

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

Angela Cristina Kasper
Química Industrial e Mestre em Engenharia

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS HIDROMETALÚRGICAS E
ELETROMETALÚRGICAS NA RECUPERAÇÃO DE OURO PROVENIENTE DE
SUCATAS DE TELEFONES CELULARES

Porto Alegre
Fevereiro de 2016

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M**

**Angela Cristina Kasper
Química Industrial e Mestre em Engenharia**

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS HIDROMETALÚRGICAS E
ELETROMETALÚRGICAS NA RECUPERAÇÃO DE OURO PROVENIENTE DE
SUCATAS DE TELEFONES CELULARES**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Engenharia

**Porto Alegre
Fevereiro de 2016**



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TESIS

Presentada en co-tutela en via de obtener el
DOCTORADO
De la Universidad Politècnica de valencia
Y de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Por

Angela Cristina KASPER

APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE HIDROMETALURGIA Y ELECTROMETALURGIA A LA RECUPERACIÓN DE ORO DE PLACAS DE CIRCUITOS DE TELÉFONOS MÓVILES

Directores de Tesis:

Dr. Hugo Marcelo VEIT profesor, UFRGS – Porto Alegre, Brasil

Dr. Valentín PÉREZ HERRANZ profesor, UPV – València, España

Miembros del tribunal:

Dr. Marco Antonio Siqueira RODRIGUES professor, FEEVALE – Novo Hamburgo, Brasil

Dr. Eduardo Hiromitsu TANABE professor, UFSM – Santa Maria, Brasil

Dr. Antonio Eduardo PALOMARES GIMENO, UPV – València España.

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-graduação.

Orientadores: Dr. Hugo Marcelo Veit , UFRGS – Porto Alegre, Brasil

Dr. Valentín Pérez Herranz, UPV – Valência, Espanha

Banca Examinadora:

Dr. Marco Antonio Siqueira RODRIGUES, FEEVALE – Novo Hamburgo, Brasil

Dr. Eduardo Hiromitsu TANABE, UFSM – Santa Maria, Brasil

Dr. Antonio Eduardo PALOMARES GIMENO, UPV – Valência Espanha

Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M**

**Angela Cristina Kasper
Química Industrial e Mestre em Engenharia**

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS HIDROMETALÚRGICAS E
ELETROMETALÚRGICAS NA RECUPERAÇÃO DE OURO PROVENIENTE DE
SUCATAS DE TELEFONES CELULARES**

Trabalho realizado em co-tutela no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M/UFRGS e no Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial da Universitat Politècnica de València (UPV), como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia.

**Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais (UFRGS)
Especialidad: Ingeniería y Corrosión (UPV)**

**Porto Alegre
Fevereiro de 2016**

*Dedico esta conquista aos meus pais, Arcildo e Vera,
à minha irmã Angélica e à minha sobrinha Andrea,
por todo apoio e carinho que a mim dedicaram.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho e em especial:

Ao meu orientador professor Hugo Marcelo Veit da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela ajuda nos assuntos técnicos, pelo apoio, estímulo e auxílio prestados durante o transcorrer do curso;

Ao meu orientador professor Valentín Perez-Herranz, da Universitat Politècnica de València (UPV), Espanha, pela acolhida e apoio nos trabalhos desenvolvidos em sua instituição durante o período em que estagiei no Laboratório de Ingeniería Electroquímica y Corrosión;

Aos demais professores do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (Lacor) da UFRGS, em especial a professora Andrea Moura Bernardes pela oportunidade e pelas sugestões e contribuições;

Aos professores e colegas do Laboratório de Ingeniería Electroquímica y Corrosión do Departamento de Ingeniería Química y Nuclear da UPV, em especial a professora Montserrat García Gabaldón e ao colega Jordi Carrillo Abad pela disponibilidade na elaboração e execução dos experimentos;

Ao professor Marco Antônio Siqueira Rodrigues (FEEVALE) e ao professor Daniel Assumpção Bertuol (UFSM) pelas análises de absorção atômica;

A todos os funcionários do Lacor/UFRGS pelo auxílio prestado;

Ao bolsista de iniciação científica Guilherme pelo auxílio na realização dos experimentos;

A todos os colegas do Lacor/UFRGS, especialmente aos colegas da Sala 105, pelo apoio e amizade;

Aos amigos da residência universitária Reuniver Valência, em especial a amiga Amparo Galarza Quevedo, pelos bons momentos compartilhados durante o ano de estudo na Espanha;

Aos amigos e familiares por todo apoio e compreensão;

A Capes e ao CNPq, pelas bolsas concedidas;

À UFRGS pelo ensino gratuito e de qualidade;

Enfim, a todos que contribuíram para o sucesso deste trabalho e que eventualmente não foram citados o meu sincero agradecimento.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO.....	xv
RESUMEN	xvi
RESUM	xvii
ABSTRACT	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 HIPÓTESES	4
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1 Os resíduos eletrônicos e o meio ambiente	5
4.2 A utilização de metais preciosos em equipamentos eletrônicos	9
4.3 Telefones celulares	11
4.3.1 Placas de Circuito impresso de telefones celulares	13
4.4 Reciclagem de placas de circuito impresso	15
4.4.1 Processamento Mecânico	16
4.4.2 Pirometalurgia	18
4.4.3 Hidrometalurgia	21
4.4.3.1 O tiosulfato como agente lixiviante de ouro	24
4.4.3.2 Recuperação dos metais de licores de lixiviação	30
4.4.4 Biohidrometalurgia	31
4.4.5 Eletrometalurgia	33
4.4.5.1 Voltametria cíclica de varredura	36
4.4.5.2 Eletrodo de disco rotativo	37
5 MATERIAIS E MÉTODOS	40
5.1 Procedimento experimental.....	40
5.2 Placas de circuito impresso.....	41
5.3 Caracterização das PCI's quanto à presença de ouro	43
5.4 Ensaio de lixiviação	44

5.4.1	Lixiviação com deplacante comercial	44
5.4.2	Lixiviação com tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio	45
5.4.2.1	Ensaio de 4 horas	46
5.4.2.2	Ensaio de 24 Horas	47
5.5	Ensaio de eletro-obtenção.....	48
5.5.1	Soluções sintéticas.....	48
5.5.2	Ensaio de voltametria cíclica e eletrodo de disco rotativo (RDE)	49
5.5.3	Eletro-obtenção	51
5.5.3.1	Rendimento do processo eletroquímico	52
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
6.1	Resultados da caracterização das PCI's	55
6.2	Resultados dos ensaios de lixiviação.....	56
6.2.1	Lixiviação de ouro com deplacante comercial.....	56
6.2.2	Lixiviação de ouro com tiosulfato	58
6.2.2.1	Ensaio com duração de 4 horas	62
	Tiosulfato de sódio.....	62
	Tiosulfato de Amônio	64
6.2.2.2	Ensaio com duração de 24 horas	66
	Tiosulfato de sódio.....	66
	Tiosulfato de amônio	68
6.3	Resultados da recuperação do ouro das soluções.....	71
6.3.1	Ensaio de voltametria cíclica e eletrodo de disco rotativo (RDE)	71
6.3.1.1	Comportamento do tiosulfato frente ao eletrodo.....	72
6.3.1.2	Estudo voltamétrico do cobre	73
	Cobre em meio amoniacal.....	73
	Cobre em meio contendo tiosulfato de sódio e amônia ...	78
6.3.1.3	Estudo voltamétrico do ouro	81
	Ouro em meio amoniacal	82
	Ouro em meio contendo tiosulfato e amônia	85
6.3.1.4	Estudo voltamétrico do sistema ouro/cobre/amônia/ tiosulfato.....	87
6.3.1.5	Comparativo para eletrodos de trabalho de platina e de grafite.....	91

6.3.2 Resultados dos ensaios de eletro-obtenção	92
6.3.2.1 Resultados para soluções sintéticas contendo 100 ppm de ouro.....	92
Evolução das frações dos metais recuperadas	93
Modelagem matemática	96
Efeito da presença de cobre em solução sobre a eletrodeposição do ouro	99
Rendimento elétrico.....	100
Calculo da produtividade	102
Calculo do consumo energético	103
6.3.2.2 Resultados para soluções sintéticas contendo 10 ppm de ouro.....	106
Evolução das frações de ouro recuperadas	106
Rendimento elétrico.....	107
Cálculo da produtividade	108
Calculo do consumo energético	109
6.3.2.3 Resultados para soluções reais.....	109
Resultados para recuperação de ouro	109
Resultados para recuperação de cobre.....	113
6.4 Observações finais.....	114
7 CONCLUSÕES.....	116
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de aparelho de telefone celular desmontado.....	12
Figura 2: Placas de circuito impresso de telefones celulares	13
Figura 3: Exemplo de voltamograma.....	37
Figura 4: Fluxograma da metodologia empregada no estudo	40
Figura 5: Tipos de Placas utilizadas nos ensaios de lixiviação	41
Figura 6: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de voltametria cíclica	49
Figura 7: Eletrodo de trabalho (RDE) utilizado nas voltametrias cíclicas	50
Figura 8: Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT20	50
Figura 9: Cátodo utilizado nos ensaios de eletro-obtenção.....	51
Figura 10: Potenciostato /galvanostato Autolab PGSTAT302N	51
Figura 11: Curvas de calibração utilizadas nas determinações dos metais	52
Figura 12: Gráfico dos resultados obtidos com deplacante comercial	57
Figura 13: Soluções lixiviantes (inicial e final)	60
Figura 14: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de sódio em 0,3M de amônia.....	63
Figura 15: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de sódio em 0,2M de amônia.....	63
Figura 16: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de amônio em 0,3M de amônia.....	65
Figura 17: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de amônio em 0,2M de amônia.....	65
Figura 18: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de sódio em 2,5M de amônia.....	66
Figura 19: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de sódio em 1,5M de amônia.....	67
Figura 20: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de amônio em 2,5M de amônia.....	68
Figura 21: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de amônio em 1,5M de amônia.....	69
Figura 22: Curvas voltamétricas para tiosulfato de sódio em meio amoniacal com diferentes velocidades de varredura	72

Figura 23: Curvas voltamétricas para cobre em meio amoniacal para diferentes velocidades de varredura	74
Figura 24: Curvas de polarização catódica para o cobre em meio amoniacal em diferentes velocidades de rotação do eletrodo	75
Figura 25: Variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para cobre	76
Figura 26: Variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo em escala logarítmica.....	78
Figura 27: Curvas voltamétricas para cobre e tiosulfato em meio amoniacal para diferentes Velocidades de varredura.....	79
Figura 28: Curvas de polarização catódica para o cobre em meio contendo tiosulfato e amônia para diferentes velocidades de rotação do eletrodo	79
Figura 29: Curvas de polarização catódicas comparativas para soluções de cobre com e sem tiosulfato.....	80
Figura 30: Variação da intensidade de corrente pela velocidade de rotação para soluções de cobre com e sem tiosulfato em escala logarítmica.....	81
Figura 31: Curvas voltamétricas para 50 e 100 ppm de ouro.....	82
Figura 32: Curvas de polarização catódicas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo para o ouro em meio amoniacal	83
Figura 33: Variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para ouro	84
Figura 34: Curvas voltamétricas para ouro com tiosulfato em meio amoniacal..	85
Figura 35: Curvas de polarização e gráfico da variação da intensidade de corrente em função da velocidade de rotação do eletrodo para o ouro e tiosulfato	86
Figura 36: Comparativo das curvas voltamétricas do ouro com e sem tiosulfato	87
Figura 37: Curvas voltamétricas para o sistema ouro/cobre/amônia/tiosulfato...	88
Figura 38: Curvas de polarização catódicas para o sistema ouro/cobre/tiosulfato/amônia em diferentes velocidades de giro do eletrodo	89
Figura 39: Variação da intensidade de corrente em função da velocidade de rotação do eletrodo para o sistema ouro/cobre/tiosulfato/amônia	89
Figura 40: Comparativo das curvas voltamétricas para o sistema ouro/cobre/amônia/tiosulfato	90
Figura 41: Comparativo eletrodos de trabalho de platina e de grafite.....	91
Figura 42: Gráfico da evolução da fração de ouro recuperada com o tempo.....	93
Figura 43: Gráfico da evolução da fração de cobre recuperada com o tempo.....	94

Figura 44: Curvas de polarização catódicas para ouro/cobre/tiosulfato/amônia.	96
Figura 45: Evolução da concentração de ouro com o tempo para -500 mV.....	97
Figura 46: Gráfico da evolução da fração de ouro recuperada com o tempo.....	98
Figura 47: Gráfico da evolução da fração de ouro recuperada com o tempo para soluções com e sem cobre em -500 mV	99
Figura 48: Comparativo da evolução da densidade de corrente para -500 mV _{Ag/AgCl}	100
Figura 49: Comparativo da evolução do rendimento elétrico a diferentes potenciais	101
Figura 50: Evolução do rendimento elétrico com o tempo para - 500 mV _{Ag/AgCl} .	101
Figura 51: Comparativo da evolução da produtividade para eletro-obtenção de ouro em diferentes potenciais	102
Figura 52: Comparativo da evolução do consumo energético com o tempo	103
Figura 53: Gráfico da variação de corrente com o tempo	104
Figura 54: Cátodo com camada de ouro recuperado	105
Figura 55: Cátodo com a camada de cobre recuperada	105
Figura 56: Gráfico da evolução do percentual de ouro em solução com o tempo	107
Figura 57: Comparativo da evolução do rendimento elétrico a diferentes potenciais	108
Figura 58: Comparativo da evolução da produtividade para eletro-obtenção de ouro em diferentes potenciais	108
Figura 59: Comparativo da evolução do consumo energético com o tempo	109
Figura 60: Comparativo da evolução das frações de ouro recuperadas	111
Figura 61: Comparativo da evolução do rendimento elétrico com o tempo.....	111
Figura 62: Comparativo da evolução da produtividade com o tempo.....	112
Figura 63: Comparativo da evolução do consumo energético com o tempo	113
Figura 64: Comparativo da evolução das frações de cobre recuperadas com o tempo	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção primária de metais preciosos e sua demanda para EEE	10
Tabela 2: Quantidade média de metais em PCI's de telefone celular	14
Tabela 3: Comparativo de metais utilizados em PCI's de telefones celulares.....	15
Tabela 4: Estimativa da quantidade de metais em telefones celulares	15
Tabela 5: Parâmetros utilizados na caracterização das PCI's.....	43
Tabela 6: Parâmetros utilizados nas lixiviações com deplacante comercial	44
Tabela 7: Parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação com tiosulfato.....	46
Tabela 8: Parâmetros testados nos ensaios de lixiviação com tiosulfato	47
Tabela 9: Resultados da caracterização das PCI's	56
Tabela 10: Valores de $k.a_e$ x potencial	98

RESUMO

A cada ano as reservas naturais de metais preciosos, entre eles o ouro, têm diminuído em todo o mundo. Uma forma de atenuar este problema poderia ser a recuperação dos metais contidos nas sucatas de produtos elétricos e eletrônicos, cujo consumo e descarte aumentam consideravelmente a cada ano. Desta forma, este trabalho teve por objetivo testar alternativas de agentes lixivantes para a extração do ouro contido nas placas de circuito impresso (PCI) de telefones celulares, e posterior recuperação do mesmo por via eletrometalúrgica. Nos ensaios de lixiviação foram utilizadas PCI's inteiras obtidas de aparelhos obsoletos ou defeituosos e foram testados um deplacante comercial (a base de cianeto) e os agentes lixivantes alternativos tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio em meio amoniacal, em condições de concentração, pH, tempo e temperaturas variadas. As soluções obtidas foram analisadas por absorção atômica. A etapa eletrometalúrgica iniciou com os ensaios de voltametria cíclica para determinar os potenciais de eletrodeposição do ouro e do cobre, e, em seguida, foram realizados ensaios de eletro-obtenção utilizando diferentes potenciais de eletrodo para determinar as taxas de recuperação destes metais. Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação mostraram que o deplacante comercial foi capaz de extrair 88 % do ouro contido nas PCI's. Com a utilização do tiosulfato de sódio e o tiosulfato de amônio foi possível extrair 70 e 75% do ouro contido nas PCI's, respectivamente, utilizando soluções contendo 0,12M de tiosulfato de sódio, 0,2M de amônia e 20mM de sulfato de cobre. Os resultados obtidos nos ensaios de voltametria cíclica mostraram que a deposição de cobre ocorre a potenciais mais negativos do que $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, enquanto que a deposição de ouro pode ser efetuada a potenciais mais positivos do que $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, demonstrado que os dois metais podem ser seletivamente recuperados. Os resultados dos ensaios de eletro-obtenção mostraram que para soluções reais a fração de ouro recuperada chegou a 0,94, enquanto que fração de cobre recuperada chegou a 0,95, utilizando -500 e $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, respectivamente. A eficiência de corrente alcançada nos experimentos com soluções reais foi inferior a 3%.

RESUMEN

Cada año las reservas naturales de metales preciosos, entre ellos el oro, van disminuyendo en todo el mundo. Una forma de atenuar este problema podría ser la recuperación de los metales contenidos en las chatarras de productos eléctricos y electrónicos, cuyo consumo y desechos aumentan considerablemente cada año. Por tanto, este trabajo tiene por objetivo evaluar agentes lixiviantes alternativos para la extracción del oro contenido en las placas de circuito impreso (PCI) de teléfonos móviles y su posterior recuperación por vía electrometalúrgica. En los ensayos de lixiviación se utilizaron PCI's enteras obtenidas de aparatos obsoletos o defectuosos y se probaron un agente extractor comercial (a base de cianuro) y los agentes lixiviantes alternativos tiosulfato sódico y tiosulfato amónico en medio amoniacal, a distintas concentraciones, pH, tiempos y temperaturas. Las disoluciones obtenidas se analizaron por absorción atómica. La etapa electrometalúrgica se inició con los ensayos de voltametría cíclica para determinar los potenciales de electrodeposición de oro y de cobre y a continuación se realizaron ensayos de electrodeposición utilizando diferentes potenciales de electrodo para determinar las velocidades de recuperación de estos metales. Los resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación muestran que el agente extractor comercial fue capaz de extraer el 88% del oro contenido en las PCIs. Con la utilización de tiosulfato sódico y tiosulfato amónico fue posible extraer el 70 y 75% del oro contenido en las PCI's, respectivamente, utilizando disoluciones de composición 0,12M de tiosulfato sódico, 0,2M de amoniaco y 20mM de sulfato de cobre. Los resultados obtenidos en los ensayos de voltametría cíclica mostraron que la deposición de cobre tiene lugar a potenciales más negativos de -600 mV_{Ag/AgCl} mientras que la deposición de oro se puede efectuar a potenciales más positivos que -600 mV_{Ag/AgCl}, demostrando que los dos metales pueden ser recuperados selectivamente. Los resultados de los ensayos de electrodeposición mostraron que, para disoluciones reales, las fracciones recuperadas llegaron a 0.94 para oro y 0.95 para cobre, utilizando -500 mV_{Ag/AgCl} y -700 mV_{Ag/AgCl}, respectivamente. El rendimiento eléctrico alcanzado en los experimentos con disoluciones reales fue inferior al 3%.

RESUM

Cada any les reserves naturals de metalls preciosos, entre ells l'or, van disminuint en tot el món. Una forma d'atenuar aquest problema podria ser la recuperació dels metalls continguts en les ferralles de productes elèctrics i electrònics, el consum i rebutjos dels quals augmenten considerablement cada any. Per tant, aquest treball té per objectiu avaluar agents lixivians alternatius per a l'extracció de l'or contingut en les plaques de circuit imprés (PCI) de telèfons mòbils i la seua posterior recuperació per via electrometal·lúrgica. En els assajos de lixiviació es van utilitzar PCI's senceres obtingudes d'aparells obsolets o defectuosos i es van provar a d'un agent extractor comercial (a base de cianur) i els agents lixivians alternatius tiosulfat sòdic i tiosulfat d'amoni al medi amoniacal, a distintes concentracions, pH, temps i temperatures. Les dissolucions obtingudes es van analitzar per absorció atòmica. L'etapa electrometal·lúrgica es va iniciar amb els assajos de voltametria cíclica per a determinar els potencials d'electrodeposició d'or i de coure i a continuació es van realitzar assajos d'electrodeposició utilitzant diferents potencials d'elèctrode per a determinar les velocitats de recuperació d'aquests metalls. Els resultats obtinguts en els assajos de lixiviació mostren que l'agent extractor comercial va ser capaç d'extraure el 88% de l'or contingut en les PCI. Amb la utilització de tiosulfat sòdic i tiosulfat d'amoni va ser possible extraure el 70 i 75% de l'or contingut en les PCI's, respectivament, utilitzant dissolucions de composició 0,12M de tiosulfat sòdic, 0,2M d'amoniac i 20mM de sulfat de coure. Els resultats obtinguts en els assajos de voltametria cíclica van mostrar que la deposició de coure té lloc a potencials més negatius de $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ mentre que la deposició d'or es pot efectuar a potencials més positius que $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, demostrant que els dos metalls poden ser recuperats selectivament. Els resultats dels assajos d'electrodeposició van mostrar que, per a dissolucions reals, les fraccions recuperades van arribar a 0.94 per a or i 0.95 per a coure, utilitzant $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ i $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, respectivament. El rendiment elèctric, en aquest cas, va ser inferior al 6% per a tots els potencials assajats. El rendiment elèctric aconseguit en els experiments amb dissolucions reals va ser inferior al 3%.

ABSTRACT

The precious metals natural sources, including gold, have decreased around the world each year. The recovery of metals from the scraps of electrical and electronics products could be one way to mitigate this problem, since consumption and disposal have considerably increased every year. Therefore, this study aims to evaluate alternative leaching agents for the gold extraction present in the printed circuit boards (PCB's) of cell phones, and subsequent recovery by electrometallurgical process. Entire PCB's obtained from obsolete or defective cell phones were used. Thus, a commercial stripping (cyanide-based) and alternative leaching agents (sodium and ammonium thiosulfate) were tested under different conditions of concentration, time, pH and temperature. The solutions were analyzed by atomic absorption. The electrometallurgical stage began with the cyclic voltammetry experiments to determine the gold and copper electrowinning potential. After that, electrowinning tests using different electrode potentials to determine the recovery rates of these metals were performed. The results obtained in the leaching tests show that with the commercial stripping, it was possible to extract 88% of the gold present in the PCB. With sodium thiosulfate and ammonium thiosulfate, it was possible to extract 70 and 75% of the gold contained in the PCB, respectively, using 0.12M of sodium thiosulfate, 0.2M of ammonium and 20mM of copper sulphate. The results of cyclic voltammetry showed that the copper deposition occurs at potentials more negative than $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, while the gold deposition can be performed to more positive potential than $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, showing that both metals can be selectively recovered. The results of the electrowinning tests proved that in the real solution the recovered fractions reached 0.94 for gold and 0.95 for copper, using the electrode potentials of $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ and $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, respectively. The current efficiency achieved in the experiments, with real solutions, was less than 3%.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico experimentado nas últimas décadas possibilitou o surgimento de uma infinidade de equipamentos elétricos e eletrônicos, que trouxeram significativa melhoria na qualidade de vida das pessoas, e que tornaram-se acessíveis a uma parcela cada vez maior da população mundial. No entanto, o alto grau de obsolescência destes equipamentos também fez surgir a preocupação com a reciclagem e/ou disposição dos resíduos gerados pelos aparelhos que chegam ao fim da sua vida útil ou que se tornam obsoletos cada ano.

Segundo estimativas feitas pela UNU (United Nations University's) a cada ano são geradas cerca de 40 milhões de toneladas de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) em todo o mundo ⁽¹⁾. Segundo Gutiérrez et. al. (2010) ⁽²⁾ na Europa cada habitante produz em média entre 17 e 20 Kg deste tipo de resíduo por ano. No Japão, estima-se que um total de 1,7 milhão de toneladas de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) chegam ao fim de vida a cada ano ⁽³⁾.

A maior parte destas sucatas (sobretudo quando se fala de aparelhos pequenos) ainda é descartada junto com os resíduos domésticos ocasionando poluição ambiental, ou então, é guardada em casa ou em depósitos a espera de uma destinação final, ocasionando perda de materiais ⁽²⁾.

Dentre estes equipamentos elétricos e eletrônicos podem ser destacados os aparelhos de telefones celulares, cada vez mais populares, cujos ciclos de vida são relativamente curtos, tornando-se obsoletos cada vez mais rapidamente ⁽⁴⁾.

Do ponto de vista econômico a reciclagem de aparelhos de telefones celulares pode ser bastante atrativa tendo em vista que cada tonelada de telefones celulares, sem bateria, contém em média cerca de 3,5 kg de prata, 340 g de ouro, 140 g de paládio e 130 kg de cobre ⁽⁵⁾. Além disso, os riscos a saúde e ao meio ambiente associados a uma possível disposição incorreta destes resíduos devem ser considerados, pois os mesmos, apesar do seu tamanho reduzido, apresentam um elevado potencial poluidor, já que cada aparelho pode conter até 12 elementos considerados altamente prejudiciais a saúde e ao meio ambiente, dentre eles cádmio, chumbo e arsênio ⁽⁶⁾.

A presença de componentes valiosos passíveis de reciclagem e/ou recuperação nestes dispositivos leva ao surgimento de um setor de reciclagem informal e desorganizado. As práticas inseguras e de risco ambiental adotadas por estes recicladores informais representam grandes riscos para a saúde e meio ambiente ⁽⁷⁾.

O ouro contido nas placas de circuito impresso (PCI's) dos aparelhos de telefones celulares, um dos metais que desperta maior interesse, pode ser recuperado por via pirometalúrgica. No entanto, a presença de elementos com elevado potencial poluidor nestas PCI's faz com que a recuperação pirometalúrgica se torne um processo de difícil aplicação em indústrias de pequeno e médio porte, devido ao alto custo envolvido na implantação de filtros e equipamentos capazes de evitar a poluição atmosférica ⁽⁸⁾.

Deste modo, o desenvolvimento de um processo para recuperação do ouro das PCI's que seja relativamente barato e de viável aplicação industrial assume grande importância nos dias de hoje. Neste trabalho, foi estudada a possibilidade do uso da extração hidrometalúrgica do metal e, a sua posterior recuperação da solução por via eletroquímica, como uma alternativa para a aplicação industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo recuperar o ouro contido em sucatas de placas de circuito impresso de telefones celulares defeituosos ou obsoletos utilizando para isso técnicas hidrometalúrgicas e eletrometalúrgicas.

2.2 Objetivos Específicos

✓ Testar o uso de um deplacante comercial (á base de Cianeto) na extração do ouro contido em placas de circuito impresso de telefones celulares utilizando técnica de lixiviação por agitação;

✓ Estudar o uso do tiosulfato de sódio e do tiosulfato de amônio como agentes lixiviantes alternativos ao cianeto na extração do ouro contido nas placas de circuito impresso de telefones celulares utilizando a lixiviação por agitação;

✓ Estudar o comportamento eletroquímico do ouro e do cobre associados a soluções de tiosulfato e a amônia utilizando a técnica de voltametria cíclica triangular;

✓ Estudar o uso da técnica de eletro-obtenção/electrowinning (eletrólise em modo potencioestático) para a recuperação do ouro contido nas soluções obtidas pela lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares pelo tiosulfato.

3 HIPÓTESES

⇒ O ouro contido nas sucatas de placas de circuito impresso (PCI's) de telefones celulares defeituosos ou obsoletos poderia ser recuperado utilizando, conjuntamente, técnicas hidrometalúrgicas (dissolução do metal) e eletrometalúrgicas (recuperação do metal em solução);

⇒ O deplacante comercial (à base de cianeto) poderia ser utilizado na dissolução do ouro contido nas PCI's de telefones celulares;

⇒ O tiosulfato por suas características (entre elas a menor toxicidade) poderia ser utilizado como um agente lixiviante alternativo ao cianeto na dissolução do ouro contido nas PCI's de telefones celulares;

⇒ A recuperação eletroquímica do ouro e do cobre obtidos durante a lixiviação das PCI's de telefones celulares com o tiosulfato é viável técnica e economicamente.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Os resíduos eletrônicos e o meio ambiente

Segundo a Diretiva WEEE (*Waste electric and electronic equipment*) são considerados equipamentos elétricos ou eletrônicos qualquer tipo de equipamento que dependa de corrente elétrica ou de campos eletromagnéticos para o seu funcionamento. Além de equipamentos para geração, transferência e medição destas correntes e campos, concebidos para utilização com uma tensão nominal não superior a 1000 volts de corrente alternada e 1500 volts de corrente contínua. A mesma diretiva subdivide os WEEE em dez diferentes categorias ⁽⁹⁾:

1) Grandes eletrodomésticos - geladeiras/freezers, máquinas de lavar roupas, máquinas de lavar louça, entre outros;

2) Pequenos eletrodomésticos - torradeiras, cafeteiras, ferros de passar, secadores de cabelo, entre outros.;

3) Equipamentos de tecnologia da informação e de telecomunicações - computadores pessoais, telefones celulares, laptops, impressoras, scanners, fotocopiadoras;

4) Equipamentos de consumo - televisores, equipamentos de som, escovas de dente elétricas, rádios transistorizados, etc.;

5) Equipamentos de iluminação - lâmpadas fluorescentes, entre outros;

6) Ferramentas elétricas e eletrônicas - furadeiras, parafusadeiras, lixadeiras, etc.;

7) Brinquedos;

8) Sistemas de equipamentos médicos (exceto produtos implantados e /ou infectados);

9) Instrumentos de monitorização e controle;

10) Distribuidores automáticos.

Assim, os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) são formados por uma ampla e variada gama de equipamentos que chegam ao fim de sua vida útil por defeito ou obsolescência.

Além disso, as popularmente chamadas "sucatas eletrônicas" ainda podem conter até 60 diferentes elementos da tabela periódica em seus componentes. Entre estes elementos podem ser encontrados materiais de elevado interesse econômico, materiais considerados perigosos a saúde e/ou ao meio ambiente, ou ainda, materiais que são considerados, ao mesmo tempo, como valiosos e perigosos. Esta diversidade, tanto de equipamentos quanto de materiais, torna a reciclagem dos REEE bastante complexa ^(1, 10).

Na Europa, os equipamentos elétricos e eletrônicos estão sujeitos a duas diretivas: a já citada Diretiva WEEE e a Diretiva RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*). Países como China, Japão, Brasil, entre outros tem leis próprias no que se refere à questão dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) ⁽¹¹⁾.

A Diretiva WEEE atribui aos fabricantes a responsabilidade pelo recolhimento, reciclagem e/ou eliminação dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos. Já a Diretiva RoHS, prevê a restrição ao uso de seis substâncias perigosas na fabricação de produtos elétricos e eletrônicos. De acordo com a diretiva RoHS o percentual de cádmio não deve exceder 0,01 % (m/m) em materiais homogêneos de equipamentos elétricos e eletrônicos e seus resíduos, enquanto que os percentuais de difenil-polibromados (PBB), éteres difenil-polibromados (PBDE), chumbo, mercúrio e cromo hexavalente não devem exceder 0,1 % (m/m) ^(12 - 16).

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) obriga os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos eletroeletrônicos e seus componentes a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor ⁽¹⁷⁾.

Visando reduzir as emissões perigosas e controlar a poluição ambiental, nos últimos anos a indústria eletroeletrônica tem se utilizado de ferramentas como eco-design, análise do ciclo de vida (LCA – *Life Cycle Analysis*) e análise do fim de vida (EOL – *End of Life*) para melhorar o seu desempenho ambiental. Estes estudos permitem avaliar os impactos ambientais e perdas econômicas associadas a sua produção, consumo e descarte e também permitem projetar ações visando aumento de vida útil destes equipamentos e/ou estratégias de reaproveitamento e reciclagem dos seus componentes ^(18 - 19).

Um descarte incorreto ou uma inapropriada gestão dos resíduos durante a reciclagem podem gerar emissões com significativos riscos e elevados impactos sobre saúde da população e o meio ambiente.

Podem ser considerados três níveis de emissões tóxicas relacionados ao descarte de REEE e/ou a práticas de reciclagem inadequadas ⁽⁵⁾:

⇒ Emissões primárias: decorrentes de substâncias perigosas que compõem as próprias sucatas eletrônicas;

⇒ Emissões secundárias: produtos de reações resultantes de tratamentos inadequados. A formação de dioxinas e furanos durante a incineração e/ou fundição de polímeros contendo retardadores de chama halogenados, são um exemplo deste tipo de emissão;

⇒ Emissões terciárias: substâncias perigosas ou reagentes que são usados em processos de reciclagem e que são liberados sem tratamento ou que apresentam um manuseio inadequado, como por exemplo, agentes usados em lixiviações (cianeto), agentes usados em amalgamações (mercúrio), entre outros.

Dentre as substâncias perigosas encontradas nos REEE estão os metais tóxicos (mercúrio, chumbo, cádmio, dentre outros), os retardadores de chama (pentabromophenol, éteres difenil-polibromados (PBDE's), tetrabromobisfenol-A (TBBPA), etc.), entre outras substâncias ⁽²⁰⁾.

Autores como Wong et al. (2007) ⁽²¹⁾, Deng et al. (2007) ⁽²²⁾, Eldik et al. (2007) ⁽²³⁾, entre outros ^(24 - 30), em seus trabalhos, abordaram os problemas ambientais decorrentes da disposição incorreta de sucatas de REEE e/ou de práticas de reciclagem inadequadas que, visam apenas recuperar os metais de interesse econômico (principalmente ouro e cobre) sem maiores preocupações com a saúde da população das áreas onde são realizados estes processos e/ou com o meio ambiente. Também são relatados casos de contaminação de áreas não ligadas à disposição ou a reciclagem destas sucatas, mas que são contaminadas pelo transporte de partículas ou substâncias pelo ar ou pelas águas.

Embora a Convenção da Basileia proíba o movimento transfronteiriço de resíduos perigosos (no qual os resíduos eletrônicos se enquadram) alguns países como China, Índia, Nigéria, entre outros continuam a importar ilegalmente este

tipo de resíduo. Nestes países as práticas de reciclagem informal são bastante intensas e elevados níveis de chumbo (Pb), éteres difenil-polibromados (PBDEs), dioxinas e furanos policlorados e polibromados (PCDD/Fs e PBDD/Fs) são encontrados no ar, nas cinzas, na poeira, no solo, na água e sedimentos destas áreas ^(8, 11, 27, 31 - 32).

Os riscos para a saúde vão além dos locais de trabalho de reciclagem e da exposição direta as substâncias tóxicas. Estas substâncias quando expostas ao meio ambiente impactam a cadeia alimentar e, assim, podem provocar uma generalizada e repetida exposição da população em geral a esta mistura de substâncias e elementos químicos tóxicos, principalmente, policíclicos, hidrocarbonetos aromáticos e poluentes orgânicos persistentes ⁽³³⁾.

Por outro lado, o contínuo aumento na demanda por metais faz com que, atualmente, os mesmos sejam extraídos de minérios de menor qualidade, ou seja, minérios contendo menores quantidades de metais, provocando um aumento na quantidade de energia gasta e das emissões, mesmo com a melhoria dos métodos de extração. Segundo dados divulgados em relatório da UNEP (2013), atualmente, para extrair alguns metais é necessário remover cerca de três vezes a quantidade de material necessário para extrair o mesmo minério há um século ⁽³⁴⁾.

Desta forma, se por um lado a utilização de práticas inadequadas de reciclagem pode causar severos danos à saúde e ao meio ambiente, por outro lado, a reciclagem quando conduzida adequadamente, ou seja, evitando o lançamento de agentes poluidores no meio ambiente (efluentes líquidos, emissões gasosas, etc.) pode trazer uma série de benefícios, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, pois, além de reduzir e/ou minimizar danos ambientais inerentes a extração primária de materiais, passa a ser cada vez mais considerada como uma fonte secundária para a obtenção de materiais valiosos ^(4, 35 - 39).

Oguchi et al. (2011) ⁽⁴⁰⁾, por exemplo, analisaram 21 tipos de equipamentos eletroeletrônicos, avaliando os seus potenciais como possíveis fontes secundárias para a obtenção de metais. Segundo estes autores os computadores pessoais, telefones celulares e videogames podem ser considerados importantes fontes de metais preciosos (Ag, Au e Pd), enquanto que

aparelhos como geladeiras, máquinas de lavar, aparelhos de ar condicionado e TVs CRT (*cathode ray tube*) foram avaliados como fontes de metais mais usuais (Al, Cu, Fe, Pb, Sn e Zn).

No entanto, para que sistemas de reciclagem eficientes sejam implantados é necessário que se tenha dados precisos e confiáveis sobre a quantidade de resíduos elétricos e eletrônicos gerados para que se possa montar uma infra-estrutura adequada de recolhimento e reciclagem destes resíduos. Segundo Babu et al. (2007) ⁽⁴¹⁾ e outros autores ^(42 - 46) a obtenção de dados precisos é dificultada, principalmente, pela falta de confiabilidade nos dados sobre os produtos comercializados (destacando-se a comercialização de produtos "piratas", importação não declarada de produtos, etc.). Além disso, nem sempre o produto é descartado ao fim de sua vida útil, sendo muitas vezes guardado em casa pelo usuário antes do descarte ^(2, 40).

Desta forma, faz-se necessário a criação de uma política de gestão de resíduos que motive comportamentos ambientalmente responsáveis de consumidores, fabricantes e governos ⁽⁴⁷⁾.

4.2 A utilização de metais preciosos em equipamentos eletrônicos

São considerados metais preciosos o ouro, a prata e os metais do grupo da platina (platina, paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio). Estes metais, devido às suas propriedades têm uma ampla aplicação na indústria eletroeletrônica ^(38, 48).

O ouro e as ligas de ouro, devido a sua elevada resistência à oxidação e à corrosão e a sua elevada condutividade, são usados em materiais condutores e em contatos de baixa tensão, principalmente, em equipamentos de comunicação e transferência de informações onde camadas de óxido, mesmo que muito finas, poderiam causar interrupções ou falhas na transferência de sinal. A prata, devido à sua elevada condutividade elétrica e térmica, é utilizada como condutor e material de eletrodos. O paládio é usado como componente em pastas utilizadas para a produção de eletrodos e capacitores multicamadas e como componente em pastas condutoras à base de prata. Já a platina é utilizada para armazenamento de dados em unidades de disco duro, como camadas de barreira e como suportes de contato em chips semicondutores ^(49 - 51).

Os principais usos dos metais preciosos em placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos são ⁽³⁴⁾:

⇒ Ouro - Contatos, transistores, diodos, interruptores, circuitos integrados;

⇒ Prata - solda sem chumbo, capacitores, contatos, baterias, chips RFID, células fotovoltaicas;

⇒ Paládio, platina, ródio - capacitores, conectores, contatos, transistores, diodos, solda Ag-Cu-Pd;

Embora sejam utilizados em pequenas quantidades, os metais preciosos apresentam significativa relevância econômica na produção de EEE. Segundo Hagelüken & Corti (2010) ⁽⁵²⁾ estes metais podem significar mais de 80% do valor de um aparelho de telefone celular ou de placas de circuito impresso de computadores e calculadoras e até 50% do valor das placas de TVs e DVDs.

As concentrações de paládio em placas de circuito impresso podem chegar a 110 g/t. Já as concentrações de ouro podem chegar a 300-350 g/t nas PCI's de telefones celulares e a 200-250 g/t em PCI's de computadores. Isto significa que os resíduos destes equipamentos são significativamente mais ricos em ouro e paládio do que os minérios primários destes metais que contém em média 5-10 g/t de metal ^(52 - 53).

A Tabela 1 mostra um comparativo entre a produção primária (a partir da mineração) de alguns metais preciosos e a demanda por estes metais para a produção de equipamentos eletroeletrônicos.

Tabela 1: Produção primária de metais preciosos e sua demanda para EEE

Metal	Produção primária mundial (t/a)	Demanda para EEE (t/a)	Demanda EEE/produção primária (%)
Ouro	2.500	327	13
Prata	22.200	7.554	34
Platina	188	7	4
Paládio	229	44	19
Rutênio	29	21	72

Fonte: Unep (2013) ⁽³⁴⁾

4.3 Telefones celulares

Nas últimas décadas os telefones celulares passaram por uma grande evolução, passando de aparelhos grandes e pesados até chegar aos aparelhos atuais que pesam menos de 100g. Foram introduzidos novos tipos de baterias, menores e com desempenhos muito superiores e com melhores características de ciclos de carga-descarga. A melhoria na eficiência dos seus componentes eletrônicos proporcionou uma redução no consumo de energia dos aparelhos quando os mesmos não estão em uso. E por fim, os telefones modernos são capazes de se comunicar com dados (não somente pela voz), oferecem e-mail e navegação na Internet, além de possuírem câmeras digitais para fotos e vídeos, leitor de música MP3, pager, alarme, dispositivo de posicionamento global, jogos e possibilitarem que sejam utilizados para pagar compras em lojas, estacionamento e outros bens e serviços através de uma comunicação direta de informações de crédito ⁽⁵⁴⁾.

Atualmente, os telefones celulares estão presentes na vida de grande parte da população mundial, tornando-se praticamente indispensáveis para a maioria das pessoas. Em 2013, foram vendidos no Brasil mais de 67 milhões de aparelhos de telefones celulares ⁽⁵⁵⁾. No mundo, o volume de vendas deste tipo de aparelho ultrapassou a marca de 1,8 bilhão de unidades, o que representa um aumento de 3,5% em relação ao volume de vendas de 2012 ⁽⁵⁶⁾.

O tempo que um usuário permanece com um mesmo aparelho de telefone celular depende do poder aquisitivo e o comportamento cultural das pessoas, além das estratégias de vendas dos produtos ⁽⁵⁷⁾. Estimativas indicam que cada usuário permanece com um mesmo aparelho por um período médio de 9 – 18 meses, após este período os aparelhos são simplesmente esquecidos em gavetas e armários ou são descartados no lixo doméstico ⁽⁵⁸⁾. No Brasil, a estimativa é de que entre 10 e 20% dos telefones fabricados entram em inatividade a cada ano ⁽⁵⁹⁾.

Os curtos ciclos de vida dos aparelhos de telefones celulares podem ser atribuídos a busca cada vez mais frequente por modelos com *designs* mais modernos ou que apresentem um maior número de funções e funcionalidades ^(4, 57).

Os aparelhos de telefones celulares (Figura 1) são compostos, basicamente, por uma carcaça polimérica, um circuito eletrônico (a placa de circuito impresso), uma tela de cristal líquido (LCD – *Liquid Crystal Display*), uma bateria, um teclado e uma antena (que pode ser integrada ao circuito). Nestes componentes são encontrados materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos ^(60 - 61).

Além disso, cada telefone celular pode conter em sua composição mais de 40 elementos da tabela periódica. Dentre estes elementos estão: metais de base (ferro, alumínio, cobre, níquel e estanho); metais raros (cobalto, índio e antimônio); metais preciosos (ouro, prata, platina e paládio) e substâncias tóxicas e perigosas (arsênio, chumbo, cádmio, bromo, entre outros) ⁽⁵⁾.



Figura 1: Exemplo de aparelho de telefone celular desmontado

Atualmente, as principais opções para o tratamento de resíduos eletrônicos, e por consequência dos telefones celulares, são ⁽³⁸⁾:

- ⇒ Reutilização - o usuário revende ou doa o aparelho usado;
- ⇒ Remanufatura - o aparelho é reparado ou reformado, adquirindo aparência e/ou funcionalidade de um novo;
- ⇒ Reciclagem – reprocessamento dos aparelhos com a finalidade de produzir matérias-primas que posteriormente serão utilizados em produtos com a mesma ou com outra finalidade.
- ⇒ Disposição em aterro.

Apesar de serem os equipamentos elétricos e eletrônicos mais vendidos, os telefones móveis são os aparelhos com a menor taxa de coleta para reciclagem ⁽⁶⁹⁾. Estima-se que na Alemanha, por exemplo, a taxa de reciclagem de telefones celulares chegue a 18%, enquanto que nos Estados Unidos esta taxa chegue a 11% ⁽⁶²⁾.

4.3.1 Placas de Circuito impresso de telefones celulares

As placas de circuito impresso dos telefones celulares (Figura 2) são constituídas basicamente por um substrato não condutor, os circuitos impressos condutores e os componentes eletroeletrônicos. Elas não apresentam um *design* padrão, ou seja, cada placa é produzida conforme as necessidades de funcionamento do sistema eletrônico do produto a que se destinam ⁽⁶³⁾.

Nas PCI's podem ser encontrados diversos tipos de materiais metálicos e não metálicos. A distribuição média destes materiais em peso é de aproximadamente 30% de polímeros, 30% de óxidos refratários (principalmente sílica, alumina, óxidos de terras raras), e 40% de metais (cobre, ferro, estanho, níquel, chumbo, alumínio, ouro, prata, dentre outros) ^(64 - 65).



Figura 2: Placas de circuito impresso de telefones celulares

Nos telefones celulares geralmente são utilizadas placas com substratos não condutores do tipo FR4, ou seja, substratos compostos por fibra de vidro e resina epóxi. Os circuitos condutores são produzidos em cobre ⁽⁶⁶⁾.

Os componentes montados geralmente incluem chips semicondutores, conectores, capacitores, entre outros. Estes componentes montados podem conter, além de metais preciosos e metais comuns, materiais como o tântalo (em capacitores); o gálio, índio, titânio, silício, germânio, arsênio, selênio e telúrio (em chips e outras unidades); estanho e chumbo em soldas; gálio, silício, selênio, germânio nos semicondutores, entre outros ^(5, 66 - 67).

A Tabela 2 mostra as quantidades médias de alguns metais de interesse utilizados nas PCI's de telefones celulares. As quantidades de cada metal variam conforme o modelo e o ano de fabricação ^(5, 54, 65).

Tabela 2: Quantidade média de metais em PCI's de telefone celular

Metal	Quantidade por PCI (média em peso)
Cobre	20 – 30%
Metais ferrosos	6 – 8%
Níquel	5%
Estanho	2,5%
Zinco	1,1%
Prata	250 mg
Ouro	24 mg
Paládio	9 mg

Fonte: UNEP (2009) ⁽⁵⁾, Kasper et. al. (2011) ⁽⁶⁵⁾

Se por um lado a diversidade de materiais dificulta a reciclagem das placas de circuito impresso dos telefones, por outro, a presença de metais preciosos ou de elevado valor econômico as torna uma matéria-prima interessante para reciclagem ^(68, 5).

Embora a miniaturização dos componentes e os esforços para baratear os aparelhos nos últimos anos tenham levado a uma redução na quantidade de ouro utilizada por aparelho, o crescimento nas vendas destes aparelhos faz com que o consumo deste metal aumente a cada ano ⁽⁵²⁾. A Tabela 3 mostra que entre 2001 e 2005 houve uma redução nas quantidades de ouro e prata utilizadas nas PCI's de telefones celulares.

