

ADRIANA JOHANNY MURCIA SANTANILLA

RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL A PARTIR DO LICOR DE LIXIVIAÇÃO DE PLACAS  
DE CIRCUITO IMPRESSO DE TELEFONES CELULARES

São Paulo

2012

ADRIANA JOHANNY MURCIA SANTANILLA

RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL A PARTIR DO LICOR DE LIXIVIAÇÃO DE PLACAS  
DE CIRCUITO IMPRESSO DE TELEFONES CELULARES

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
como requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia

São Paulo

2012

ADRIANA JOHANNY MURCIA SANTANILLA

RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL A PARTIR DO LICOR DE LIXIVIAÇÃO DE PLACAS  
DE CIRCUITO IMPRESSO DE TELEFONES CELULARES

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
como requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais.

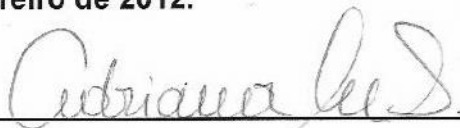
Orientador: Prof. Dra. Denise Croce  
Romano Espinosa

São Paulo  
2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 02 de fevereiro de 2012.

Assinatura do autor



Assinatura do orientador



#### FICHA CATALOGRÁFICA

Santanilla, Adriana Johanny Murcia

Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares / A.J.M.  
Santanilla. – ed.rev. -- São Paulo, 2012.

115p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Resíduos 2. Hidrometalurgia 3. Níquel I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, porque graças a sua infinita bondade para conosco, seu imenso amor que permitiu que eu tivesse as forças para começar e terminar da melhor forma este processo na minha vida.

À prof. Dra. Denise Espinosa por me orientar, pela confiança e amizade que me brindou desde a minha chegada no Brasil.

Ao prof. Jorge Tenório pela oportunidade e por me aceitar como integrante do seu grupo de trabalho.

A meu esposo Alexander e meu filho Byron porque me dão a força que eu preciso para avançar na vida, pelo apoio, compreensão, dedicação e amor.

A minha mãe, meus irmãos e sobrinhos aos que amo muito.

A dona Marina por me incentivar e me apoiar sempre, pois ela tem sido uma segunda mãe para mim.

Aos meus colegas do laboratório: Victor por me suportar, ensinar e corrigir, Dani pela ajuda com as análises, Eduardo, Denis, girley, Luciana, Flávia, Hugo, Viviane, Priscila e Tatiana pela excelente convivência no laboratório, a Bia pela amizade e a Kellie que tem sido uma excelente amiga, pela ajuda desinteressada e sincera.

À professora Andrea Moura Bernardes por me permitir o uso do laboratório para poder concluir meu trabalho.

Ao CNPq pelo financiamento para a realização deste trabalho.

E finalmente a todas as pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho.

"Ninguém é tão sábio que nada tenha para aprender, nem tão tolo que nada tenha pra ensinar. " (Blaise Pascal)

## Resumo

Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos é um dos fluxos de resíduos que mais cresce no mundo. O aumento na produção destes equipamentos como resultado dos avanços tecnológicos e a sua rápida obsolescência promovem o aumento de geração deste tipo de resíduos. Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar a recuperação de níquel presente no licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares obsoletos, através da aplicação de processos hidrometalúrgicos e eletrometalúrgico. Inicialmente, foram preparadas soluções sintéticas a partir da composição química do licor de lixiviação das frações magnética (MA) e não magnética (NMA) das placas de circuito impresso cominuídas. Os elementos presentes nas soluções são: ferro, zinco, níquel e alumínio. Posteriormente, foi realizada uma etapa de remoção do ferro, através de precipitação seletiva. A morfologia e a composição química do precipitado foram analisadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS, respectivamente. A composição química das soluções resultantes da precipitação foi determinada através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica. Através do processo de precipitação conseguiu-se uma porcentagem de remoção de ferro na solução NMA de 99,6% e na solução MA de 99,9%, porém, observou-se também a co-precipitação de zinco, alumínio e níquel. Com as soluções resultantes desta etapa, foi realizada a purificação das soluções através de extração por solvente, utilizando Cyanex 272 como agente extratante. As variáveis estudadas nos ensaios de extração por solvente foram: pH, concentração do extratante, relação fase aquosa/orgânica (A/O) e temperatura. Além disso, também foi determinado o número de contatos necessários para a extração de ferro, zinco e alumínio, obtendo assim, uma solução aquosa contendo unicamente níquel. Finalmente, foram realizados os ensaios de eletrodeposição para a obtenção de níquel metálico. Foi avaliado o efeito da temperatura sobre o filme depositado. A morfologia dos depósitos e a espessura da camada foram analisadas através do MEV, verificando que o aumento da temperatura influencia nas características do depósito obtido.

