todas as etapas, o processo permitiu a recuperação de aproximadamente 72% do cobre presente nas placas de circuito impresso. Para otimizar a recuperação, algumas melhorias podem ser implementadas. Uma abordagem seria a redução da granulometria das amostras, o que aumentaria a área superficial e facilitaria a extração do cobre. Além disso, uma etapa adicional de lixiviação poderia ser introduzida, consistindo em uma primeira fase de lixiviação com ácido sulfúrico a 2 mol/L para dissolver metais indesejados, seguida por uma segunda etapa com nova solução realizada a 75°C, com a adição de peróxido de hidrogênio em concentração analítica como agente oxidante, visando à recuperação do cobre. Outra melhoria

potencial é a otimização da etapa de precipitação. Um controle mais preciso da saturação com hidróxido de amônio poderia resultar em melhores rendimentos na precipitação do cobre.

## REFERÊNCIAS

- AÂTACH, M; SIMÃO, M; GAYDARDZHIEV, S. **Effects of ultrasound on the electrochemical cementation of copper onto iron.** *Minerals Engineering*, v. 213, p. 108750, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108750>. Acesso em: 23 de abr. de 2025.
- AGRAWAL, RD; KAPOOR, M. L. **Theoretical considerations on the cementation of copper with iron.** *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, v. 82, n. 4, p. 106-111, 1982. Disponível em: [https://hdl.handle.net/10520/AJA0038223X\\_992](https://hdl.handle.net/10520/AJA0038223X_992). Acesso em: 23 de abr. de 2025.
- AKHMEDOV, M. **Research on the extraction of copper and other metals from copper slags using sulfuric acid leaching.** *Acta of Turin Polytechnic University in Tashkent*, v. 14, n. 2, p. 7-12, 2024. Disponível em: <https://acta.polito.uz/index.php/journal/article/view/297>. Acesso em: 23 de abr. de 2025.
- ALI, Z.; WERNER, J. **Optimization of copper-ammonia-sulfate electrolyte for maximizing Cu(I):Cu(II) ratio using pH and copper solubility.** *Waste*, v. 2, n. 4, p. 22, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/waste2040022>. Acesso em 23 de abr de 2025.
- ANES, I.; ESPINOSA, D.; TENÓRIO, J. **Effect of pH and potential in chemical precipitation of copper by sodium dithionite.** *Energy Technology*, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-06209-5\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-030-06209-5_17). Acesso em: 23 de abr de 2025.
- ATANASSOVA, I. **Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays.** *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 113, p. 115-125, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1005076821325>. Acesso em: 23 de abr de 2025.
- ARYA, S; KUMAR, S. **E-waste in India at a glance: Current trends, regulations, challenges and management strategies.** *Journal of Cleaner Production*, v. 271, p. 122707, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122707>. Acesso em: 23 de abr de 2025.
- BALDÉ, C. P. et al. **Global E-waste Monitor 2024.** International Telecommunication Union (ITU) and United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), 2024. Disponível em: [https://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2024/12/GEM\\_2024\\_EN\\_11\\_NOV-web.pdf](https://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2024/12/GEM_2024_EN_11_NOV-web.pdf). Acesso em: 14 fev. 2025.
- BACCAN, N et al. **Química analítica quantitativa elementar.** 3. ed. São Paulo: Blucher; Instituto Mauá de Tecnologia, 2001.
- COSTA, C. D. et al. **Copper recovery by cementing from waste solutions derived from the manufacturing/printing industry.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 4, p. 103989, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103989>. Acesso em: 23 de abr de 2025.
- CORCINI, T. A; MONNERAT, C. S; COUTO, H. M. **Recuperação de metais a partir de sucatas eletrônicas.** *Revista Engenharia de Interesse Social*, v. 1, n. 2, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.35507/25256041/reis.v1i2.2417>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

EGLI, T; WITSCHER, M. **Enzymology of the breakdown of synthetic chelating agents.** *Biotechnology for the Environment: Strategy and Fundamentals*, p. 205-217, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-94-010-0357-5\\_14](https://doi.org/10.1007/978-94-010-0357-5_14). Acesso em: 23 de abr de 2025.

FERNANDES, T. F. **Recuperação de cobre de rejeitos industriais aplicando a técnica de extração por solvente.** Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/774>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

FERREIRA, R. Q; RIBEIRO, J. **Química analítica experimental.** Volume 54. EDUFES, 2023.

FISHER, W. W. **Fluidized cathode cementation of copper.** *Hydrometallurgy*, v. 16, n. 1, p. 55-67, 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(86\)90051-4](https://doi.org/10.1016/0304-386X(86)90051-4). Acesso em: 23 de abr de 2025.

FISHER, W. W; GROVES, R. D. **Copper cementation in a revolving-drum reactor, a kinetic study.** *US Department of the Interior, Bureau of Mines*, 1976. Disponível em: <https://catalog.hathitrust.org/Record/005949643> Acesso em: 5 de março de 2025

FORTI, V; BALDÉ, C. P; KUEHR, R; BEL, G. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential.** Bonn: United Nations University (UNU); United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), co-hosted SCYCLE Programme; Geneva: International Telecommunication Union (ITU); Rotterdam: International Solid Waste Association (ISWA), 2020. Disponível em: [https://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2020/11/GEM\\_2020\\_def\\_july1\\_low.pdf](https://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2020/11/GEM_2020_def_july1_low.pdf) Acesso em: 3 de jan de 2025.