Tabela 3: Comparativo de metais utilizados em PCI's de telefones celulares

	Quantidade de metal (em mg/unidade)	
	2001	2005
Ouro	38	18
Prata	244	150

Fonte: Hageluken & Corti (2010)⁽⁵²⁾, Polak & Drapalova (2012)⁽⁶⁹⁾

A Tabela 4 mostra uma estimativa da quantidade de alguns metais de interesse econômico utilizada pela indústria para a produção de telefones celulares durante o ano de 2011⁽³⁴⁾.

Tabela 4: Estimativa da quantidade de metais em telefones celulares

	Por unidade (média)	Por 1,6 Bilhão de unidades/ano ²⁰¹¹
Cobre	9 g	14000 t
Ouro	24 mg	38 t
Prata	250 mg	400 t
Paládio	9 mg	14 t

Fonte: UNEP (2013)⁽³⁴⁾

4.4 Reciclagem de placas de circuito impresso

Um dos principais desafios para a reciclagem das placas de circuito impresso são os mais de 60% (em peso) de materiais não metálicos presentes nas PCI's. Os materiais não metálicos de PCI's consistem principalmente de resinas termofixas e fibra de vidro. Resinas termofixas não podem ser refundidas ou remodeladas devido à sua estrutura de rede. A incineração não é o melhor método para o tratamento destes materiais não-metálicos por causa de cargas inorgânicas, tais como fibra de vidro, que reduzem significativamente a eficiência como combustível. As poucas empresas que processam estes resíduos em larga escala têm utilizado a pirólise para o tratamento desta fração polimérica. Porém, atualmente, a disposição em aterro ainda é o principal método para o tratamento de materiais não metálicos de PCI's, no entanto, esta solução pode causar poluição secundária e desperdício de recursos. Alguns trabalhos sugerem a utilização de um percentual deste material (cerca de 20%) unido com resinas na

fabricação de outros tipos de placas ou então, utilização de percentuais menores como carga na produção de outros materiais poliméricos ^(70 - 72).

Os outros 40% (em peso) das PCI's são geralmente metais. Neste caso, para a reciclagem de PCI's de telefones celulares, podem ser usados processos como: processamento mecânico, pirometalurgia, hidrometalurgia, eletrometalurgia e biohidrometalurgia ^(38, 73).

4.4.1 Processamento Mecânico

Na reciclagem de metais provenientes de sucatas eletrônicas, em geral, o processamento mecânico tem sido usado como um pré-tratamento para o reaproveitamento de metais ⁽⁷⁴⁾.

Podem ser considerados como etapas do processamento mecânico os processos de cominuição, de classificação e de separação (por diferença de densidade, peso, granulometria, propriedades magnéticas e propriedade elétricas) ⁽⁷⁵⁾.

O objetivo da cominuição é a liberação do metal da base das PCI's. A cominuição proporciona que os resíduos adquiram as características adequadas para os processos de separação subseqüentes ⁽⁷⁶⁾. Geralmente, a cominuição é realizada em duas etapas. Numa primeira etapa as placas são reduzidas a partículas com um tamanho <10 mm e, posteriormente, em uma segunda etapa as partículas são reduzidas a tamanhos que permitam a liberação dos metais (< 2 mm). O tamanho das partículas não deve ser inferior a 0,3 mm, pois, o grau de separação entre metais e não metais é menor quando as partículas são muito pequenas ^(77 - 79).

Depois da moagem é importante que se faça uma separação granulométrica antes da utilização de outros processos de separação. Esta separação com base no tamanho das partículas se faz necessária, pois, o tamanho das partículas influencia diretamente nos demais processos de separação dos materiais (densidade, magnética ou eletrostática).

Processos que utilizam a separação com base nas propriedades elétricas e magnéticas dos materiais, associados a processos de cominuição, têm sido utilizados com sucesso na reciclagem de sucatas eletrônicas em geral, sobretudo

na reciclagem de placas de circuito impresso que apresentam uma grande variedade de materiais ^(72, 80 - 84).

Métodos como a separação (ou concentração) gravimétrica e a separação por meio denso podem ser utilizados para separar a fração metálica da fração não metálica de placas de circuito impresso.

A separação por gravidade, usando classificadores do tipo Zig-zag, quando aplicada a materiais com tamanho de partículas superiores a 0,6 mm pode levar a uma concentração de até 95 % dos componentes metálicos nas frações pesadas ⁽⁷⁷⁾. Long et al. (2010) ⁽⁸⁵⁾ obtiveram uma taxa de recuperação de cobre de 99% utilizando uma combinação da pirólise a vácuo (com objetivo de reciclagem da fração polimérica das PCI's) com etapas de processamento mecânico (moagem, separação granulométrica e separação gravimétrica com concentrador zig-zag) na reciclagem de PCIs não montadas. Estudos utilizando concentradores gravimétricos do tipo Falcon na separação de partículas finas (< 1,0 mm) demonstram que com este tipo de separador é possível concentrar 92% de metal na fração pesada, o que possibilitaria uma taxa de recuperação de mais de 97% ⁽⁸⁶⁾.

Os processos mais utilizados para separar ou concentrar metais na reciclagem de placas de circuito impresso é o que combina uma etapa de separação magnética com uma etapa de separação eletrostática. Na primeira etapa (separação magnética) são separados ou concentrados os metais magnéticos (ferro, níquel e outros ferromagnéticos) do restante. Na segunda etapa (separação eletrostática) são separados ou concentrados os metais suscetíveis a indução eletrostática (cobre, estanho, chumbo, alumínio, entre outros) da fração não metálica.

A escolha da classe do separador magnético a ser empregado no processamento dos resíduos das PCI's depende do tamanho das partículas dos resíduos, da distribuição magnética do resíduo e da capacidade do equipamento. A utilização de duas etapas de separação magnética, uma utilizando um campo de menor intensidade e outra utilizando um campo de maior intensidade pode ser uma alternativa para aumentar a concentração de metais magnéticos na fração magnética ^(77, 87).

A separação eletrostática é considerada uma forma eficaz para separação ou concentração de metais e não metais de placas de circuito impresso. Os separadores do tipo Corona são os mais usados na concentração de metais das PCI's ^(88 - 90).

Veit et al. (2006) ⁽⁹¹⁾ e Kasper et al. (2011) ⁽⁶⁵⁾ utilizaram técnicas de processamento mecânico (como moagem, separação por tamanho de partícula e separação por propriedades magnéticas e eletrostáticas), seguidas por processos hidrometalúrgicos e eletrometalúrgicos para recuperar o cobre das PCI's de computadores e de telefones celulares. O processamento mecânico mostrou-se eficaz na concentração de metais como o cobre (na fração condutora) e o ferro (na fração magnética), No entanto, este tipo de processo mostrou-se ineficaz para a concentração de metais como ouro e prata, que pela pequena quantidade acabam por se dispersarem também entre as outras frações.

4.4.2 Pirometalurgia

A pirometalurgia é a tecnologia mais tradicional para a recuperação de metais não ferrosos e metais preciosos de resíduos de equipamentos eletrônicos ⁽⁶¹⁾.

Entre os processos pirometalúrgicos estão: a pirólise, a incineração, a fundição em forno de arco elétrico ou em alto-forno, a escorificação e a sinterização. Nestes processos, os resíduos triturados são queimados, num forno ou num banho de fusão, removendo os materiais poliméricos. Os óxidos metálicos e os óxidos refratários formam uma fase de escória e os metais de interesse podem ser recuperados ^(38, 61).

Como vantagens dos processos pirometalúrgicos podem ser citadas: aceita qualquer tipo de sucata eletrônica, normalmente não requer um pré-tratamento, o processo é realizado em poucas etapas. Como desvantagens podem ser citadas: possibilidade da geração de emissões gasosas tóxicas quando não gerida corretamente, perda de metais por volatilização, geração de grande quantidade de escória devido à presença de componentes como vidros e cerâmicas (o que pode causar um aumento na perda de metais nobres e metais

base), baixa taxa de recuperação de alguns metais (ex. Sn e Pb) e impossibilidade de recuperação de outros metais (ex. Al e Zn) ⁽⁹²⁾.

As sucatas eletrônicas podem ser processadas pirometalurgicamente na presença de oxigênio (combustão/queima) ou na ausência de oxigênio (pirólise) ⁽⁹³⁾.

A combustão é a maneira mais comum de desfazer-se dos materiais poliméricos e outros materiais orgânicos presentes nas placas de circuito impresso. A fusão do material produz ligas metálicas impuras, que podem então ser refinadas por eletrometalurgia ou pirometalurgia. Neste caso, a energia térmica desprendida destes materiais não é recuperada ⁽⁹⁴⁾. No entanto, a incineração das PCI's em um incinerador tradicional projetado para resíduos sólidos municipais pode ser muito perigosa. O cobre, por exemplo, funciona como catalisador para a formação de dioxinas durante a incineração de polímeros contendo retardadores de chama bromados (BFRs) utilizados na maioria das PCI's. Outro problema da incineração das PCI's é a baixa eficiência energética da queima, pois elas contêm materiais inorgânicos, como por exemplo, a fibra de vidro ^(95 - 96).

No processo de pirólise o material orgânico é decomposto formando produtos de baixo peso molecular (líquidos ou gases), que podem ser usados como combustíveis ou como matéria-prima química. A pirólise a vácuo apresenta algumas vantagens sobre os outros métodos de pirólise, como por exemplo, o curto tempo de residência de vapores orgânicos no reator e a baixa temperatura de decomposição, o que reduz a ocorrência e intensidade de reações secundárias ⁽⁹⁷⁾.

Hall & Williams (2007) ⁽⁹⁸⁾ estudaram a separação e recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores, televisores e telefones celulares através da pirólise em um reator de leito fixo, a uma temperatura de 800°C por 135 minutos, obtendo aproximadamente 82% em peso de resíduo sólido, 15% de óleos e 2% de gases na pirólise de PCI's de telefones celulares. De Marco et al. (2008) ⁽⁹⁹⁾ estudaram a pirólise de REEE em atmosfera de hidrogênio, em autoclave, a uma temperatura de 500°C por 30 minutos. Na pirólise de aparelhos de telefones celulares inteiros os autores obtiveram aproximadamente 30% de sólidos contendo vários metais.

Zhou et al. (2010) ⁽¹⁰⁰⁾ testaram um processo constituído de pirólise a vácuo e a separação centrífuga a vácuo no tratamento de resíduos de placas de circuito impresso. As PCI's foram primeiramente pirolisadas sob vácuo a 600°C, durante 30 minutos e, em seguida, o resíduo obtido foi aquecido sob vácuo até a fundição da solda. A solda fundida foi separada dos resíduos de pirólise pela força centrífuga. Desta forma puderam ser separados o óleo de pirólise, os gases, os resíduos (metais e fibra de vidro) e a solda que pode ser recuperada e reutilizada diretamente e que também pode ser uma boa fonte de chumbo e estanho.

A utilização de sais fundidos, especificamente KOH-NaOH eutético, para dissolver vidros e óxidos e destruir polímeros sem oxidar os metais mais valiosos mostrou-se eficaz para a recuperação de uma fração metálica rica em cobre. As análises das emissões gasosas mostraram que a maior parte dos gases de processo ficava presa no sal fundido. Na operação, sem oxigênio, uma grande quantidade de hidrogênio foi produzida e poderia ser usado como gás combustível ou gás de síntese, levando a um balanço energético favorável para este novo processo ⁽¹⁰¹⁾.

Como exemplos de processos pirometalúrgicos industriais de reciclagem de sucatas eletrônicas podem ser citados o processo Noranda (Quebec, Canadá) e o sistema de fundição integrado da Umicore (Bélgica).

No processo Noranda, os materiais que entram no reator são imersos num banho de metal fundido (1250°C), agitado por uma mistura de ar super carregado (até 39% de oxigênio). A zona de oxidação agitada converte as impurezas (incluindo ferro, chumbo e zinco) em óxidos que se fixam numa escória à base de sílica. Esta escória é arrefecida e moída para se recuperar mais metais antes do descarte. O mate de cobre contendo metais preciosos é removido e, transferido para os conversores. Depois da passagem pelos conversores, o blister de cobre líquido é refinado em fornos, obtendo ânodos com pureza de 99,1%. O restante 0,9% contém os metais preciosos e outros metais recuperáveis (incluindo ouro, prata, platina, paládio, selênio, telúrio e níquel) que são subsequentemente recuperados. O custo de energia é reduzido pela combustão de materiais poliméricos e outros materiais inflamáveis na alimentação ⁽³⁸⁾.

O processo utilizado pela Umicore (Hoboken, Bélgica) é focado principalmente na recuperação de metais preciosos. O primeiro passo deste

processo é uma fundição usando uma fornalha IsaSmelt, onde polímeros ou outras substâncias orgânicas contidos na alimentação substituem parcialmente o coque como agente redutor e fonte de energia. A fundição separa e concentra os metais preciosos em barras de cobre e os outros metais são concentrados na escória, que são posteriormente tratados em uma refinaria de metais básicos. O lingote de cobre então passa por lixiviação e recuperação eletrolítica em uma refinaria de recuperação de cobre e metais preciosos. Todo o processo de recuperação dos metais segue um fluxograma complexo com várias etapas, onde técnicas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas e eletroquímicas são empregados. No entanto, a implantação deste tipo de planta de fundição é economicamente viável em poucos casos, devido aos altos custos de implantação ^(38, 52, 102 - 103).

Na maioria dos casos, com a utilização de processos pirometalúrgicos consegue-se apenas uma separação parcial dos metais, sendo necessário o uso posterior de técnicas hidrometalúrgicas e/ou eletrometalúrgicas para uma completa recuperação dos metais ⁽³⁸⁾.

4.4.3 Hidrometalurgia

As pesquisas utilizando técnicas hidrometalúrgicas para a recuperação de metais de sucatas de resíduos elétricos e eletrônicos estão centradas principalmente na extração de metais de interesse econômico, como ouro, prata, cobre, estanho, níquel, entre outros.

Na maioria das vezes a recuperação dos metais envolve duas etapas de lixiviação. Na primeira etapa são utilizados ácidos minerais como HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, NaClO (o peróxido de hidrogênio, por ser um oxidante forte, é normalmente utilizado em combinação com estes ácidos para aumentar a extração de metais) para extrair os metais de base. Na segunda etapa os metais preciosos são extraídos por soluções contendo água régia, cianeto, ou mais recentemente, tiouréia, tiosulfato ou halogenetos ⁽¹⁰⁴⁾.

O processamento hidrometalúrgico de sucatas eletrônicas apresenta algumas vantagens em relação aos processos pirometalúrgicos, entre elas podem ser citadas: custos de capital relativamente baixo; elevados potenciais de recuperação de metais; menor impacto ambiental (principalmente considerando-

se as emissões gasosas); possibilidade de implantação em pequena escala de resíduos; a maior facilidade para a separação dos principais componentes da sucata e menores custos, devido ao baixo consumo de energia e possibilidade de reciclagem dos reagentes químicos: além de ser um método mais exato, mais previsível e mais facilmente controlado ⁽³⁸⁾.

Se por um lado os processos hidrometalúrgicos utilizam grandes quantidades de substâncias tóxicas (altamente ácidas ou alcalinas) gerando grandes volumes de resíduos sólidos e efluentes, por outro lado, existe uma grande variedade de métodos para tratar estes efluentes e, assim, atender as normas ambientais e recuperar os reagentes ⁽¹⁰⁴⁾.

O processamento hidrometalúrgico geralmente envolve um pré-tratamento mecânico dos resíduos, a lixiviação dos metais, purificação da solução e a recuperação dos metais ⁽¹⁰⁴⁾.

O pré-tratamento dos resíduos consiste em uma desmontagem seletiva (desmantelamento) ou em um tratamento que envolva etapas de processamento mecânico. Na desmontagem seletiva os componentes e dispositivos são separados em várias frações e tratados separadamente conforme suas características. O pré-tratamento tem o objetivo de melhorar a eficiência do processo de lixiviação dos metais e diminuir a quantidade de solvente a ser utilizado na lixiviação ⁽³⁸⁾.

Os agentes lixiviantes mais comuns utilizados na recuperação de metais preciosos incluem cianeto, halogenetos, tiouréia, e tiosulfato ^(38, 104 - 106). Destes, além do cianeto, os que apresentam maiores possibilidades de aplicação industrial são o tiosulfato em meio amoniacal e a tiouréia ⁽¹⁰⁵⁾.

A utilização de halogenetos na extração de ouro precede a cianetação. Cloro, bromo e iodo foram testados na extração de ouro, mas apenas o cloro foi utilizado industrialmente em larga escala. No entanto, o processo de extração de ouro com cloro é mais difícil de ser executado do que o processo com cianeto, pois, necessita da utilização de equipamentos fabricados em aço inoxidável com revestimento de borracha para resistir à acidez e a corrosão, e, também porque o gás cloro é altamente tóxico e necessita um controle rigoroso ^(105, 107).

Kim et al. (2011) ⁽¹⁰⁸⁾ estudaram a recuperação de ouro de placas de circuito impresso de telefones celulares utilizando o cloro como agente lixiviante,

obtendo aproximadamente 93% de recuperação de ouro. Neste estudo foram utilizados dois reatores, sendo o primeiro deles uma célula eletrolítica (com cátodo e ânodo separados por uma membrana aniônica) para a geração eletrolítica do cloro e o segundo para a lixiviação do ouro.

Outro agente lixiviante utilizado na dissolução de ouro é a água régia (ácido clorídrico/ácido nítrico) ⁽¹⁰⁶⁾. No entanto, apesar de ser uma forma bastante eficaz para dissolver o ouro das PCI's, a água régia têm pouca aplicação prática tendo em vista que durante a lixiviação são liberados óxido nitroso e vapores de cloro que podem contaminar o meio ambiente e causar intoxicação.

O cianeto é utilizado a mais de 100 anos na lixiviação de ouro de minérios e, atualmente, também é utilizado na lixiviação de ouro proveniente de fontes secundárias devido a sua elevada eficiência e custo relativamente baixo ^(106 - 107, 109). Este é o método mais tradicional para a recuperação de ouro a partir de sucatas eletrônicas, por via hidrometalúrgica, e consiste na lixiviação do ouro com cianeto, seguida de adsorção em carvão ativado, ou de cementação em pó de zinco, ou por via eletrolítica. No entanto, o cianeto é um componente altamente tóxico e que, portanto, deve ser manipulado e descartado para o meio ambiente com extremo cuidado e devidamente tratado ^(38, 105, 110).

Vários autores, dentre eles Deschenes & Ghali (1998) ⁽¹¹¹⁾, Jeffrey & Breuer (2002) ⁽¹¹²⁾, Grosse et al. (2003) ⁽¹¹³⁾, Senanayake (2005) ⁽¹¹⁴⁾, Feng & van Deventer (2005) ⁽¹¹⁵⁾, buscaram em seus trabalhos alternativas de agentes lixiviantes para a substituição do cianeto na obtenção do ouro por via hidrometalúrgica. Os principais agentes lixiviantes testados por eles foram o tiosulfato e a tiouréia.

As principais vantagens do uso da tiouréia, em relação ao processo de cianetação convencional, são: o menor impacto ambiental, a maior facilidade na manipulação dos reagentes, a maior seletividade para ouro e prata e uma cinética de dissolução do ouro mais rápida ⁽¹¹⁶⁾.

Jing-Ying et al. (2012) ⁽¹¹⁷⁾ utilizando soluções contendo 24 g/L de tiouréia e 0,6% de Fe^{+3} , na recuperação de ouro e prata de PCI's de telefones celulares, obtiveram taxas de lixiviação de 90% para ouro e de 50% para prata. Gurung et al. (2013) ⁽¹¹⁸⁾ utilizando soluções de tiouréia em amostras de PCI's previamente moídas e calcinadas (750°C, por 6 horas), obtiveram percentuais de recuperação

de ouro e prata superiores a 90%, após 6 horas de lixiviação. A adição de íons férricos como agente oxidante reduziu para 2 horas o tempo de lixiviação.

Porém, as altas concentrações de cobre encontradas nas PCI's afetam significativamente a dissolução do ouro. Desta forma, a realização de um pré-tratamento com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, visando a prévia recuperação do cobre, possibilita a obtenção de melhores taxas de dissolução do ouro por soluções contendo tiouréia ou tiosulfato, por exemplo. Segundo Birloaga et al. a utilização de uma etapa prévia de recuperação de cobre, seguida pela dissolução do ouro com tiouréia possibilita que mais de 90% do cobre e quase 70% do ouro sejam recuperados ⁽¹¹⁹⁾.

No entanto, segundo Zhang et al. (2012) ⁽¹²⁰⁾ a aplicação comercial da tiouréia como agente lixiviante de ouro e prata é dificultada, principalmente, por três fatores: é mais cara do que o cianeto; o seu consumo é maior porque a tiouréia é prontamente oxidada em solução; e o passo de recuperação de ouro ainda é pouco desenvolvido.

O processo de extração de ouro utilizando tiosulfato em meio amoniacal será discutido com maiores detalhes a seguir.

4.4.3.1 O tiosulfato como agente lixiviante de ouro

A utilização do tiosulfato na dissolução de metais preciosos foi relatada pela primeira vez em 1857, num processo conhecido como processo *Von Patera*. Neste processo os minérios contendo ouro e prata inicialmente passavam por calcinação com sal (cloreto de sódio) e posteriormente eram lixiviados com Tiosulfato ⁽¹²¹⁾. Contudo, o sucesso obtido pelo processo de cianetação fez com que as tentativas de utilização do processo com tiosulfato fossem rapidamente abandonadas ⁽¹⁰⁵⁾.

A redução dos níveis aceitáveis para a descarga de cianeto no meio ambiente fez com que, nos últimos anos, a indústria mundial de mineração de ouro voltasse suas atenções para o uso do tiosulfato em meio amoniacal como um reagente alternativo ao cianeto. O interesse pelo tiosulfato como alternativa ao cianeto decorre do fato do mesmo ser um produto relativamente barato e não tóxico, pois, cada vez mais o estabelecimento de uma opção econômica e

ambientalmente aceitável para a extração de ouro, torna-se altamente desejável e, em alguns casos, essencial ⁽¹²²⁾.

O tiosulfato apresenta uma baixa toxicidade, com uma DL₅₀ (dose necessária para matar 50% de uma população) para ratos de 7500 mg/kg, enquanto que a DL₅₀ do cianeto, por exemplo, é de 8,5 mg de CN⁻/Kg. O tiosulfato de amônio, por exemplo, por muitas décadas, foi usado como fertilizante de solos pobres em enxofre. Portanto, o tiosulfato é considerado como um reagente ambientalmente amigável ^(121, 123 - 125).

De acordo com Grosse et al. (2003) ⁽¹¹³⁾, para alguns tipos de minérios, o processo com tiosulfato apresentaria maior eficiência e versatilidade, aliada a um impacto ambiental significativamente menor, se comparado ao processo de cianetação convencional. Segundo Senanayake (2005) ⁽¹²⁶⁾ entre as vantagens do tiosulfato estão a rápida cinética de lixiviação; a aplicação em minérios de ouro que não podem ser tratados pelo processo de cianetação convencional devido aos altos custos de reagentes e/ou baixa recuperação de ouro.

Autores como Abbruzzese et al. (1995) ⁽¹²⁴⁾ e Feng & Van Deventer (2006) ⁽¹¹⁵⁾ citam ainda como vantagem da lixiviação com tiosulfato a menor interferência de outros cátions na recuperação do metal.

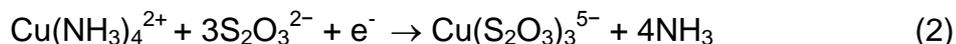
Como desvantagens da lixiviação com tiosulfato podem ser citadas à complexidade do processo, a degradação do tiosulfato que aumenta o custo com reagentes e os efeitos prejudiciais dos produtos desta degradação sobre a lixiviação e o processo de recuperação ⁽¹²⁷⁾.

A maioria dos estudos publicados sobre lixiviação de ouro com tiosulfato tiveram como foco de estudo os minérios de ouro, no entanto nos últimos anos estes estudos começaram a ser aplicados para a recuperação de ouro de sucatas eletrônicas. Ha et al. (2010) ⁽¹²⁸⁾ estudaram a dissolução de ouro de placas de circuito impresso de telefones celulares com tiosulfato de amônio, obtendo taxas de lixiviação de até 98% para um determinado tipo de placa, em 3 horas. Tripathi et al. (2012) ⁽¹²⁹⁾ também estudaram a lixiviação do ouro contido em placas de circuito impresso de telefones celulares com tiosulfato de amônio, obtendo cerca de 56% de lixiviação para placas moídas e cerca de 78% de lixiviação para placas inteiras.

A região de estabilidade do tiosulfato encontra-se em uma estreita faixa na região de pH neutro e alcalino. O tiosulfato é um ânion metaestável que tende a sofrer decomposição química em soluções aquosas, podendo ser oxidado a sulfito (SO_3^{2-}), politionatos ($\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$, $n= 2-5$) e sulfato (SO_4^{2-}), ou a redução a enxofre elementar (S^0) e sulfeto (S^{-2}), dependendo do pH e do potencial das soluções ⁽¹³⁰⁾.

Para que a lixiviação do ouro por tiosulfato ocorra a uma velocidade razoável é necessário que amônia e cobre (II) estejam presentes no processo de lixiviação ^(112, 114, 123 - 121, 131).

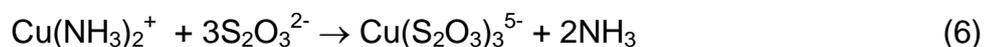
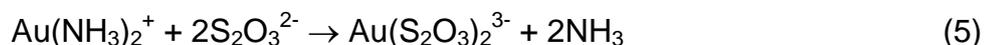
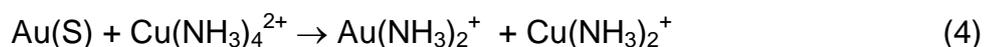
De modo genérico pode-se dizer que a lixiviação de ouro pelo sistema tiosulfato/cobre/amônia é uma reação eletroquímica, cujas semi-reações são constituídas pela oxidação de ouro para ouro/tiosulfato e a redução do complexo tetramino-cobre (II) para o complexo cobre(I)-tiosulfato. Estas semi-reações são mostradas nas equações 1 e 2, respectivamente ^(115, 132).



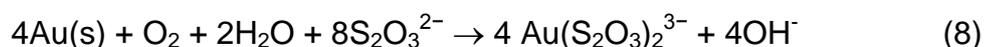
A reação global da lixiviação de ouro com tiosulfato é mostrada na equação 3 ^(112, 115, 124 - 121, 132).



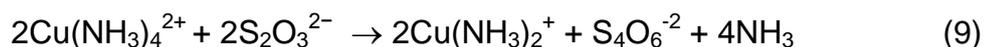
No entanto, segundo Zhang et al. (2008) ⁽¹³³⁾ o processo é muito mais complexo, sendo constituído por uma série de reações químicas que envolvem uma série de complexos metálicos e complexos mistos. No processo ocorre uma oxidação simultânea do ouro e do tiosulfato pelo cobre(II) e pelo oxigênio. As reações envolvidas no processo podem ser vistas nas equações 4-9:



Desta forma, a reação global da dissolução do ouro por tiosulfato pode ser descrita como:



Com uma equação lateral:



Em resumo, em uma etapa inicial o ouro é oxidado e rapidamente complexado pela amônia, formando na superfície do metal o complexo $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$, enquanto que na etapa seguinte este complexo reage com o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) em solução, formando o complexo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, comparativamente mais estável, em pH de 8 a 10,5, do que o complexo com amônia. Concomitantemente a este processo anódico ocorre um processo catódico que consiste na redução do cobre (II) a cobre (I), ambos já complexados pela amônia. Neste processo o oxigênio dissolvido age sobre o complexo cuproso, reoxidando-o à forma cúprica, mantendo assim a continuidade do processo ^(105, 133 - 134).

O processo de lixiviação de ouro por tiosulfato é considerado bastante complexo, já que, além da concentração de tiosulfato, outras variáveis como as concentrações de amônia e dos íons de cobre (II), a quantidade de oxigênio dissolvido, o pH, a temperatura do sistema, entre outros, podem afetar a cinética da reação. A forma que cada uma destas variáveis afeta o processo de dissolução serão discutidos a seguir. Cabe destacar que a maioria dos estudos referentes a estas variáveis foram realizados para minérios e não para fontes secundárias de ouro.

Fatores que afetam a taxa de lixiviação do ouro

a) Concentração de tiosulfato

O aumento da concentração de tiosulfato (até 2M) aumenta as taxas de lixiviação do ouro em soluções amoniacais. No entanto, a concentração de tiosulfato tem de ser controlada de maneira que se mantenha a uma razão

apropriada entre a concentração de tiosulfato e concentração de amônia na solução, de modo que a amônia possa reagir com o cobre fazendo com que o mesmo possa desempenhar o seu papel de catalisador ^(123 - 124, 135).

Em alguns casos, o excesso de tiosulfato pode ter um efeito negativo sobre a lixiviação do ouro. Além disso, altas concentrações levam um aumento nos custos do processo e, também, a um aumento nas concentrações de produtos de degradação tais como o sulfato, tritionato, tetrionato e outros ^(123 - 124,135).

b) Concentração de Amônia

Em ausência de amônia a lixiviação do ouro pelo tiosulfato é passivada pela formação de uma camada de enxofre na superfície do metal resultante da decomposição do tiosulfato. Desta forma, sugere-se que a amônia por ser preferencialmente adsorvida na superfície do ouro, impeça a passivação da camada superficial do ouro. Na presença de cobre, a amônia estabiliza o cobre no estado cúprico para a oxidação de ouro. Da mesma forma, uma alteração na concentração de amônia influencia a estabilidade do complexo de cobre (II), reduzindo a taxa de lixiviação de ouro por tiosulfato ^(123 - 124, 135).

Em altas concentrações de amônia e pHs elevados algumas espécies sólidas de cobre, como CuO, Cu₂O, (NH₄)₅Cu(S₂O₃)₃, podem ser formadas revestindo a superfície do ouro e dificultando a lixiviação ⁽¹²¹⁾.

c) Íons de Cobre (II)

Os íons de cobre (II) são eficazes agentes catalisadores na dissolução do ouro com tiosulfato e, portanto, devem estar presentes em quantidades suficientes para maximizar a lixiviação de ouro e minimizar o consumo de tiosulfato. Em concentrações elevadas eles passam a reagir com o tiosulfato, aumentando o consumo do mesmo e reduzindo a dissolução do ouro ⁽¹³⁵⁾. Langhans et al. (1992) ⁽¹²³⁾ e Jeffrey (2001) ⁽¹³¹⁾ sugerem que a taxa de lixiviação de ouro é limitada pela difusão de cobre (II) à superfície do ouro em baixas concentrações de cobre, mas em concentrações de cobre elevado a reação é quimicamente controlada.

d) pH da solução lixiviante

Na lixiviação do ouro com tiosulfato, a dissolução do ouro aumenta com o aumento do pH, dentro de uma faixa que vai de 9 – 10,5. O pH das solução deve ser mantido sempre na faixa alcalina, pois o tiosulfato se decompõe em pHs baixos. Em pHs elevados (acima de 10,5) ocorre a solubilização de impurezas, como ferro, níquel, cobalto, manganês, o que ocasiona uma redução na taxa de lixiviação ⁽¹³⁵⁾.

e) Temperatura

Segundo Abbruzzese et al. (1995) ⁽¹²⁴⁾ um aumento da temperatura de 25°C para 60°C produz uma diminuição da recuperação de ouro de 78,84% para 55,74% após 3 h de lixiviação. Esta redução na recuperação de ouro em temperaturas superiores a 25°C pode ser atribuída à passivação do ouro por sulfeto cúprico, formado pela reação térmica entre Cu(II) e tiosulfato. Ainda segundo os autores a partir de 60°C a cinética de formação de uma película de sulfeto cúprico é muito rápida, o que dificulta a dissolução do ouro. Além disso, a partir de 60°C aumenta a perda de tiosulfato pela decomposição em outros compostos de enxofre.

f) Tipo de sal de tiosulfato

Feng & van Deventer (2010) ⁽¹³⁶⁾ estudaram a influência do tipo de sal de tiosulfato (tiosulfato de sódio, de cálcio, de amônio) na lixiviação de ouro puro e de minérios de ouro, concluindo que o tipo de sal pode influenciar significativamente o processo de lixiviação. Segundo os autores, para ouro puro a maior taxa de lixiviação foi obtida com tiosulfato de cálcio, seguida pelo tiosulfato de amônio. Para minérios piríticos os melhores resultados foram obtidos com tiosulfato de amônio. Enquanto que para minérios sulfetados os melhores resultados foram obtidos com o tiosulfato de cálcio.

g) Contaminantes

Feng & van Deveter (2010) ⁽¹³⁷⁾, também estudaram o efeito de contaminantes de ferro na lixiviação de ouro com Tiosulfato, concluindo que a

presença de ferro metálico e de íons férricos reduz a lixiviação do ouro em minérios sulfetados, devido a um aumento da decomposição do Tiosulfato.

4.4.3.2 Recuperação dos metais de licores de lixiviação

A recuperação dos metais de interesse dos licores de lixiviação é um passo essencial do processamento hidrometalúrgico. Na recuperação destes metais podem ser empregadas uma variedade de técnicas, tais como: eletrometalurgia, cementação, a extração com solvente, adsorção em carvão ativado, e troca iônica.

A cementação é uma das técnicas mais eficientes e econômicas utilizados na recuperação de metais obtidos nos processos hidrometalúrgicos, incluindo a recuperação de metais preciosos a partir de licores de lixiviados. As vantagens do processo de cementação incluem: a relativa simplicidade, facilidade de controle do processo e a sua capacidade para recuperar metais valiosos ⁽¹⁰⁵⁾.

A cementação com pó de zinco, também conhecida como "processo Merrill-Crowe", é um processo conhecido desde final do século XIX utilizado para recuperar ouro de soluções contendo cianeto de ouro. As principais reações que ocorrem neste processo são a deposição catódica de ouro e a de corrosão anódica do zinco ⁽¹³⁸⁾. O cobre, por ser relativamente barato e ter um potencial de redução mais baixo que o do ouro e prata, e ao mesmo tempo ter um potencial de redução maior do que a de outros metais de base, também pode ser usado na cementação de ouro e prata de licores contendo cianeto ou tiouréia. Os resultados dos ensaios de cementação para a recuperação de ouro e prata com pó de cobre mostraram uma recuperação completa de prata e uma recuperação de cerca de 80 % do ouro ^(118, 139 - 140).

A redução-precipitação com hidretos metálicos também tem sido empregada para reduzir o ouro e prata a partir de licores de lixiviação em escala comercial. Destes, o redutor mais popular é o borohidreto de sódio. A recuperação de ouro a partir de soluções de tiouréia, tiosulfato, ou tiocianato por redução-precipitação utilizando uma solução contendo 12% de borohidreto de sódio (NaBH_4) e NaOH 40% foi utilizada com sucesso. Os resultados mostraram que íons de ouro podem ser eficazmente reduzidos para ouro metálico a partir de

soluções ácidas, mesmo à temperatura ambiente. Esta reação pode ser realizada tanto em soluções muito diluídas, quanto em soluções mais concentrada ⁽¹⁴¹⁾.

Ouro e prata podem ser recuperados ainda por adsorção em adsorventes poliméricos, carvão ativado ou produtos adsorventes a base de biomassa, como por exemplo, casca de arroz carbonizada e de gel extraído do caqui ^(118, 142 - 145).

A recuperação de metais de soluções lixiviantes por extração com solvente tem sido testada com sucesso por alguns autores. Park e Fray (2009)⁽¹⁴⁶⁾ utilizaram uma extração com tolueno, seguida por uma cementação com dodecanotiol e borohidreto de sódio, para recuperar seletivamente ouro de PCI's extraído por uma solução de água régia. Kinoshita et al. (2003) ⁽¹⁴⁷⁾ utilizou o solvente LIX984 na extração seletiva de cobre de uma solução obtida da lixiviação de PCI com o ácido nítrico e que continha impurezas de níquel. Na recuperação de ouro têm sido estudados, ainda, produtos derivados de organofosforado, de guanidina e mistura de derivados de amino-organofosforados. O LIX79 pode ser utilizado na extração de ouro de soluções cianídricas em meio alcalino. Já o Cyanex 921 pode ser utilizado em todos os intervalos de pH ⁽¹⁴¹⁾.

As resinas de troca iônica também podem ser utilizadas na recuperação de ouro de soluções lixiviadas. As resinas comerciais, incluindo Dowex G51, Dowex 21K e Amberlite IRA-410 foram testadas com sucesso na recuperação de ouro a partir de soluções de tiosulfato. Estas resinas, do tipo gel, possuem uma matriz de poliestireno divinilbenzeno e amônio quaternário em seus grupos funcionais ⁽¹⁴¹⁾.

Outra forma de recuperar metais, como o cobre e o ouro, de licores de lixiviação é através da utilização de processos eletrometalúrgicos. A eletrometalurgia, por ser um dos focos deste trabalho, será discutida com maiores detalhes posteriormente.

4.4.4 Biohidrometalurgia

A recuperação de metais por biotecnologia pode ser considerada uma das tecnologias mais promissoras testadas nas últimas décadas para a obtenção de metais, despertando grande interesse em empresas dos setores de mineralogia e

metalurgia. Pode ser aplicada a uma variedade de metais, tais como cobre, níquel, cobalto, zinco, ouro e prata ⁽¹⁴¹⁾.

Processos biohidrometalúrgicos são processos essencialmente hidrometalúrgicos que utilizam microorganismos (isto é, bactérias, arqueobactérias e fungos), para melhorar a dissolução dos metais a partir de minérios, concentrados e resíduos. Nestes processos, a utilização de microorganismos é baseada em suas características intrínsecas para oxidarem ou utilizarem substratos orgânicos e inorgânicos, de modo a gerar o lixiviante para a dissolução dos metais. Os micro-organismos mais utilizados na recuperação de metais são: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *archaeas* ^(148 - 149).

Zhua et. al. (2001) ⁽¹⁵⁰⁾ utilizaram uma cultura mista de bactérias acidófilas (MCAB) para extrair metais de PCI's, obtendo (sob condições de ensaio otimizadas) 96,8 % de eficiência na lixiviação de cobre em 45 h, e 88,2% na lixiviação de alumínio e 91,6 % na lixiviação de alumínio e zinco, em 98 horas. Ilyas et. al. (2007) ⁽¹⁴⁸⁾ estudaram a biolixividade de metais de placas de circuito impresso utilizando cepas de bactérias termófilas, acidófilas e quimiolitótróficas, incluindo *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, obtendo taxas de lixiviação de 81% de níquel, 89% de cobre, 79% de alumínio e 83% de Zinco.

Em alguns casos, é possível a utilização de micro-organismos cianogênicos a exemplo da bactéria *Chromobacterium violaceum*, que são capazes de gerar íons cianeto que, em meio aerado, promoverão a dissolução desses metais preciosos em suas formas ciano-complexas. Ilyas et. al. (2010) ⁽¹⁵¹⁾ utilizaram colunas de biolixiviação para recuperar metais preciosos de sucatas de PCI's. Neste processo as colunas foram preenchidas com a sucata de placas de circuito impresso moídas, em seguida, o leito da coluna foi irrigado por uma solução sulfúrica, com pH e taxa de irrigação controlados. A solução percolava o leito de sucata eletrônica que continha fontes de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) e as bactérias *Chromobacterium violaceum*. Na base da coluna foi insuflado ar, de forma ascendente, para assegurar o fornecimento de oxigênio e dióxido de carbono ao sistema reacional. Para que o processo de biolixiviação se estabeleça, é fundamental a disponibilidade de oxigênio dissolvido na superfície das partículas fragmentadas e do dióxido de carbono (CO₂), que é utilizado como

fonte de carbono, e que, juntamente com os demais nutrientes supramencionados, são necessários para a síntese de material celular utilizado para originar novas células.

O emprego de micro-organismos na recuperação de metais a partir de resíduos eletrônicos pode ser uma alternativa econômica por ser um processo que requer um menor investimento inicial e um baixo consumo energético, principalmente se comparado ao processamento pirometalúrgico, que possui um alto consumo de energia e requer um elevado investimento de implantação ⁽¹⁴¹⁾.

4.4.5 Eletrometalurgia

A eletrometalurgia ou processamento eletrometalúrgico possui uma alta gama de aplicações que variam da fabricação microeletrônica à recuperação de metais e revestimentos. Atualmente, a maior parte do cobre, do ouro, do níquel e do zinco é processada, recuperada, ou refinada por eletrometalurgia ⁽¹⁵²⁾.

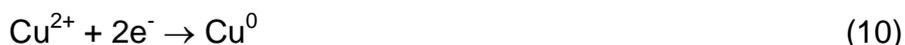
As aplicações em microeletrônica incluem, entre outros, a eletrodeposição do cobre para formar as trilhas dos circuitos das PCI's.

Na produção de metais por via eletrometalúrgica podem ser utilizadas duas diferentes técnicas, a eletro-obtenção e o eletro-refino. A eletro-obtenção é utilizada na produção primária de metais, obtidos a partir de processos de lixiviação de minérios ou de outros materiais que contenham estes metais (sucatas eletrônicas, por exemplo). O eletrorefino é utilizado na purificação de metais, pela dissolução anódica e subsequente re-deposição catódica do metal de interesse. Nestes processos eletrometalúrgicos podem ser utilizadas soluções aquosas ou sais fundidos ⁽¹⁵³⁾.

Quando em solução os sais metálicos se dissociam em cátions carregados positivamente e ânions carregados negativamente. Na eletro-obtenção estes íons metálicos são convertidos em depósitos sólidos cristalinos, pela ação de um potencial aplicado entre os dois eletrodos imersos na solução. Quando o potencial é aplicado, o cátion carregado positivamente “migra” em direção ao cátodo (negativamente carregado) e o ânion carregado negativamente em direção ao ânodo (positivamente carregado) ⁽¹⁵²⁾.

As equações 10-12 representadas abaixo mostram as reações que ocorrem durante um processo de eletro-obtenção, neste exemplo a eletro-obtenção do cobre:

Cátodo:



Ânodo:



No processo de eletro-obtenção o ânodo é constituído de um material inerte (ouro, platina, titânio, grafite, etc.), enquanto que o cátodo pode ser um fino pedaço do próprio metal puro ou uma fina chapa de aço inoxidável ou alumínio⁽¹⁵³⁾. No processo de eletrorefino a célula eletrolítica usada consiste de um ânodo do metal a ser refinado (contendo impurezas), um cátodo e um eletrólito contendo o metal em solução. O cátodo pode ser constituído por um fino pedaço de metal puro ou uma fina chapa de aço inox. Íons metálicos são dissolvidos do ânodo impuro e passam para a solução de onde serão depositados no cátodo⁽¹⁵⁴⁾.

A recuperação, por via eletrometalúrgica, de metais, tais como cobre, estanho, zinco, ouro, prata e paládio, presente em soluções diluídas ou não diluídas, tem sido o objeto de vários estudos, sendo considerada uma solução atraente economicamente e ambientalmente por vários autores^(91, 105, 155 - 164).

Segundo Hoffmann (1992)⁽⁶¹⁾, o processamento eletroquímico, na maioria das vezes, é utilizado na reciclagem de sucatas eletrônicas como um passo de refinamento para recuperar no fim o metal puro.

Scott et al. (1997)⁽¹⁶⁵⁾ estudaram a reciclagem de metais contidos em soluções de decapagem usadas na fabricação das PCI's. Os autores avaliaram um processo constituído apenas da recuperação eletroquímica dos metais, e um processo constituído por uma combinação de recuperação eletroquímica (para cobre) com a precipitação (para estanho e chumbo). Os metais precipitados eram recuperados por pirometalurgia.

Ubalini et al. (2002)⁽¹⁶⁶⁾ estudaram a recuperação de metais de resíduos da indústria eletrônica e galvânica. Os resíduos foram caracterizados por MEV,

difração de Raio X e análise química, demonstrando que as amostras possuíam elevados valores de Cu, Ni, Mn, Pb, Sn e W. Após a etapa de lixiviação os autores utilizaram um processo de eletro-obtenção para recuperar seletivamente metais como Cu e Ni. As taxas de recuperação ficaram entre 94-99% do conteúdo inicial de Cu e Ni.

Santos et al. (2012) ⁽¹⁶⁷⁾ utilizaram, em seu trabalho sobre reciclagem de níquel, zinco, cobalto e manganês de baterias de NiMH de telefones celulares, a voltametria cíclica para estudar o comportamento eletroquímico dos íons metálicos presentes em uma solução obtida do cátodo de baterias esgotadas.

Veit et al. (2006) ⁽⁹¹⁾ e Kasper et al. (2011) ⁽⁶⁵⁾ utilizaram processos eletroquímicos para recuperar cobre de PCI's de computadores e telefones celulares. As soluções contendo cobre foram obtidas de amostras previamente concentradas por etapas de processamento mecânico (moagem, separações granulométrica, magnética e eletrostática), obtendo taxas de recuperação de cobre superiores a 92%.

Segundo Trindade e Barbosa Filho (2002) ⁽¹⁰⁵⁾ o processo de eletro-obtenção, ou eletro-recuperação, do ouro a partir de soluções cianídricas é, atualmente, um processo amplamente difundido. Isto se deve principalmente à sua maior seletividade que facilita as etapas posteriores de refino do ouro. Ainda segundo o mesmo autor, o ouro pode ser obtido diretamente de soluções diluídas, possibilitando a obtenção do metal numa forma comercial em uma única etapa, sem gerar rejeitos adicionais.

Urbanski et al. (2000) ⁽¹⁶⁸⁾ estudaram a eletro-obtenção de ouro a partir de soluções ácidas de tiouréia com uma mistura de álcool, obtendo uma recuperação entre 96 – 100% do ouro contido na solução. Juarez e Dutra (2000) ⁽¹⁶⁹⁾ utilizaram técnicas de análises eletroquímicas como voltametria de varredura linear e cronopotenciometria no estudo da eletro-obtenção de ouro a partir de soluções de tiouréia. Segundo os autores as medidas de cronopotenciometria indicaram a presença de um passo de adsorção antes da redução do complexo de ouro (I)-tiouréia.