**Palavras chaves:** Placas de circuito impresso, hidrometalurgia, níquel.

## **Abstract**

Electric and electronic waste (e-waste) is one of the fastest growing waste streams in the world. Continuous increasing production owing to the technological advances and the products consumption rise, all together with the rapid obsolescence of this scrap promotes the necessity of exchange and the increasing of generate waste. Therefore, the aim of this work is to study a recovering of nickel from leach liquor of cell phone's printed circuit boards, through of hydrometallurgical and electrometallurgical process application. Firstly, was prepared synthetic solutions of both magnetic (MA) and nonmagnetic (NMA) fractions of printed circuit boards. The metal ions present in the synthetic solutions are: iron, zinc, nickel and aluminium. Afterwards was realized the iron removal stage, through both selective precipitation and solvent extraction process, in order to make a comparison of these techniques. The precipitates were analyzed across of scanning electron microscope (SEM), and the chemical composition of these solutions through atomic absorption spectrometry (AAS). With selective precipitation It was obtained 99,6% and 99,9% of iron removal with selective precipitation in NMA and MA solutions, respectively. Therefore, it was also observed co-precipitation of zinc, aluminium and nickel. With solutions after precipitation stage was carried out the solutions purification through solvent extraction using cyanex 272 as extractant. Solvent extraction test were studied different parameters, such as: equilibrium pH, extractant concentration, aqueous-organic (A/O) ratio and temperature. It was also determinates the stages number required for iron, zinc and aluminium extraction, to obtain nickel in aqueous solution uniquely. Finally, was carried out the electrodeposition test for obtain metallic nickel. Was analyzed the effect of temperature on the deposited layer. Surface Morphology and thickness of the deposits were evaluated by MEV, verifying that temperature increasing influences on deposited layer.