GERBASE, A. E; OLIVEIRA, C. R. **Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química.** *Química Nova*, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700035>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

HAO, J.; WANG, X.; WANG, Y.; WU, Y.; GUO, F. **Optimizing the Leaching Parameters and Studying the Kinetics of Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards.** *ACS Omega*, v. 7, p. 3689-3699, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06173>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

HIDMI, L; EDWARDS, M. **Role of temperature and pH in Cu(OH)<sub>2</sub> solubility.** *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 14, p. 2607-2610, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es981121q>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

HUANG, Y.F. et al. **Hydrometallurgical metal recovery from waste printed circuit boards pretreated by microwave pyrolysis.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 163, p. 105090, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105090>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

KARTHIKEYAN, K. G; ELLIOTT, H. A. **Surface complexation modeling of copper sorption by hydrous oxides of iron and aluminum.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 220, n. 1, p. 88-95, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6507>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

KHALID, M. K. et al. **Sulfuric acid leaching for capturing value from copper rich converter slag.** *Journal of Cleaner Production*, v. 215, p. 1005-1013, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.083>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

LABUNSKA, I. et al. **Human dietary intake of organohalogen contaminants at e-waste recycling sites in Eastern China.** *Environment international*, v. 74, p. 209-220, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.020>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

LIU, Y et al. **Effects of strong-acid on performances of copper solvent extraction.** *Advanced Materials Research*, v. 881-883, p. 48-51, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.48>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

MEHL, E.L.M. **Projeto de Placas de Circuito Impresso com o Software EAGLE.** Universidade Federal do Paraná, 2017. Disponível em: <https://www.eletrica.ufpr.br/mehl/pci/apostila1cc.pdf>. Acesso em: 5 de jan 2025.

MORAES, V. T. **Recuperação de metais a partir de placas de circuito impresso de celulares obsoletos.** USP, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.3.2010.tde-19042011-100037>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

PANÃO, A. S. I. **Remoção de cobre de lixívias sulfúricas por cementação.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2007. Disponível em: [https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137463666/Cementacao\\_Cobre.pdf](https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137463666/Cementacao_Cobre.pdf). Acesso em: 10 jan. 2025.

PENG, C et al. **Study on the mechanism of copper-ammonia complex decomposition in struvite formation process and enhanced ammonia and copper removal.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 51, p. 222-233, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.06.020>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

SILVA, E. C. **Recuperação de metais em placas de circuito impresso.** 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/25941>. Acesso em: 10 jan. 2025.

SILVAS, F. P et al. **Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching.** *Waste Management*, v. 46, p. 503–510, 2015. ISSN 0956-053X. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.030>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

RENE, E.R. et al. **Electronic waste generation, recycling and resource recovery: Technological perspectives and trends.** *Journal of hazardous materials*, v. 416, p. 125664, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125664>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

ROCHA, A. C.; CERETTA, G. F.; PRÁ CARVALHO, A. **Lixo eletrônico: um desafio para a gestão ambiental.** *Revista TechnoEng-ISSN 2178-3586*, v. 2, 2020. Disponível em: <https://phantomstudio.com.br/index.php/RTE/article/view/755> Acesso em: 17 de dez de 2024.

TUNCUK, A. et al. **Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling.** *Minerals engineering*, v. 25, n. 1, p. 28-37, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso**. Porto Alegre, 2005. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/6530>. Acesso em: 23 abr. 2025.

WANG, F. et al. **The Best-of-2-Worlds philosophy: Developing local dismantling and global infrastructure network for sustainable e-waste treatment in emerging economies.** *Waste Management*, v. 32, n. 11, p. 2134-2146, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.029>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

WIDMER, R. et al. **Global perspectives on e-waste.** *Environmental Impact Assessment Review*, v. 25, n. 5, p. 436-458, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2005.04.001>. Acesso em: 23 de abr de 2025.

XAVIER, L. H. S. M et al. **Mineração Urbana: conceitos e análise do potencial dos resíduos eletroeletrônicos**. 1. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral; CETEM/MCTI, 2021. Disponível em: [http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2483/3/E-book\\_MINERACAO\\_URBANA.pdf](http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2483/3/E-book_MINERACAO_URBANA.pdf). Acesso em: 11 nov. 2024.

XAVIER, L. H. S. M. et al. **Diagnóstico da mineração urbana dos resíduos eletroeletrônicos no Brasil: Projeto MINARE: relatório final**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2023. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2632>. Acesso em: 13 fev. 2025.

ZENG, X.; GONG, R; CHEN, W.Q; LI, J. **Uncovering the recycling potential of “new” WEEE in China.** *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 3, p. 1347-1358, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05446>. Acesso em: 23 de abr de 2025.