A recuperação de ouro e prata a partir de soluções obtidas pela lixiviação com tiosulfato é considerada por alguns autores como uma alternativa viável ^(157, 170 - 171). No entanto, outros autores como Aylmore & Muir (2001) ⁽¹²¹⁾, Trindade e

Barbosa Filho (2002) ⁽¹⁰⁵⁾, Grosse et al. (2003) ⁽¹¹³⁾, consideram a eletro-obtenção do ouro a partir de soluções lixiviantes contendo tiosulfato como problemática, devido a grande quantidade de cobre presente nas soluções e também devido as reações de redução e oxidação que envolvem o próprio tiosulfato e que podem interferir no processo de recuperação do ouro. A utilização de membranas íon-seletiva, como por exemplo, as utilizadas por Carrilo-Abad et al. (2012) ⁽¹⁶⁴⁾ na recuperação de zinco, poderiam ser utilizadas na eletro-obtenção do ouro obtido pela lixiviação com soluções de tiosulfato.

4.4.5.1 Voltametria cíclica de varredura

A aplicação dos processos eletrometalúrgicos na recuperação de metais oriundos de fontes primárias ou secundárias envolve o uso de métodos eletroanalíticos para o estudo e compreensão dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem. Estas técnicas eletroquímicas formam um grupo de métodos analíticos baseados nas propriedades eletroquímicas de um eletrólito em uma célula eletroquímica. Dentre este grupo de técnicas está a voltametria cíclica de varredura ⁽¹⁷²⁾, que foi utilizada neste trabalho.

A técnica de voltametria cíclica nos permite estudar as relações entre o potencial, a corrente e o tempo, durante uma eletrólise em uma célula eletroquímica. Durante a varredura um potencial variável contínuo é aplicado sobre o eletrodo de trabalho e a corrente resultante do circuito é medida. Dependendo da polaridade do potencial aplicado, os componentes da solução sofrem oxidação ou redução em potenciais característicos que podem ser usados para identificar as espécies ativas ⁽¹⁷³⁾. O gráfico do potencial aplicado em função da corrente elétrica, obtido na voltametria cíclica, é chamado voltamograma. Um exemplo de um típico voltamograma é apresentado na Figura 3.

No voltamograma é possível observar nas zonas catódicas e anódicas a presença de picos de redução e oxidação, nos quais ocorre um aumento da corrente até que se atinja um valor máximo, denominado corrente de pico (I_p), e o potencial referente a essa corrente se denomina potencial de pico (E_p).

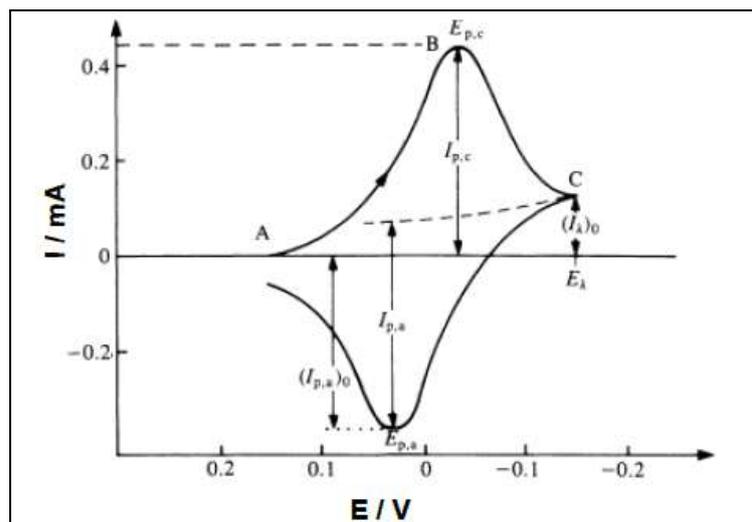


Figura 3: Exemplo de voltamograma ⁽¹⁷⁴⁾

A voltametria cíclica é utilizada no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. As varreduras de potencial são feitas, inicialmente, em uma direção (potenciais mais positivos ou mais negativos, dependendo do caso) e, posteriormente, no sentido contrário, enquanto a corrente é medida ⁽¹⁷⁵⁾.

A célula eletroquímica é constituída de três eletrodos, um o eletrodo de trabalho, outro eletrodo de material inerte de superfície relativamente grande (o contra-eletródo) e o eletrodo de referência. O potencial é aplicado entre os eletrodos de trabalho e contra eletródo em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente, obtendo-se assim o voltamograma ⁽¹⁷⁴⁾.

Para a realização da técnica são necessários: a) um potenciostato com gerador de programa de potencial; b) um computador para registrar os gráficos de corrente em função do potencial; c) uma célula eletroquímica de três eletrodos e; d) uma solução contendo o eletrólito.

4.4.5.2 Eletrodo de disco rotativo

A técnica de voltametria cíclica utilizando o eletrodo de disco rotativo (Rotating Disk Electrode, RDE) faz parte dos métodos dos chamados métodos

hidrodinâmicos, pois, durante a varredura de potencial o eletrodo encontra-se em movimento em relação à solução. Esta técnica bastante conveniente e amplamente utilizada, por ser passível de um tratamento teórico rigoroso e ser fácil de construir ⁽¹⁷³⁾.

Os eletrodos de disco rotativo funcionam em modo de convecção forçada, aumentando o transporte de espécies eletroativas para o eletrodo, resultando em maiores correntes e, conseqüentemente, maior sensibilidade e reprodutibilidade ⁽¹⁷⁴⁾.

Dentre as vantagens da utilização da técnica do RDE estão a manutenção de um fluxo laminar estável em uma grande faixa de condições operacionais, o fato de corrente, potencial elétrico e características de escoamento de fluidos poderem ser bem estabelecidas e a uniformidade da densidade de corrente limite ^{*} ⁽¹⁷⁶⁾. Nestas condições, de acordo com o modelo de Nernst para a camada limite de difusão, o eletrólito pode ser dividido em duas zonas:

- Uma primeira região próxima da superfície do eletrodo de espessura δ , onde se assume que exista uma camada estreita onde o transporte de massa se dá unicamente por difusão;
- Uma segunda região (externa a primeira região) onde ocorre o transporte de massa por convecção e a concentração das espécies é constante.

Nestas condições experimentais Levich ⁽¹⁷⁷⁾ deduziu a seguinte expressão relativa à espessura (d) da primeira região:

$$\delta = 1,61 \nu^{1/6} D_j^{2/3} \omega^{-1/2} \quad (13)$$

Por outro lado o conceito da camada limite de difusão de Nernst permite obter a seguinte expressão para a densidade de corrente em um RDE para potenciais em que a reação é controlada por transferência de massa:

$$i_j = nFD_jC/\delta \quad (14)$$

* Situação onde são observadas as melhores taxas de reação e eficiência de corrente e o processo é controlado exclusivamente pelo transporte de massa da espécie eletroativa do seio da solução para a superfície do eletrodo.

Finalmente, as duas equações anteriores conduzem a equação de Levich da densidade de corrente limite ⁽¹⁷⁷⁾:

$$i_j = 0,621 n F \nu^{-1/6} D_j^{2/3} \omega^{1/2} C \quad (15)$$

Onde:

n = número de elétrons envolvidos na reação redox

D_j = coeficiente de difusão do íon metálico (em m²/s)

ν = viscosidade cinemática do meio (em m²/s)

ω = velocidade de rotação do eletrodo (em s⁻¹)

F = constante de Faraday (em C/mol)

C = concentração da espécie eletroativa na solução (em mol/m³).

Assim, de forma prática estes eletrodos podem ser utilizados para verificar se uma reação é influenciada ou determinada pelo transporte de massa, através da verificação da relação existente entre a taxa de reação e a taxa de agitação do eletrodo.

Os eletrodos de disco rotativo são constituídos por um disco contendo o material do eletrodo (ex: platina, ouro, carbono vítreo, etc.) fixo em um material isolante (ex: teflon), capaz de girar em torno do seu próprio eixo a velocidades controladas ⁽¹⁷⁴⁾.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Procedimento experimental

A realização deste trabalho envolveu diversas etapas, as quais estão demonstradas no fluxograma mostrado na Figura 4.

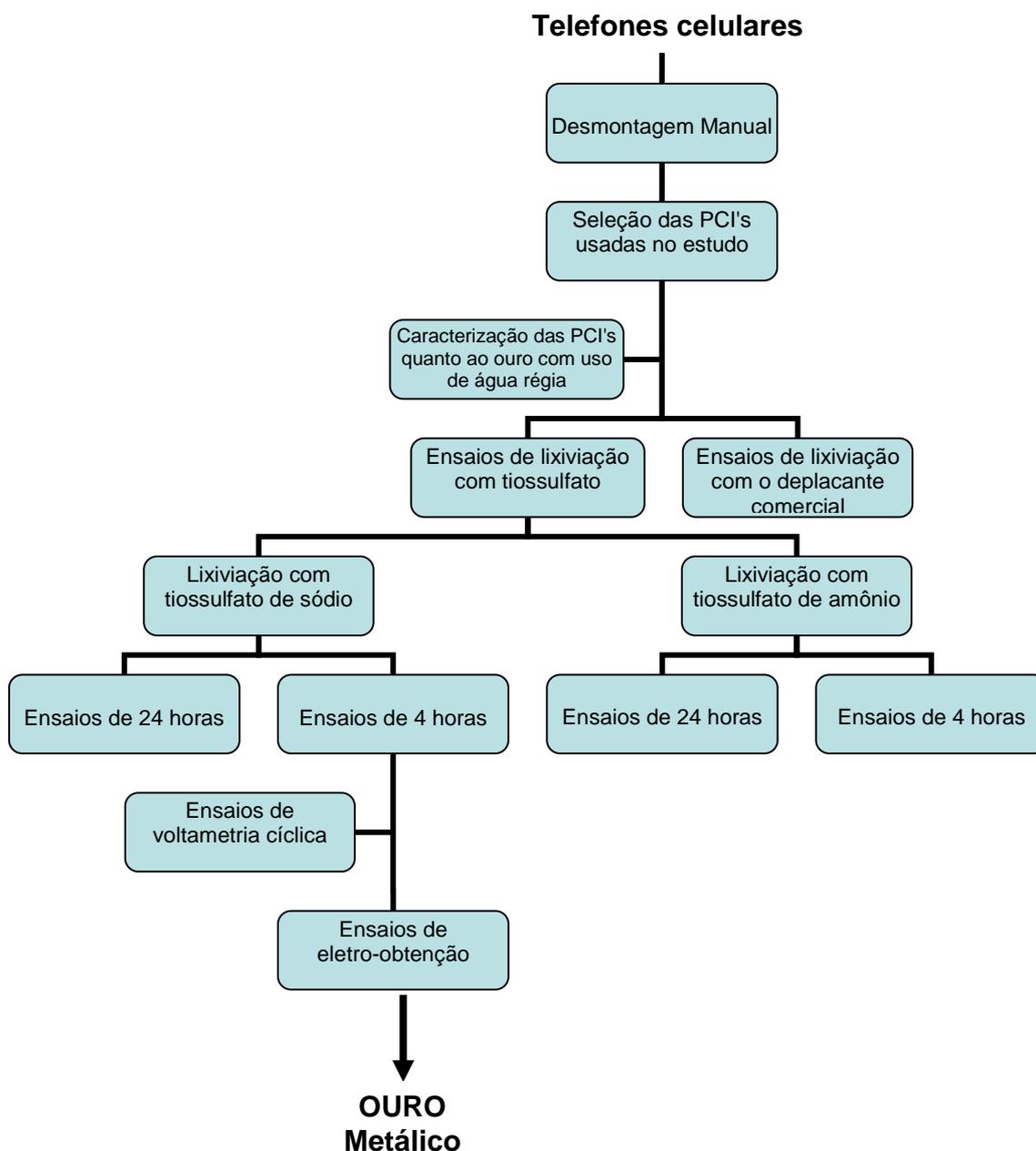


Figura 4: Fluxograma da metodologia empregada no estudo

5.2 Placas de circuito impresso

As placas de circuito impresso utilizadas neste trabalho foram obtidas de aparelhos de telefones celulares defeituosos ou obsoletos coletados em lojas de assistência técnica multimarcas.

Devido a dificuldade em obter placas de um único modelo em quantidade suficiente para a realização de todos os ensaios, neste estudo, foram utilizados 8 tipos diferentes de placas de circuito impresso de telefones celulares. Os diferentes tipos de placas utilizadas neste trabalho podem ser vistos na Figura 5.

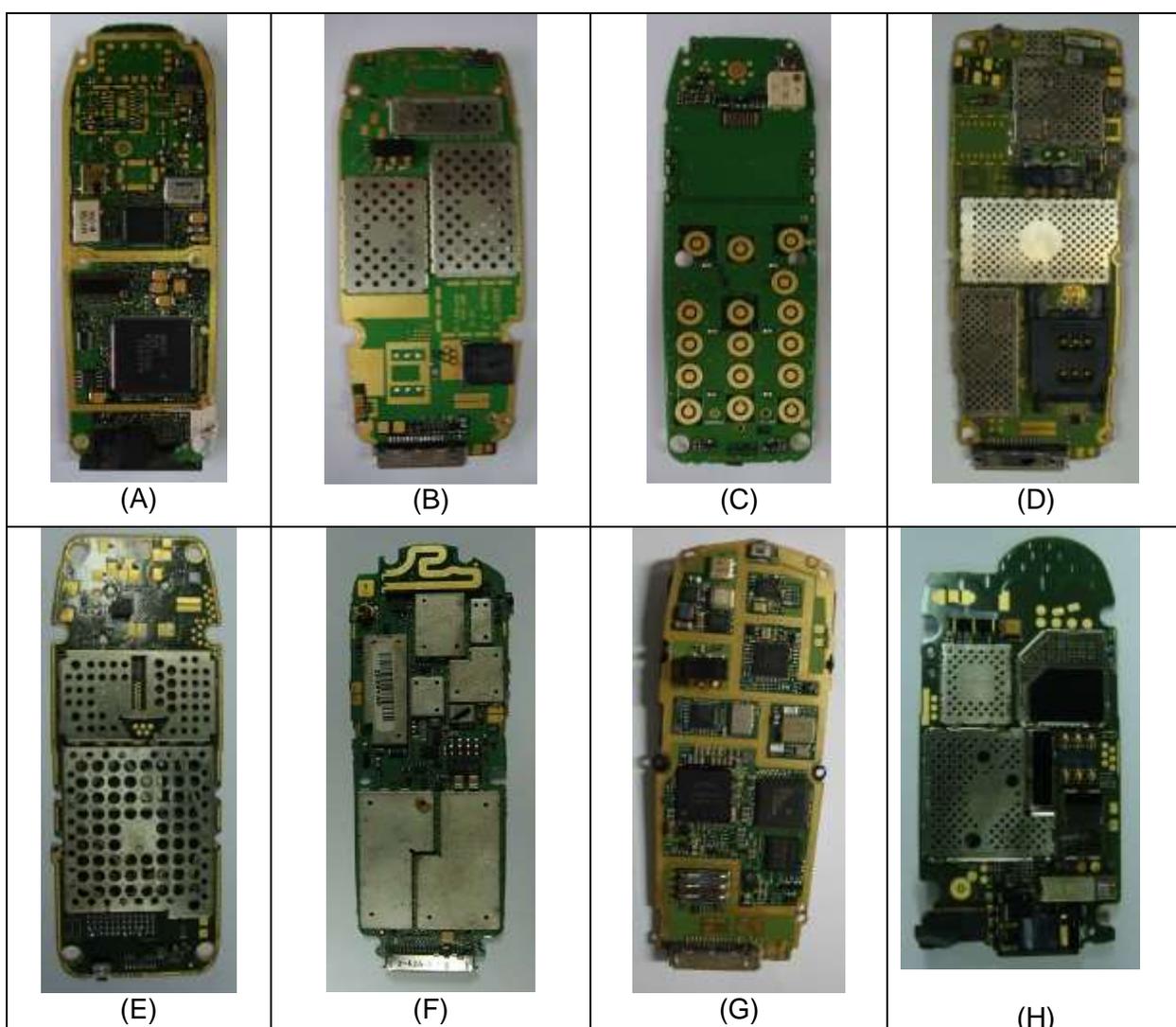


Figura 5: Tipos de Placas utilizadas nos ensaios de lixiviação

Cabe salientar que as PCI's utilizadas neste trabalho pertenciam a telefones celulares fabricados entre os anos de 2001 a 2005.

Os ensaios de lixiviação foram realizados em placas inteiras retiradas manualmente de aparelhos de telefones celulares.

O uso de placas inteiras justifica-se por estudos prévios. Estudos realizados por Kasper et al. (2011) ⁽⁶⁵⁾ mostraram que o processamento mecânico (moagem, separação granulométrica, separação magnética e separação eletrostática) não é uma forma eficiente de concentrar metais preciosos de PCI's devido a possibilidade de perda destes metais durante o processamento. Além disso, a moagem proporciona a liberação de outros metais (níquel, cobre, etc.), contidos nas PCI's, aumentando a área de contato destes metais com a solução lixiviante e, desta forma, competindo com as reações de lixiviação do ouro ^(76 - 77).

Ha et al. (2014) ⁽¹⁷⁸⁾ utilizaram a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDS) para analisar diferentes seções da superfície de amostras de PCI's. Os estudos morfológicos mostraram a existência de quatro camadas de materiais, uma camada composta por uma liga ouro-níquel, uma camada de níquel, uma camada de cobre e uma camada de plásticos, vistas a partir do exterior para o interior da amostra. O mesmo estudo mostrou a camada exterior da amostra (a liga ouro-níquel) é composta por 90% de ouro.

Isto demonstra que a realização de ensaios de lixiviação em PCI's inteiras é a melhor opção para a recuperação do ouro por via hidrometalúrgica, pois, neste caso os outros metais (níquel e cobre) não entram em contato com a solução lixiviante no estágio inicial do processo, não afetando a lixiviação de ouro. Por isto, neste trabalho, todos os ensaios de lixiviação foram realizados com PCI's inteiras.

Desta forma, as placas de circuito impresso foram inicialmente caracterizadas com água régia para a obtenção da quantidade de ouro, conforme descrito no item 5.3.

Após a caracterização das PCI's, foram realizados os ensaios de lixiviação com o deplacante comercial (a base de cianeto) e os agentes lixiviantes alternativos (tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio) sob as diferentes condições de ensaio, conforme descrito nos itens 5.4 e 5.5.

5.3 Caracterização das PCI's quanto à presença de ouro

Cada um dos tipos de placas de circuito impresso de telefones celulares utilizadas neste trabalho foi caracterizada quanto a presença de ouro pela digestão de amostras destas placas em água régia (3 HCl + 1 HNO₃) e, posterior, determinação da concentração de ouro por absorção atômica.

Os parâmetros utilizados ⁽¹⁷⁹⁾ nos ensaios de caracterização das PCI's estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros utilizados na caracterização das PCI's

Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Proporção sólido/líquido
70 (± 2)	2	1/25

Os ensaios de digestão com água régia foram realizados sob agitação em um reator fechado para evitar contaminação ambiental. O reator era composto por um balão de fundo chato com três bocas, com um sistema de refluxo acoplado a uma das bocas, um termômetro acoplado a segunda boca do balão e a terceira boca do balão fechada.

Um agitador magnético com aquecimento (Marca Fisatom, Modelo 752A) foi utilizado para manter as soluções sob agitação constante de 200 RPM e manter as temperaturas conforme indicado na Tabela 5. Para o controle da temperatura foi utilizado um termômetro de mercúrio com graduação de 0 -100°C.

Em cada um dos ensaios foi digerida uma única PCI inteira. Os ensaios foram realizados em triplicata. Nestes ensaios, foram utilizados ácido clorídrico 37% PA e ácido nítrico 65% PA, ambos da marca Dinâmica.

As quantidades de ouro extraídas nos ensaios de caracterização (digestão) foram analisadas por espectroscopia de emissão atômica por plasma, utilizando o espectrômetro ICP OES OPTIMA 2000DV (PerkinElmer).

5.4 Ensaios de lixiviação

Em cada um dos ensaios de lixiviação foi utilizada uma única PCI de telefone celular inteira. Os ensaios foram realizados em um reator cilíndrico (tipo copo de Becker) com capacidade para 500 mL de solução (150 mm de altura x 100 mm de diâmetro).

Em cada experimento foram utilizados entre 250-350 mL de solução lixiviante, mantendo constante a proporção sólido/líquido. Estas quantidades de solução foram suficientes para que as amostras ficassem totalmente submersas.

As amostras de placas foram suspensas, na parte superior do reator, por um fio de nylon garantindo que não houvesse contato das mesmas com as paredes do reator durante a lixiviação. Um agitador magnético com aquecimento (Marca Fisatom, Modelo 752A) foi utilizado para manter as soluções sob agitação constante de 200 RPM e manter as temperaturas conforme indicado. Todos os ensaios de lixiviação foram realizados em triplicata.

As quantidades de ouro extraídas nos ensaios de lixiviação das placas de circuito impresso de telefones celulares foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica utilizando o espectrômetro SpectrAA 110 (Varian).

5.4.1 Lixiviação com deplacante comercial

Os ensaios com deplacante comercial (á base de cianeto) Galvastripper AU foram realizados utilizando os parâmetros descritos nas indicações de modo de uso do fabricante do produto ⁽¹⁸¹⁾.

Os parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação do ouro das PCI's de telefones celular com deplacante comercial estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros utilizados nas lixiviações com deplacante comercial

Temperatura (°C)	Tempo (horas)	pH	Proporção sólido/líquido
25±2	2	12,5	1/25

Por questões econômicas e ambientais, nos ensaios com o deplacante comercial foram testadas apenas as PCI's do tipo A, B e C, mostradas na Figura 5 da página 41. Neste caso, os ensaios foram realizados em reatores fechados.

5.4.2 Lixiviação com tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio

Neste trabalho, foram testados como alternativas para o cianeto, na lixiviação do ouro de placas de circuito impresso de telefones celulares, um processo utilizando o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e, outro processo utilizando o tiosulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$).

A partir da pesquisa bibliográfica (em sua maioria trabalhos de lixiviação de minérios) verificou-se a existência de duas correntes de trabalho, dependendo do minério de ouro a ser lixiviado. Alguns autores trabalharam com menores concentrações de tiosulfato e amônia e tempos menores de lixiviação (4h), enquanto que outros autores trabalharam com concentrações mais elevadas de tiosulfato e amônia e tempos maiores de lixiviação (24h) ^(127, 180). Desta forma, decidiu-se testar as duas alternativas para os dois agentes lixiviantes alternativos.

Ensaio prévios de lixiviação, para as soluções contendo menores concentrações de tiosulfato e de amônia, demonstraram que após decorridas 4 horas o aumento no percentual de dissolução era insignificante e, que portanto, o tempo de lixiviação deveria ser fixado em 4 horas. Por outro lado, quando estes mesmos ensaios foram realizados com solução contendo maiores concentrações de tiosulfato e amônia verificou-se um aumento no percentual de lixiviação do ouro nas primeiras 24 horas.

Na realização dos ensaios de lixiviação com tiosulfato foram utilizados os seguintes reagentes analíticos: tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) PA, tiosulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$) PA, o hidróxido de amônio (NH_4OH , 28-30%, 910g) PA, o sulfato de cobre II ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) PA, todos da Marca Dinâmica. Além disso, foi utilizado oxigênio (por borbulhamento de ar comprimido).

Neste trabalho, foram testadas variadas concentrações de tiosulfato, além de variadas concentrações de hidróxido de amônio e sulfato de cobre II. Os parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação com tiosulfato foram estipulados a partir de dados obtidos na bibliografia e listados nas Tabelas 7 e 8. Os mesmos parâmetros foram utilizados em ambos os processos (processo com tiosulfato de sódio e processo com tiosulfato de amônio).

A faixa de pH do sistema foi controlada pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) 1M ou ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1M, dependendo o pH inicial da solução.

Todos os ensaios foram realizados em reator aberto devido à necessidade da presença de oxigênio no processo.

5.4.2.1 Ensaios de 4 horas

Os parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação com tiosulfato (de sódio e de amônio) com duração de 4 horas são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação com tiosulfato

Ensaio	[S ₂ O ₃ ⁻²] (M)	[NH ₃] (M)	[Cu ⁺²] (mM)	Temperatura (°C)	pH	Relação S/L
1	0,2	0,3	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
2	0,2	0,3	15	30±2	10,0 – 10,5	1/25
3	0,2	0,3	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
4	0,2	0,2	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
5	0,2	0,2	15	30±2	10,0 – 10,5	1/25
6	0,2	0,2	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
7	0,15	0,3	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
8	0,15	0,3	15	30±2	10,0 – 10,5	1/25
9	0,15	0,3	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
10	0,15	0,2	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
11	0,15	0,2	15	30±2	10,0 – 10,5	1/25
12	0,15	0,2	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
13	0,12	0,3	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
14	0,12	0,3	15	30±2	10,0 – 10,5	1/25
15	0,12	0,3	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
16	0,12	0,2	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
17	0,12	0,2	15	30±2	10,0 – 10,5	1/25
18	0,12	0,2	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
19	0,10	0,3	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
20	0,10	0,3	15	30±2	10,0 – 10,5	1/25
21	0,10	0,3	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
22	0,10	0,2	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
23	0,10	0,2	15	30±2	10,0 – 10,5	1/25
24	0,10	0,2	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25

5.4.2.2 Ensaios de 24 Horas

Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação com tiosulfato (de sódio e de amônio) com duração de 24 horas.

Tabela 8: Parâmetros testados nos ensaios de lixiviação com tiosulfato

Ensaio	[S ₂ O ₃ ²⁻] (M)	[NH ₃] (M)	[Cu ⁺²] (mM)	Temperatura (°C)	pH	Relação S/L
25	3	2,5	0	30±2	10,0 – 10,5	1/25
26	3	2,5	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
27	3	2,5	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
28	3	1,5	0	30±2	10,0 – 10,5	1/25
29	3	1,5	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
30	3	1,5	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
31	2	2,5	0	30±2	10,0 – 10,5	1/25
32	2	2,5	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
33	2	2,5	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
34	2	1,5	0	30±2	10,0 – 10,5	1/25
35	2	1,5	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
36	2	1,5	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
37	1	2,5	0	30±2	10,0 – 10,5	1/25
38	1	2,5	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
39	1	2,5	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
40	1	1,5	0	30±2	10,0 – 10,5	1/25
41	1	1,5	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
42	1	1,5	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
43	0,5	2,5	0	30±2	10,0 – 10,5	1/25
44	0,5	2,5	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
45	0,5	2,5	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25
46	0,5	1,5	0	30±2	10,0 – 10,5	1/25
47	0,5	1,5	10	30±2	10,0 – 10,5	1/25
48	0,5	1,5	20	30±2	10,0 – 10,5	1/25

5.5 Ensaios de eletro-obtenção

Na sequência do trabalho foram realizados ensaios de voltametria cíclica com a finalidade de determinar os potenciais de eletrodeposição do ouro e do cobre. Posteriormente, foram realizados os ensaios de eletro-obtenção para recuperar o ouro obtido na lixiviação.

Na realização destes ensaios foram utilizadas soluções sintéticas e, também, soluções reais (obtidas nas lixiviações) a fim de possibilitar um estudo mais amplo das variáveis envolvidas.

5.5.1 Soluções sintéticas

Para a realização dos ensaios de voltametria cíclica foram utilizadas soluções sintéticas contendo tiosulfato, amônia, cobre e ouro com concentrações similares as contidas nas soluções reais (com os melhores resultados nos ensaios de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares).

Na preparação das soluções sintéticas foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de ouro (III) (AuCl_3) com 64,4% de ouro, sulfato de cobre (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de amônio (NH_4OH), todos da Marca Panreac.

Primeiramente, foi preparada uma solução sintética contendo 1000 ppm de ouro, produzida a partir da dissolução do AuCl_3 em água, com adição de HCl, formando o HAuCl_4 . Esta solução foi acondicionada em frasco fosco e armazenada em local fresco e seco, evitando a sua deterioração. Desta solução foram retiradas alíquotas para o ensaio de voltametria cíclica e posteriormente para os ensaios de eletro-obtenção. As demais soluções foram preparadas momentos antes da realização de cada ensaio.

Para os ensaios de voltametria cíclica foram utilizadas soluções contendo tiosulfato de sódio 0,12 M, sulfato de cobre 15 mM e amônia 0,2M. Estas concentrações de reagentes foram definidas pelos resultados obtidos nos ensaios prévios de lixiviação.

Para os ensaios de eletro-obtenção as concentrações de tiosulfato e de amônia foram mantidas as mesmas utilizadas nos ensaios de voltametria cíclica. Já as concentrações de cobre foram fixadas em 1000 ppm (1000 mg de Cu/L).

As soluções utilizadas em todos os ensaios foram obtidas a partir de reagentes de grau analítico e preparadas com água destilada. Todos os ensaios foram realizados em pH 10 e temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

5.5.2 Ensaios de voltametria cíclica e eletrodo de disco rotativo (RDE)

Neste estudo foi utilizada uma célula de três eletrodos convencional, composta por um eletrodo de trabalho (RDE) de platina, um eletrodo de referência de Ag/AgCl (saturado em KCl) e um contra-eletrodo de platina. O eletrodo de disco rotativo utilizado neste trabalho apresentava uma área de superficial de $0,078 \text{ cm}^2$.

As Figuras 6 e 7 mostram fotos da célula eletroquímica e o eletrodo de trabalho (RDE) utilizado nas voltametrias cíclicas.

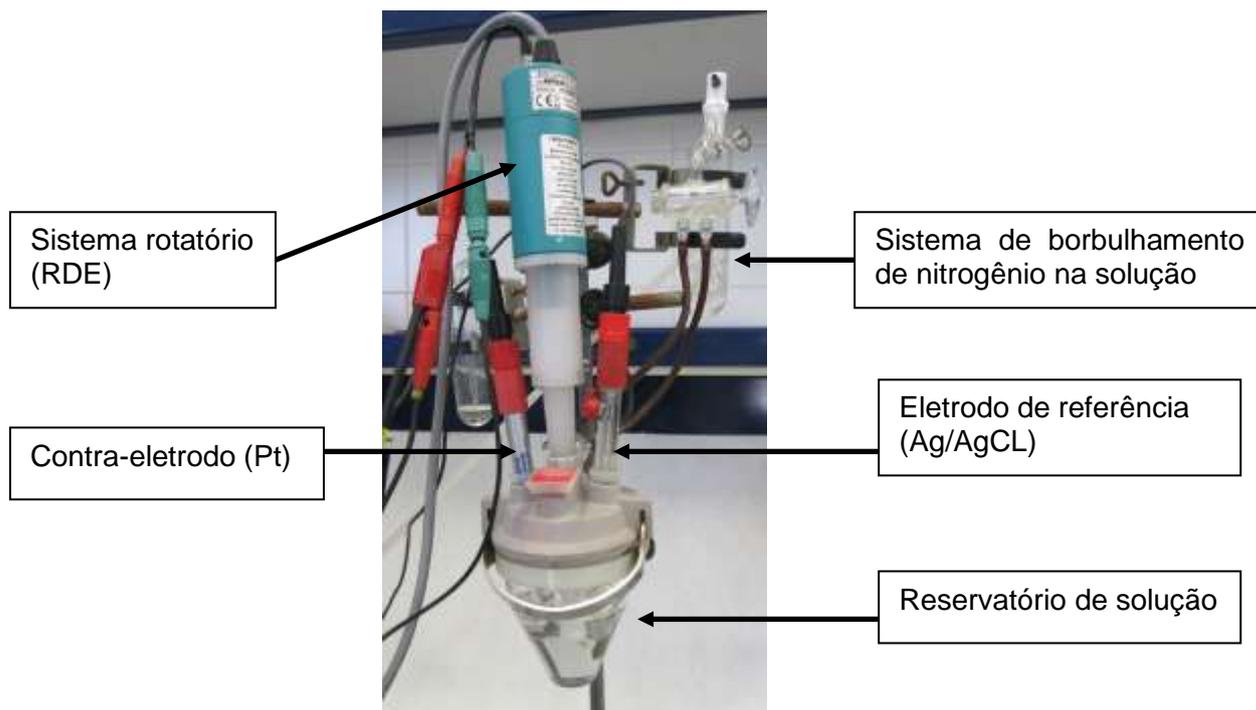


Figura 6: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de voltametria cíclica

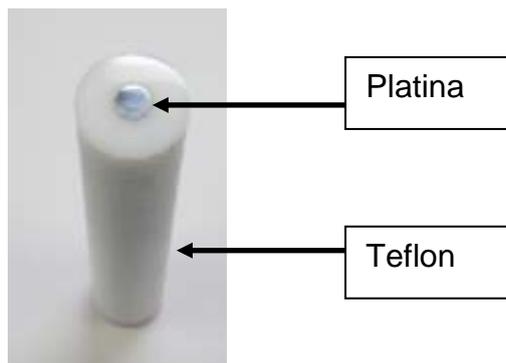


Figura 7: Eletrodo de trabalho (RDE) utilizado nas voltametrias cíclicas

Antes de cada ensaio, a superfície do eletrodo de trabalho foi polida mecanicamente (com a utilização de pó de alumina) e enxaguado com água destilada. As soluções foram desoxigenadas por 10 minutos, com nitrogênio ultra puro. A atmosfera inerte foi mantida durante toda a medição.

Inicialmente, foram realizados ensaios com o eletrodo estático em quatro diferente velocidades de varreduras (10, 20, 40 e 60 mVs^{-1}) e, posteriormente, foram realizados ensaios com o eletrodo em movimento (com velocidades de rotação de 500, 1000, 1500, 2000 e 2500 rpm).

O intervalo de potencial utilizado neste estudo foi de $+1500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a $-1500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Os experimentos eletroquímicos foram controlados por um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT20, conectado a um PC (Software GPES 4.9), conforme foto na Figura 8.

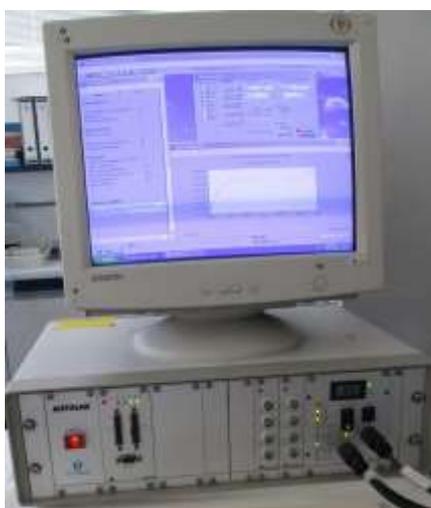


Figura 8: Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT20

5.5.3 Eletro-obtenção

Nos ensaios de eletro-obtenção foi utilizado um reator eletroquímico de vidro pirex de 150 mL. Dois eletrodos de grafite foram usados como cátodo e ânodo e um eletrodo de Ag/AgCl (em KCl saturado) foi utilizado como eletrodo de referência. O ânodo e o cátodo eram constituídos de duas barras de grafite cilíndrico com uma área efetiva $14,15 \text{ cm}^2$, cada um. A Figura 9 mostra um dos cátodos utilizados nos ensaios de eletro-obtenção.

Em cada um dos ensaios foram utilizadas 100 mL das soluções, contendo ouro, cobre, tiosulfato e amônia.



Figura 9: Cátodo utilizado nos ensaios de eletro-obtenção

Na realização dos experimentos de eletro-obtenção foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N, conectado a um PC (Software GPES 4.9), apresentado na Figura 10.



Figura 10: Potenciostato /galvanostato Autolab PGSTAT302N

As determinações das concentrações de ouro e de cobre das soluções utilizadas nos ensaios de eletro-obtenção foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), em um espectrofotômetro modelo Analyst 100 (Perkin-Elmer).

Nas determinações de concentrações de ouro foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de ouro com uma corrente de operação de 10mA, comprimento de onda de 242,8 nm e 0,2 nm largura de banda espectral. Nas determinações das concentrações de cobre foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de cobre com corrente de operação de 10mA, comprimento de onda 218,2 nm e largura de banda espectral foi de 0,2 nm .

Exemplos de curvas de calibração utilizadas, neste trabalho, para as determinações de ouro e cobre por absorção atômica são mostrados na figura 11.

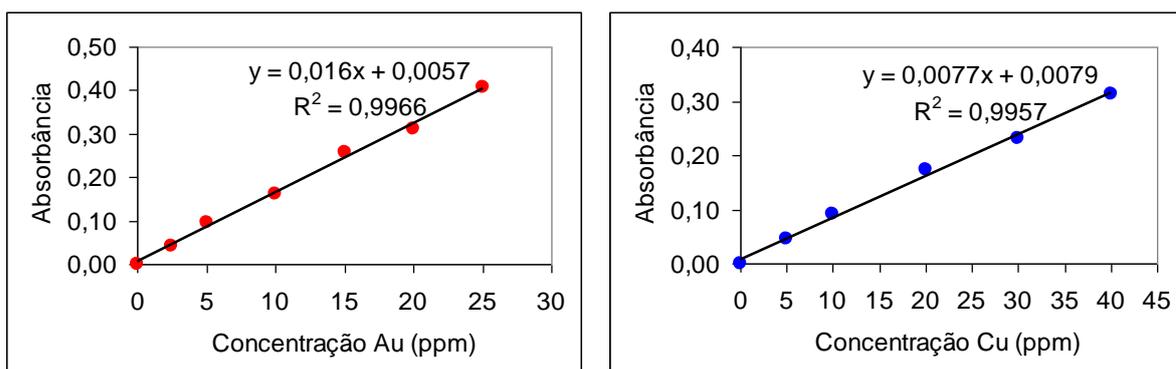


Figura 11: Curvas de calibração utilizadas nas determinações dos metais

5.5.3.1 Rendimento do processo eletroquímico

Para estudar o rendimento do processo eletroquímico de recuperação do ouro a distintas condições de operação e para poder comparar com outros processos foram estimados uma série de parâmetros como a fração do metal recuperada (X_{ME}), o rendimento elétrico (ϕ), a produtividade (ρ) e o consumo específico de energia (E_S), calculados pelas equações 20 -23 mostradas abaixo:

⇒ Fração de metal recuperada

$$X_{ME}(t) = \frac{C_{ME}(0) - C_{ME}(t)}{C_{ME}(0)} \quad (20)$$

Onde:

$X_{ME}(t)$ = fração do metal depositada em função do tempo;

$C_{ME}(0)$ = concentração inicial do metal em solução;

$C_{ME}(t)$ = Concentração do metal no decorrer do tempo.

⇒ Rendimento elétrico ou Faradaico

$$\phi(t) = \frac{n F V (C_{ME}(0) - C_{ME}(t))}{\int_0^t I(t) dt} 100 \quad (21)$$

Onde:

ϕ = rendimento elétrico;

n = número de elétrons envolvidos na reação;

F = constante de Faraday;

V = Volume da solução;

$C_{ME}(0)$ = concentração inicial do metal em solução;

$C_{ME}(t)$ = Concentração do metal no decorrer do tempo;

$\int_0^t I(t) dt$ = integral da densidade de corrente pelo tempo.

⇒ Produtividade

$$\rho(t) = \frac{60000 M (C_{ME}(0) - C_{ME}(t))}{t} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L min}} \right) \quad (22)$$

Onde:

$\rho(t)$ = Produtividade em função do tempo;

$C_{ME}(0)$ = concentração inicial do metal em solução;

$C_{ME}(t)$ = Concentração do metal no decorrer do tempo;

t = tempo.

⇒ Consumo específico de energia

$$E_s(t) = \frac{\int_0^t I(t) U(t) dt}{3600 M V (C_{ME}(0) - C_{ME}(t))} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{kg}} \right) \quad (23)$$

Onde:

$E_s(t)$ = consumo específico de energia;

$C_{ME}(0)$ = concentração inicial do metal em solução;

$C_{ME}(t)$ = Concentração do metal no decorrer do tempo;

V = volume da solução.

É importante salientar que estas equações são válidas quando se trabalha com concentrações em mol/L, a intensidade em A, o volume em L, a tensão em V e o tempo em s.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo serão apresentados e discutidos a seguir. Inicialmente serão apresentados os resultados da caracterização e dos ensaios de lixiviação com deplacante comercial e com as soluções alternativas de tiosulfato. Na sequência serão apresentados os resultados dos ensaios de eletro-obtenção, incluindo os estudos voltamétricos com soluções reais e artificiais.

6.1 Resultados da caracterização das PCI's

Como dito no item 5.3, cada um dos tipos de PCI's foi caracterizada quanto a presença de ouro através da digestão de amostras destas placas em água régia e, posterior, determinação das suas concentrações de ouro por espectroscopia de absorção atômica. Importante ressaltar que em todos os ensaios foram utilizadas PCI's inteiras, sem qualquer tipo de cominuição.

Assim, neste trabalho, as concentrações de ouro extraídas das PCI's nos ensaios com água régia foram consideradas como sendo 100% do ouro presente na superfície das PCI's. Desta forma, os demais resultados obtidos nos ensaios de lixiviação com deplacante comercial e tiosulfato serão mostrados como percentual comparativo em relação à quantidade de ouro extraída pela água régia.

Na Tabela 9 podem ser vistas as quantidades de ouro, calculada por tonelada de PCI, a partir dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização para cada tipo de PCI's.

Os resultados obtidos mostraram que não existe uma uniformidade na quantidade de ouro presente nos diferentes tipos de PCI's, ou seja, cada tipo de PCI contém uma quantidade diferente de ouro, que variam conforme a complexidade e a quantidade de funções apresentadas pelos aparelhos aos quais as mesmas pertenciam. No caso das PCI's utilizadas neste estudo as quantidades de ouro variaram de 142 – 702 g/t.

Tabela 9: Resultados da caracterização das PCI's

Tipo de PCI	Quantidade de Ouro (g/t de PCI)
A	508,7 ± 21,7
B	641,4 ± 29,8
C	142,6 ± 14,1
D	702,3 ± 25,5
E	412,4 ± 14,6
F	421,0 ± 13,3
G	560,9 ± 18,9
H	523,5 ± 27,2

Os resultados obtidos neste estudo mostraram ainda que, com exceção da placa do tipo C, os demais tipos de PCI's continham quantidades de ouro superiores as citadas na literatura, que é de 300-350 g/t ^(1, 52, 53). Esta disparidade entre as quantidades de ouro extraídas neste trabalho e os dados citados em literatura pode ser explicada pela utilização de diferentes tipos de PCI's e/ou pelo ano a que pertenciam as PCI's testadas.

Por fim, os resultados obtidos nestes ensaios de caracterização mostraram que as PCI's de telefones celulares contêm quantidades bastante apreciáveis de ouro em sua composição, visto que os teores médios encontrados em minérios são de 5-10 g/t do metal. Isso torna a sua reciclagem bastante interessante economicamente.

6.2 Resultados dos ensaios de lixiviação

6.2.1 Lixiviação de ouro com deplacante comercial

O cianeto é utilizado a mais de 100 anos na lixiviação de ouro em minérios e, atualmente, também é utilizado na lixiviação de ouro proveniente de fontes secundárias devido a sua elevada eficiência e custo relativamente baixo ^(105 -106).

O processo de extração de ouro por cianetação é um processo essencialmente eletroquímico. O ouro, na presença de oxigênio dissolvido, é oxidado e dissolve-se em uma solução alcalina aquosa de cianeto formando um complexo de cianeto e Au(I), o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, cuja reação global pode ser vista na equação 13 ⁽¹⁰⁵⁾:



Atualmente, podem ser encontrados no mercado produtos denominados deplacantes ou deslplacantes para ouro, que utilizam o cianeto em sua formulação e podem ser usados na recuperação de ouro das placas de circuito impresso e de outros materiais.

O deplacante ou deslplacante utilizado neste trabalho, o GalvaStripper AU é um deslplacante químico de ouro e suas ligas sobre níquel, utilizado por simples imersão. O produto é fornecido na forma de um líquido amarelo, contendo cianeto que remove uma camada de até 1mm de ouro por minuto, à temperatura ambiente ⁽¹⁸¹⁾.

A Figura 12 mostra o percentual médio e o desvio padrão da extração de ouro obtida nos ensaios de lixiviação de PCI's de telefones celulares onde foi utilizado como agente lixivante um deplacante comercial (a base de cianeto), o GalvaStripper AU.

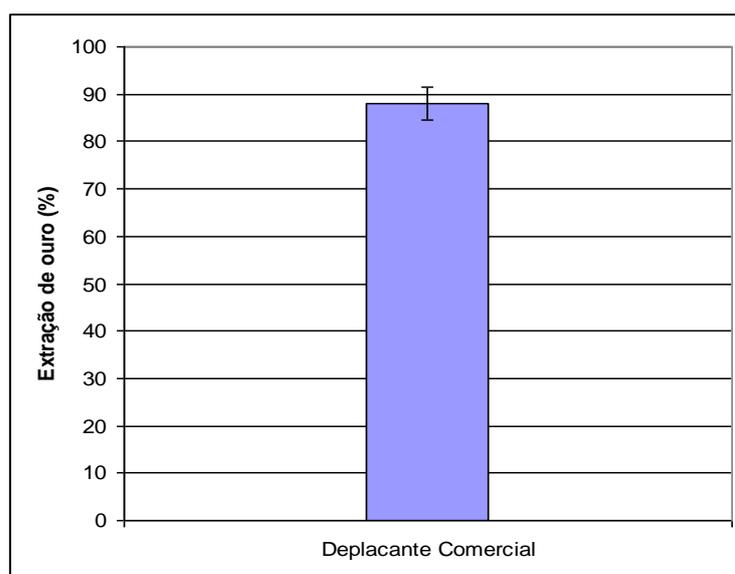


Figura 12: Gráfico dos resultados obtidos com deplacante comercial

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que o deplacante comercial, em duas horas de extração, alcançou um percentual médio de 88% de extração do ouro contido nas PCI's (em relação à água régia), com um desvio padrão médio de 3,5%.

Estes resultados podem ser considerados bons, haja vista a praticidade do processo (sem aquecimento e tempo de lixiviação relativamente curto se comparado a outros reagentes) e a possibilidade de recuperação do ouro presente na solução por técnicas como cementação ou eletrometalurgia.

No entanto, o produto possui em sua formulação o cianeto de potássio, que apresenta um alto grau de toxicidade por inalação, por ingestão e em contato com a pele e um alto poder de contaminação do meio ambiente, pois, em contato com ácidos libera gases tóxicos ⁽¹⁸¹⁾. Por esta razão buscamos neste estudo testar alternativas para a substituição deste produto.

6.2.2 Lixiviação de ouro com tiosulfato

Neste trabalho, buscou-se testar o tiosulfato de sódio e o tiosulfato de amônio como agentes lixiviantes alternativos ao cianeto na lixiviação do ouro contido nas placas de circuito impresso de telefones celulares.

A dissolução do ouro por uma solução de tiosulfato (de sódio ou de amônio) ocorre pela formação de um complexo de ouro, o $Au(S_2O_3)_2^{3-}$. O complexo é solúvel e bastante estável em meio neutro e alcalino. No entanto, somente a manutenção de concentrações adequadas de tiosulfato (de sódio ou de amônio), da amônia, do cobre e do oxigênio, em condições de potencial e pH adequados possibilita uma eficiente extração do ouro ^(112, 115, 116, 124 - 121, 178).

Neste trabalho, foram realizados ensaios com duração de 4 e 24 horas onde foram testadas diversas concentrações de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônia, além de variar as concentrações de hidróxido de amônia e sulfato de cobre, conforme Tabelas 7 e 8.

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação utilizando o tiosulfato de sódio e o tiosulfato de amônia como agentes lixiviantes alternativos ao cianeto serão apresentados e discutidos a seguir.

Antes de analisar os resultados obtidos e as alterações visuais observadas nas soluções e nas PCI's durante os ensaios é importante lembrar o papel que, segundo a literatura, cada um dos reagentes desempenha nos processos de lixiviação de ouro utilizando tiosulfato.

Conforme detalhado no item 4.4.3.1 no processo de lixiviação do ouro tiosulfato age como agente lixiviante. No entanto, a reação de lixiviação é muito lenta e, para que o processo ocorra a velocidades razoáveis, são necessários a presença de íons cobre(II) e de amônia. Os íons cúpricos (Cu^{2+}) agem como catalisadores da reação, enquanto que a amônia tem o papel de estabilizar o cobre na forma cúprica (Cu^{+2}), influenciando nas taxas de dissolução de ouro^(124 - 125, 128, 130 - 131, 134 - 135).

É importante salientar ainda que o tiosulfato é um ânion metaestável que tende a sofrer decomposição química em soluções aquosas. Ele pode sofrer oxidação a sulfito (SO_3^{2-}), a politionatos ($\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$, $n= 2-5$) e a sulfato (SO_4^{2-}), ou a redução a enxofre elementar (S^0) ou sulfeto (S^{2-}), dependendo do pH e do potencial das soluções. No caso dos processos de lixiviação de ouro utilizando o tiosulfato, devido à necessidade da utilização dos íons cúpricos como agente oxidante da reação, a oxidação do tiosulfato pelos íons cúpricos merece atenção especial, pois trata-se de um reação termodinamicamente favorecida. No entanto, em soluções alcalinas amoniacais a oxidação do cobre pelo tiosulfato é muito mais lenta⁽¹³⁰⁾.

Após a realização dos ensaios utilizando o tiosulfato de sódio e o tiosulfato de amônio como agentes lixiviantes alternativos ao cianeto na dissolução do ouro contido nas PCI's, em análise visual das soluções lixiviantes e das PCI's usadas nos ensaios chamou a atenção uma alteração na coloração da solução lixiviante e a formação de um pó amarelado sobre a superfície das PCI's. Cabe salientar que estes dois aspectos foram observados de forma mais intensa nos ensaios com duração de 24 horas.

Estes dois aspectos visuais observados são de suma importância para os resultados obtidos nos ensaios, pois são indicadores da presença de produtos da degradação do tiosulfato, tendo um impacto direto sobre as taxas de lixiviação do ouro.

A Figura 13 mostra a alteração na coloração da solução lixiviante observada durante a realização dos ensaios. Verifica-se que as soluções contendo cobre passaram da coloração azul escura para a incolor.

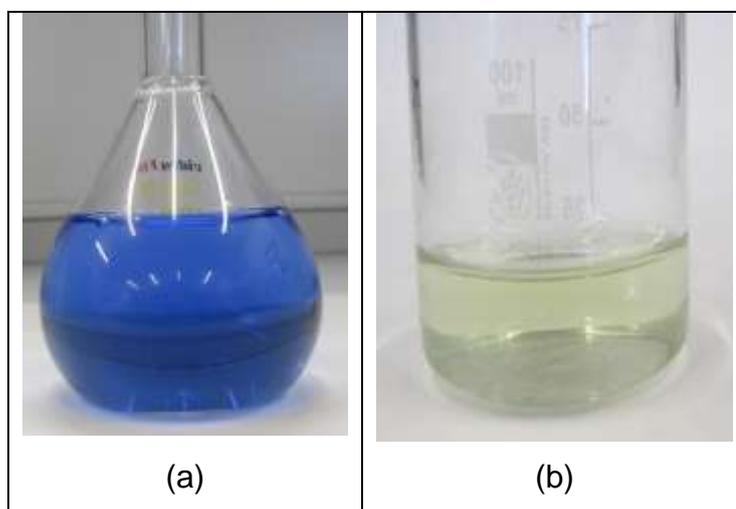


Figura 13: Soluções lixiviantes; a) inicial; b) final

A partir do momento em que o sulfato de cobre (íons de cobre-II) foi adicionado nas soluções contendo amônia, as soluções adquiriram uma coloração azul escura. Esta coloração se deve a formação do complexo tetraaminocobre(II), um complexo estável. Assim, a ausência de cor nas soluções indica que o complexo tetraaminocobre(II) reagiu com o tiosulfato formando complexos de cobre(I) e, ocasionando a degradação do tiosulfato. Esta reação ocasiona uma redução nas concentrações de cobre(II) e de tiosulfato em solução, reduzindo as taxas de lixiviação do ouro ^(135, 182 - 183).

Após o término dos experimentos também foi possível visualizar, na maioria dos casos, a presença de um pó amarelado na superfície das PCI's utilizadas nos ensaios de lixiviação.

Este pó amarelado, que é formado por enxofre e sulfeto de cobre e forma um revestimento que cobre a superfície do ouro ocasionando a sua passivação e inibindo a lixiviação, é resultado da decomposição do tiosulfato em sistemas de lixiviação que utilizam cobre/tiosulfato em meio alcalino, em ausência de amônia. Segundo a literatura a perda de amônia no sistema pode ser um fator limitante na extração do ouro, uma vez que, a amônia além de ter a função de estabilizar íons

cúpricos pela formação do complexo cobre(II)-amônia, ela também impede a formação de enxofre elementar sobre a superfície de ouro ⁽¹²¹⁾.

Como os nossos experimentos foram realizados em reator aberto e com borbulhamento de ar, é provável que tenha ocorrido evaporação de amônia durante o processo uma vez que a amônia é volátil. Este fato condiz com o observado por Feng & Van Deventer (2010)⁽¹³⁶⁾ em seu artigo sobre os diferentes tipos de sais de tiosulfato na lixiviação de ouro.

Além disso, em ausência de oxigênio os produtos formados pela reação entre o cobre(II) e o tiosulfato são o cobre(I) e o tetrionato, ou seja, a ocorrência deste tipo de reação não só reduz a concentração de cobre(II) em solução, como também destrói o tiosulfato aumentando o seu consumo. Assim, se por um lado a adição controlada de oxigênio ao processo de lixiviação assume um papel importante, pois o mesmo é responsável por regenerar o cobre(II) a partir do cobre(I) formado pela reação com o tiosulfato, por outro lado, a adição de oxigênio em elevadas quantidades ocasiona uma redução nas taxas de lixiviação e um aumento na geração de produtos de degradação do tiosulfato, ocasionando um aumento no consumo do reagente ^(133 - 135, 184 - 186).

No presente trabalho, por questões de ordem técnica, não foi realizada uma análise mais aprofundada sobre a influência das taxas de ar borbulhadas no reator sobre as taxas de lixiviação de ouro, é possível supor que a quantidade de ar borbulhada em solução durante os experimentos não tenha sido a ideal e por isso o cobre presente na solução passou de cobre(II) a cobre(I) incolor, ocasionando também um redução nas taxas de lixiviação do ouro das PCI's de telefones celulares.

De modo geral, pode-se dizer que os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação utilizando tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio, com diferentes concentrações de amônia e com a adição de diferentes concentrações de sulfato de cobre levaram a uma grande variação nas taxas de lixiviação de ouro. As taxas de lixiviação do ouro das PCI's obtidas neste estudo ficaram entre 25-75%, resultados que são consistentes com o relatado na literatura ^(128 - 129, 132, 178, 187).

6.2.2.1 Ensaio com duração de 4 horas

Segundo consta na bibliografia (124 - 125, 128, 130 - 131, 134 - 135) a principal função da presença de íons de cobre no processo de lixiviação com tiosulfato é acelerar as reações. Em vista disto, em todos os ensaios com 4 horas foi adicionado o sulfato de cobre.

Durante a realização dos ensaios com duração de 4 horas pode-se observar que na grande maioria dos casos não houve a alteração significativa na coloração da solução lixiviante durante o processo de lixiviação, ou seja, a solução final manteve a coloração azul indicando a presença do complexo cobre(II)-amônia na solução.

Tiosulfato de sódio

Os resultados obtidos (médias e desvios padrões) nos ensaios de lixiviação com duração de 4 horas, utilizando tiosulfato de sódio como agente lixiviante de ouro, são apresentados nas Figuras 14 e 15.

No gráfico mostrado na Figura 14 observa-se que a maioria das soluções contendo 0,3M de amônia levou a um percentual de extração superior a 50%. Os melhores resultados foram obtidos em soluções contendo 0,15M de tiosulfato e 15mM de sulfato de cobre, com um percentual de extração superior a 62%, com um desvio padrão de 4,5%.

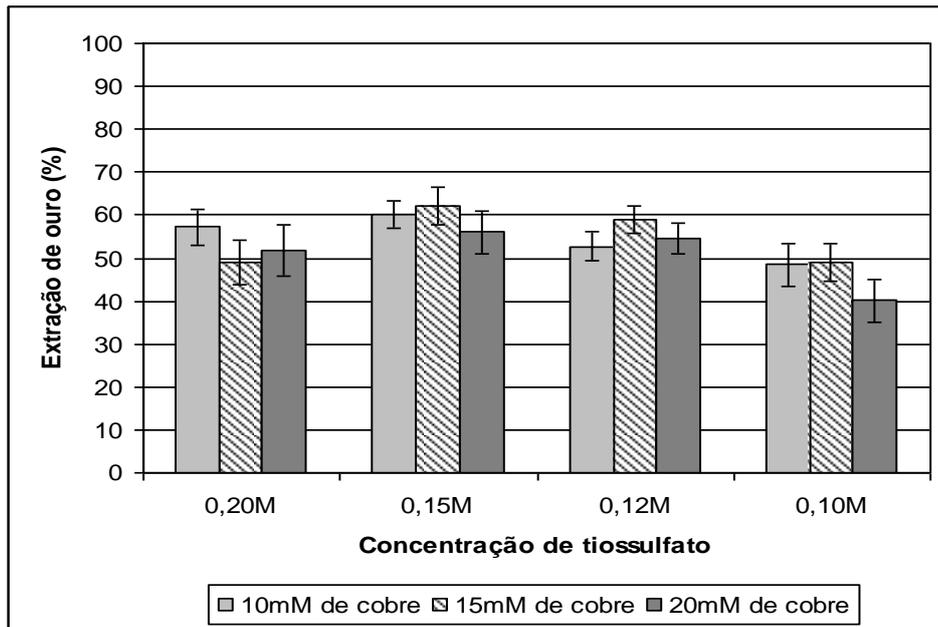


Figura 14: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de sódio em 0,3M de amônia

Já no gráfico da Figura 15 pode-se verificar que os melhores resultados obtidos nos ensaios com 4 horas de duração e 0,2M de amônia foram alcançados com a utilização de soluções contendo 0,12M de tiosulfato 20mM de sulfato de cobre. Com estas concentrações de reagentes foi possível extrair quase 70% do ouro contido nas PCI's, em um desvio padrão de 5,4%.

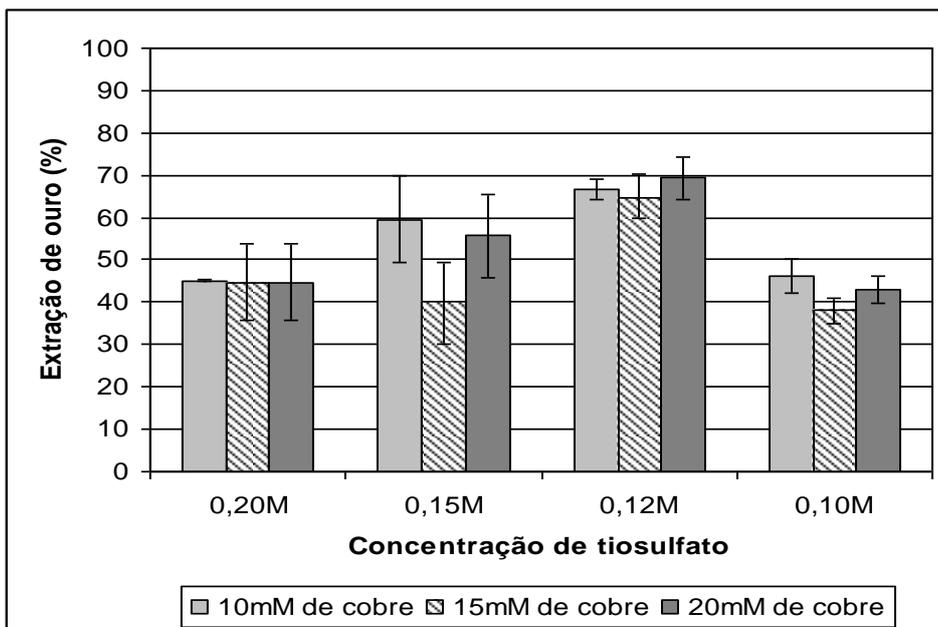


Figura 15: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de sódio em 0,2M de amônia

Analisando os dois gráficos é possível observar um comportamento semelhante com o aumento nas taxas de lixiviação do ouro das PCI's com o aumento de concentração de tiosulfato e, em seguida, depois de ter atingido um valor máximo, as taxas de lixiviação diminuíram com um aumento adicional na concentração de tiosulfato. No gráfico da Figura 14 vemos que, para soluções contendo 0,3M de amônia e considerando-se as concentrações de sulfato de cobre adicionadas, o máximo de extração foi atingido quando se utilizou soluções contendo 0,15M de tiosulfato, depois desta concentração o gráfico mostra uma tendência de redução na taxa de extração para soluções contendo 0,2M de tiosulfato. No gráfico da Figura 15 vemos que, para 0,2M de amônia e considerando-se as concentrações de sulfato de cobre adicionadas, o máximo de lixiviação foi atingido utilizando soluções contendo 0,12M de tiosulfato e, posteriormente, as taxas de lixiviação de ouro voltam a reduzir-se. Este comportamento é semelhante com os resultados verificados nos ensaios de 24h, onde também foi observada esta mesma tendência. Além disso, estes resultados são condizentes com os resultados apresentados por Ha et al. (2010) ⁽¹²⁸⁾.

Tiosulfato de Amônio

Os resultados obtidos (médias e desvios padrões) nos ensaios de lixiviação com duração de 4 horas, utilizando tiosulfato de amônio como agente lixiviante de ouro, estão apresentados nas Figuras 16 e 17.

Pode-se observar nos gráficos das Figuras 16 e 17, no caso do tiosulfato de amônio, os melhores resultados foram obtidos utilizando as menores concentrações de tiosulfato testadas, ou seja, 0,1 e 0,12M. Nestes casos as taxas de extração ultrapassaram os 50%.

Na Figura 16, verificou-se que, para soluções contendo 0,3M de amônia os melhores resultados foram obtidos em soluções contendo 0,10M de tiosulfato e 20mM de sulfato de cobre, com um percentual de extração superior a 58%, com um desvio padrão de 5,1%.

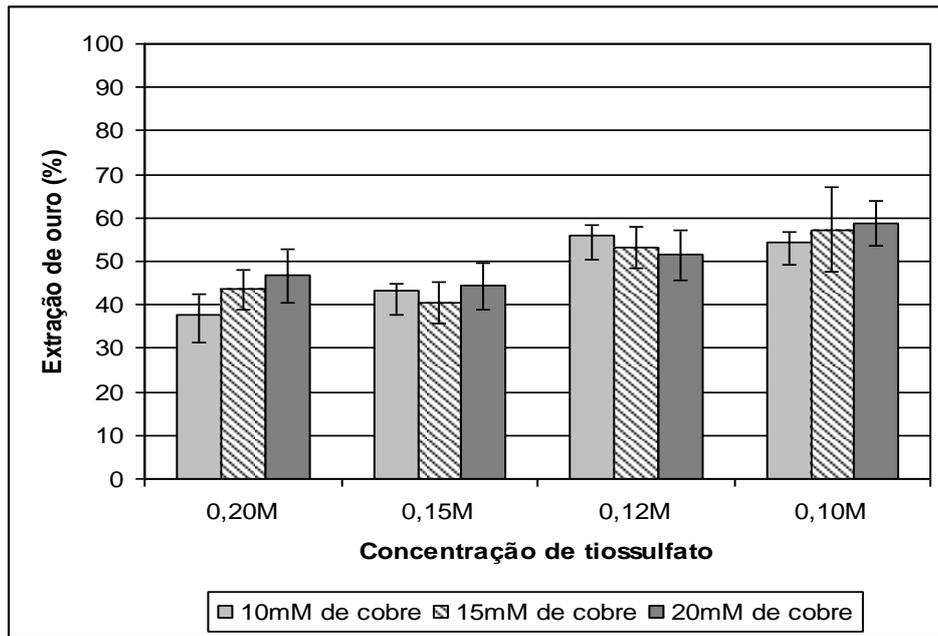


Figura 16: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de amônio em 0,3M de amônia

No gráfico da Figura 17 pode-se verificar que os melhores resultados obtidos nos ensaios com 4 horas de duração foram alcançados com a utilização de soluções contendo 0,12M de tiosulfato, 0,2M de amônia e 20mM de sulfato de cobre. Com estas concentrações de reagentes foi possível extrair quase 75% do ouro contido nas PCI's, em um desvio padrão de 4,0%.

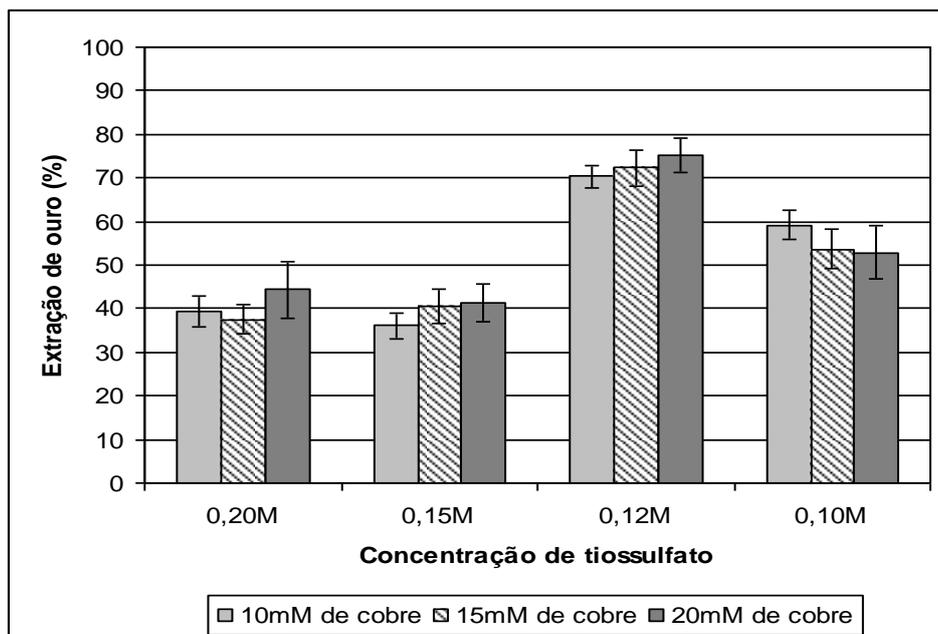


Figura 17: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de amônio em 0,2M de amônia

6.2.2.2 Ensaios com duração de 24 horas

Os resultados dos ensaios de lixiviação com duração de 24 horas estão apresentados na sequência, iniciando com a lixiviação com tiosulfato de sódio e após com o tiosulfato de amônio. Conforme se pode observar nos gráficos que se seguem os resultados obtidos nos ensaios de 24 horas foram inferiores aos resultados obtidos nos ensaios com duração de 4 horas.

Tiosulfato de sódio

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação com duração de 24 horas são apresentados nas Figuras 18 e 19.

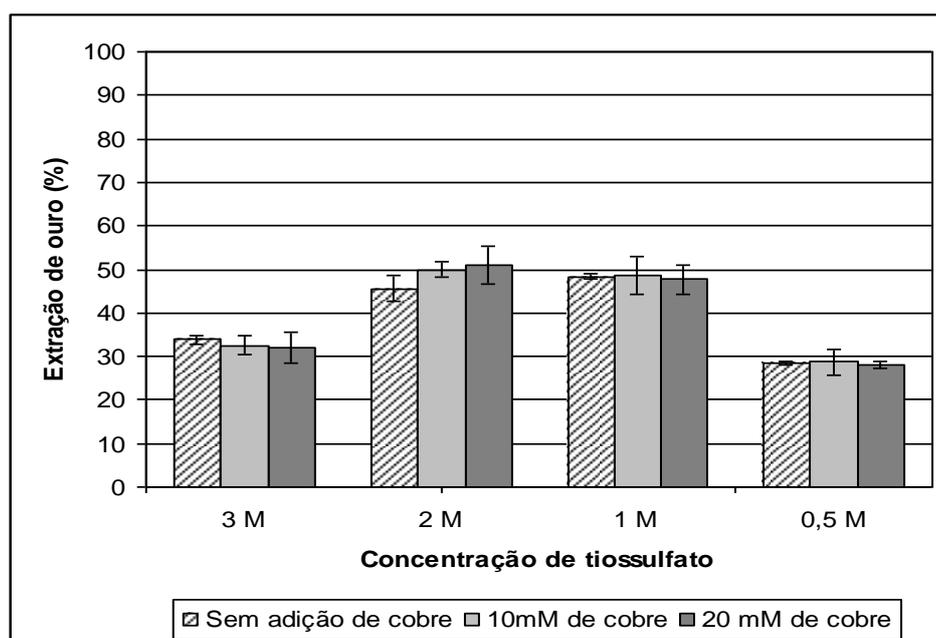


Figura 18: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de sódio em 2,5M de amônia

Os resultados apresentados nos gráficos das Figuras 18 e 19 mostraram que na lixiviação com tiosulfato de sódio, em ensaios com 24h de duração, os melhores resultados foram obtidos utilizando soluções contendo 2M de tiosulfato, 2,5M de amônia e 20mM de sulfato de cobre. Utilizando estas concentrações de reagentes foi possível extrair 51% do ouro das PCI's de telefones celulares, com um desvio de 4,32%. Observa-se também, que soluções contendo 1M de

tiosulfato e 2,5M de amônia (sem sulfato de cobre) e soluções contendo 0,5M de tiosulfato e 1,5M de amônia (com e sem adição de cobre) levaram a uma taxa de extração de 48%, o que levando em conta o menor consumo de reagentes também podem ser considerado como bons resultados.

No gráfico apresentado na Figura 18 pode-se observar que a taxa de lixiviação atingiu o seu máximo em 2M de tiosulfato e, depois, voltou a reduzir quando se aumentou a concentração de tiosulfato para 3M.

Já no gráfico apresentado na Figura 19 observou-se que a taxa de lixiviação apresentou o seu valor máximo para uma concentração de tiosulfato de sódio de 0,5M, mantendo-se estável para concentrações de tiosulfato 1M e 2M e, voltando a ser reduzida em para tiosulfato 3M.

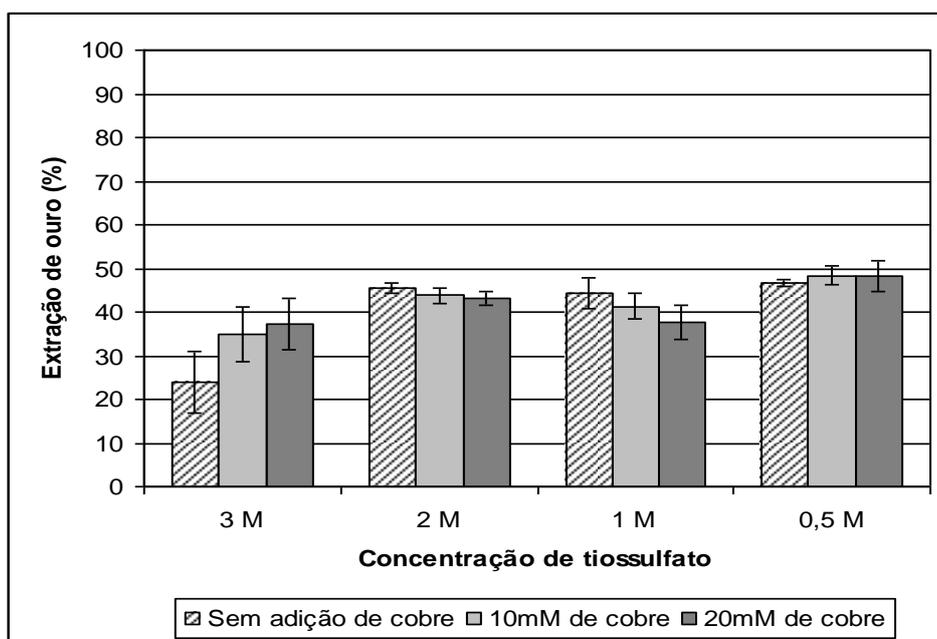


Figura 19: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de sódio em 1,5M de amônia

Estes resultados indicam que um aumento na concentração de tiosulfato não representa um aumento na taxa de lixiviação do ouro. Dados da literatura ^(128, 132) indicam que as concentrações mais elevadas aumentam o consumo de tiosulfato, o que provoca um aumento na concentração de produtos de degradação, tais como sulfato, tritionato e tetrionato. Uma vez que a estabilidade de complexos de ouro com tiosulfato depende da concentração de tiosulfato na solução, espera-se que a lixiviação do ouro aumente com um

aumento na concentração de tiosulfato até que uma composição da solução ótima é alcançada. Portanto, a concentração de tiosulfato tem que ser controlada para que se mantenha uma razão apropriada entre as concentrações de tiosulfato e de amônia, de modo que o cobre possa desempenhar o papel de catalisador envolvendo a variação entre os estados cúprico e cuproso.

Tiosulfato de amônio

Tendo em vista o alto custo do tiosulfato de amônio (aproximadamente 8 vezes o custo do tiosulfato de sódio) e os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação com tiosulfato de sódio não foram realizados ensaios de lixiviação utilizando 3M de tiosulfato de amônio. Assim, a concentração máxima de tiosulfato de amônio testada foi de 2M.

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação com duração de 24 horas, utilizando tiosulfato de amônio como agente lixiviante de ouro, estão apresentados nas Figuras 20 e 21.

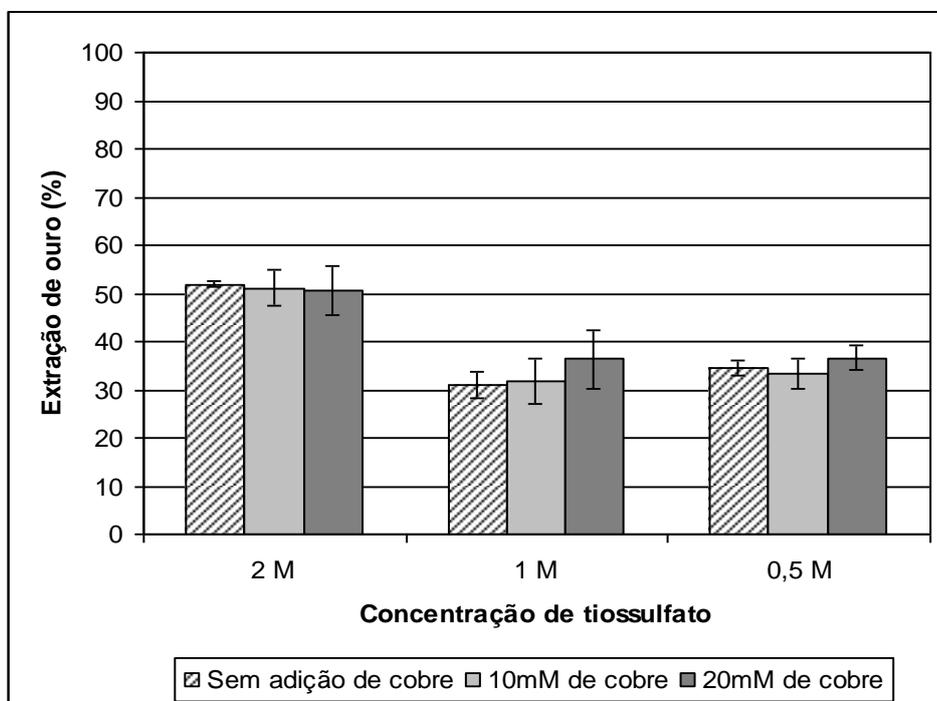


Figura 20: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de amônio em 2,5M de amônia

Os resultados apresentados nos gráficos das Figuras 20 e 21 mostraram que na lixiviação com tiosulfato de amônio, em ensaios com 24h de duração, os melhores resultados foram obtidos utilizando soluções contendo 2M de tiosulfato, 2,5M de amônia (independente da adição ou não de íons cobre). Utilizando estas concentrações de reagentes foi possível extrair cerca de 51% do ouro das PCI's de telefones celulares, com um desvio médio de 3,2%.

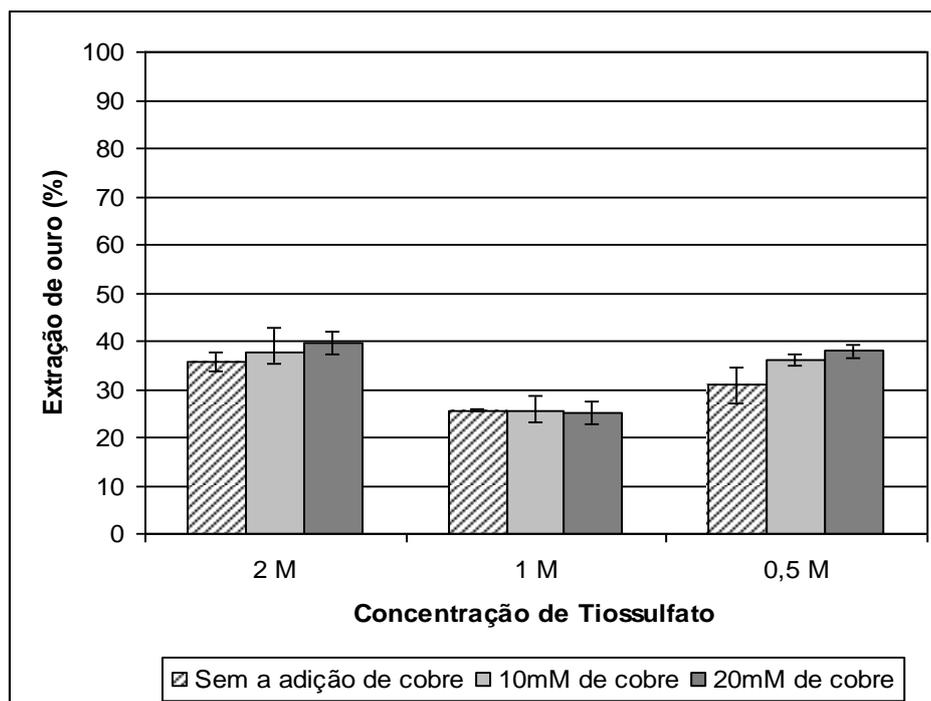


Figura 21: Gráfico comparativo para lixiviação com tiosulfato de amônio em 1,5M de amônia

De um modo geral pode-se dizer que nas condições testadas nos ensaios com duração de 24h, os resultados foram inferiores aos obtidos quando se utilizou o tiosulfato de sódio, haja vista que, com exceção das soluções contendo 2M de tiosulfato e 2,5M de amônia, as demais soluções testadas neste grupo de ensaios levaram a obtenção de taxas de lixiviação de ouro inferiores.

No que se refere apenas a influência da adição de cobre nas taxas de lixiviação foi possível observar que, contrariando dados da literatura ^(114 - 115, 121, 128, 135), nos ensaios com 24h de lixiviação não houve diferença significativa entre os resultados dos ensaios em que não foram adicionados íons de cobre (II) para os ensaios em que foi utilizado 10 e 20mM de cobre (II).

Porém, em ao menos um trabalho encontrado na literatura, a adição de cobre também foi considerada desnecessária. Neste trabalho, Feng e van

Deventer (2010)⁽¹³⁶⁾ não adicionaram sulfato de cobre na lixiviação de minérios contendo cobre (calcopirita, por exemplo) por tiosulfato, porém constataram a rápida formação do complexo cobre(II)-amônia a partir da adição de amônia.

Análises realizadas nas soluções lixiviantes utilizadas em nossos ensaios após 24 horas de lixiviação também indicaram que um pequeno percentual do cobre presente nas PCI's foi solubilizado durante os ensaios. Este fato pode ter contribuído para não haver diferença significativa entre os ensaios com e sem a adição de sulfato de cobre(II) e também pelo elevada degradação do tiosulfato.

6.3 Resultados da recuperação do ouro das soluções

Após a realização dos ensaios de lixiviação das placas de circuito impresso de telefones celulares com as soluções de tiosulfato em meio amoniacal obteve-se uma solução contendo ouro e uma grande quantidade de cobre (devido à necessidade de adição de cobre ao processo e também pela própria lixiviação do metal presente nas placas).

O passo seguinte foi recuperar os metais presentes nestas soluções, para isso optou-se pela utilização da técnica de eletro-obtenção.

Para definir os potenciais de eletrodo a serem utilizados nos ensaios de eletro-obtenção foram realizados ensaios preliminares de voltametria visando estudar o comportamento eletroquímico dos metais em solução. Este tipo de análise se faz necessária, pois, o potencial de eletrodo pode ser afetado por vários fatores, tais como: natureza do eletrodo, pH, presença de agentes complexantes em solução, natureza do eletrólito, presença de outros íons metálicos na solução, etc. ⁽¹⁸⁸⁾.

Tendo em vista o maior custo do tiosulfato de amônia e o fato de termos obtido bons resultados nos ensaios de lixiviação utilizando o tiosulfato de sódio, os ensaios de recuperação de ouro utilizando técnicas eletroquímicas foram realizados apenas em soluções contendo tiosulfato de sódio.

6.3.1 Ensaios de voltametria cíclica e eletrodo de disco rotativo (RDE)

Para analisar o comportamento eletroquímico do ouro e do cobre presentes nas soluções foram realizados, primeiramente, ensaios de voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura com o eletrodo de disco rotativo (RDE) estático (sem rotação) e, posteriormente, com diferentes velocidades de rotação do RDE. O intervalo de potencial estudado variou de +1500 mV_{Ag/AgCl} a -1500 mV_{Ag/AgCl}. Nestes ensaios foram utilizadas soluções sintéticas.

Inicialmente foram analisados os comportamentos eletroquímicos de cada um dos metais (ouro e cobre) separadamente e, posteriormente, o comportamento eletroquímico destes metais em uma solução simulando uma solução real obtida na lixiviação do ouro de PCI's, ou seja, uma solução contendo

ouro, cobre e tiosulfato. Todos os ensaios foram realizados em um meio amoniacal (pH $10 \pm 0,1$).

6.3.1.1 Comportamento do tiosulfato frente ao eletrodo

Antes de iniciar os estudos voltamétricos com as soluções contendo os metais de interesse (ouro e cobre) foram realizados ensaios de voltametria cíclica com soluções contendo apenas tiosulfato em meio amoniacal. Estes ensaios tiveram por objetivo verificar o comportamento eletroquímico do tiosulfato frente ao eletrodo de platina, verificando a possibilidade da ocorrência de picos catódicos que pudessem interferir na análise do comportamento eletroquímico do ouro e do cobre. Os resultados obtidos neste estudo, para eletrodo de platina (RDE) sem rotação, são mostrados nos voltamogramas apresentados da Figura 22.

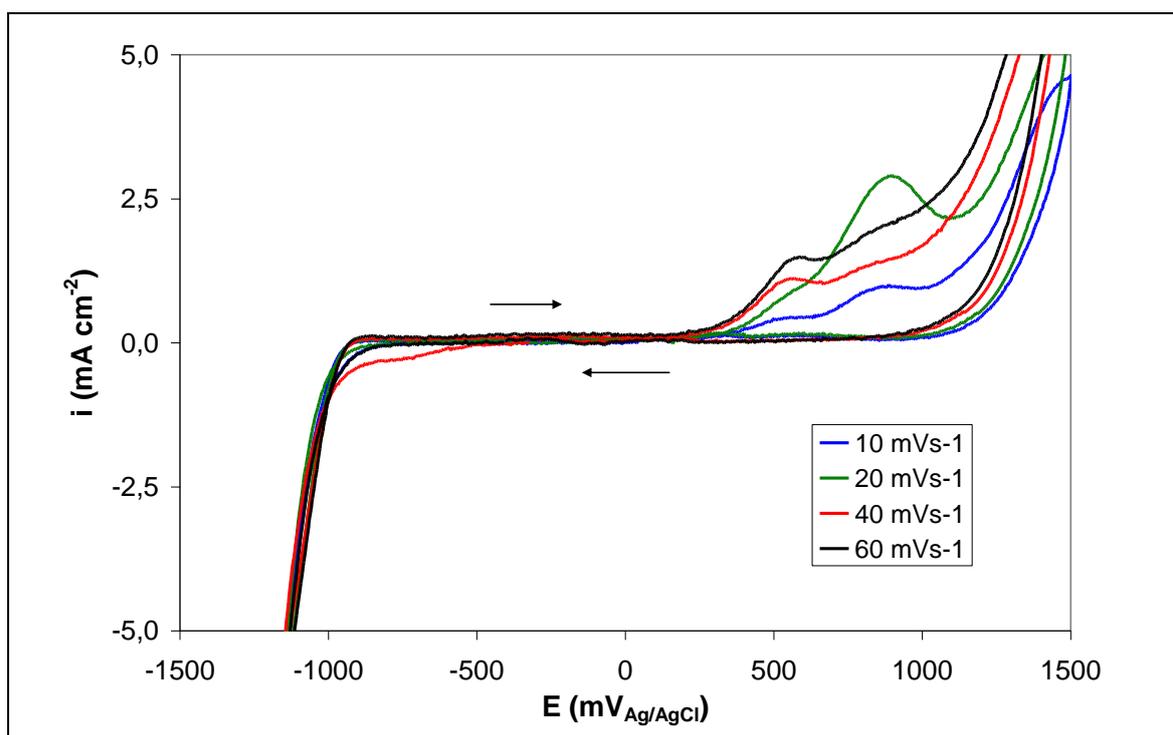


Figura 22: Curvas voltamétricas para tiosulfato de sódio em meio amoniacal com diferentes velocidades de varredura

Pode-se observar nos voltamogramas que não houve a formação de picos de redução catódica no intervalo de potencial compreendido entre de +1000

$mV_{Ag/AgCl}$ e $-1000 mV_{Ag/AgCl}$. O fato de não aparecerem picos catódicos na faixa de potencial analisada indica que não ocorrem reações de redução entre a solução de tiosulfato e o eletrodo de platina que possam interferir na análise dos resultados das voltametrias do ouro e do cobre, o que torna o eletrodo de platina adequado para a realização deste tipo de análise.

Pode-se constatar ainda que nos voltamogramas são observados processos de oxidação anódica em potenciais superiores a $450 mV_{Ag/AgCl}$. Estes picos de oxidação, provavelmente, devem-se a oxidação do tiosulfato a tetrionato e, posteriormente, a enxofre elementar ^(189 - 190). No decorrer dos estudos de lixiviação do ouro contido nas PCI's com tiosulfato, realizados neste trabalho, foi possível notar a presença de um pó amarelo sobre a superfície das PCI's, o que denota a possibilidade da ocorrência de processos de oxidação do tiosulfato a enxofre elementar.

6.3.1.2 Estudo voltamétrico do cobre

A fim de estudar o comportamento eletroquímico do cobre contido nas soluções, em um primeiro momento, foram realizados ensaios de voltametria cíclica com cobre em meio amoniacal e, posteriormente, ensaios com cobre em meio contendo tiosulfato de sódio e amônia. Os resultados obtidos nestes ensaios serão discutidos a seguir.

Cobre em meio amoniacal

Os resultados obtidos nos ensaios voltamétricos para o cobre em meio amoniacal, utilizando quatro diferentes velocidades de varredura e eletrodo sem rotação, estão mostrados nos voltamogramas apresentados na Figura 23.

Analisando os voltamogramas obtidos se pode observar a presença de um pico de redução catódica quando a varredura se aproxima de $-50 mV_{Ag/AgCl}$ (pico A) e de um segundo pico de redução catódica próximo a $-500 mV_{Ag/AgCl}$ (pico B). Na mesma Figura pode ser observada, ainda, a presença de dois picos de oxidação anódica, um próximo aos $-130 mV_{Ag/AgCl}$ e outro próximo aos $200 mV_{Ag/AgCl}$. Estes resultados são semelhantes aos resultados obtidos por outros

pesquisadores ^(191 - 193) em estudos sobre o comportamento eletroquímico de soluções de cobre/amônio.

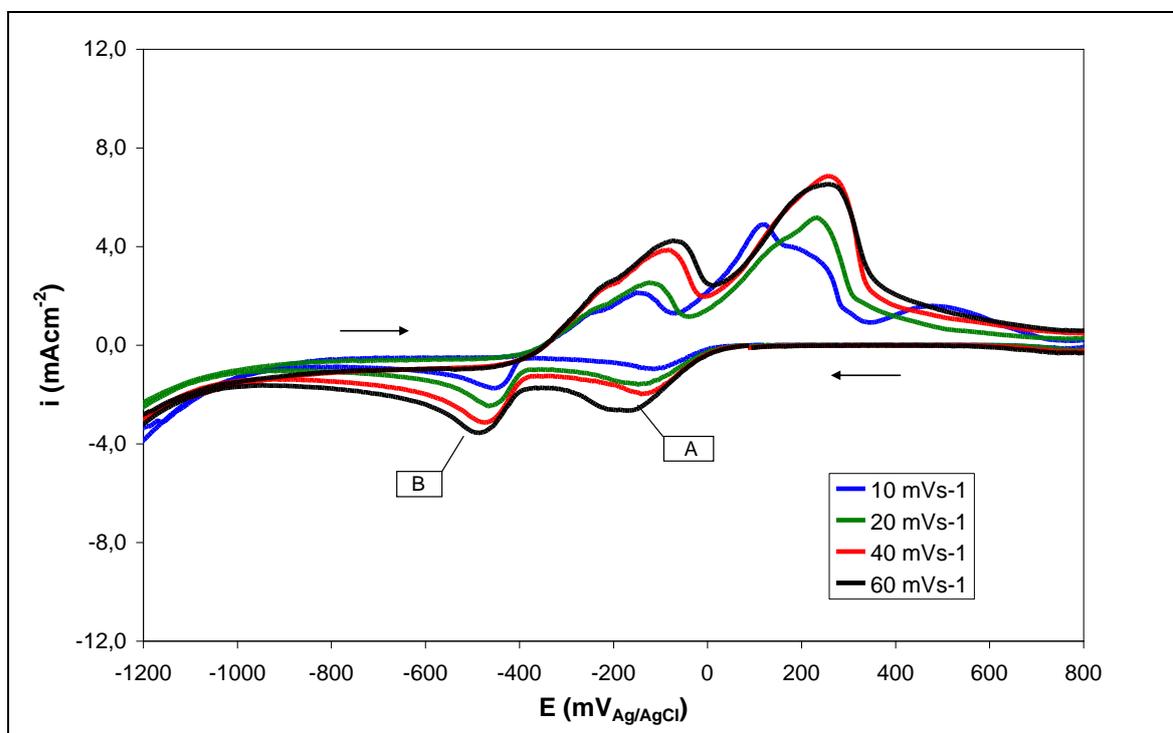


Figura 23: Curvas voltamétricas para cobre em meio amoniacal para diferentes velocidades de varredura

A presença dos dois picos de redução catódica pode ser explicada pelo fato de que o cobre, em solução aquosa, reage com amônio e forma complexos estáveis tanto na forma cúprica $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$, como na forma cuprosa $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$. Assim, a deposição catódica do cobre a partir de soluções amoniacaes dá-se em um mecanismo de duas etapas de redução e o pico em aproximadamente $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ corresponde a uma redução catódica do $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$, ao passo que o pico de redução catódico próximo aos $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ corresponde a uma redução de $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$.

Outro ponto a ser observado nos voltamogramas obtidos a diferentes velocidades de varredura é que tanto os potenciais em que os picos são detectados (tanto catódicos, como anódicos), quanto as intensidades de correntes de pico correspondentes, foram alterados com a velocidade de varredura. Um aumento da velocidade de varredura aumenta a densidade de corrente de pico e desloca o potencial de pico catódico no sentido negativo e o potencial de pico anódico no sentido positivo.

O efeito da velocidade de rotação do eletrodo RDE sobre a redução do cobre em meio amoniacal pode ser estudado nas curvas de polarização catódicas apresentados na Figura 24. As curvas foram obtidas utilizando uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} .

Nesta Figura podem ser observados dois platôs, o primeiro entre -300 e $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ correspondente a redução de $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$ e, o segundo em potenciais mais catódicos que $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ correspondente a redução de $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$.

Cada um destes platôs define uma densidade de corrente limite característica dos processos controlados pela etapa de transporte de massa. Como se pode observar a densidade de corrente limite aumenta com o aumento da velocidade de giro do eletrodo. Além disso, a densidade de corrente limite do segundo platô é aproximadamente o dobro da densidade do primeiro platô, o que está de acordo com o processo de redução do cobre em duas etapas.

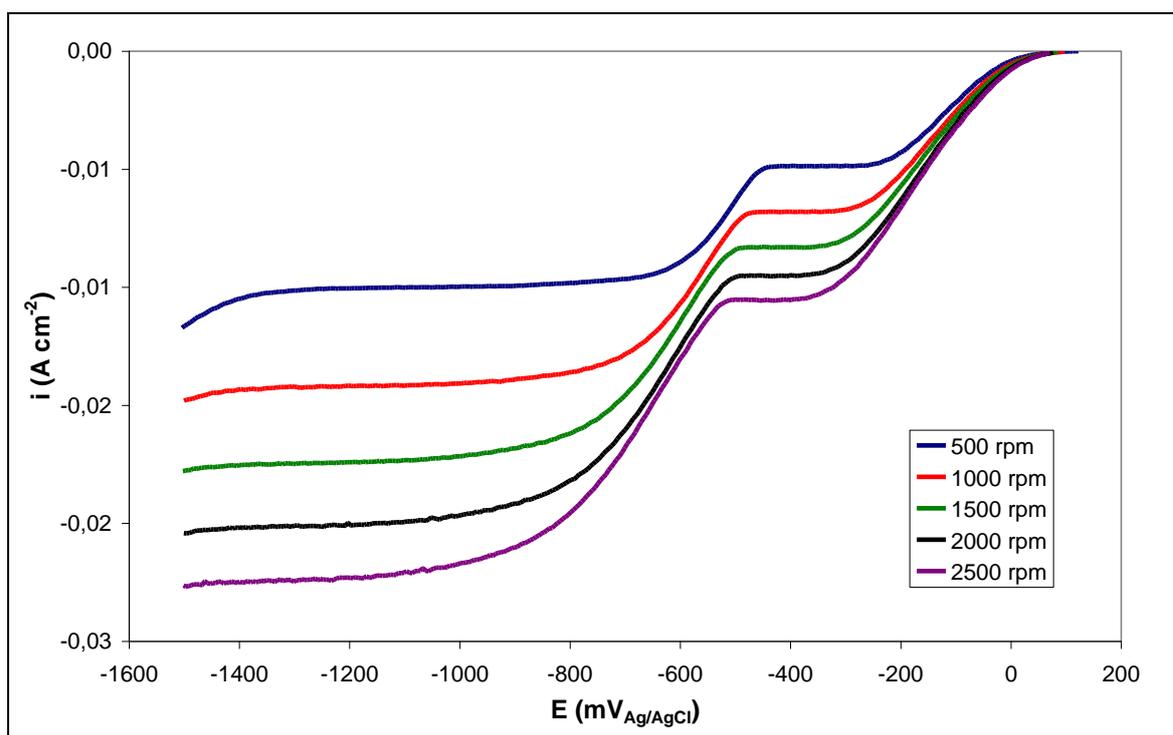


Figura 24: Curvas de polarização catódica para o cobre em meio amoniacal em diferentes velocidades de rotação do eletrodo

Em um eletrodo de disco rotativo (RDE), se a reação eletroquímica é controlada pelo transporte de massa, tendo em conta as equações 13 e 14 da página 38, o coeficiente de transporte de massa é dado por:

$$k = 0,621D_j^{1/2} (D_j/\nu)^{1/6} \omega^{1/2} \quad (17)$$

e a corrente limite pode ser calculada pela equação de Levich, como mostrado na equação 15 da página 38:

$$i_j = 0,62 n F \nu^{-1/6} D_j^{2/3} \omega^{1/2} C$$

A equação de Levich (equação 15) estabelece que a densidade de corrente limite é proporcional a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo. Desta forma, em um processo controlado pelo transporte de massa a representação gráfica da densidade de corrente limite frente a raiz quadrada da velocidade de giro do eletrodo para uma determinada concentração, é uma linha reta que passa pela origem e de cuja inclinação se pode estimar o coeficiente de difusão do reagente, desde que a viscosidade cinemática seja conhecida.

O gráfico que relaciona a variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para soluções contendo cobre em meio amoniacal é apresentado na Figura 25.

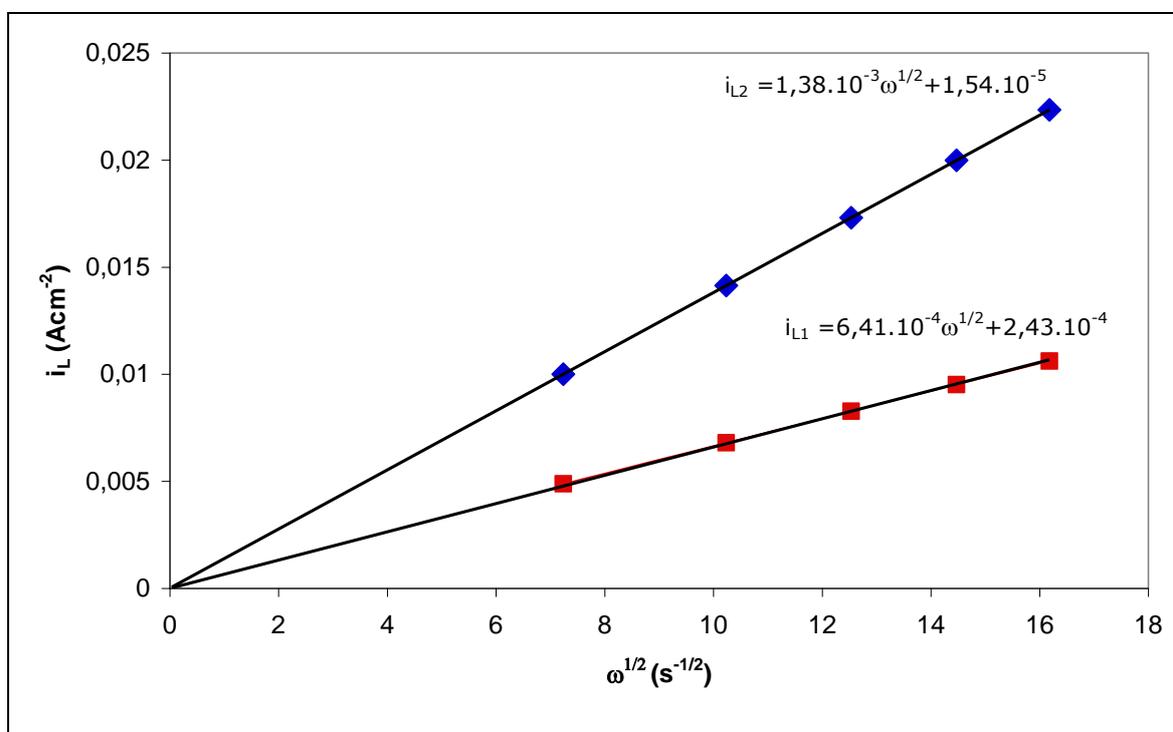


Figura 25: Variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para cobre

Observa-se que nos dois casos (referentes ao primeiro e ao segundo platô observados na Figura 24) se obtêm uma linha reta que passa pela origem e que a densidade de corrente limite correspondente ao segundo platô (i_{L2}) é o dobro do que a do primeiro. Estas duas circunstâncias demonstram que a redução do Cu^{+2} em meio amoniacal ocorre em duas etapas consecutivas controladas pelo transporte de massa.

Assim, utilizando os valores da inclinação da reta do gráfico mostrado na Figura 25 e a equação de Levich foi possível calcular os coeficientes de difusão do cobre, como segue.

Sabendo que:

$n = 1$ (para Cu^{+1}) e 2 (para Cu^{+2})	$F = 96500 \text{ C/mol}$
$\vartheta = 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	$C = 15 \text{ mol/m}^3$

$$i_{\text{Lim}} = 0,621 \cdot n \cdot F \cdot D_j^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} C$$

Então:

Para Cu^{+1} :

$$6,41 = 0,621 \cdot 1 \cdot 96500 \cdot D_j^{2/3} \cdot (1,03 \cdot 10^{-6})^{-1/6} \cdot 15$$

$$D_j^{2/3} = 7,17 \cdot 10^{-7} \quad \Rightarrow \quad D_j = 6,07 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{ou} \quad D_j = 6,07 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Para Cu^{+2} :

$$13,8 = 0,621 \cdot 2 \cdot 96500 \cdot D_j^{2/3} \cdot (1,03 \cdot 10^{-6})^{-1/6} \cdot 15$$

$$D_j^{2/3} = 7,71 \cdot 10^{-7} \quad \Rightarrow \quad D_j = 6,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{ou} \quad D_j = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Os valores de coeficiente de difusão para o cobre obtidos neste estudo são compatíveis com os valores usualmente encontrados na bibliografia ^(194 - 197).

A equação de Levich também pode ser representada em escala logarítmica. Neste caso deve-se obter uma reta com inclinação igual a $\frac{1}{2}$.

A Figura 26 mostra i_{L1} e $(i_{L2} - i_{L1})$ frente a velocidade de rotação do eletrodo em escala logarítmica. Podemos observar que as respectivas linhas apresentam uma inclinação de $\frac{1}{2}$ e são praticamente coincidentes.

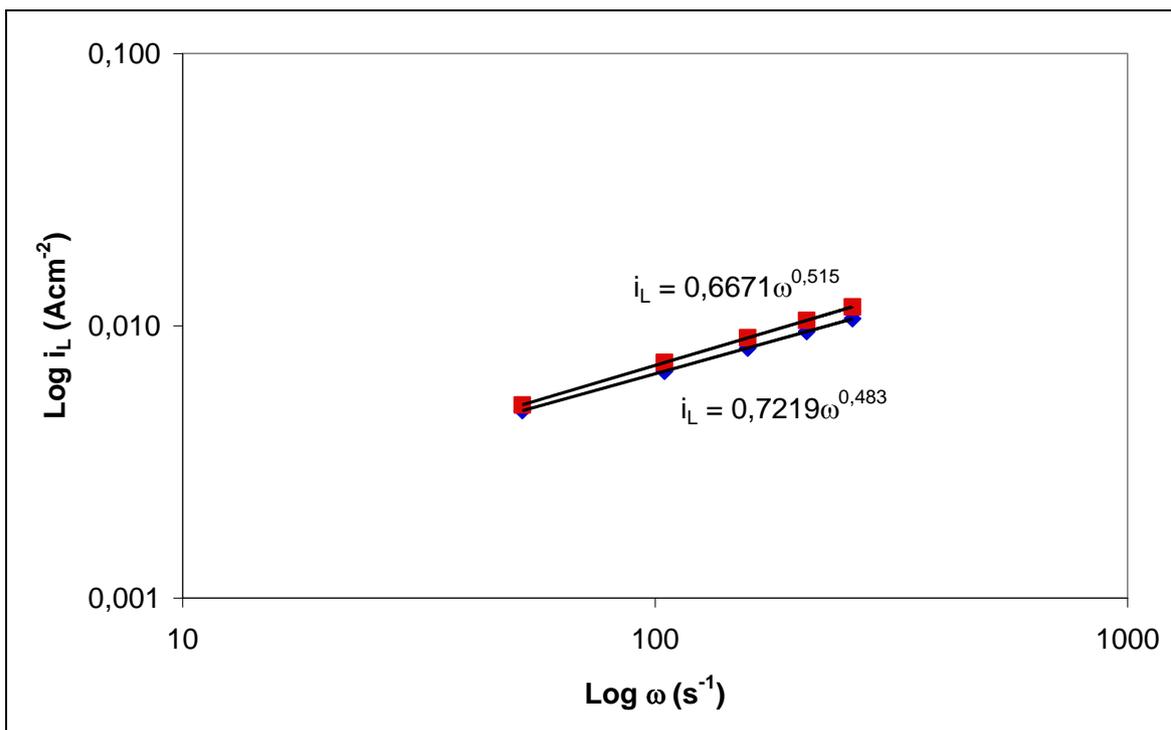


Figura 26: Variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo em escala logarítmica

Cobre em meio contendo tiosulfato de sódio e amônia

Os resultados obtidos nos ensaios de voltametria cíclica com soluções de cobre, em três diferentes velocidades de varredura e com eletrodo sem rotação, são mostrados nos voltamogramas apresentados na Figura 27.

Como se pode observar, nas soluções contendo cobre, tiosulfato e amônia apenas um pico (A) de redução catódica e um pico de oxidação anódica são detectados. Estes picos estão situados em aproximadamente $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e em $-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, respectivamente.

A ocorrência de um único pico de redução deve-se a reação do cobre com tiosulfato, formando o complexo de tiosulfato/cobre(I), conforme descrito na equação 6 da página 25. Assim, sob estas condições a eletrodeposição ocorre em um único passo e o pico de redução observado em cerca de $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ corresponde a redução de $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$. Observa-se que a redução do complexo de tiosulfato/cobre(I) ocorre em um potencial de pico muito próximo ao observado para cobre em meio amoniacal sem tiosulfato.

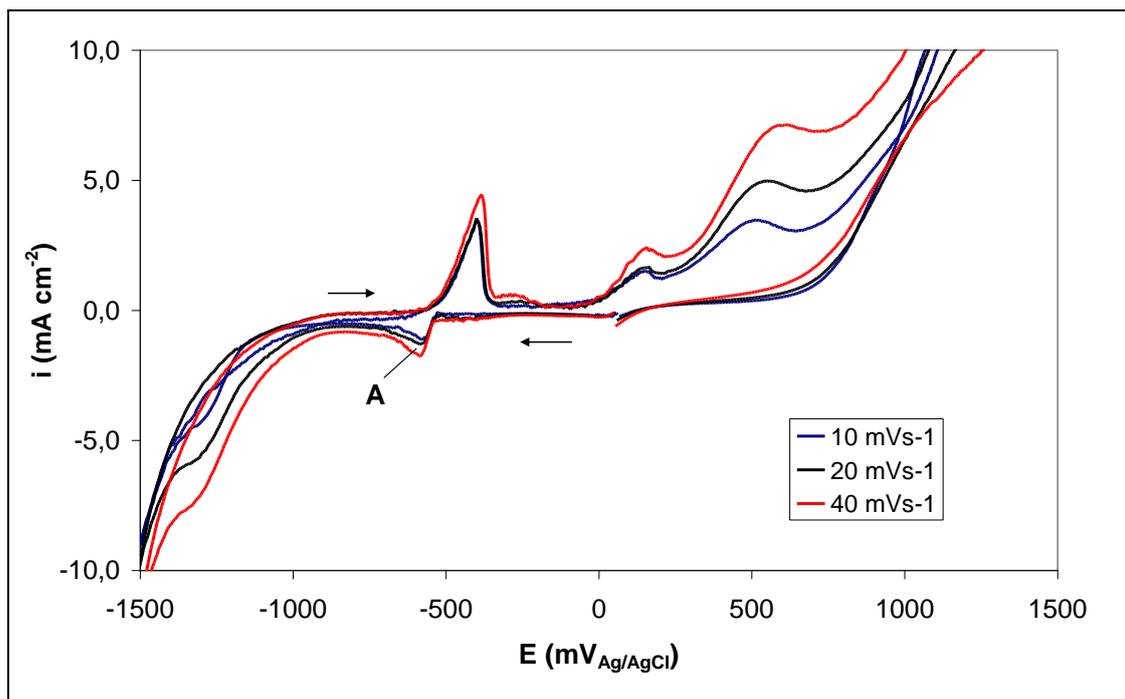


Figura 27: Curvas voltamétricas para cobre e tiosulfato em meio amoniacal para diferentes Velocidades de varredura

As curvas de polarização catódicas que mostram o efeito da velocidade de rotação do eletrodo RDE sobre a redução do cobre em um meio contendo tiosulfato e amônia são apresentados na Figura 28.

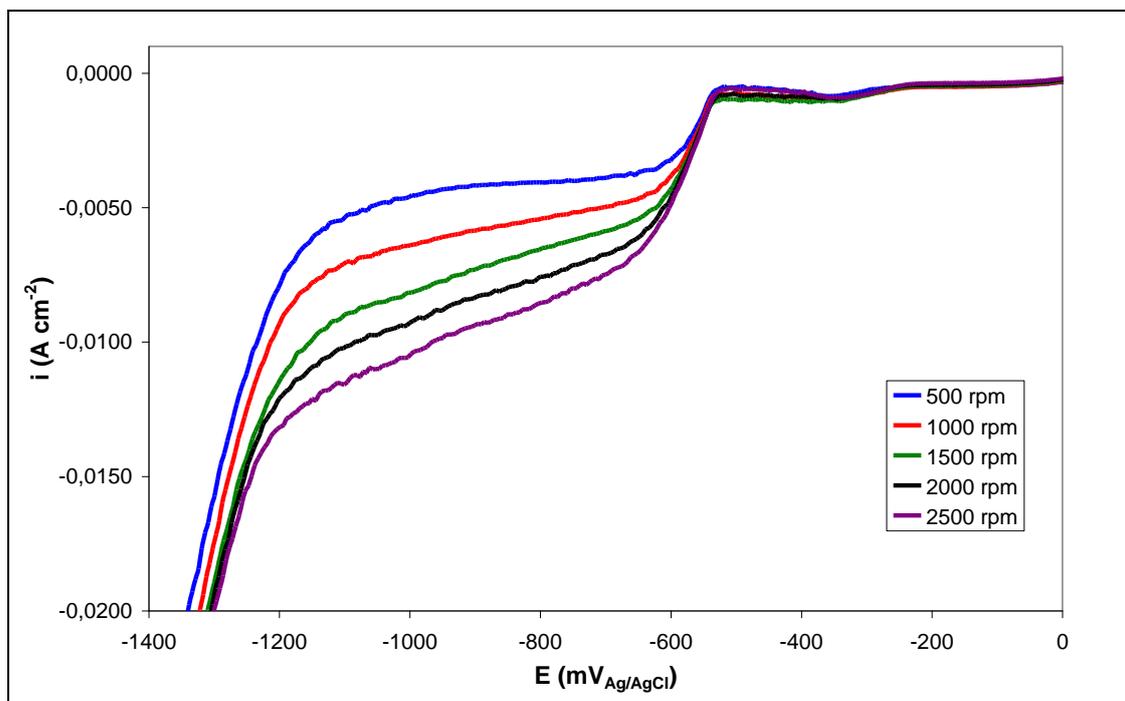


Figura 28: Curvas de polarização catódica para o cobre em meio contendo tiosulfato e amônia para diferentes velocidades de rotação do eletrodo

Na Figura, pode-se observar um platô referente a redução de $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$ em potenciais mais catódicos que $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Além deste platô, verificou-se ainda a existência de um segundo platô entre -450 e $-550 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, provavelmente devido a presença de uma pequena quantidade de cobre(II) não reduzido pelo tiosulfato. Neste caso o platô que define a densidade de corrente é obtido em potenciais compreendidos entre -600 e $-1200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

A Figura 29 mostra um comparativo entre as curvas de polarização catódicas obtidas para soluções de cobre em um meio com tiosulfato e em meio sem tiosulfato para uma velocidade de giro do eletrodo de 1000 rpm .

Nesta Figura observa-se que a redução do Cu^{+1} ocorre nos mesmos potenciais para ambos os meios e que a altura do platô em meio tiosulfato é muito similar ao primeiro platô observado em meio amoniacal, isto corrobora com os mecanismos propostos anteriormente. Na mesma Figura ainda é possível observar que para soluções contendo tiosulfato a redução do meio se produz a potenciais menos catódicos.

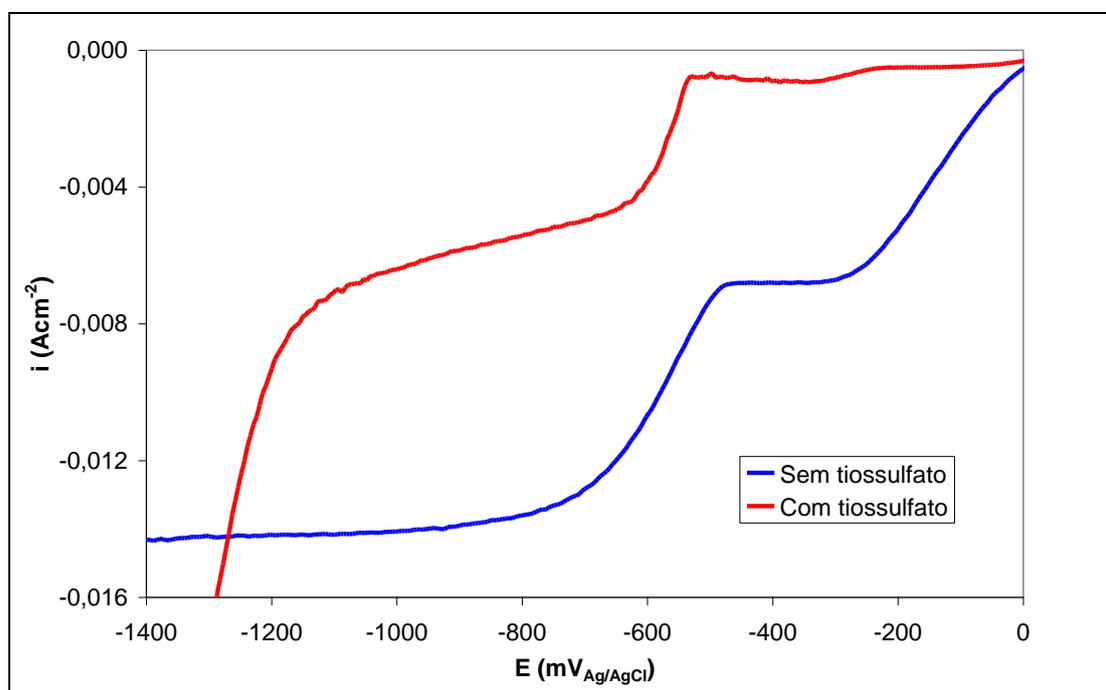


Figura 29: Curvas de polarização catódicas comparativas para soluções de cobre com e sem tiosulfato

A Figura 30 mostra a densidade de corrente limite correspondente a redução do cobre nos dois meios analisados em função da velocidade de giro do

eletrodo em escala logarítmica. As retas obtidas comprovam que ambos os casos cumprem a equação de Levich e que as duas linhas são coincidentes.

A partir dos resultados obtidos neste estudo e utilizando o mesmo sistema de cálculo apresentado anteriormente obteve-se um coeficiente de difusão de $4,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ou $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o complexo cobre/tiosulfato em meio amoniacal, o que é coerente com os valores encontrados na bibliografia^(198 - 199).

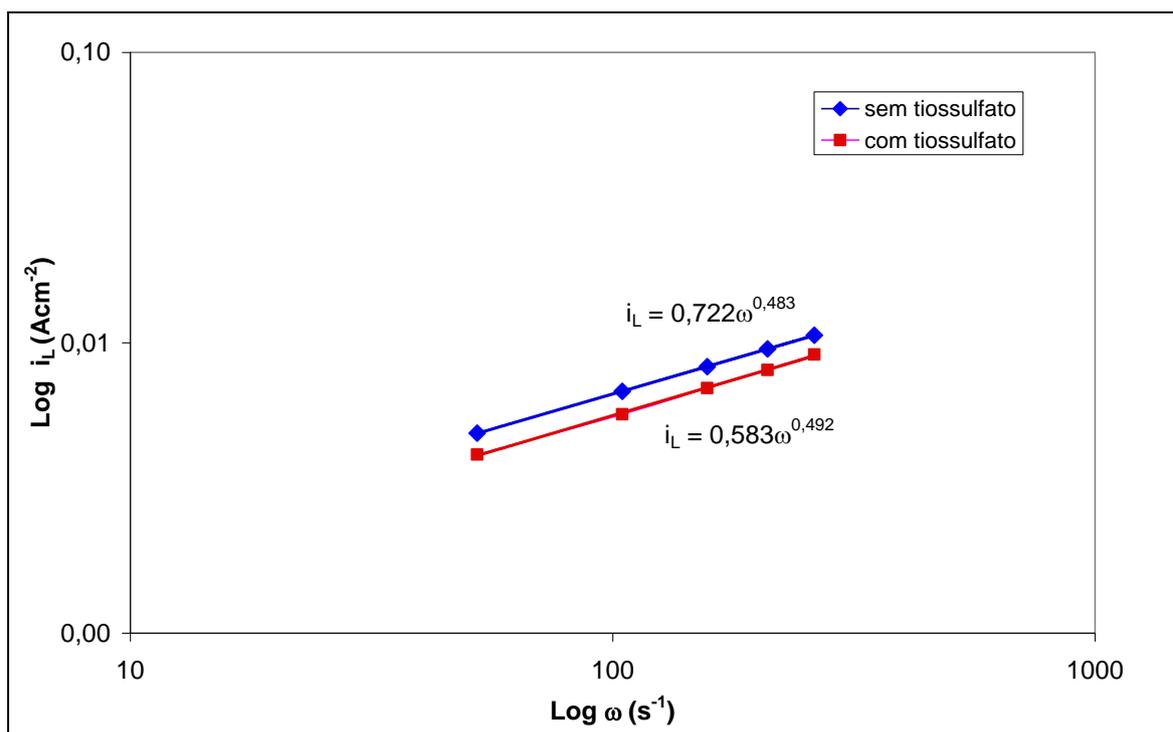


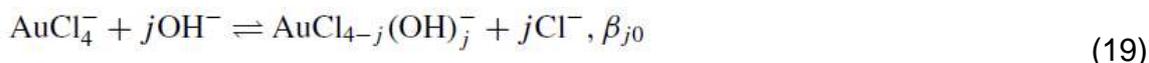
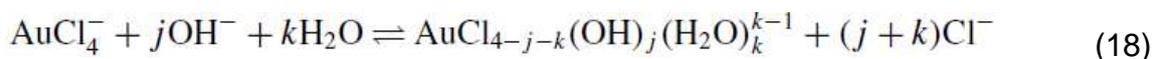
Figura 30: Variação da intensidade de corrente pela velocidade de rotação para soluções de cobre com e sem tiosulfato em escala logarítmica

6.3.1.3 Estudo voltamétrico do ouro

A fim de estudar o comportamento eletroquímico do ouro contido nas soluções foram realizados ensaios de voltametria cíclica em soluções de ouro sem tiosulfato e em soluções de ouro com tiosulfato. Os resultados obtidos nestes ensaios serão discutidos a seguir.

Antes de iniciar a análise dos resultados das voltametrias obtidas para as soluções sintéticas contendo ouro, cabe salientar que o ânion $[\text{AuCl}_4^-]$ utilizado neste trabalho quando em solução aquosa pode sofrer tanto hidrólise ácida como

hidrólise alcalina (equações 18 e 19) e, portanto, pode se dissociar formando Au^{+3} e Au^{+1} (200 - 201).



Ouro em meio amoniacal

Os resultados obtidos nas voltametrias realizadas em soluções contendo 50 e 100 ppm de ouro em meio amoniacal, para eletrodo sem agitação e velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} , são apresentados na Figura 31. Este ensaio foi realizado para comprovar que os picos observados eram decorrentes da redução do ouro e não de processos de redução do meio.

Na Figura 31 é possível observar a formação de dois picos de redução catódica, um pico em aproximadamente $200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e outro pico em aproximadamente $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Observou-se ainda que, para uma mesma taxa de varredura, a intensidade destes picos aumenta com o aumento da concentração de ouro em solução, evidenciando que os dois picos se referem a processos de redução do ouro.

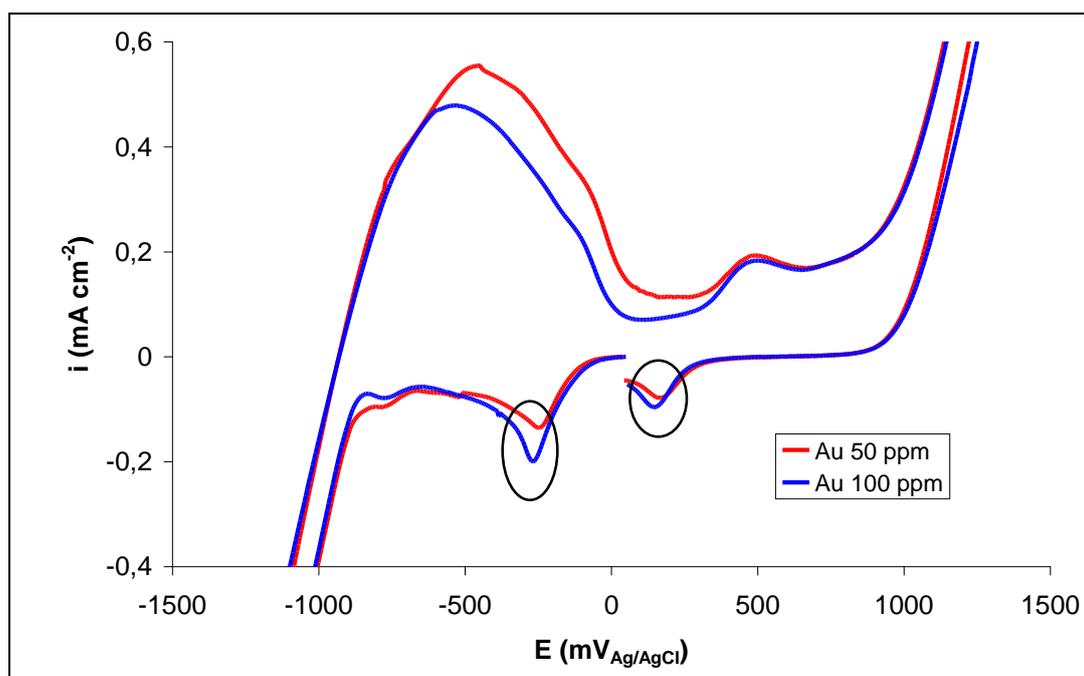


Figura 31: Curvas voltamétricas para 50 e 100 ppm de ouro

A presença de dois picos de redução catódica pode ser explicada pelo fato de que o ânion $[\text{AuCl}_4^-]$ utilizado neste trabalho, quando em solução aquosa, pode sofrer tanto hidrólise ácida como hidrólise alcalina e, portanto, pode se dissociar formando Au^{+3} e Au^{+1} (200 - 201). Desta forma, pode-se afirmar que o pico A em aproximadamente $250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ correspondente a redução de $\text{Au}^{+3}/\text{Au}^{+1}$, e o pico B próximo a $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ correspondente a redução de $\text{Au}^{+1}/\text{Au}^0$. Na mesma Figura ainda podem ser observados o pico de oxidação do ouro em aproximadamente $500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

As curvas de polarização catódicas que mostram o efeito da velocidade de rotação do eletrodo RDE sobre a redução do ouro em meio amoniacal (Au 50 ppm) são apresentadas na Figura 32.

Na figura podem ser observados dois platôs, um entre 550 e $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ correspondente a redução do $\text{Au}^{+3}/\text{Au}^{+1}$ e outro em potenciais entre $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-1000 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ correspondente a redução do $\text{Au}^{+1}/\text{Au}^0$. Neste caso, também foi possível observar que a densidade de corrente limite aumenta com o aumento da velocidade de giro do eletrodo.

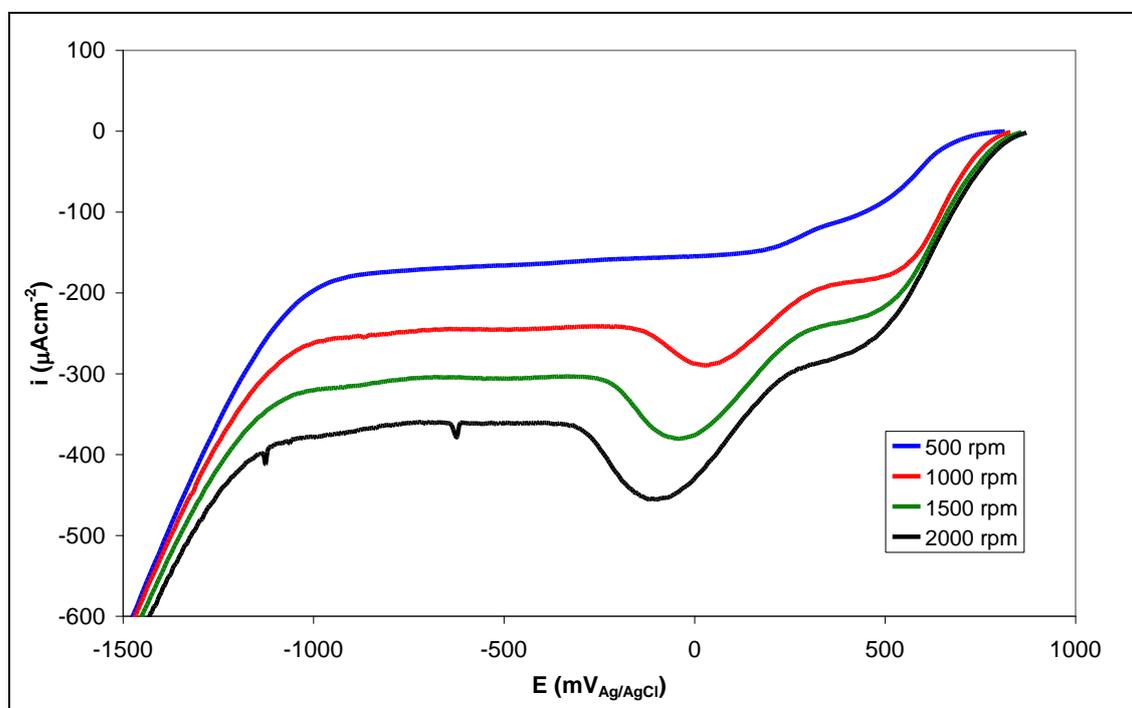


Figura 32: Curvas de polarização catódicas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo para o ouro em meio amoniacal

O gráfico que relaciona a variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para soluções contendo ouro em meio amoniacal é apresentado na Figura 33.

Observa-se que nos dois casos (referentes ao primeiro e ao segundo platô observados na Figura 32) se obtêm uma linha reta que passa próximo da origem e que a densidade de corrente limite correspondente ao segundo platô (i_{L2}) é maior do que a do primeiro. Estas duas circunstâncias demonstram que a redução do Au em meio amoniacal pode ocorrer em duas etapas consecutivas controladas pelo transporte de massa.

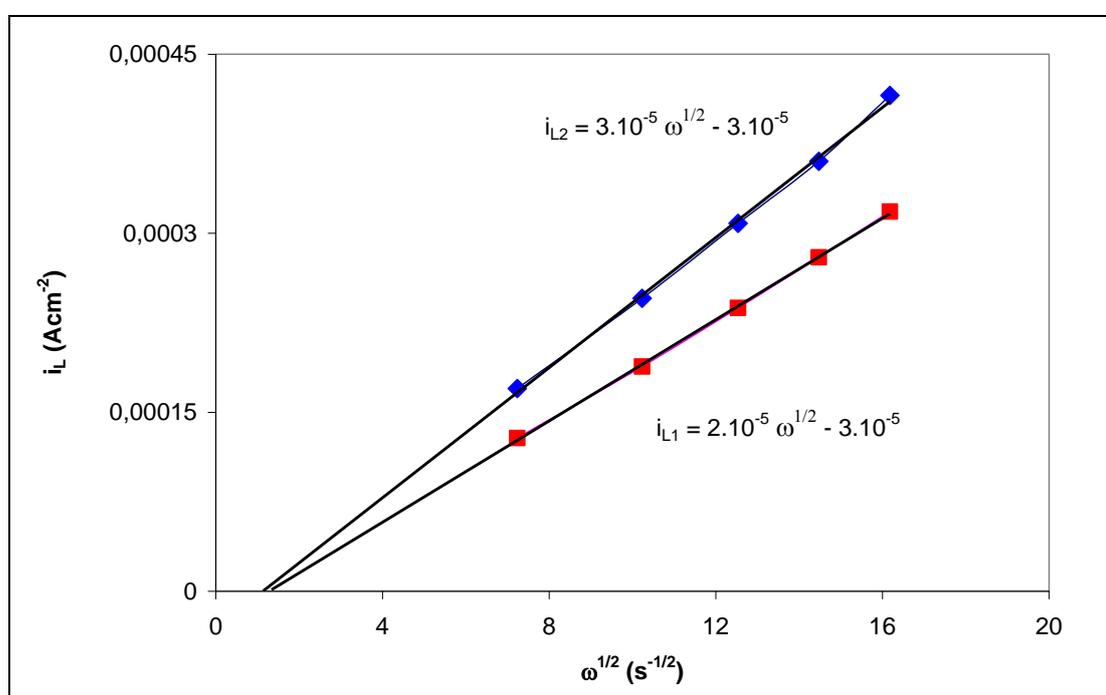


Figura 33: Variação da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para ouro

Os coeficientes de difusão calculados para o ouro a partir da inclinação das retas obtidas neste estudo e da equação de Levich foram:

$$\text{Au}^{+1} \Rightarrow 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (4,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s})$$

$$\text{Au}^{+3} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$$

Os valores dos coeficientes de difusão obtidos neste estudo para o ouro em meio amoniacal são coerentes com os valores encontrados na bibliografia (202).

Ouro em meio contendo tiosulfato e amônia

Na Figura 34 são apresentados os voltamogramas obtidos em uma solução contendo ouro e tiosulfato em meio amoniacal em três velocidades de varredura diferentes.

Como se pode observar, para a solução contendo ouro, tiosulfato e amônia apenas um pico de redução catódica é detectado, ao invés de dois picos de redução catódica detectados nos ensaios com solução contendo ouro em meio amoniacal (Figura 31). Neste caso, o pico único em aproximadamente 250 mV_{Ag/AgCl}, deve-se ao complexo [Au(S₂O₃)₂]³⁻ formado pela reação entre o ouro e tiosulfato, conforme reação 5 mostrada na página 25. Além disto, pode-se observar um pico de oxidação do ouro próximo aos -250 mV_{Ag/AgCl}, o que está de acordo com os resultados obtidos por outros autores ^(124, 125, 135, 203).

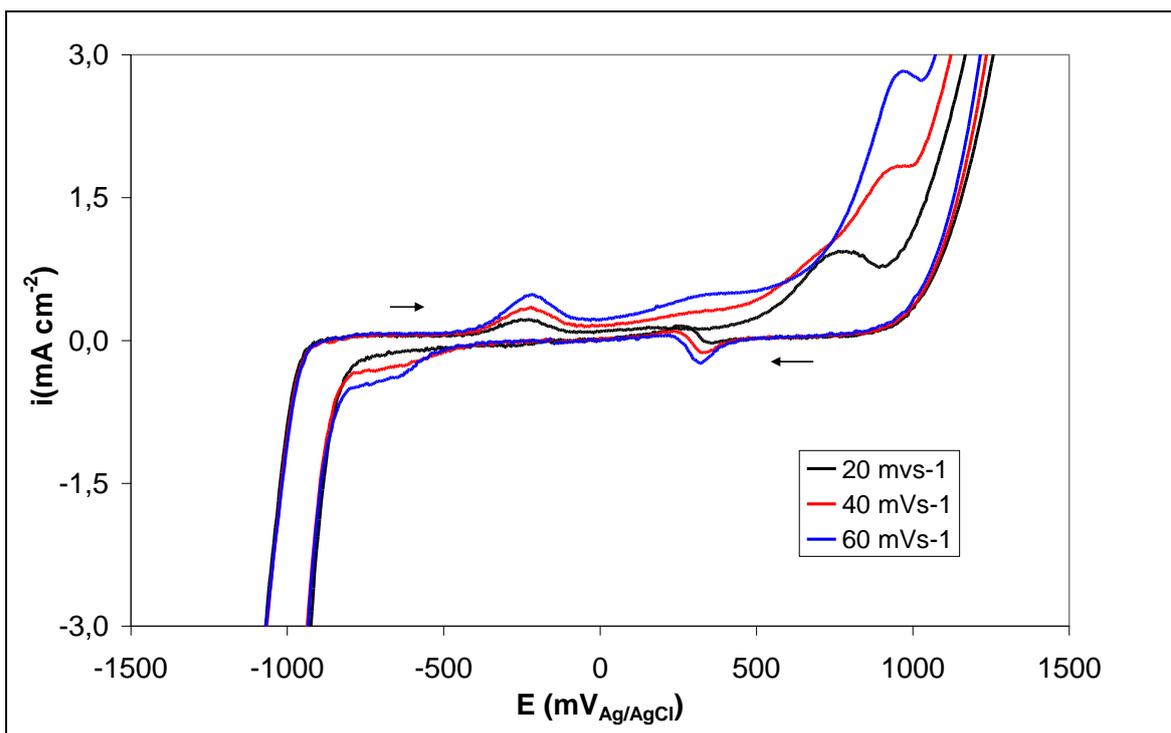


Figura 34: Curvas voltamétricas para ouro com tiosulfato em meio amoniacal

A reação do ouro com o tiosulfato, evidenciada pela ocorrência de um único pico de redução catódica ocorre porque o complexo formado por ouro e tiosulfato apresenta uma maior estabilidade em relação aos complexos de ouro formados com amônia e cloro, por isso, complexo de ouro(I)-tiosulfato predomina

sobre os outros complexos. A ordem das constantes de estabilidade ($\log \beta$) destes complexos é $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] > [\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+]$ > $[\text{AuCl}_2]$, com valores de 26, 19 e 9, respectivamente. Isto ficou evidenciado pelo fato de que, durante a preparação das soluções para os testes, a solução que inicialmente apresentava uma coloração amarelada tornou-se incolor a partir da adição de tiosulfato, característica da formação complexo ouro(I)-tiosulfato.

As curvas de polarização catódicas em diferentes velocidades de rotação do eletrodo e o gráfico da variação da intensidade de corrente em função da velocidade de rotação do eletrodo para a solução contendo ouro e tiosulfato em meio amoniacal são apresentados na Figura 35.

O coeficiente de difusão calculado a partir dos resultados obtidos neste estudo para o complexo ouro-tiosulfato em meio amoniacal foi de $5,05 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ou $5,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Estes valores estão próximos aos obtidos para as soluções de ouro em meio amoniacal, sem tiosulfato, e são coerentes com os valores encontrados na bibliografia ⁽²⁰³⁾.

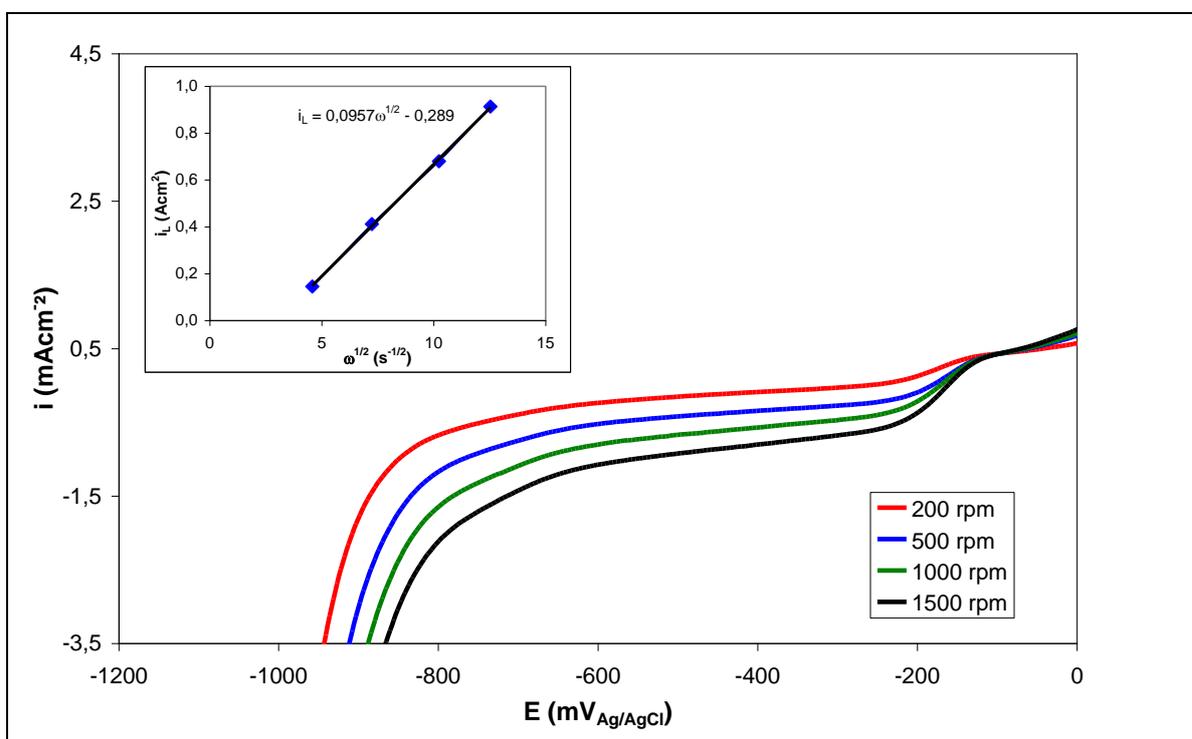


Figura 35: Curvas de polarização e gráfico da variação da intensidade de corrente em função da velocidade de rotação do eletrodo para o ouro e tiosulfato de sódio

A Figura 36 mostra um comparativo entre os voltamogramas obtidos em testes com soluções de ouro com e sem tiosulfato em meio amoniacal. A

sobreposição das curvas mostra que em presença de tiosulfato, o pico de redução catódica desloca-se no sentido positivo.

Este comparativo mostra com maior clareza a diferença entre as respostas obtidas para as duas soluções. Pode-se observar que enquanto na solução contendo apenas ouro em meio amoniacal aparecem dois picos de redução catódica, o pico A (correspondente a redução de $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^{+1}$, em aproximadamente $250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) e o pico B (correspondente a redução de $\text{Au}^{+1}/\text{Au}^0$ em aproximadamente $-250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), na solução contendo tiosulfato aparece apenas um único pico (pico C) de redução catódica (correspondente a redução $\text{Au}^{+1}/\text{Au}^0$, em aproximadamente $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$).

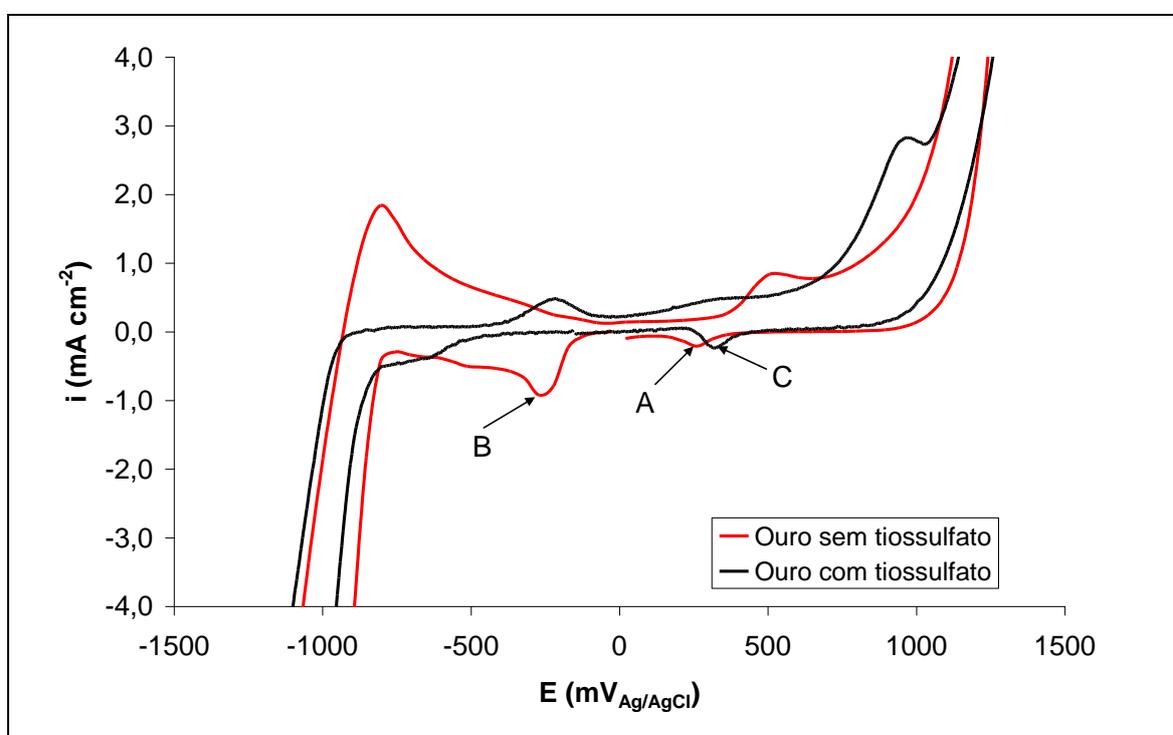


Figura 36: Comparativo das curvas voltamétricas do ouro com e sem tiosulfato

6.3.1.4 Estudo voltamétrico do sistema ouro/cobre/amônia/tiosulfato

A Figura 37 mostra os voltamogramas obtidos para o sistema ouro/cobre/amônia/tiosulfato em três velocidades de varredura diferentes. Nestes ensaios foram utilizadas soluções contendo 100 ppm de ouro, 15 mM de cobre, 0,2 M de amônia e 0,12M tiosulfato.

Pela Figura podemos notar dois picos de redução catódica bem distintos, um pico A em aproximadamente $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, e um pico B em aproximadamente $-650 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Sugere-se que o primeiro pico em aproximadamente $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ é o pico referente a redução do $\text{Au}^{+1}/\text{Au}^0$ e que o segundo pico em aproximadamente $-650 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ é o pico referente a redução do $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$. Nota-se que a presença de ambos os metais (cobre e ouro) em solução de tiosulfato ocasiona um deslocamento dos picos no sentido negativo.

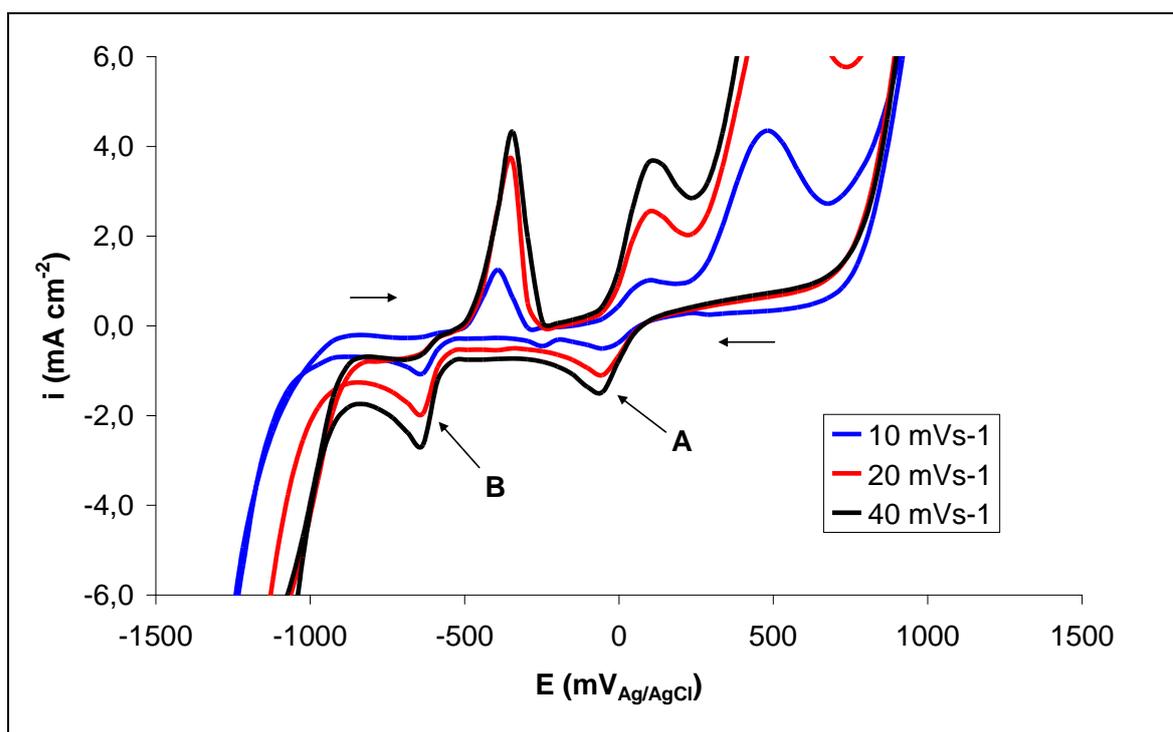


Figura 37: Curvas voltamétricas para o sistema ouro/cobre/amônia/tiosulfato

As curvas de polarização catódicas que mostram o efeito da velocidade de giro do eletrodo RDE sobre a redução do ouro e do cobre em meio contendo tiosulfato e amônia são apresentadas na Figura 38.

Na figura 38 podem ser observados dois platôs, um entre -100 e $-550 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ correspondente a redução de $\text{Au}^{+1}/\text{Au}^0$ e outro em potenciais mais catódicos que $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ correspondente a redução de $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$, comprovando que a eletrodeposição do ouro e do cobre, nestas condições se dá em dois potenciais bem distintos. Observa-se também que a densidade de corrente limite aumenta com o aumento da velocidade de giro do eletrodo.

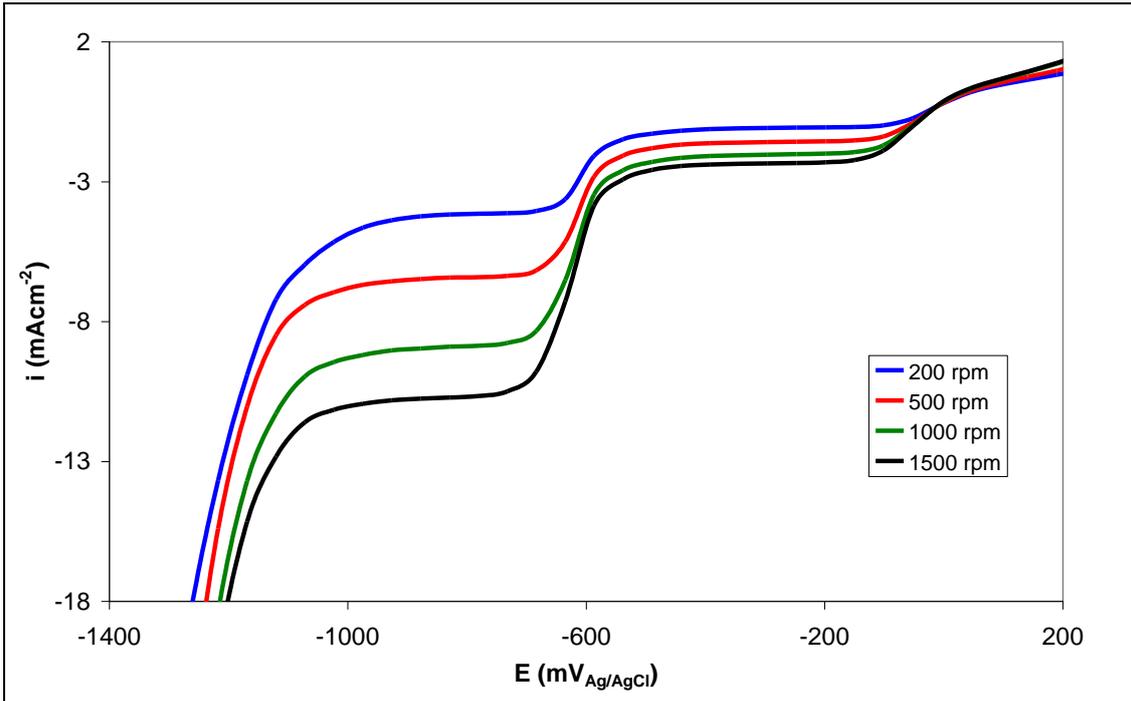


Figura 38: Curvas de polarização catódicas para o sistema ouro/cobre/tiosulfato/amônia em diferentes velocidades de giro do eletrodo

Na Figura 39 são mostradas as densidades de corrente limite obtidas a partir da Figura 38 pela raiz quadrada da velocidade de giro do eletrodo.

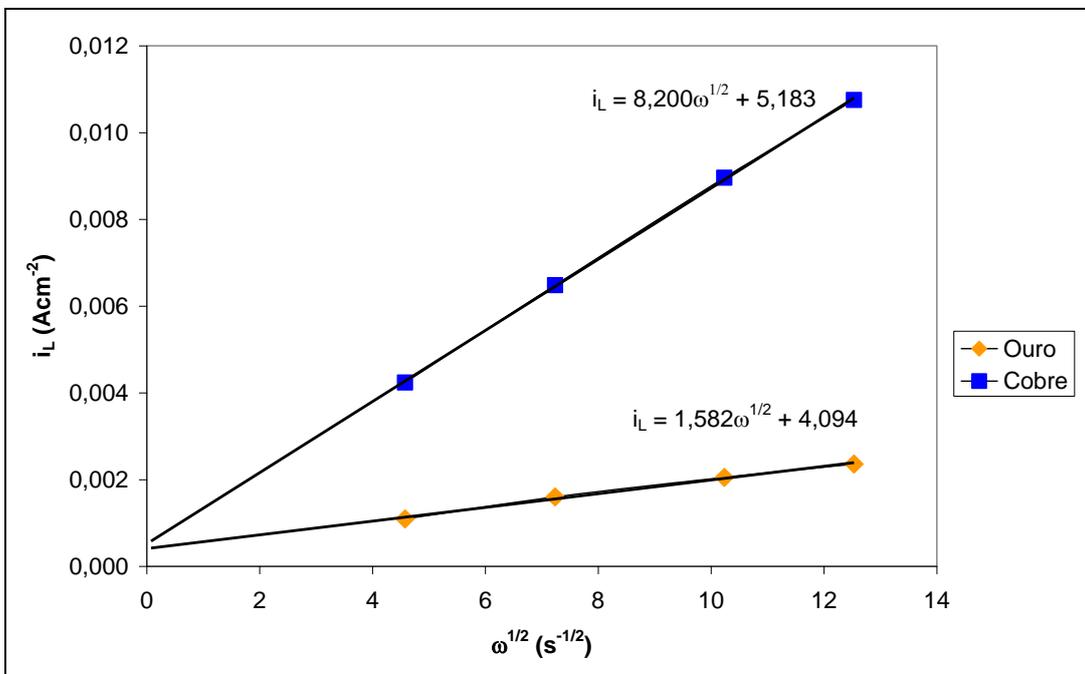


Figura 39: Variação da intensidade de corrente em função da velocidade de rotação do eletrodo para o sistema ouro/cobre/tiosulfato/amônia

Observa-se que para as duas densidades de corrente se obtêm uma linha reta que passa muito próximo da origem e, portanto, seguem a equação de Levich para reações controladas pelo transporte de massa.

A Figura 40 mostra um comparativo entre as voltametrias obtidas para três soluções diferentes. Uma contendo cobre e tiosulfato, outra contendo ouro e tiosulfato e, outra solução contendo ouro, cobre, tiosulfato. Todas as soluções em meio amoniacal.

Na Figura 40 pode-se observar que na solução contendo ouro e tiosulfato em meio amoniacal detectou-se apenas um pico de redução catódica (pico A) em $250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, referente a formação do complexo $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Na solução contendo cobre e tiosulfato foi detectado um pico de redução catódica (pico B) em aproximadamente $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, referente a redução do cobre(I). E, finalmente, na solução contendo ouro e cobre em tiosulfato dois picos de redução catódica são detectados (pico C e D) em aproximadamente $-50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ referente a redução do $\text{Au}^{+1}/\text{Au}^0$ e em aproximadamente $-650 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ referente a redução do $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$.

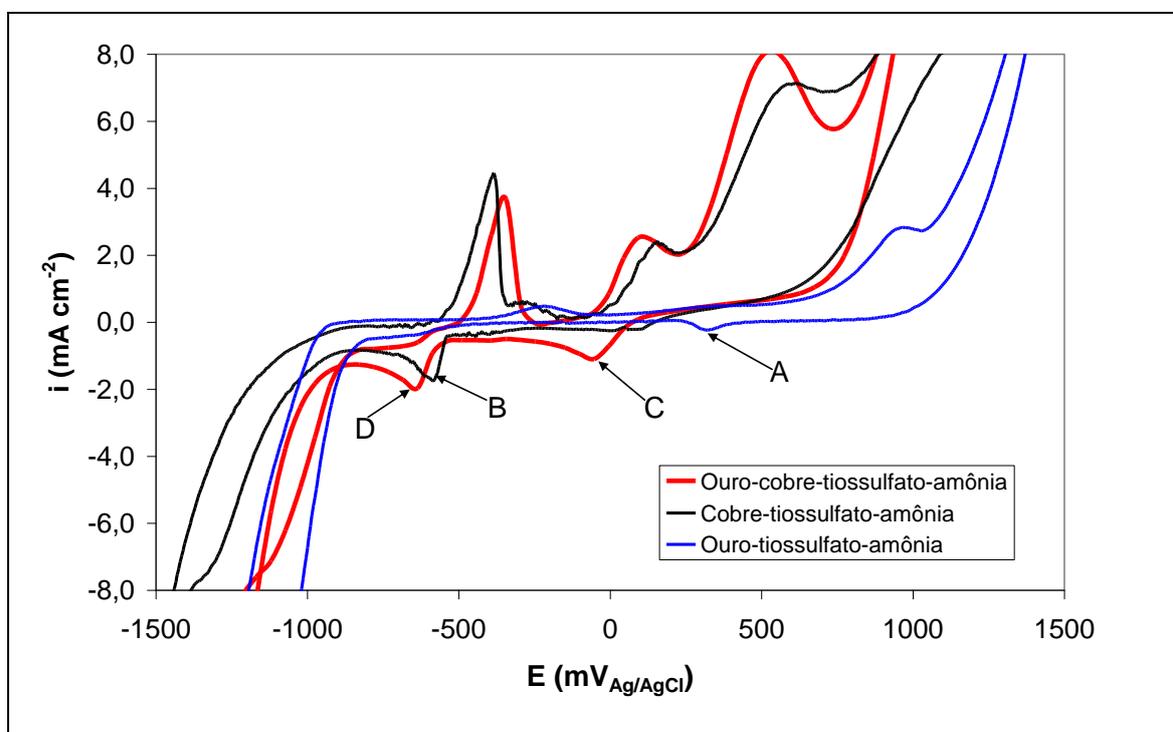


Figura 40: Comparativo das curvas voltamétricas para o sistema ouro/cobre/ amônia/tiosulfato

O fato dos picos de redução do ouro (pico C) e do cobre (pico D) aparecerem claramente separados indica, que sob estas condições, a eletrodeposição seletiva dos dois metais é possível.

6.3.1.5 Comparativo para eletrodos de trabalho de platina e de grafite

Em todos os ensaios de voltametria cíclica cujos resultados foram apresentados anteriormente foram utilizados eletrodos de trabalho de platina, por ser um material inerte que não ocasionaria problemas de interferência nos resultados obtidos. No entanto, como nos ensaios de eletro-obtenção, por questões práticas e econômicas, seriam utilizados cátodos e ânodos de grafite foi necessário realizar um ensaio de voltametria utilizando um eletrodo de trabalho de grafite para que se pudesse comparar com os resultados obtidos com o eletrodo de platina e assim verificar se as eletro-obtenções poderiam ser realizadas nos potenciais obtidos anteriormente.

A Figura 41 mostra um comparativo entre as curvas de voltametria cíclicas obtidas para soluções contendo ouro/cobre/tiosulfato/amônia em eletrodo de platina e em eletrodo de grafite, em um intervalo de potencial de +1500 mV_{Ag/AgCl} a -1500 mV_{Ag/AgCl}.

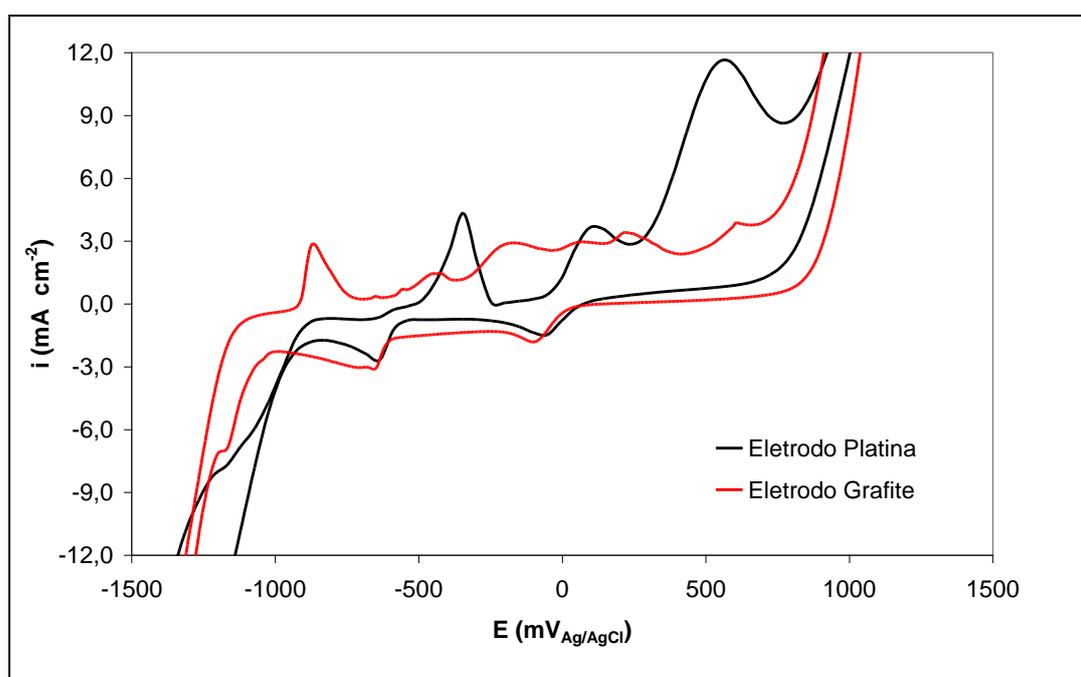


Figura 41: Comparativo eletrodos de trabalho para soluções contendo ouro/cobre/tiosulfato/amônia

Como se pode verificar no que tange aos picos de redução catódica os resultados obtidos quando os metais são depositados no grafite são muito semelhantes aos obtidos quando da utilização da platina, o que significa dizer que se pode utilizar cátodos e ânodos de grafite nos ensaios de eletro-obtenção mantendo a confiabilidade dos resultados obtidos.

6.3.2 Resultados dos ensaios de eletro-obtenção

A partir do estudo das curvas voltamétricas verificou-se que ouro e cobre se reduzem ao estado metálico em diferentes potenciais, o que torna possível a sua recuperação mediante o uso de um reator eletroquímico, utilizando potenciais adequados.

Para este fim foram realizados diversos ensaios de eletro-obtenção (*electrowinning*) a diferentes potenciais de eletrodo selecionados a partir dos ensaios de voltametria cíclica, conforme descrito no item 5.5.3.

Neste estudo, inicialmente foram realizados ensaios de eletro-obtenção de ouro e cobre utilizando soluções sintéticas e, posteriormente, com soluções reais obtidas nos ensaios de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares. Os resultados obtidos nos ensaios de eletro-obtenção serão discutidos a seguir.

6.3.2.1 Resultados para soluções sintéticas contendo 100 ppm de ouro

Nas soluções sintéticas usadas nos ensaios de eletro-obtenção foram utilizados tiosulfato de sódio (0,12M), amônia (0,2M), sulfato de cobre (1000 ppm) e ouro (100 ppm). Também foram realizados ensaios com soluções contendo as mesmas concentrações de ouro, tiosulfato e amônia, mas sem cobre para verificar a influência do cobre sobre a eletrodeposição do ouro. As soluções foram preparadas conforme descrito no item 5.5.1.

Evolução das frações dos metais recuperadas

A evolução da fração de ouro recuperada (X_{Au}) com o tempo para soluções contendo ouro e cobre através da aplicação de diferentes potenciais de eletrodo é apresentada na Figura 42.

Pode-se observar que X_{Au} aumenta com o tempo até atingir um valor máximo ao final dos experimentos. Observa-se ainda que, para o potencial menos catódico (-250 mV) o valor de X_{Au} é menor (aproximadamente 0,90) do que o alcançado nos demais potenciais, onde as evoluções de X_{Au} com o tempo são maiores e são similares (aproximadamente 0,99). Este comportamento possivelmente deve-se ao fato de que a -250 mV se está trabalhando em uma densidade de corrente menor do que a densidade de corrente limite de redução do ouro. Para potenciais mais catódicos, compreendidos entre -400 e -700 mV, se trabalha na densidade de corrente limite e por isso a fração recuperada é a mesma em todos os casos, considerando-se que a densidade de corrente limite representa a máxima velocidade de reação.

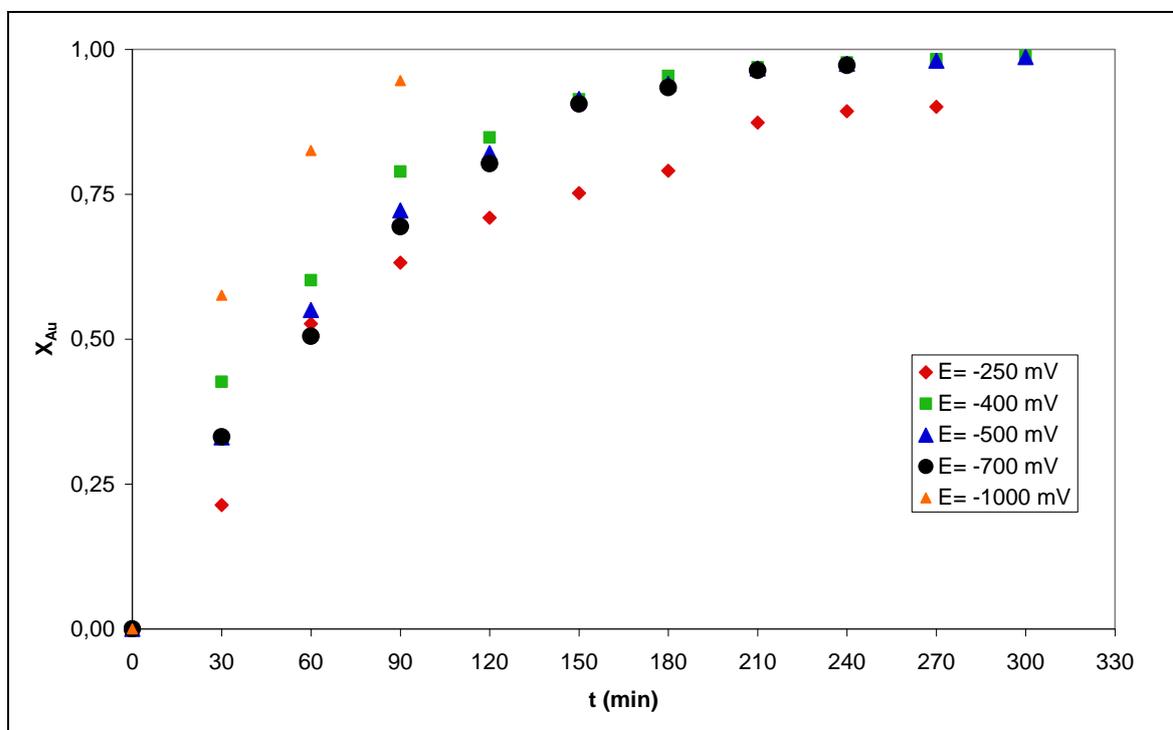


Figura 42: Gráfico da evolução da fração de ouro recuperada com o tempo

Para potenciais de -1000 mV, as frações de ouro recuperadas são maiores e superiores as que se conseguem quando se trabalha em densidade de corrente limite. Isto pode ocorrer devido ao fato de que, a potenciais muito catódicos, se produz a co-deposição do cobre junto com o ouro, além de gerar uma grande quantidade de hidrogênio. O hidrogênio formado nestas condições exerceria a função de promotor de turbulência nas proximidades do eletrodo ⁽²⁰⁴⁾, aumentando a transferência de massa e fazendo com que a fração de ouro recuperada seja maior. Estes resultados estão de acordo com as curvas de polarização como se explicará posteriormente.

A evolução da fração de cobre recuperada (X_{Cu}) com o tempo para soluções contendo ouro e cobre através da aplicação de diferentes potenciais de eletrodo é apresentada na Figura 43.

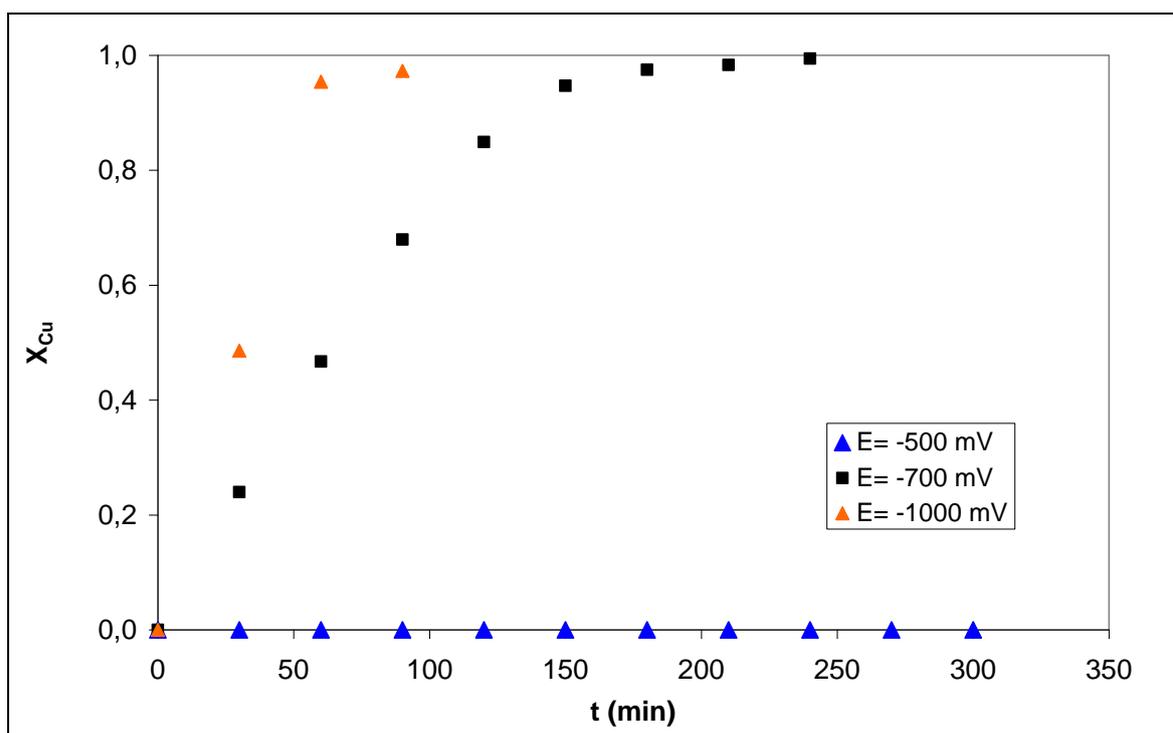


Figura 43: Gráfico da evolução da fração de cobre recuperada com o tempo

Os resultados obtidos demonstram que o cobre somente se deposita em potenciais mais catódicos que -700 mV e que X_{Cu} recuperada junto com o ouro aumenta conforme o potencial de eletrodo é mais catódico. Portanto, podemos concluir que a recuperação do ouro em presença de cobre é possível quando se

trabalha em potenciais menos catódicos que -700 mV. Estes resultados estão de acordo com as curvas de polarização obtidas para soluções contendo ouro e cobre em meio de tiosulfato mostradas nas Figuras 37 e 38.

De acordo com a Figura 37 o ouro pode ser recuperado na máxima velocidade de reação em potenciais compreendidos entre -200 e -600 mV aproximadamente, enquanto que o cobre começa a ser recuperado com o ouro em potenciais mais catódicos que -600 mV.

Para um potencial de -700 mV o valor de X_{Cu} chegou a 0,99 em 240 minutos.

Durante os ensaios foi possível observar que quando aplicado um potencial de -1000 mV a fração de cobre recuperada atingia o valor máximo muito rapidamente e que a camada depositada adquiria uma coloração preta (possivelmente devido à formação de cobre metálico) que com o passar do tempo desprendia-se do cátodo retornando a solução. Desta forma, apesar da necessidade de um maior tempo de aplicação do potencial, acredita-se que os resultados obtidos com a aplicação de um potencial de -700 mV Ag/AgCl podem ser considerados melhores, em vista da qualidade do depósito e o consumo de energia.

Comparando-se os resultados obtidos nos ensaios de eletro-obtenção com os resultados obtidos nas voltametrias cíclicas para o sistema ouro/cobre/tiosulfato/amônia verifica-se que, na maioria dos potenciais testados, os resultados coincidem com o esperado pelos resultados obtidos nas curvas de polarização.

A Figura 44 mostra as curvas de polarização para o sistema ouro/cobre/tiosulfato/amônia. Nesta Figura, pode-se observar um platô em potenciais compreendidos entre -200 e -500 mV aproximadamente que correspondem a redução do Au^+ para Au^0 e um segundo platô em potenciais compreendidos entre -700 e -1000 mV aproximadamente que correspondem a redução do Cu^{+1} para Cu^0 . Verifica-se ainda que as duas curvas são muito semelhantes, ou seja, os platôs aparecem praticamente nos mesmos potenciais, apenas com um aumento na intensidade de corrente com o aumento da velocidade de giro.

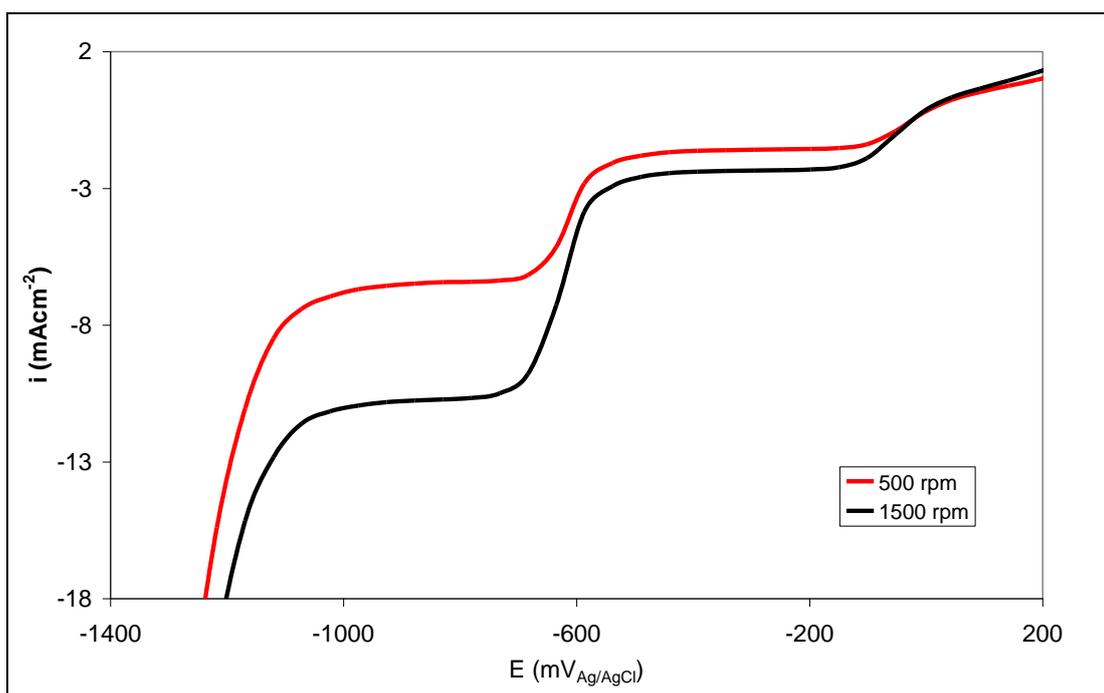


Figura 44: Curvas de polarização catódicas para ouro/cobre/tiosulfato/amônia

No entanto, pode-se observar uma discrepância entre os ensaios de eletro-obtenção e os ensaios de voltametria cíclica quando aplicado um potencial de -250 mV para eletro-obtenção do ouro. Segundo as curvas de polarização utilizando um potencial de -250 mV já se estaria trabalhando em densidade de corrente limite para o caso do ouro, no entanto, nos ensaios de eletro-obtenção verificou-se que X_{Au} obtida é menor (0,90) do que nos outros potenciais (0,99). Esta diferença entre o comportamento dos ensaios de eletro-obtenção e os resultados esperados pelas curvas de polarização pode ser explicada pela diferença na montagem dos dois experimentos, como por exemplo, a diferença no tamanho dos eletrodos utilizados nas eletrólises, a natureza dos eletrodos, a posição do eletrodo de referência, entre outros.

Modelagem matemática

Os ensaios de eletro-obtenção foram realizados em um reator que pode ser considerado como um reator fechado uniforme. Para um reator deste tipo, quando se opera a densidade de corrente limite, a concentração diminui de forma exponencial com o tempo segundo a equação 24:

$$C = C_0 e^{-ka_e t} \quad (24)$$

onde k é o coeficiente de transferência de massa e a_e é a superfície específica do eletrodo, que é o coeficiente entre a área do eletrodo exposta a reação eletroquímica e o volume da reação. Assim, a fração de ouro recuperada com o tempo é:

$$X = 1 - e^{-ka_e t} \quad (25)$$

A Figura 45 mostra a evolução da concentração de ouro com o tempo para um potencial de eletrodo de -500 mV, junto com o ajuste matemático dos dados experimentais para a equação anterior.

Desta maneira pode-se comprovar que o sistema se comporta de acordo com o modelo matemático proposto para um reator fechado, e a partir deste ajuste se pode calcular o produto $k.a_e$. Este produto é um parâmetro de desenho fundamental para reatores eletroquímicos em que a reação é controlada pela etapa de transferência de massa e se opera a densidade de corrente limite como ocorre no caso em estudo,

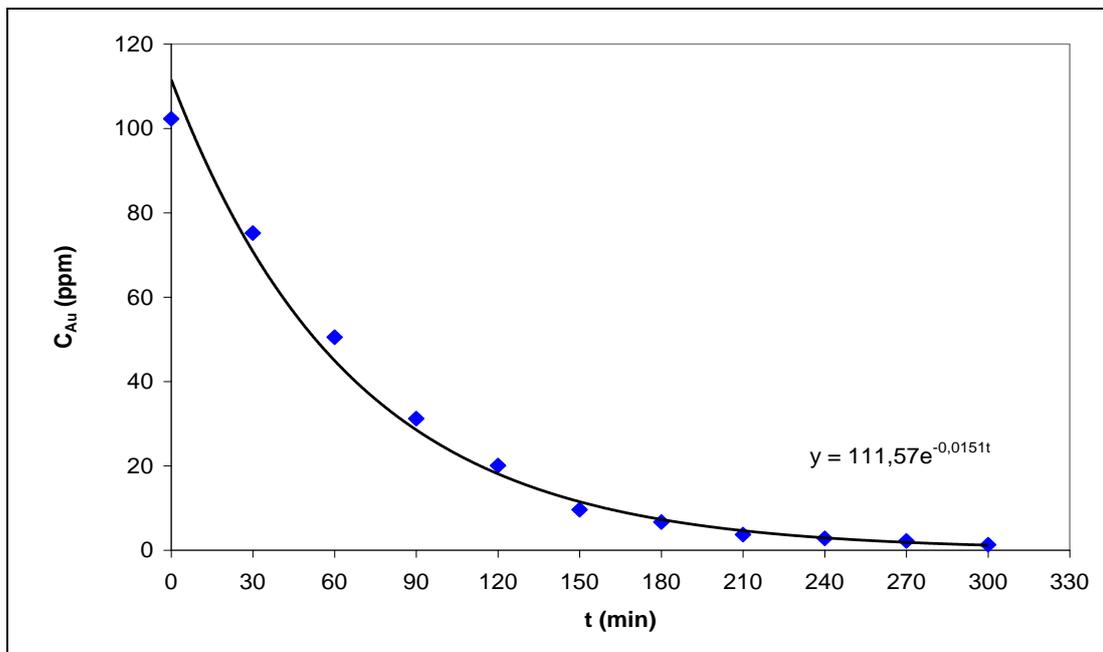


Figura 45: Evolução da concentração de ouro com o tempo para -500 mV

Os valores de $k.a_e$ obtidos para os potenciais de trabalho estão descritos na Tabela 10. Como se pode comprovar os resultados de $k.a_e$ são muito similares para os potenciais de -400, -500 e -700 mV, potenciais nos quais se trabalha a densidade de corrente limite. Para os últimos três valores, foi estimado um valor de $k.a_e$ médio (0,0152) e com este valor calculado X_{Au} a partir da equação 24.

Tabela 10: Valores de $k.a_e$ x potencial

E (mV)	$k.a_e$
-250	0,0870
-400	0,0152
-500	0,0151
-700	0,0152

Os resultados obtidos são representados na figura 46 junto com os dados experimentais. Pode-se comprovar que o modelo se ajusta muito bem com os resultados obtidos.

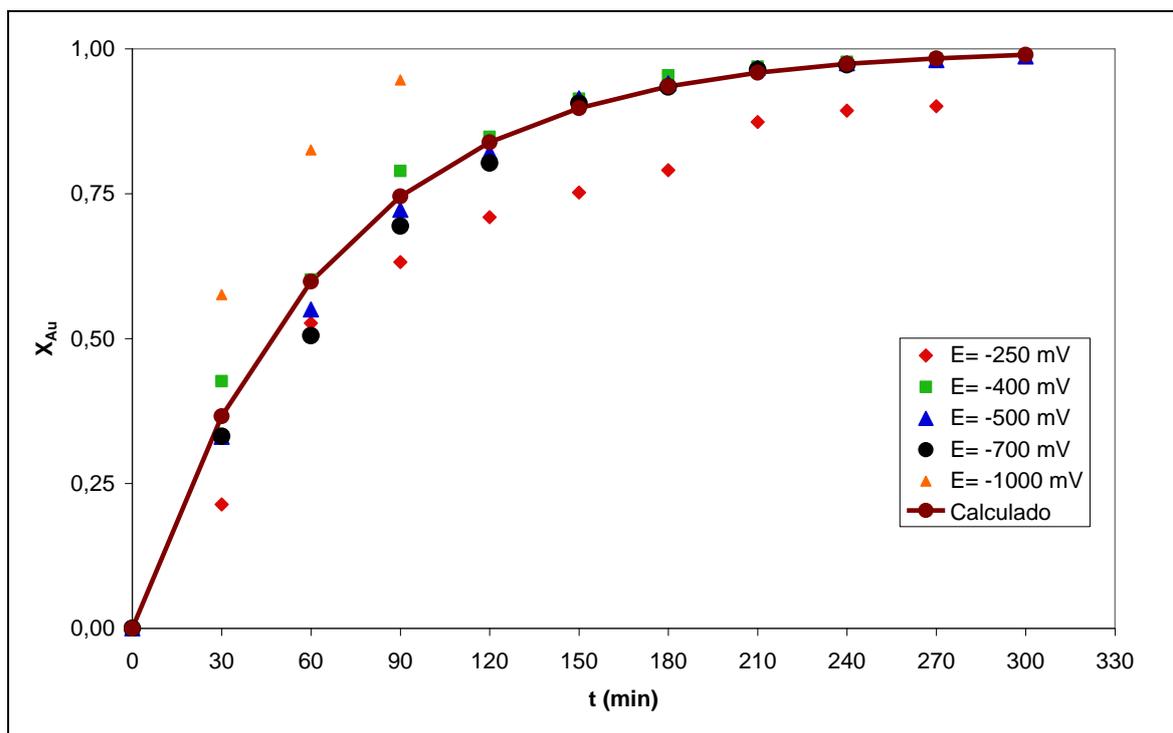


Figura 46: Gráfico da evolução da fração de ouro recuperada com o tempo

Efeito da presença de cobre em solução sobre a eletrodeposição do ouro

O efeito da presença do cobre sobre a eletro-obtenção do ouro foi analisada pela comparação dos resultados obtidos para fração de ouro recuperada e das densidades de correntes observadas nos ensaios utilizando soluções contendo cobre e soluções sem cobre, aplicando um potencial de -500 mV (potencial em que somente o ouro se deposita).

Na Figura 47 são apresentadas as evoluções de X_{Au} ao longo do tempo para soluções de ouro, em presença e na ausência de cobre. Na Figura 48 são apresentadas as evoluções das densidades de corrente para as mesmas soluções.

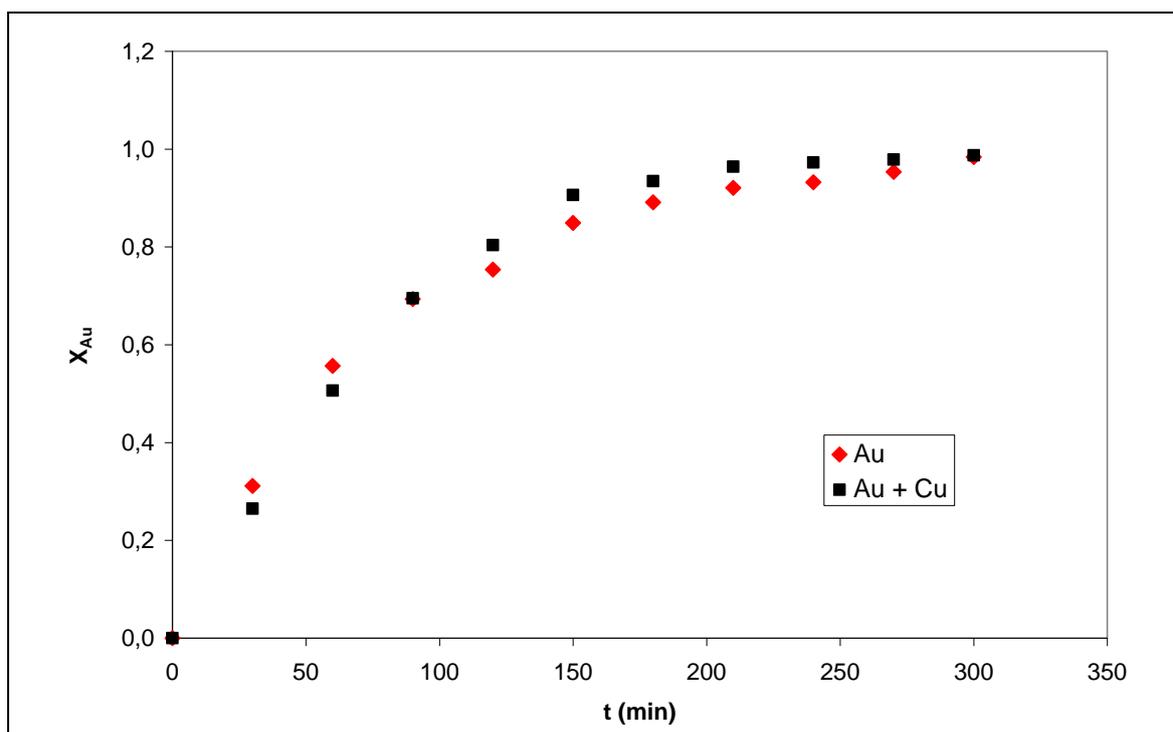


Figura 47: Gráfico da evolução da fração de ouro recuperada com o tempo para soluções com e sem cobre em -500 mV

Analisando somente a evolução de X_{Au} com o tempo (Figura 47) pode-se concluir erroneamente que, quando aplicado potenciais nos quais o cobre não é depositado, a presença de cobre na solução não tem qualquer influência sobre a deposição eletroquímica do ouro. No entanto, ao analisar as densidades de correntes alcançadas (Figura 48) nos dois casos, verifica-se que a presença do

cobre na solução, mesmo em potenciais nos quais ele não se deposita, influencia na densidade de corrente.

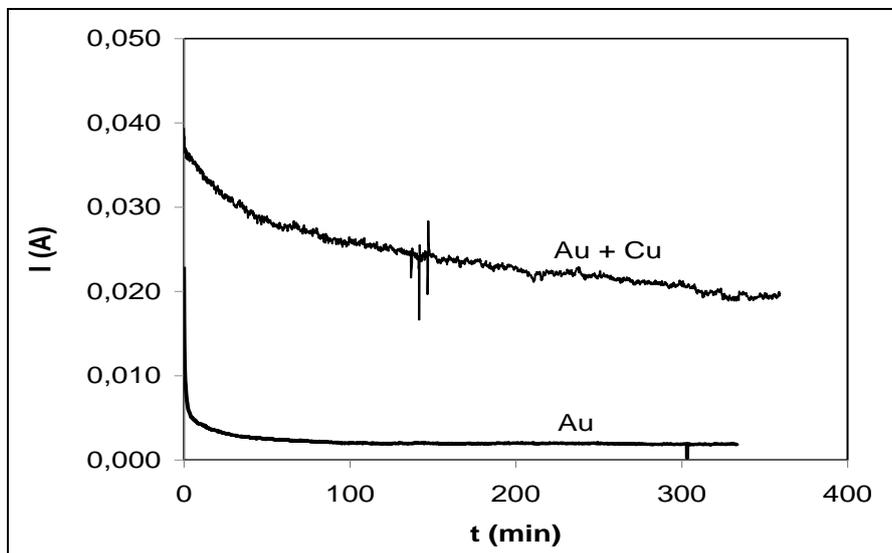


Figura 48: Comparativo da evolução da densidade de corrente para $-500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$

Analisando a Figura 48, pode-se observar que a presença de cobre acarreta um aumento na densidade de corrente. Este aumento na densidade de corrente provavelmente deve-se ao fato do cobre favorecer a reação de desprendimento de hidrogênio (HER), o que como será visto posteriormente resulta em um baixo desempenho elétrico na presença de cobre.

Rendimento elétrico

A Figura 49 mostra a evolução do rendimento elétrico ou faradaico calculado com o tempo para os diferentes potenciais de eletrodo testados em soluções ouro 100 ppm. Verifica-se que o rendimento elétrico ou faradaico foi inferior a 6% para todos os casos.

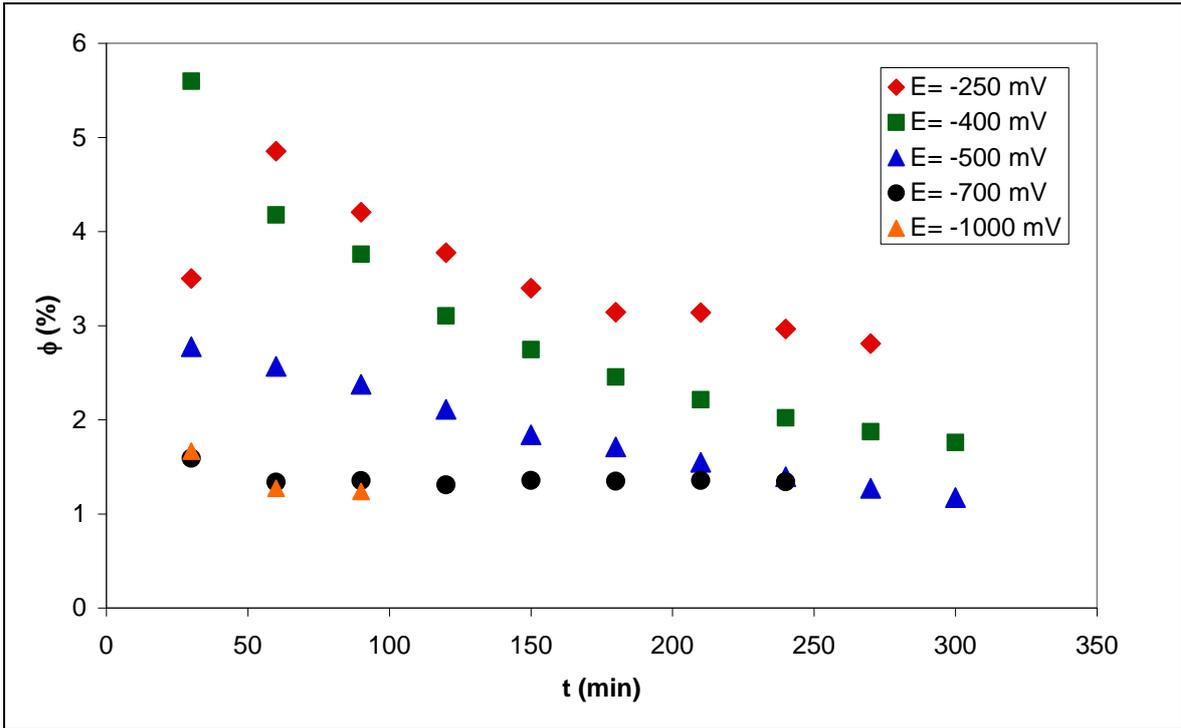


Figura 49: Comparativo da evolução do rendimento elétrico a diferentes potenciais

A Figura 50 mostra um comparativo da evolução do rendimento elétrico ou faradaico calculado em função do tempo para um potencial de $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ na presença e ausência de cobre na solução.

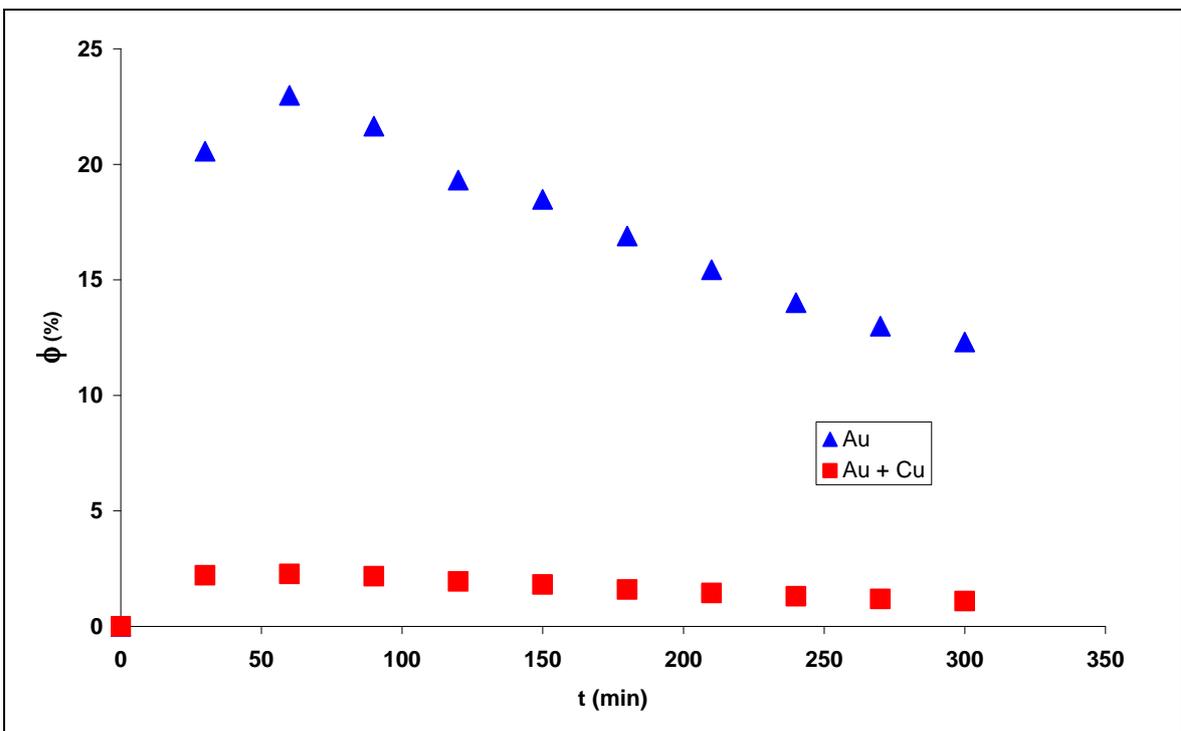


Figura 50: Evolução do rendimento elétrico com o tempo para $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$

Como se pode observar na Figura 50 a eletro-obtenção de ouro a partir de soluções contendo ouro e cobre, especialmente quando a quantidade de cobre é muito superior a quantidade de ouro presente na solução, apresentou um baixo rendimento elétrico, ficando abaixo de 3%. No entanto, segundo dados da literatura⁽¹⁸⁰⁾ a baixa eficiência de corrente não é incomum na indústria do ouro que normalmente opera com eficiências de corrente abaixo de 10%.

Calculo da produtividade

A Figura 51 mostra a evolução da produtividade calculada em função do tempo para os diferentes potenciais de eletrodo testados.

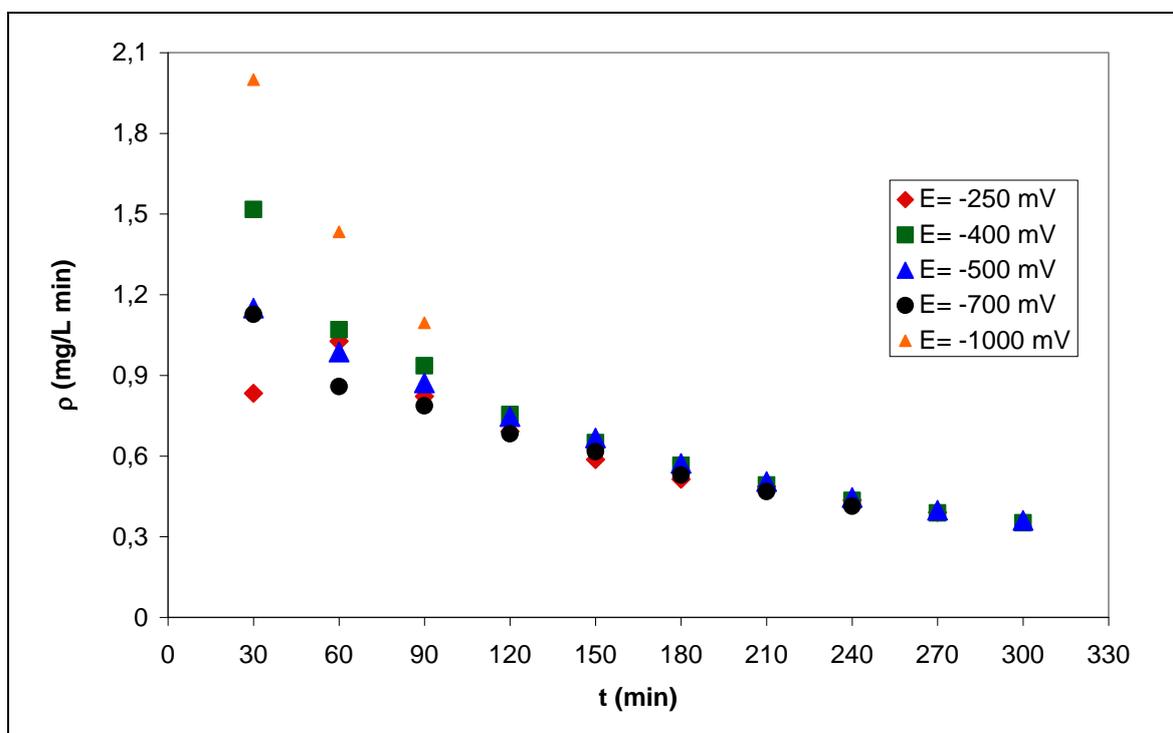


Figura 51: Comparativo da evolução da produtividade para eletro-obtenção de ouro em diferentes potenciais

Pode-se observar que as curvas de produtividade são praticamente coincidentes. Isso ocorre porque em todos os casos se opera em densidades de corrente limite, ou muito próxima a ela, e isto representa a máxima velocidade de reação. Por outro lado, a produtividade cai com o tempo, pois como se opera em densidade de corrente limite, e esta diminui com o tempo, a velocidade de recuperação do ouro diminuirá com o tempo. Conforme visto anteriormente na

equação 15, a densidade de corrente limite diminui com o tempo porque é proporcional a concentração, e esta diminui com o tempo.

Calculo do consumo energético

A Figura 52 mostra a evolução do consumo energético calculado em função do tempo para os diferentes potenciais de eletrodo testados.

Verifica-se que o consumo energético aumenta com o tempo e com o aumento do potencial utilizado. O fato de o consumo energético aumentar com o passar do tempo é bastante lógico, uma vez que, com o passar do tempo a quantidade de íons de ouro em solução, para serem recuperados, diminui e as reações secundárias passam a ter cada vez mais peso no sistema. Por outro lado, o consumo energético aumenta com o potencial porque conforme o potencial fica mais catódico, maior é a voltagem total e maior será o consumo energético, além disso, quanto mais catódico é o potencial maior é a intensidade de corrente (como será visto a seguir), o que também contribui para o aumento do consumo.

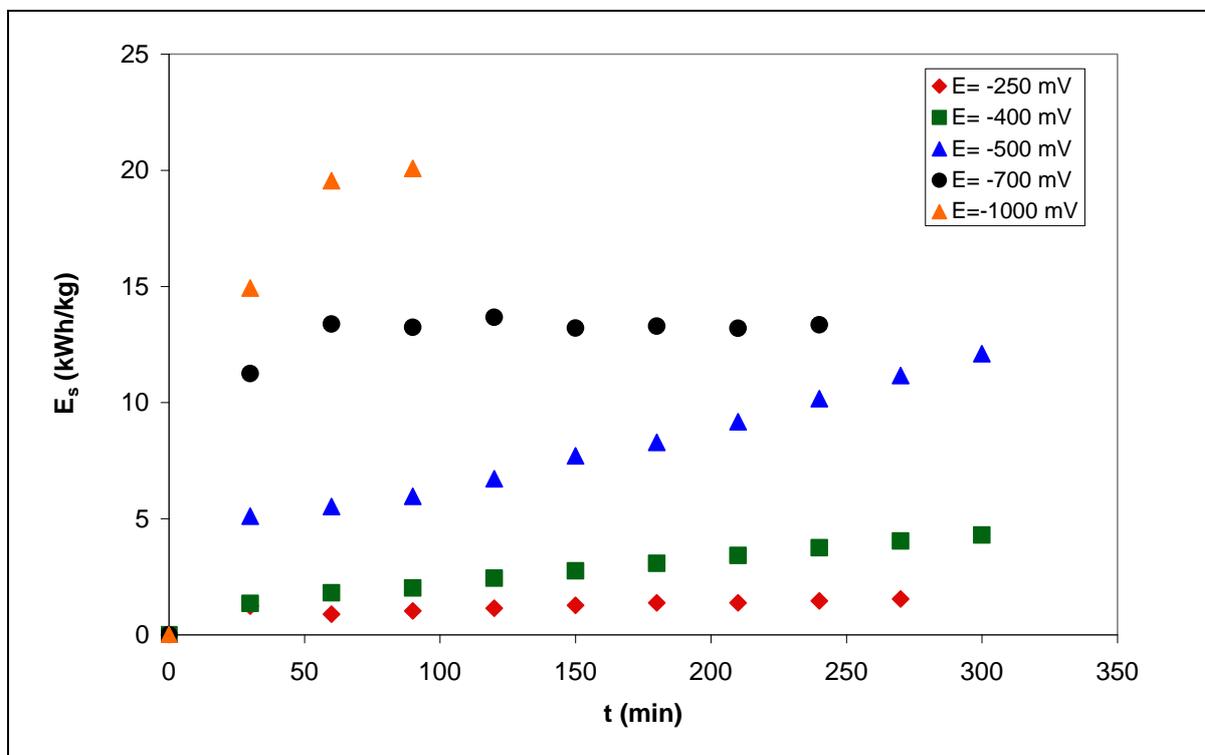


Figura 52: Comparativo da evolução do consumo energético com o tempo

As variações das densidades de corrente alcançadas com o tempo para cada um dos potenciais aplicados são apresentadas na Figura 53.

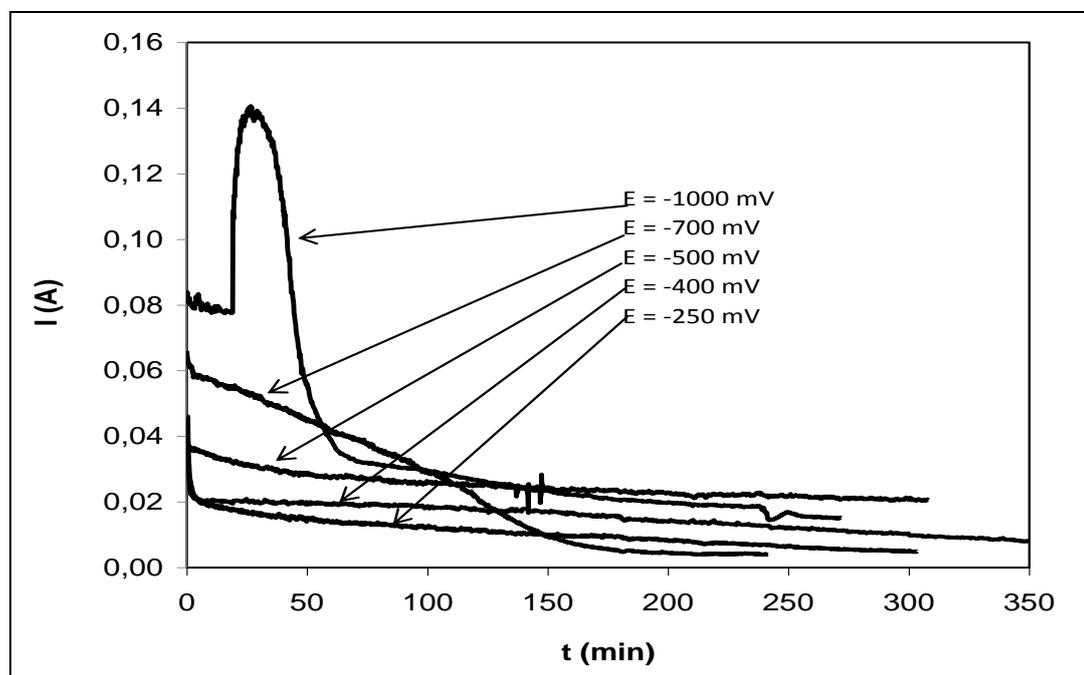


Figura 53: Gráfico da variação de corrente com o tempo

Como se pode observar para cada um dos potenciais aplicados, a corrente decresce com o tempo. Isso ocorre devido ao esgotamento dos íons de ouro e cobre presentes na solução. Além disso, quanto mais negativo o potencial aplicado, maior é a densidade de corrente, pois a velocidade das reações eletroquímicas é maior. Observa-se ainda um aumento maior da corrente para os potenciais de -700 e -1000 mV_{Ag/AgCl}, isso deve-se a ocorrência de deposição conjunta de ouro e cobre nestes potenciais.

Na Figura 54 são mostradas imagens de um cátodo após o final do ensaio de eletro-obtenção, quando aplicado um potencial de eletrodo de -500 mV. Na figura 54a podemos ver uma imagem natural de um dos cátodos, enquanto que na figura 54b vemos a imagem do mesmo cátodo sendo analisado por difração de raio x (FRX).

Os resultados obtidos na análise de difração de raio x (FRX) indicaram que a camada superficial do cátodo apresenta um percentual de ouro superior a 98%.



a) Imagem real do cátodo

b) Imagem do equipamento de FRX da área analisada

Figura 54: Cátodo com camada de ouro recuperado

Na Figura 55 são mostrados cátodos utilizados durante o ensaio de eletro-obtenção de cobre. A Figura 55a mostra a camada de cobre depositada sobre o cátodo quando aplicado um potencial de eletrodo de -700 mV, enquanto que a Figura 55b mostra a camada de cobre depositada quando aplicado um potencial de eletrodo de -1000 mV.



a) em -700 mV



b) em -1000 mV

Figura 55: Cátodo com a camada de cobre recuperada

Como se pode observar no potencial de -700 mV se obtém um depósito liso de cobre, enquanto que no potencial de -1000 mV o depósito é mais escuro e poroso. Estas diferenças se devem ao fato de que ao depositar Cu em potenciais muito catódicos, a deposição é muito rápida, formando-se um pó metálico, além disso, junto com a deposição do cobre, ocorre a formação de hidrogênio que também contribui para a obtenção de um depósito mais poroso. Estes dois fatores, a maior porosidade e a formação de hidrogênio, fazem com que melhore a transferência de massa, que também afeta a deposição do ouro, como se observa na Figura 42. Nesta Figura, pode-se comprovar que ao potencial de -1000 mV a fração de Au recuperada é superior a que se obtinha em densidade de corrente limite, devido aos fenômenos explicados.

6.3.2.2 Resultados para soluções sintéticas contendo 10 ppm de ouro

Segundo dados da literatura ^(1, 52 - 53, 65), confirmados pelos resultados dos ensaios de lixiviação mostrados no item 5.1, a quantidade de ouro presente nas placas de circuito impresso de telefones móveis é variável, dependendo do tipo ou modelo de placa. Por conseguinte, a quantidade de ouro presente na solução de lixiviação também varia.

Desta forma, também optou-se por realizar, além dos ensaios de eletro-obtenção com soluções contendo 100 ppm de ouro, ensaios com soluções contendo 10 ppm de ouro. Neste caso, as concentrações de cobre foram mantidas em 1000 ppm e as concentrações de tiosulfato e de amônia foram mantidas em 0,12M e 0,2M, respectivamente.

Os resultados obtidos nestes ensaios serão mostrados e discutidos a seguir.

Evolução das frações de ouro recuperadas

Os resultados da evolução dos percentuais de ouro em solução em função do tempo para diferentes potenciais de eletrodo aplicados, para soluções contendo 10 ppm de ouro são apresentados na Figura 56.

Pode se observar que para soluções contendo menores concentrações de ouro a fração recuperada aumenta de forma menos acentuada. Para um potencial de eletrodo de $-400 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ X_{Au} atingiu um valor máximo de 0,5 em 300 minutos, enquanto que para um potencial de $-500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, valor chegou a 0,9 no mesmo período de tempo.

Comparando os resultados obtidos nestes dois ensaios com os obtidos quando da realização dos ensaios com soluções contendo 100 ppm de ouro (figura 42), com a aplicação dos mesmos potenciais ($-400 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$) no mesmo período de tempo verifica-se que quanto menor a quantidade de ouro presente em solução menos efetivo será o resultado obtido. Supõe-se que este fato deva-se a grande quantidade de cobre, proporcionalmente, presente em solução, que desta forma reduziria ainda mais a

eficiência. Os resultados sugerem que, nestes casos, um potencial mais catódico do que $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ deva ser aplicado.

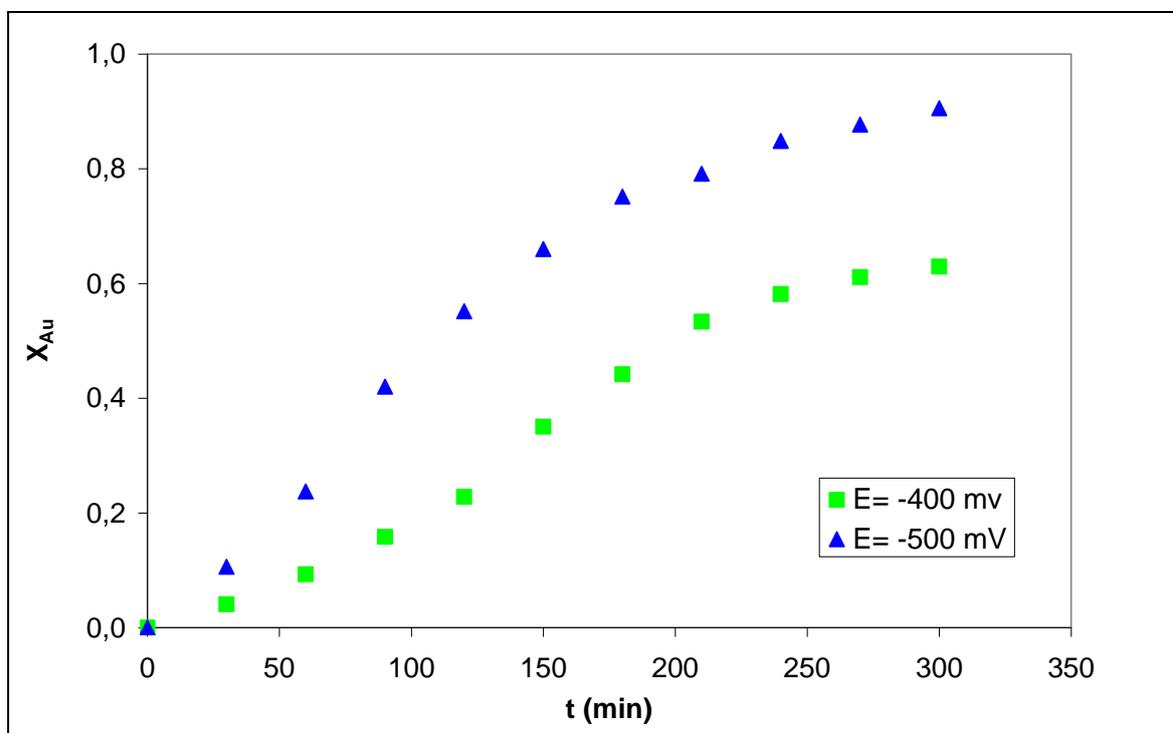


Figura 56: Gráfico da evolução do percentual de ouro em solução com o tempo

Rendimento elétrico

A Figura 57 mostra a evolução do rendimento elétrico ou faradaico calculado com o tempo para os diferentes potenciais de eletrodo testados para soluções de ouro com 10 ppm.

Observando a Figura 57 verifica-se que o rendimento elétrico para estas soluções foi menor que 1%, chegando a 0,54% para o potencial de -500 mV e a 0,33% para -400 mV . Verificou-se que estes resultados são muito menores do que os obtidos para soluções contendo 100 ppm de ouro (Figura 49), o que é lógico uma vez que a concentração de ouro na solução é 10 vezes menor. Verifica-se também que quanto menor o potencial aplicado, menor é o rendimento elétrico observado.

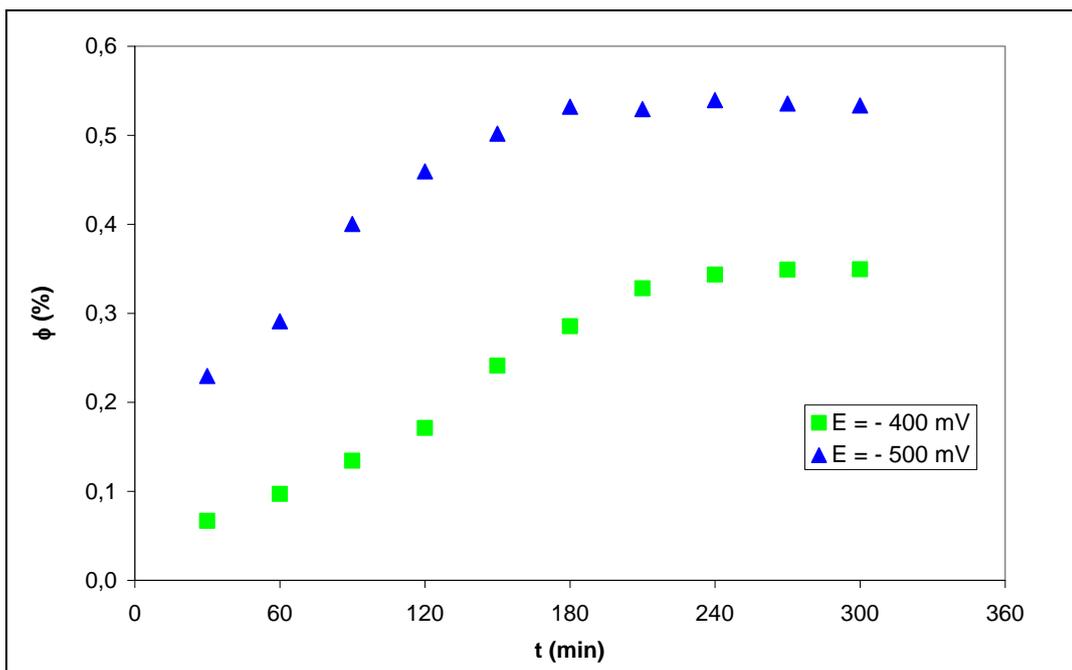


Figura 57: Comparativo da evolução do rendimento elétrico a diferentes potenciais

Cálculo da produtividade

A Figura 58 mostra a evolução da produtividade calculada em função do tempo para os diferentes potenciais de eletrodo testados.

Neste caso, mais uma vez verifica-se que a produtividade foi baixa, menor do que a obtida para soluções de 100 ppm de ouro (Figura 51).

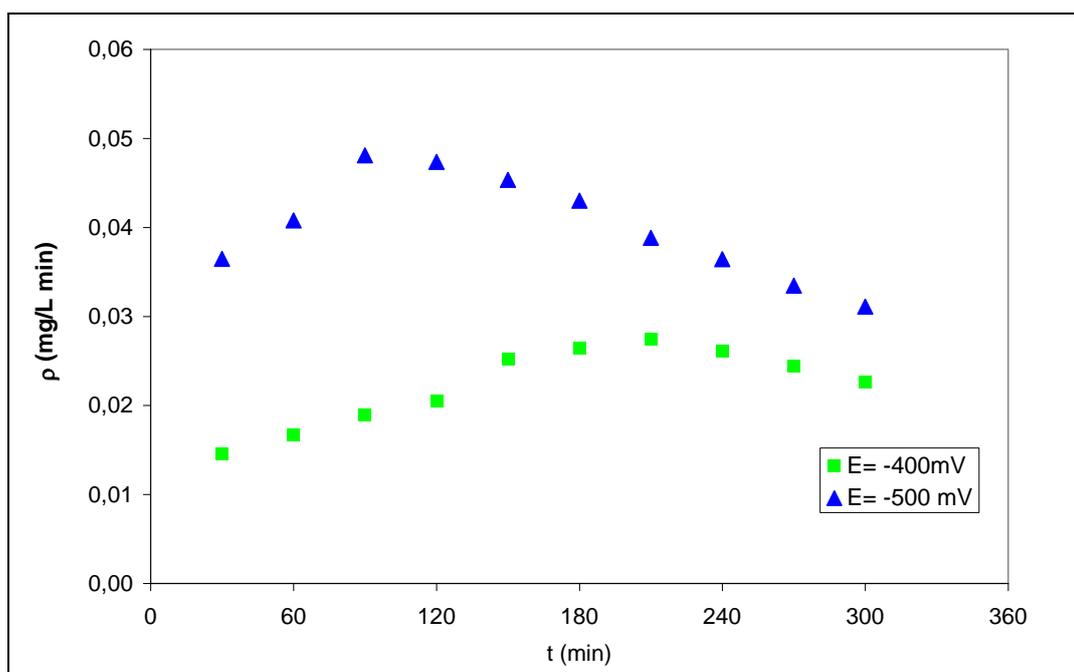


Figura 58: Comparativo da evolução da produtividade para eletro-obtenção de ouro em diferentes potenciais

Calculo do consumo energético

A Figura 59 mostra a evolução do consumo energético calculado em função do tempo para os diferentes potenciais de eletrodo testados.

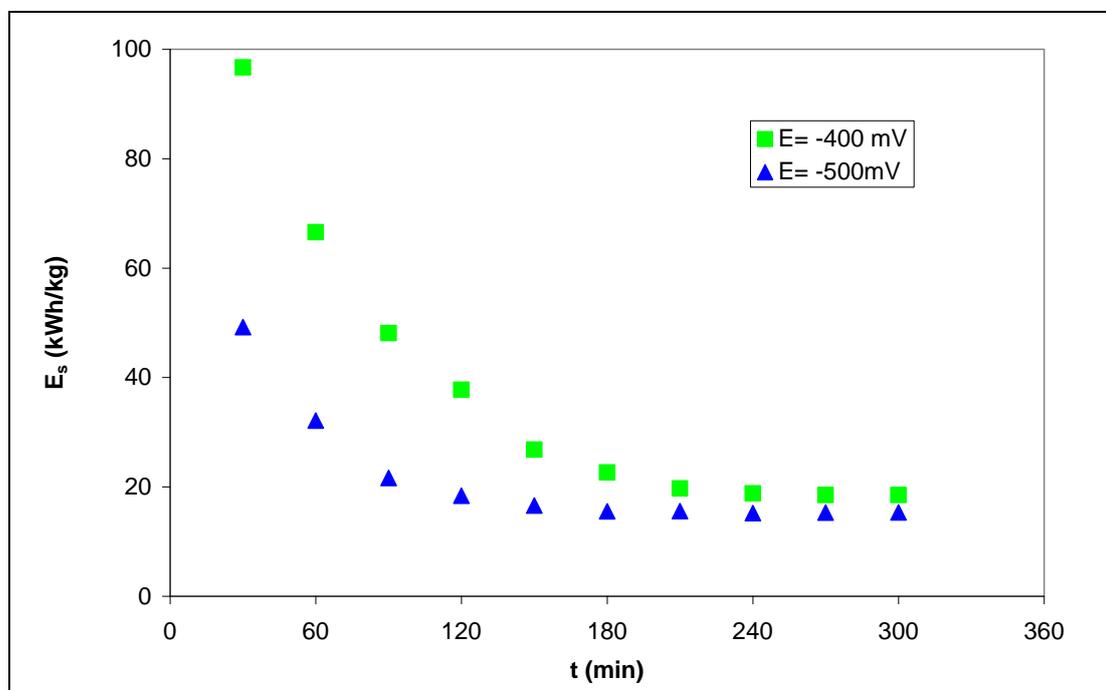


Figura 59: Comparativo da evolução do consumo energético com o tempo

Pela Figura 59, observa-se que o consumo elétrico para soluções contendo 10 ppm de ouro é bastante elevado.

6.3.2.3 Resultados para soluções reais

Resultados para recuperação de ouro

Para obtenção das soluções reais utilizadas nos ensaios de eletro-obtenção foram lixiviadas um total de 10 placas de circuito impresso de telefones celulares de tipos variados em uma solução contendo 15mM de sulfato de cobre, 0,12M de tiosulfato e 0,2M de amônia.

Após a realização das lixiviações, as soluções reais foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica e os resultados obtidos mostraram que as soluções continham 45,1 ppm de ouro e 1130 ppm de cobre.

Após a verificação das concentrações dos metais presentes nas soluções reais, foram realizadas as eletrólises (em triplicata) para recuperar o ouro presente nas mesmas utilizando um potencial de $-500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Como será verificado a seguir, para os todos os parâmetros analisados (fração de ouro recuperada, rendimento elétrico, produtividade e consumo de energia) os resultados obtidos para soluções reais ficaram um pouco abaixo dos resultados obtidos para soluções sintéticas contendo 100 ppm de ouro, para um mesmo potencial aplicado (-500 mV).

Entre os fatores que podem ter contribuído para que os resultados obtidos para as soluções reais fossem menores estão a quantidade de ouro presente na solução e a possibilidade de ocorrência de outros metais, além do cobre, em solução.

No que se refere à concentração de ouro em solução pode-se observar que a solução real obtida por lixiviação, devido a diversidade de tipos de PCI's utilizadas no estudo, apresentava uma concentração de ouro corresponde a menos da metade (45 ppm de ouro) da concentração de ouro presente na solução sintética de 100 ppm. Os resultados obtidos corroboram com o observado quando foram testadas soluções sintéticas contendo 10 ppm de ouro, onde as frações recuperadas também foram menores.

No que se refere à presença de algum outro metal em solução, além do cobre, deve-se salientar que as PCI's de telefones celulares são compostas por uma infinidade de metais que, eventualmente, podem ter sido lixiviados pelo tiosulfato mas que não foram objeto das análises químicas realizadas.

Desta forma, os resultados obtidos para soluções reais (45 ppm de ouro) serão apresentados a seguir sempre de forma comparativa aos resultados obtidos para soluções sintéticas contendo 100 ppm de ouro.

A Figura 60 mostra um comparativo das frações de ouro recuperadas nos ensaios de eletro-obtenção realizados com soluções reais e com soluções sintéticas. Observando os resultados é possível verificar que a fração de ouro recuperada na solução real foi um pouco menor (aproximadamente 0,94) do que a fração de ouro recuperada na solução sintética (0,98) para um mesmo período de tempo.

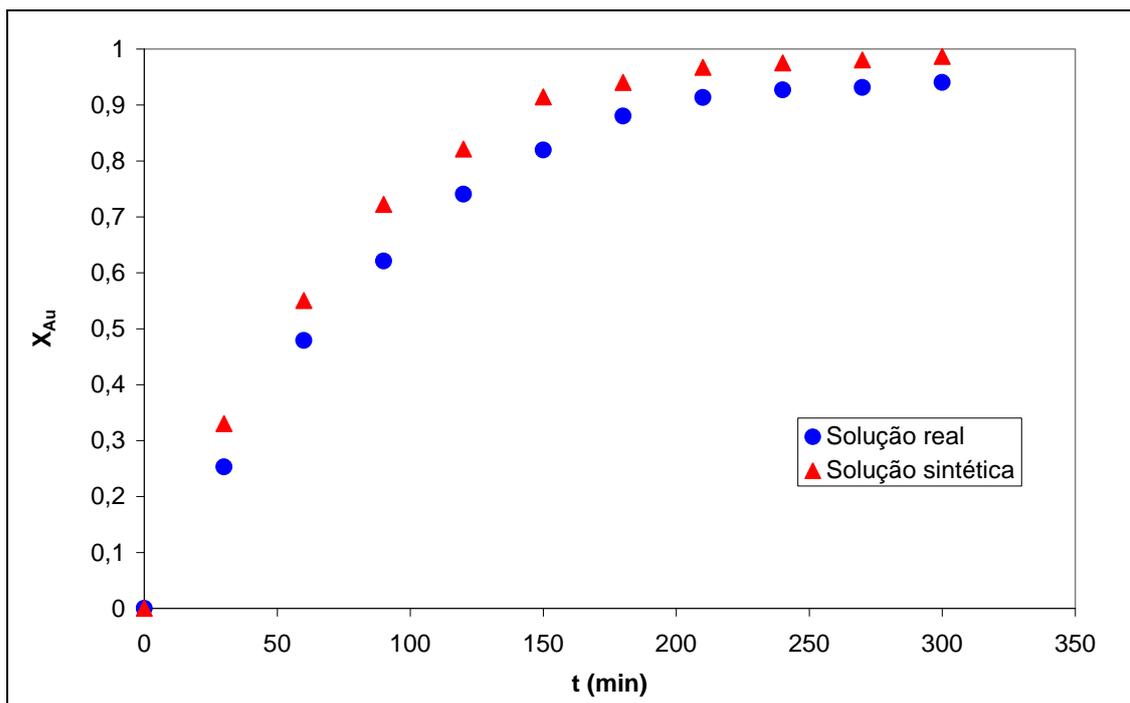


Figura 60: Comparativo da evolução das frações de ouro recuperadas

A Figura 61 mostra um comparativo entre os valores de rendimento elétrico calculado para a solução real e para a solução sintética. Observa-se que os resultados obtidos para a solução real seguem o mesmo padrão dos resultados obtidos para as soluções sintéticas, mas com resultados inferiores, 2,2% para as soluções reais ante os 2,8% obtidos para soluções sintéticas.

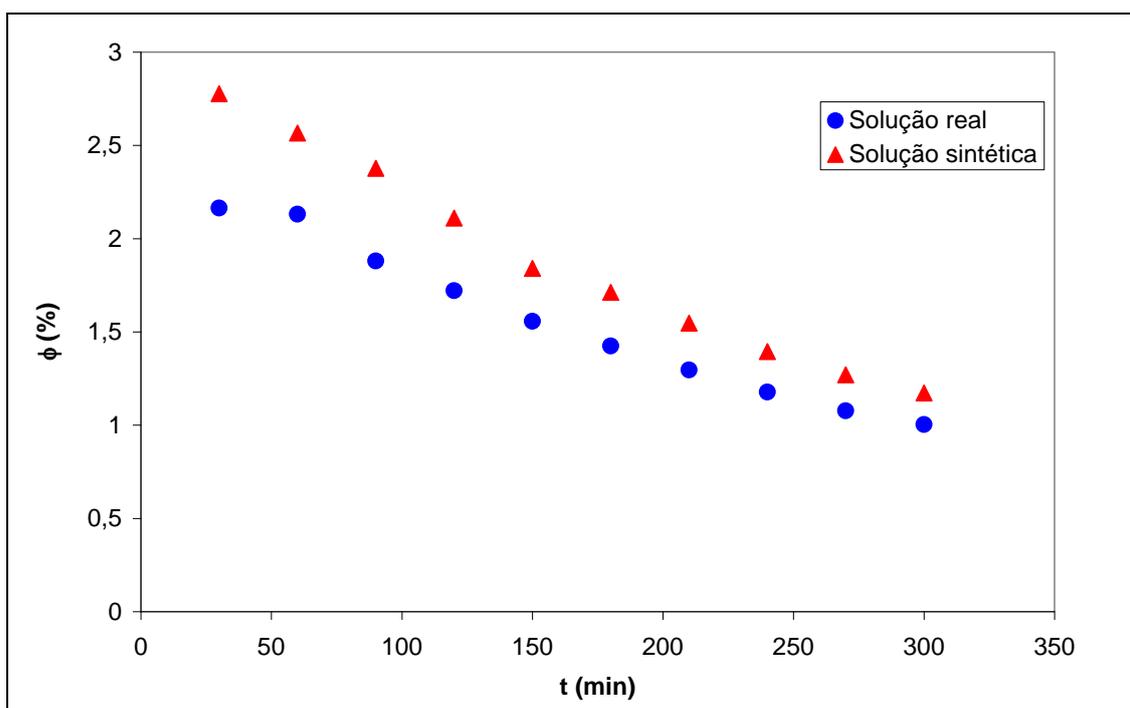


Figura 61: Comparativo da evolução do rendimento elétrico com o tempo

A Figura 62 mostra um comparativo entre os valores de produtividade obtidos para a solução real e para a solução sintética. Neste caso, verifica-se que os resultados para a produtividade das soluções sintéticas foram praticamente 3 vezes maior do que o obtido para as soluções reais.

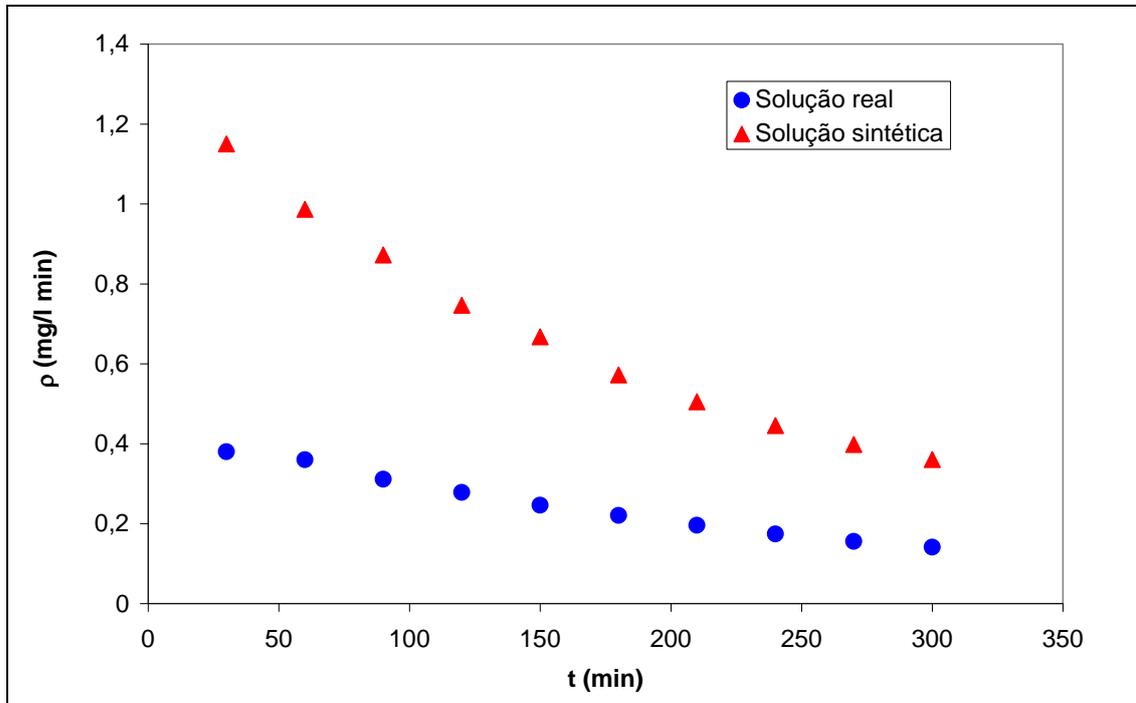


Figura 62: Comparativo da evolução da produtividade com o tempo

A Figura 63 mostra um comparativo entre consumo energético verificados para a solução real e para a solução sintética. Neste caso, observa-se que apesar de que consumo energético verificado nas eletrólises para soluções reais foi um pouco maior, os resultados são muito semelhantes.

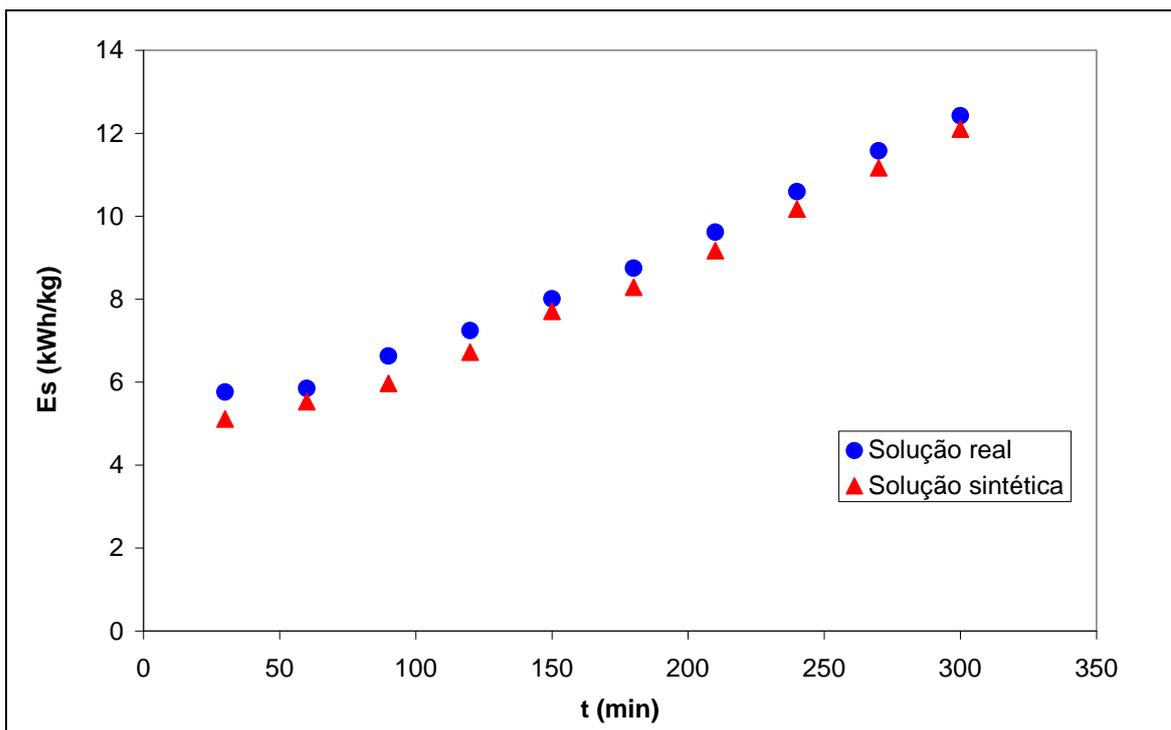


Figura 63: Comparativo da evolução do consumo energético com o tempo

Resultados para recuperação de cobre

Após a realização do ensaio de eletro-obtenção do ouro realizado com a aplicação de um potencial de $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, ou seja, realizado em um potencial que o cobre não se deposita foi realizado outro ensaio com a mesma solução. Este ensaio, realizado com a aplicação de um potencial de -700 mV , visava recuperar o cobre presente em solução.

Os resultados da evolução da fração de cobre recuperada (X_{Cu}) são apresentados na Figura 64 de forma comparativa aos resultados obtidos para a solução sintética.

Como podemos verificar os resultados para a recuperação do cobre de soluções reais também ficaram um pouco abaixo dos obtidos para soluções sintéticas. Para a soluções sintéticas o X_{Cu} chegou a 0,98, enquanto que para as soluções reais o valor chegou a 0,95. Estes valores estão próximos aos valores obtidos para a recuperação de ouro.

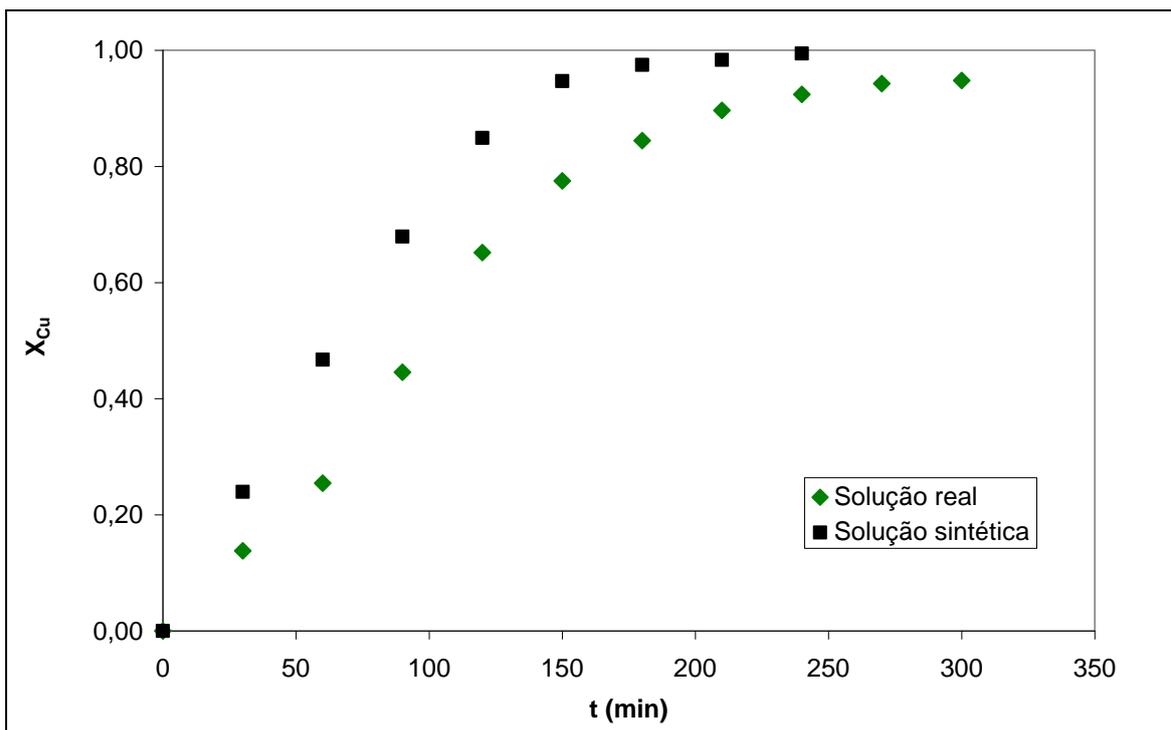


Figura 64: Comparativo da evolução das frações de cobre recuperadas com o tempo

6.4 Observações finais

Neste trabalho estudou-se a extração e posterior recuperação do ouro (primariamente) e do cobre (secundariamente) presentes em placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos e/ou danificados. Desta forma, inicialmente realizou-se uma caracterização quanto à quantidade de ouro e cobre presente nas sucatas, seguida de estudos de lixiviação testando uma solução comercial (a base de cianeto) e dois reagentes alternativos a base de tiosulfato.

Após, avaliou-se a recuperação do ouro, previamente lixiviado, através da técnica de eletro-obtenção. Nesta etapa foram realizados, previamente, diversos estudos eletroquímicos, entre eles ensaios de voltametria cíclica e curvas de polarização a fim de obter os potenciais de redução, além de ensaios de eletro-obtenção usando soluções sintéticas, avaliando diversos parâmetros como fração metálica recuperada, rendimento elétrico, produtividade e consumo energético. Finalmente, foram realizados os ensaios de eletro-obtenção com as soluções reais obtidas com os agentes de lixiviação alternativos, a base de tiosulfato.

A partir da realização deste estudo foi possível verificar a recuperação do ouro contido nas PCI's de telefones celulares defeituosos e obsoletos utilizando uma combinação de processos hidrometalúrgicos e eletrometalúrgicos. O uso dos agentes lixiviantes alternativos tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio em meio amoniacal é perfeitamente viável e menos agressiva ao meio ambiente e a saúde. Ambos os agentes lixiviantes mostraram-se eficazes na extração do ouro das PCI's, desde que haja um rigoroso controle das variáveis do processo. Da mesma forma, a recuperação eletroquímica do ouro e do cobre presentes nas soluções obtidas na lixiviação das placas com o tiosulfato mostrou-se viável, haja vista que ambos os metais se depositam em diferentes potenciais eletroquímicos.

7 CONCLUSÕES

A partir da realização de todas as etapas do estudo foi possível chegar às seguintes conclusões:

⇒ Os teores de ouro presentes nas PCI's dependem do tipo de placa utilizada em cada aparelho, podendo variar entre 140 e 700g de ouro por tonelada de PCI. Estes teores de ouro são muito superiores aos teores médios de ouro encontrados em minérios que é, atualmente, de 5-10g de ouro por tonelada de minério;

⇒ Nos ensaios de lixiviação com o deplacante comercial Galvastripper AU à base de cianeto foi possível extrair 88% do ouro presente nas PCI's. Este processo apesar da sua simplicidade, apresenta alta toxicidade e necessidade de grande controle no tratamento dos efluentes gerados;

⇒ Nas lixiviações com o tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio foi possível extrair 70 e 75% do ouro contido nas PCI's, respectivamente, utilizando soluções contendo 0,12M de tiosulfato de sódio, 0,2M de amônia e 20mM de sulfato de cobre, em 4 horas de lixiviação, sob uma temperatura de $30\pm 2^{\circ}\text{C}$ e pH 10;

⇒ O uso dos agentes de lixiviação alternativos, tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônia, têm como grande vantagem a baixa toxicidade e a extração de teores de ouro próximo do cianeto, porém a desvantagem do processo é a grande complexidade das reações envolvidas, com alguns pontos do processo ainda não totalmente esclarecidos, além da necessidade de um rígido controle de todas as variáveis do processo;

⇒ Os resultados obtidos nos ensaios de voltametria cíclica mostraram que para soluções contendo ouro/cobre/tiosulfato/amônia a deposição de cobre ocorre a potenciais mais negativos do que $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, enquanto que a deposição de ouro pode ser efetuada a potenciais mais positivos do que $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, desta forma é possível utilizar a eletrometalurgia para recuperação seletiva dos dois metais;

⇒ Os resultados obtidos nos ensaios de eletro-obtenção indicaram que a presença de cobre na solução acarreta em um aumento na densidade de corrente na eletro-obtenção do ouro;

⇒ Em soluções sintéticas as produtividades praticamente coincidem porque em todos os casos se opera em densidades de corrente limite. A produtividade cai com o tempo, pois a velocidade de recuperação do ouro diminui com o tempo;

⇒ O consumo de energia aumenta com o tempo e com o aumento do potencial aplicado. O aumento do consumo com o tempo ocorre, pois, com o passar do tempo a quantidade de íons de ouro em solução para serem recuperados diminui e as reações secundárias passam a ter cada vez mais peso no sistema. O consumo energético aumenta com o potencial porque conforme o potencial fica mais catódico, maior é a voltagem total e maior será o consumo energético, além disso, quanto mais catódico é o potencial maior é a intensidade de corrente;

⇒ Resultados dos experimentos com soluções sintéticas contendo 10 ppm de ouro quando comparados com os resultados obtidos nos ensaios com soluções sintéticas contendo 100 ppm de ouro indicam que quanto menor a quantidade de ouro em solução menor será a fração recuperada e maior deverá ser o potencial a ser aplicado na eletro-obtenção;

⇒ Em soluções reais contendo aproximadamente 45 ppm de ouro e 1130 ppm de cobre a fração de ouro recuperada chegou a 0,94 (ou seja, 94% do ouro presente na solução), enquanto que fração de cobre recuperada chegou a 0,95 (ou seja, 95% de cobre presentes em solução), utilizando potenciais de eletrodo de $-500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, respectivamente.

⇒ A eficiência de corrente alcançada nos experimentos com soluções reais foi baixa, ficando em menos de 3%.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

⇒ Realizar mais ensaios visando melhorar os conhecimentos sobre o processo de lixiviação utilizando os agentes lixiviantes tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônia de forma a melhorar as taxas de lixiviação;

⇒ No que se refere à lixiviação com tiosulfato, estudar a possibilidade da substituição do cobre por outro agente catalisador da reação;

⇒ Estudar a eficiência de outros agentes lixiviantes alternativos como, por exemplo, a tiouréia;

⇒ Realizar estudos visando o reaproveitamento da solução de tiosulfato residual da recuperação de ouro;

⇒ Realizar estudos visando aumentar a eficiência de corrente dos processos de eletro-obtenção de ouro e cobre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Huisman j. et al. **2008 Review of Directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)**. Bonn: United Nations University, 2007.
- 2 Gutiérrez, E.; Adenso-Díaz. B.; Lozano, S.; González-Torre, P. **A competing risks approach for time estimation of household WEEE disposal**. Waste Management 30, 1643–1652, 2010.
- 3 Oguchi, M., Kameya, T., Yagi, S., Urano, K.; **Product flow analysis of various consumer durables in Japan**. Resources, Conservation and Recycling 52, 463–480, 2008.
- 4 Ongondo, F. O.; Williams, I. D. **Mobile phone collection, reuse and recycling in the UK**. Waste Management 31, 1307–1315, 2011.
- 5 UNEP (United Nations Environmental Programme) & UNU (United Nations University) **Recycling – From e-waste to resources, Final report**. Berlin, 2009.
- 6 Wu, B. Y., Chan, Y. C., Middendorf, A., Gu, X., Zhong, H. W. **Assessment of toxicity potential of metallic elements in discarded electronics: A case study of mobile phones en China**. Journal of Environmental Science, 20, 1403 –1408, 2008.
- 7 UNEP (United Nations Environment Programme) **E-waste Volume III: WEEE / E-waste “Take-back system”**. Osaka, 2012.
- 8 Sepúlveda, A. et al. **A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India**. Environmental Impact Assessment Review 30, 28–41, 2010.
- 9 UNIÃO EUROPEIA, **Directive 2002/96/EC** of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). EEA, EEA, Waste from electrical and electronic equipment (WEEE), European Environment Agency, Copenhagen, 2003.
- 10 Petranikova, M., Orac, C., Miskufova, A., Havlik, T.; **Hydrometallurgical Treatment of Printed wiring boards from used Computers after Pyrolytic Treatment**. In: European Metallurgical Conference. Innsbruck, Austria. July, 2009.
- 11 Oliveira, C. M.; Bernardes, A. M.; Gerbase, A. E.; **Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation**. Waste Management 32, 1592–1610, 2012.

12 UNIÃO EUROPÉIA, **Directive 2002/95/EC** of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2003.

13 Ongondo, F. O.; Williams, I. D.; Cherrett, T. J.; **How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes.** Waste Management 31, 714–730, 2011.

14 Wienold, J.; Recknagel, S.; Scharf, H.; Hoppe, M.; Michaelis, M. **Elemental analysis of printed circuit boards considering the ROHS regulations.** Waste Management 31, 530–535, 2011.

15 Luda, M. P. **Integrated Waste Management – Volume II**, cap 15, 285-298, 2011.

16 Roth, T.; Wolf, M.; Pöhlein, M.; Van Eldik, R.; **Analysis of flame retardants and elements of concern in printed wiring boards with respect to origin and year of construction.** Anal Bioanal Chem 405, 7215–7229, 2013.

17 REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL. Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Diário Oficial da União, nº 147. Brasília. 3 de Agosto, 2010.

18 Scharnhorst, W., Hilty, L. M., Jolliet, O.; **Life cycle assessment of second generation (2G) and third generation (3G) mobile phone networks.** Environment International 32, 656–675, 2006.

19 Yu, J., Williams, E., Ju, M.; **Analysis of material and energy consumption of mobile phones in China.** Energy Policy, 38, 4135–4141, 2010.

20 Tsydenova, O.; Bengtsson, M. **Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment.** Waste Management 31, 45–58, 2011.

21 Wong, M.H.; Wu, S. C.; Deng, W. J.; Y, X. Z.; Luo, Q.; Leung, A. O. W.; Wong, C. S. C.; Luksemburg, W. J.; Wong, A. S. **Export of toxic chemicals – A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling.** Environmental Pollution 149, 131 - 140, 2007.

22 Deng, W. J.; Zheng, J. S.; Bi, X. H.; Fu, J. M.; Wong, M. H. **Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and Hong Kong, South China.** Environment International 33, 1063–1069, 2007.

23 Eldik, R. V., Schlummer, M., Gruber, L., Maurer, A., Wolz, G. **Characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management.** Chemosphere, 67, 1866–1876, 2007.

- 24 Jun-Hui, Zhang; Hang, Min. **Eco-toxicity and metal contamination of paddy soil in an e-wastes recycling area.** Journal of Hazardous Materials 165, 744–750, 2009.
- 25 Robinson, B. H. **E-waste: An assessment of global production and environmental impacts.** Science of the Total Environment 408, 183–191, 2009.
- 26 Nnorom, I. C.; Osibanjo, O. **Toxicity characterization of waste mobile phone plastics.** Journal of Hazardous Materials 161, 183–188, 2009.
- 27 Chi, Xinwen; Streicher-Porte, Martin; Wang, Mark Y.L.; Reuter, Markus A. **Informal electronic waste recycling: A sector review with special focus on China.** Waste Management, 31, 4, 731 – 742, 2011.
- 28 Fujimori, Takashi; Takigami, Hidetaka ; Agusa, Tetsuro; Eguchi, Akifumi; Bekki, Kanae ; Yoshida, Aya; Terazono, Atsushi ; Ballesteros Jr., Florencio C.; **Impact of metals in surface matrices from formal and informal electronic-waste recycling around Metro Manila, the Philippines, and intra-Asian comparison;** Journal of Hazardous Materials 221– 222, 139– 146, 2012.
- 29 Maragkos, Konstantinos G.; Hahladakis, John N.; Gidarakos, Evangelos; **Qualitative and quantitative determination of heavy metals in waste cellular phones.** Waste Management 33, 1882–1889, 2013.
- 30 Ren, Zhaofang; Xiao, Xiao; Chen, Deyi; Bi, Xinhui; Huang, Bo; Liu, Ming; Hu, Jianfang; Peng, Ping'na; Sheng, Guoying; Fu, Jiamo; **Halogenated organic pollutants in particulate matters emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of Southern China.** Chemosphere 94, 143–150, 2014.
- 31 Zhou, L., Xu, Z.M.. **Response to waste electrical and electronic equipments in China: legislation, recycling system, and advanced integrated process.** Environmental Science Technology 46 (9), 4713 – 4724, 2012.
- 32 Chi, Xinwen; Wang, Mark Y.L.; Reuter, Markus A. **E-waste collection channels and household recycling behaviors in Taizhou of China.** Journal of Cleaner Production 80, 87-95, 2014.
- 33 Frazzoli, C.; Orisakwe, O. E.; Dragone, R.; Mantovani, A. **Diagnostic health risk assessment of electronic waste on the general population in developing countries' scenarios.** Environmental Impact Assessment Review 30, 388–399, 2010.
- 34 UNEP (International Panel for Sustainable Resource Management, United Nations Environmental Programme). **Metal Recycling - Opportunities, Limits, Infrastructure.** Paris, 2013.

- 35 Sinha-Khetriwal, Deepali; Kraeuchi, Philipp; Schwaninger, Markus; **A comparison of electronic waste recycling in Switzerland and in India.** Environmental Impact Assessment Review 25, 492– 504, 2005.
- 36 Williams, J. A. S. **A review of electronics demanufacturing processes.** Resources, Conservation and Recycling 47, 195–208, 2006.
- 37 Kang, Hai-Yong ; Schoenung, Julie M. **Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options.** Resources, Conservation and Recycling 45, 368–400, 2005.
- 38 Cui, J.; Zhang, L. **Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review.** Journal of Hazardous Materials 158, 228–256, 2008.
- 39 Mo, Hongpin; Wen, Zongguo; Chen, Jining **China's recyclable resources recycling system and policy: A case study in Suzhou.** Resources, Conservation and Recycling 53, 409–419, 2009.
- 40 Oguchi, Masahiro; Murakami, Shinsuke; Sakanakura, Hirofumi; Kida, Akiko; Kameya, Takashi; **A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources.** Waste Management 31, 2150–2160, 2011.
- 41 Babu, B. R. et al. **Electrical and electronic waste: a global environmental problem.** Waste Management e Research, 25, 307–318, 2007.
- 42 Kahhat, Ramzy; Kim, Junbeum; Xu, Ming; Allenby, Braden; Williams, Eric; Zhang, Peng; **Exploring e-waste management systems in the United States.** Resources, Conservation and Recycling 52, 955–964, 2008.
- 43 Aizawa, Hirofumi; Yoshida, Hideto; Sakai, Shin-Ichi. **Current results and future perspectives for Japanese recycling of home electrical appliances.** Resources, Conservation and Recycling 52, 1399–1410, 2008.
- 44 Dwivedy, Maheshwar; Mittal, R.K. **Estimation of future outflows of e-waste in India.** Waste Management 30, 483–491, 2010.
- 45 Chung, Shan-Shan; Lau, Ka-Yan; Zhang, Chan; **Generation of and control measures for, e-waste in Hong Kong.** Waste Management, 31, 3, 544–554, 2011.
- 46 Araújo, Marcelo Guimarães; Magrini, Alessandra; Mahler, Cláudio Fernando; Bilitewski, Bernd. **A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil.** Waste Management, Volume 32, 2, 335–342, 2012.

- 47 Lim, Seong-Rin; Schoenung, Julie M. **Toxicity potentials from waste cellular phones, and a waste management policy integrating consumer, corporate, and government responsibilities.** *Waste Management* 30, 1653–1660, 2010.
- 48 Chancerel, P., Bolland, T., Rotter, V.S. **Status of pre-processing of waste electrical and electronic equipment in Germany and its influence on the recovery of gold.** *Waste Management and Research*, 29(3) 309–317, 2010.
- 49 Renner, H.; Schlamp, G.; Hollmann, D.; Lüscho, H.M.; Tews, P.; Rothaut, J.; Dermann, K.; Knödler, A.; Hecht, C.; Schlott, M.; Drieselmann, R.; Peter, C.; Schiele, R. **Gold, Gold Alloys, and Gold Compounds.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
- 50 Brumby, A.; Braumann, P.; Zimmermann, K.; Van Den Broeck, F.; Vandeveld, T.; Goia, D.; Renner, H.; Schlamp, G.; Weise, W.; Tews, P.; Dermann, K.; Knödler, A.; Schröder, K.H.; Kempf, B.; Lüscho, H.M.; Peter, C.; Schiele, R. **Silver, Silver Compounds, and Silver Alloys.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008.
- 51 Renner, H.; Schlamp, G.; Kleinwächter, I.; Drost, E.; Lüscho, H.M.; Tews, P.; Hecht, C.; Panster, P.; Diehl, M.; Lang, J.; Kreuzer, T.; Knödler, A.; Starz, K.A.; Dermann, K.; Rothaut, J.; Drieselmann, R.; Peter, C.; Schiele, R. **Platinum Group -Metals and Compounds.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2001.
- 52 Hagelüken, C., Corti, C. W., **Recycling of gold from electronics: Cost effective use through 'Design for Recycling'.** *Gold Bull.* 43 (3), 209–220, 2010.
- 53 Chancerel, P., Meskers, C. E.M., Hagelüken, C., Rotter, V. S. **Assessment of precious metal flows during preprocessing of waste electrical and electronic equipment.** *Journal of Industrial Ecology*, 13 (5), 791-810, 2009.
- 54 UNEP & Basel Convention. **Mobile phone partnership initiative (MPPI) - Project 4.1 - Guideline on the awareness raising-design considerations.** 2009.
- 55 ABINNE. Disponível em: <http://www.abinee.org.br>. Acesso: setembro 2014.
- 56 GARTNER. Disponível em: <http://www.gartner.com>. Acesso: Maio de 2014.
- 57 Jang, Yong-Chul; Kim, Mincheol **Management of used & end-of-life mobile phones in Korea: A review.** *Resources, Conservation and Recycling* 55, 11–19, 2010.
- 58 EPA (United States Environmental Protection Agency). **The life cycle of a mobile phone, solid waste and emergency response.** 2004.
- 59 Mawakdiye, A. **Meio Ambiente - Poluição eletrônica.** *Revista da Indústria*, 129 (7), p. 50-53, jun. 2007.

- 60 IPMI, **Environmentally sound management: used mobile phones**. International Precious Metals Institute, IPMI, July 14, 2003.
- 61 Hoffmann J. E. **Recovering precious metals from electronic scrap**. JOM, 44(7), p.43-48, jul. 1992.
- 62 Chancerel, Perrine. **Substance flow analysis of the recycling of small waste electrical and electronic equipment - An assessment of the recovery of gold and palladium** Dissertação de mestrado. Technischen Universität Berlin. Berlin, 2010.
- 63 Ladou, J.; **Printed circuit board industry**. International Journal Hygiene Environmental Health 209, 211–219, 2006.
- 64 Cui, J., Forssberg, E. **Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review**, Journal of Hazardous Materials. 99, 243–263, 2003.
- 65 Kasper, A. C.; Berselli, G. B. T.; Freitas, B. D.; Tenório, J. A. S.; Bernardes, A. M.; Veit, H. M.; **Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper**. Waste Management, 31, 2536–2545, 2011.
- 66 Hall, W. J., Williams, P. T.; **Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards**. Resources, Conservation and Recycling, 51, 691–709, 2007.
- 67 Zeng, X.; Zheng, L.; Xie, H. H.; Lu, B.; Xia, K.; Chao, K.; Li, W.; Yang, J.; Lin, S.; Li, J.; **Current status and future perspective of waste printed circuit boards recycling**. Procedia Environmental Sciences 16, 590 – 597, 2012.
- 68 Petranikova, M. et al. **Hydrometallurgical treatment of printed wiring boards from used computers after pyrolytic treatment**. In: European Metallurgical Conference. Innsbruck, Austria. July, 2009.
- 69 Polak, Miloš & Drápalová, Lenka. **Estimation of end of life mobile phones generation: The case study of the Czech Republic**. Waste Management 32, 1583–1591, 2012.
- 70 Guo, J.; Cao, B.; Guo, J.; Xu, Z.; **A plate produced by nonmetallic materials of pulverized**. Waste Printed Circuit Boards. Environmental Science & Technology, 42, 5267–5271, 2008.
- 71 Zheng, Y.; Shen, Z.; Cai, C.; Ma, S.; Xing, Y.; **The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites**. Journal of Hazardous Materials 163, 600–606, 2009.
- 72 Kasper, A. C.; Bernardes, A. M.; Veit, H. M. **Characterization and recovery of polymers from mobile phone scrap**. Waste Management & Research, 29 (7), 714-726, 2011.

- 73 Huang, Kui; Guo, Jie; Xu, Zhenming **Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China.** Journal of Hazardous Materials 164, 399–408, 2009.
- 74 Veit, H. M. Pereira, C. C., Bernardes, A. M., **Using mechanical processing in recycling printed wiring boards.** JOM, June, 45–47, 2002.
- 75 Hayes, P. C.. **Process principles in minerals and materials production.** Hayes Publishing CO. p. 29. Brisbane, Austrália, 1993.
- 76 Hou, S.; He, X.; Yang, D.; Xu, Z. **An impact crushing dynamic model of waste printed circuit board particles.** Research on Chemical Intermediates, 39, 3611–3630, 2013.
- 77 Zhang, S.; Forssberg, E.; **Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap.** Resources, Conservation and Recycling, 21, 247–269, 1997.
- 78 Yoo, J-M.; Jeong, J.; Yoo, K.; Lee, J-C.; Kim, W.; **Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp Mill.** Waste Management 29,1132–1137, 2009.
- 79 Chao, G.; Hui, W.; Wei, L.; Jiangang, F.; Xin, Y.; **Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB).** Waste Management 31, 2161–2166, 2011.
- 80 Veit, H.M.; Diehl, T.R.; Salami, A.P.; Rodrigues, J.S.; Bernardes, A.M.; Tenório, J.A.S. **Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap.** Waste Management 25, 67–74, 2005.
- 81 Wu, J., **Electrostatic separation for multi-size granule of crushed printed circuit board waste using two-roll separator.** Journal of Hazardous Materials 159, 230–234, 2008.
- 82 Li, J., Lu, H., Liu, S., Xu, Z., **Optimizing the operating parameters of corona electrostatic separation for recycling waste scraped printed circuit boards by computer simulation of electric field.** Journal of Hazardous Materials 153, 269–275, 2008.
- 83 Jiang, W., Jia, L., Zhen-Ming, X., **A new two-roll electrostatic separator for recycling of metals and nonmetals from waste printed circuit board.** Journal of Hazardous Materials 161, 257–262, 2009.
- 84 Yoo, Jae-Min; Jeong, Jinki; Yoo, Kyoungkeun; Lee, Jae-Chun; Kim, Wonbaek, **Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill.** Waste Management 29, 1132–1137, 2009.

- 85 Long, L., Sun, S., Zhong, S., Dai, W., Liu, J., Song, W., **Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards.** *J. Hazard. Mater.* 177, 626 – 632, 2010.
- 86 Duan, C.; Wen, X.; Shi, C.; Zhao, Y.; Wen, B.; He, Y.; **Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water médium.** *Journal of Hazardous Materials* 166, 478–482, 2009.
- 87 Svoboda, J. E Fujita, T.; **Recent developments in magnetic methods of material separation.** *Minerals Engineering* 16, 785–792, 2003
- 88 Li, J.; Xu, Z.; Zhou, Y.; **Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards.** *Journal of Electrostatics* 65, 233–238, 2007.
- 89 Li, J., Lu, H., Xu, Z., Zhou, Y. **Critical rotational speed model of the rotating roll electrode in corona electrostatic separation for recycling waste printed circuit boards.** *Journal of Hazardous Materials* 154, 331–336, 2008.
- 90 Hongzhou, L. **Movement behavior in electrostatic separation: Recycling of metal materials from waste printed circuit board.** *Journal of Materials Processing Technology* 197, 101–108, 2008.
- 91 Veit, Hugo Marcelo; Bernardes, Andréa Moura; Ferreira, Jane Zoppas; Tenório, Jorge Alberto Soares; Malfatti, Célia De Fraga. **Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy.** *Journal of Hazardous Materials* B137, 1704–1709, 2006.
- 92 Lee, J.-C.; Song, H. T.; Yoo, J.-M. **Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea,** *Resources, Conservation and Recycling* 50 (4), 380–397, 2007.
- 93 Havlik, T.; Orac, D.; Petranikova, M.; Miskufova, A.; Kukurugya, F.; Takacova, Z.; **Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment.** *Journal of Hazardous Materials* 183, 866–873, 2010.
- 94 Sum, E. Y. L. **The recovery of metals from electronic scrap.** *JOM*, p. 53-61, 1991.
- 95 Huang, K., Guo, J., Xu, Z.; **Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China.** *Journal of Hazardous Materials* 164, 399–408, 2009.
- 96 Guo, J., Guo, J., Cao, B., Tang, Y., Xu, Z. (2009). **Manufacturing process of reproduction plate by nonmetallic materials reclaimed from pulverized printed wiring boards.** *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1019 – 1025, 2009.

- 97 Zhou, Y.; Qiu, K.; **A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards**. *Journal of Hazardous Materials* 175, 823–828, 2010.
- 98 Hall, W. J.; Williams, P. T.; **Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards**. *Resources, Conservation and Recycling*, 51, 691–709, 2007.
- 99 De Marco, I.; Caballero, B.M.; Chomón, M.J.; Laresgoiti, M.F.; Torres, A.; Fernández, G.; Arnaiz, S.; **Pyrolysis of electrical and electronic wastes**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 179–183, 2008.
- 100 Zhou, Y., Wu, W., Qiu, K. **Recovery of materials from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis and vacuum centrifugal separation**. *Waste Management*, 2010.
- 101 Flandinet, L.; Tedjar, F.; Ghetta, V.; Fouletier, J.; **Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts**. *Journal of Hazardous Materials* 213–214, 485–490, 2012.
- 102 Hagelucken, C. **Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling – A holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining**, IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, pp. 218–223. 2006.
- 103 Hagelucken, C. **Recycling of electronic scrap at umicore’s integrated metals smelter and refinery**, *World of Metallurgy – ERZMETALL* 59 (3), 152–161, 2006.
- 104 Tuncuk, A.; Stazi, V.; Akcil, A.; Yazici, E. Y.; Deveci, H., **Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling**. *Minerals Engineering* 25, 28–37, 2012.
- 105 Trindade, R. B. E. & Barbosa Filho, O. **Extração de ouro - Princípios, tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro, 2002.
- 106 Syed, S.; **Recovery of gold from secondary sources - A review**. *Hydrometallurgy* 115-116, 30–51, 2012.
- 107 Syed, S.; **A green technology for recovery of gold from non-metallic secondary sources**. *Hydrometallurgy* 82, 48–53, 2006.
- 108 Kim, Eun-Young; Kim, Min-Seuk; Lee, Jae-Chun; Pandey, B.D.; **Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical Process**. *Journal of Hazardous Materials* 198, 206–215, 2011.
- 109 Kasper, A. C.; Berselli, G. B. T.; Petter, P. M. H.; Veit, H. M. **Extração hidrometalúrgica de ouro proveniente de sucatas de placas de circuito impresso de telefones celulares**, 20° CBECIMAT, Florianopolis, 2012.

- 110 Yap, C. Y; Mohamed, N.; **An electrogenerative process for the recovery of gold from cyanide solutions.** Chemosphere 67, 1502–1510, 2007.
- 111 Deschenes, G.; Ghali, E. **Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea.** Hydrometallurgy, 20, 179-202, 1998.
- 112 Jeffrey, M. I; Breuer, P. L. **An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia.** Hydrometallurgy 65, 145–157, 2002.
- 113 Grosse, A. C.; Dicoski, G. D.; Shaw, M. J. And Haddad, P. R. **Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review).** Hydrometallurgy, 69, 1 – 21, 2003.
- 114 Senanayake, G. **Gold leaching by thiosulphate solutions: a critical review on copper(II)–thiosulphate–oxygen interactions.** Minerals Engineering 18, 995–1009, 2005.
- 115 Feng, D.; Van Deventer, J.S.J. **Ammoniacal thiosulphate leaching of gold in the presence of pyrite.** Hydrometallurgy 82, 126–132, 2006.
- 116 Ubaldini, S.; Fornari, P.; Massidda, R.; Abbruzzese, C.; **An innovative thiourea gold leaching process.** Hydrometallurgy 48, 113–124, 1998.
- 117 Jing-Ying, L.; Xiu-Li, X.; Wen-Quan, L.; **Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones.** Waste Management 32, 1209–1212, 2012.
- 118 Gurung, M.; Adhikari, B. B.; Kawakita, H.; Ohto, K., Inoue, K.; Alam, S.; **Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin.** Hydrometallurgy 133, 84–93, 2013.
- 119 Birloaga, I.; De Michelis, I.; Ferella, F.; Buzatu, M.; Veglio, F. **Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery.** Waste Management 33, 935–941, 2013.
- 120 Zhang, Y.; Liu, S.; Xie, H.; Zeng, X.; Li, J.; **Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards.** Procedia Environmental Sciences 16, 560 – 568, 2012.
- 121 Aylmore, M. G.; Muir, D. M. **Thiosulfate leaching of gold - A review.** Minerals Engineering, Vol. 14, 2, pp. 135-174, 2001.
- 122 Aylmore, M. G.; Muir, D. M.; Staunton, W. P.; **Effect of minerals on the stability of gold in copper ammoniacal thiosulfate solutions — The role of copper, silver and polythionates.** Hydrometallurgy 143, 12–22, 2014.

- 123 Langhans, J. W., Jr., Lei, K. P. V. and Carnahan, T. G.; **Copper-catalyzed thiosulfate leaching of low-grade gold ores**. Hydrometallurgy, 29 (1-3): 191-203, 1992.
- 124 Abbruzzese, C.; Fomari, P.; Massidda, R. Veglió, F.; Ubaldini, S.; **Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy**. Hydrometallurgy, 39, 265-276, 1995.
- 125 Chandra, I.; Jeffrey, M. I.; **An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions**. Hydrometallurgy 73, 305–312, 2004.
- 126 Senanayake, Gamini; **The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold**. Gold Bulletin, 38/4, 2005.
- 127 Zhang, Xinmin; **The Dissolution of Gold Colloids in Aqueous Thiosulfate Solutions**. Ph.D. thesis. Murdoch University, Perth, Australia, 2008.
- 128 Ha, Vinh Hung; Lee, Jae-Chun; Jeong, Jinki; Hai, Huynh Trung; Jha, Manis K; **Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones**. Journal of Hazardous Materials 178, 1115–1119, 2010.
- 129 Tripathi, Abhishek; Kumar, Manoj; Sau, D. C.; Agrawal, Archana; Chakravarty, S.; Mankhand, T. R.; **Leaching of gold from the waste mobile phone printed circuit boards (PCBs) with ammonium thiosulphate**. International Journal of Metallurgical Engineering 1(2): 17-21, 2012.
- 130 Zhang, S. **Oxidation of refractory gold concentrates and simultaneous dissolution of gold in aerated alkaline solutions**. Ph.D. thesis Murdoch University, Perth, Australian, 2004.
- 131 Jeffrey, M. I.; **Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions**. Hydrometallurgy, 60 (1): 7-16, 2001.
- 132 Chu, C.K.; Breuer, P.L., Jeffrey, M.I. **The impact of thiosulfate oxidation products on the oxidation of gold in ammonia thiosulfate solutions**. Minerals Engineering, 16, 3, 265-271, 2003.
- 133 Zhang, Xin M.; Senanayake, Gamini; Nicol, Michael J.; **A study of the gold colloid dissolution kinetics in oxygenated ammoniacal thiosulfate solutions**. Hydrometallurgy 74, 243–257, 2004.
- 134 Zhang, Suchun; Nicol, M. J.; **An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. Part II. Effect of Copper**. Journal of Applied Electrochemistry, 35, 339–345, 2005.
- 135 Breuer, P. L.; Jeffrey, M. I.; **Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia**, Minerals Engineering, 13, p. 1071, 2000.

- 136 Feng, D.; Van Deventer, J. S. J.; **Effect of thiosulphate salts on ammoniacal thiosulphate leaching of gold.** *Hydrometallurgy*, 105, 120–126, 2010.
- 137 Feng, D.; Van Deventer, J. S. J.; **The effect of iron contaminants on thiosulphate leaching of gold.** *Minerals Engineering* 23, 399–406, 2010.
- 138 Fleming, C. A.; **Hydrometallurgy of precious metals recovery,** *Hydrometallurgy*, 30, 127–162, 1992.
- 139 Sulka, G.D., Jaskula, M., **Study of the kinetics of the cementation of silver ions onto copper in a rotating cylinder system from acidic sulphate solutions.** *Hydrometallurgy* 64, 13–33, 2002.
- 140 Choo, W. L.; Jeffrey, M. I. **An electrochemical study of copper cementation of gold(I) thiosulfate.** *Hydrometallurgy* 71, 351–362, 2004.
- 141 Cui, J., Zhang, L. **Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review.** *Journal of Hazardous Materials* 158, 228–256, 2008.
- 142 Cortina, J. L.; Meinhardt, E.; Roijals, O.; Marti, V. **Modification and preparation of polymeric adsorbents for precious-metal extraction in hydrometallurgical processes.** *Reactive & Functional Polymers* 36, 149-165, 1998.
- 143 Nakbanpote, W., Thiravetyan, P., Kalambaheti, C., **Preconcentration of gold by rice husk ash.** *Minerals Engineering*. 13, 391–400, 2000.
- 144 Chand, R.; Watari, T.; Inoue, K.; Kawakita, H.; Luitel, H. N.; Parajuli, D.; Torikai, T.; Yada, M; **Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk.** *Minerals Engineering* 22, 1277–1282, 2009.
- 145 Zhang, H.; Ritchie, I. M.; La Brooy, S. R.; **The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon,** *Hydrometallurgy* 72 (3–4), 291–301, 2004.
- 146 Park, Y. J. E Fray, D. J.; **Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards.** *Journal of Hazardous Materials* 164, 1152–1158, 2009.
- 147 Kinoshita, T., Akita, S., Kobayashi, N., Nii, S., Kawaizumi, F., Takahashi, K.; **Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing.** *Hydrometallurgy* 69, 73-79, 2003.
- 148 Ilyas, S.; Anwar, M. A.; Niazi, S. B.; Ghauri, M. A. **Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria.** *Hydrometallurgy* 88, 180–188, 2007.

149 Santos, F. H. S.; **Resíduos de origem eletrônica** - Série Tecnologia Ambiental, 57. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

150 Zhua, N.; Xianga, Y.; Zhanga, T.; Wua, P.; Danga, Z.; Li, P.; Wua, J.; **Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria**. Journal of Hazardous Materials 192, 614– 619, 2011.

151 Ilyas, S., Ruan, C., Bhatti, H. N., Ghauri, M. A. & Anwar, M. A. **Column bioleaching of metals from electronic scrap**. Hydrometallurgy 101, 135-140, 2010.

152 Free, M. L.; **The fundamentals of electrometallurgy in aqueous media**. JOM, 59 (5), 28-33, 2007.

153 Bagotsky, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. Second Edition. Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. USA. 2006.

154 INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL (IPPC). **Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries**. European Commission. Sevilha, Espanha. Dezembro 2001.

155 Fornari, P.; Abbruzzese, C.; **Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions**. Hydrometallurgy 52, 209–222, 1999.

156 Harrison, J. A.; Thompson, J.; **The electrodeposition of precious metals; a review of the fundamental electrochemistry**. Electrochimica Acta, 18, 829-834, 1973.

157 Reyes Cruz, V.; Oropeza, M. T.; Gonzalez, I.; Ponce-De-León, C.; **Electrochemical recovery of silver from cyanide leaching solutions**, Journal of Applied Electrochemistry 32, 473–479, 2002.

158 Fourcade, F.; Tzedakis, T.; Bergel, A.; **Electrochemical process for metal recovery from iodized silver derivatives in liquid/solid mixture: Experimental and theoretical approaches**. Chemical Engineering Science 58, 3507 – 3522, 2003.

159 Gromov, O. G.; Kuz'min, A. P.; Kunshina, G. B.; Lokshin, E. P.; Kalinnikov, V. T.; **Electrochemical Recovery of Silver from Secondary Raw Materials**. Russian Journal of Applied Chemistry, 77, 1, 62- 66, 20004.

160 Garcia-Gabaldon, M.; Perez-Herranz, V.; Garcia-Anton, J.; Guinon, J. L.; **Electrochemical recovery of tin and palladium from the activating solutions of the electroless plating of polymers Potentiostatic operation**, Separation And Purification Technology, 45(3), 183-191, 2005.

- 161 Garcia-Gabaldon, M.; Perez-Herranz, V.; Garcia-Anton, J.; Guinon, J. L.; **Electrochemical recovery of tin from the activating solutions of the electroless plating of polymers Galvanostatic operation.** Separation and Purification Technology 51, 143–149, 2006.
- 162 Yap, C. Y.; Mohamed, N.; **An electrogenerative process for the recovery of gold from cyanide solutions.** Chemosphere 67, 1502–1510, 2007.
- 163 Peng, C.; Liu, Y.; Bi, J.; Xu, H.; Ahmed, A.; **Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis.** Journal of Hazardous Materials 189, 814–820, 2011.
- 164 Carrillo-Abad, J.; García-Gabaldón, M.; Ortega, E.; Pérez-Herranz, V.; **Recovery of zinc from spent pickling solutions using an electrochemical reactor in presence and absence of an anion-exchange membrane: Galvanostatic operation.** Separation and Purification Technology, 98, 366–374, 2012.
- 165 Scott, K., Chen, X., Atkinson, J. W., Todd, M., Armstrong, R, D. **Electrochemical recycling of tin, lead and copper from stripping solution in the manufacture of circuit boards.** Resources, Conservation and Recycling 20, 43-55, 1997.
- 166 Ubaldini, S., Vegliò, F.; Quaresima, R.; Fornari, P.; **Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning.** Waste Management 23, p. 245-252, 2003.
- 167 Santos, V.E.O.; Celante, V.G.; Lelis, M.F.F.; Freitas, M.B.J.G; **Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent NiMH batteries from mobile phones.** Journal of Power Sources 218, 435 – 444, 2012.
- 168 Urbanski, T.S.; Fornari, P.; Abbruzzese, C.; **Gold electrowinning from aqueous–alcoholic thiourea solutions.** Hydrometallurgy 55, 137–152, 2000.
- 169 Juarez, C. M.; Dutra, A. J. B. **Gold electrowinning from thiourea solutions.** Minerals Engineering, Vol. 13, 1083-1096, 2000.
- 170 Alonso, A. R.; Lapidus, G. T.; González, I.; **A strategy to determine the potential interval for selective silver electrodeposition from ammoniacal thiosulfate solutions.** Hydrometallurgy 85, 144–153, 2007.
- 171 Alonso, A. R.; Lapidus, G. T.; González, I.; **Selective silver electroseparation from ammoniacal thiosulfate leaching solutions using a rotating cylinder electrode reactor (RCE);** Hydrometallurgy 92, 115–123, 2008.

- 172 Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Stanley, R. C.; **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte americana, Editora Thomson, 2007.
- 173 Bard, A. J., Faulkner, L. R., **Electrochemical methods. Fundamentals and Applications**, 2nd ed. JOHN WILEY & SONS, INC.; *New Yorke*, United States of America. 2001.
- 174 Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., **Electrochemistry: principles, methods, and applications**, Oxford University Press, ISBN 0 19 855389 7, Oxford, 1993.
- 175 Vogel, A. I.; **Vogel - Análise Química Quantitativa**. 5ª Edição. Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 1992.
- 176 Greef, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Pletcher, D., Robinson, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**, Ellis Horwood Ltd., West Sussex, 443 p., 1985.
- 177 Levich, V. G.; **Physicochemical Hydrodynamics**; Prentice-Hall, New York, 1962.
- 178 Ha, V. H.; Lee, Jc.; Huynh, T.H.; Jeong, J.; Pandey, B. D. **Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone**. Hydrometallurgy, 149, 118-126, 2014.
- 179 Lee, C. K., Rhee, K. I., Sohn, H. J., **Recovery of gold from electronic scrap by hydrometallurgical processes**. Chawon Risaikring 6 (3) (1997) 36-40.
- 180 O'Malley, Glen Peter; **Recovery of Gold from Thiosulfate Solutions and Pulps with Anion-Exchange Resins**. Ph.D. thesis. Murdoch University, Perth, Australia, 2002.
- 181 GALVA. Galva Indústria e Comércio. Disponível em: <http://www.galva.com.br/tratamento/galvastripper-au/>. Acesso: junho de 2011.
- 182 Petter, P.M.H. **Avaliação da eficiência de lixiviação de metais preciosos das placas de circuito impresso com utilização de lixiviantes alternativos ao cianeto**. Dissertação de mestrado. UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2012.
- 183 Breuer, P.L.; Jeffrey, M.I.; **The reduction of copper(II) and the oxidation of thiosulfate and oxysulfur anions in gold leaching solutions**. Hydrometallurgy 70, 163–173, 2003.
- 184 Breuer, P.L.; Jeffrey, M.I.; **Copper catalysed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions**. Minerals Engineering 16, 21–30, 2003.
- 185 Wana, Rong-Yu; LeVier, K. Marc; **Solution chemistry factors for gold thiosulfate heap leaching**. International Journal of Mineral Processessing 72, 311 –322, 2003.

- 186 Jeffrey, M.I.; Breuer, P.L.; Chu, C.K.; **The importance of controlling oxygen addition during the thiosulfate leaching of gold ores.** International Journal of Mineral Processing 72, 323– 330, 2003.
- 187 Petter, P.M.H.; Veit, H.M.; Bernardes, A.M.: **Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones.** Waste Management, 34, 2, 475-482, 2014.
- 188 Trejo; G.; Gil, A. F.; Gonzalez, I. **Electrodeposition of gold in ammoniacal medium: influence of substrate and temperature;** Journal of Applied Electrochemistry 26, 1287-1294, 1996.
- 189 Zhang, Suchun; Nicol, M. J.; **An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions Part I: Alkaline solutions.** Journal of Applied Electrochemistry 33: 767–775, 2003.
- 190 Woods, Ronald; Hope, Gregory A.; Watling, Kym M.; Jeffrey, Matthew I. **A spectroelectrochemical study of surface species formed in the Gold/Thiosulfate system.** J. Electrochem. Soc., volume 153, issue 7, D105-D113; 2006
- 191 Koyama, K.; Tanaka, M.; Miyasaka, Y.; Lee, J-C.; **Electrolytic Copper Deposition from Ammoniacal Alkaline Solution Containing Cu(I).** Materials Transactions, 47 (8), 2076-2080, 2006.
- 192 Vazquez-Arenas, J.; Lazaro, I.; Cruz, R.; **Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride médium.** Electrochimica Acta 52, 6106–6117, 2007.
- 193 Giannopoulou, I.; Pnias, D.; Paspaliaris, I.; **Electrochemical modeling and study of copper deposition from concentrated ammoniacal sulfate solutions.** Hydrometallurgy, 99, 58–66, 2009.
- 194 Malyszko, J.; Scendo, M.. **Electrode kinetics of the Cu(II)/Cu(I) system at platinum in water + dimetilsulphoxide (DMSO) mixtures.** J. Electroanal. Chem., 250, 61-72, 1988.
- 195 Pletcher, D.; White, I.; Walsh, F.C.; Millington, J.P.; **Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams – Part I: Mass transport studies,** Journal of Applied Electrochemistry. 21, 659-666, 1991.
- 196 Grujicic, D.; Pesic, B.; **Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon.** Electrochimica Acta 50, 4426–4443, 2005.

- 197 Costa, P. H. B.; **Transferência de massa em reator eletroquímico de carbono vítreo reticulado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos; São Carlos, Brasil, 2010.
- 198 Sedzimir, J.; Bujanska, M.; **Kinetics of leaching of copper metal in copper(II)- ammonium sulphate solutions as determined by the rotating disc method**. Hydrometallurgy, 3, 233 - 248, 1978.
- 199 Stezeryanskii, E. A.; Omel'chuk, A. A.; **The Effect of Sodium Cation Concentration on the Electrochemical - Reduction of Copper(I) Thiosulfate Complexes**. Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 50, No. 2, pp. 114–119, 2014.
- 200 Lack, B.; Duncan, J.; Nyokong, T. **Adsorptive cathodic stripping voltammetric determination of gold(III) in the presence of yeast mannan**. Analytica Chimica Acta 385, 393-399, 1999.
- 201 Mironov, I. V. & Makotchenko, E. V. **The Hydrolysis of AuCl_4^- and the Stability of Aquachlorohydroxocomplexes of Gold(III) in Aqueous Solution**. J. Solution Chem. 38, 725–737, 2009.
- 202 Diaz, M. A.; Kelsall, G. H. and Welham, N. J.; **Electrowinning coupled to gold leaching by electrogenerated chlorine - I. Au(III)-Au(I)/Au kinetics in aqueous Cl_2/Cl^- electrolytes**. Journal of Electroanalytical Chemistry, 361, 25-38, 1993.
- 203 J-Liew, M.; Sobri, S.; Roy, S.; **Characterisation of a thiosulphate–sulphite gold electrodeposition process**. Electrochimica Acta 51, 877–881, 2005.
- 204 J.C. Bazan, J.M. Bisang, **Electrochemical removal of tin from dilute aqueous sulfate solutions using a rotating cylinder electrode of expanded metal**, J. Appl. Electrochem. 34, 501–506, 2004.