**Keywords:** Printed circuit boards, hydrometallurgy, nickel.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Hierarquia da gestão de resíduos ao final da vida útil.....	6
<b>Figura 2.</b> Processo típico de desmontagem de REEE utilizado na Suécia.....	7
<b>Figura 3.</b> Placas de circuito impresso de telefones celulares .....	8
<b>Figura 4.</b> Desenho esquemático da seção transversal de uma PCI .....	8
<b>Figura 5.</b> Composição típica presentes nas Placas de Circuito Impresso. ....	10
<b>Figura 6.</b> Fluxograma do tratamento para recuperação de metais combinando os diferentes processamentos.....	12
<b>Figura 7.</b> Representação gráfica da dupla camada de Helmholtz .....	16
<b>Figura 8.</b> Operações integradas de refino/fundição da empresa UMICORE ...	18
<b>Figura 9.</b> Técnicas de precipitação de uma solução.....	20
<b>Figura 10.</b> Diagrama de precipitação de hidróxidos de metais (25 °C).....	21
<b>Figura 11.</b> Esquema de separação das fases aquosa e orgânica usada em ensaios laboratoriais de extração por solvente .....	23
<b>Figura 12.</b> Fluxograma básico do processo de extração por solvente.....	24
<b>Figura 13.</b> Isotermas de extração que podem ser elaboradas durante o processo de extração .....	27
<b>Figura 14.</b> Diagrama de McCabe-Thiele para a extração de metais em operações em contracorrente.....	28
<b>Figura 15.</b> Esquemas dos diferentes sistemas de extração (a) correntes paralelas, (b) corrente cruzada e (c) contra corrente .....	29
<b>Figura 16.</b> Efeito do pH sobre a extração .....	31
<b>Figura 17.</b> Efeito da concentração do extratante sobre a extração do metal...	32
<b>Figura 18.</b> Representação de Van ´t Hoff para uma reação endotérmica .....	33
<b>Figura 19.</b> Representação de Van ´t Hoff para uma reação exotérmica.....	34
<b>Figura 20.</b> Estrutura química do Cyanex 272 .....	38
<b>Figura 21.</b> Extração de alguns metais com Cyanex 272 a partir de soluções de .....	39
<b>Figura 22.</b> Desenho esquemático evidenciando a formação da fase intermediária durante a etapa de separação. ....	40
<b>Figura 23.</b> Principais aplicações do níquel na indústria (2009) .....	43
<b>Figura 24.</b> Fluxograma do processo BioNIC para extração de níquel .....	47
<b>Figura 25.</b> Fluxograma Sumitomo para a recuperação de níquel.....	48
<b>Figura 26.</b> Fluxograma do processo Cawse para extração de níquel.....	50
<b>Figura 27.</b> Fluxograma do processo Murrin-Murrin.....	51
<b>Figura 28.</b> Fluxograma do processo para recuperação de níquel .....	55
<b>Figura 29.</b> Balanço de massa após separação magnética das PCI .....	56
<b>Figura 30.</b> Diagrama de Pourbaix para o sistema Ni – H <sub>2</sub> O .....	57
<b>Figura 31.</b> Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn – H <sub>2</sub> O.....	58
<b>Figura 32.</b> Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe – H <sub>2</sub> O.....	58
<b>Figura 33.</b> Diagrama de Pourbaix para o sistema Al – H <sub>2</sub> O.....	59

<b>Figura 34.</b> Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu – H <sub>2</sub> O .....	60
<b>Figura 35.</b> Montagem utilizada para os ensaios de extração por solvente. ....	63
<b>Figura 36.</b> Esquema do processo de extração por solvente em escala laboratorial.....	66
<b>Figura 37.</b> Montagem da célula utilizada para o processo de eletrodeposição. ....	72
<b>Figura 38.</b> Efeito do pH sobre a precipitação dos metais realizados em temperatura ambiente através da modificação controlada do pH com NaOH..	75
<b>Figura 39.</b> Influência do número de contatos sobre a porcentagem de extração na remoção de ferro em pH 2,0 e 2,5, temperatura ambiente, relação A/O =1 e 20% (v/v) de Cyanex 272.....	76
<b>Figura 40.</b> Aspecto da solução durante o processo de precipitação e filtragem. ....	77
<b>Figura 41.</b> Micrografia dos precipitados (a) Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) do precipitado obtido na remoção do Fe da solução MA em pH 4,2, , (b) Espectro de EDS da região mostrada na imagem.....	79
<b>Figura 42.</b> Micrografia dos precipitados (a) Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) do precipitado obtido na remoção do Fe da solução NMA em pH 4,2, e (b) Espectro de EDS da região mostrada na imagem.....	80
<b>Figura 43.</b> Porcentagem de extração em função do pH da solução, com 20% (v/v) de Cyanex 272, utilizando relação A/O=1, temperatura ambiente (a) solução NMA (b) solução MA. ....	82
<b>Figura 44.</b> Porcentagem de extração de ferro em função do pH da solução, NMA (a) e MA (b), realizadas com 10%, 20% e 30% v/v de Cyanex 272, relação A/O=1, temperatura ambiente. ....	85
<b>Figura 45.</b> Porcentagem de extração de zinco em função do pH da solução, NMA (a) e MA (b), realizadas com 10%, 20% e 30% v/v de Cyanex 272, relação A/O=1, temperatura ambiente. ....	85
<b>Figura 46.</b> Porcentagem de extração de alumínio em função do pH da solução, NMA (a) e MA (b), realizadas com 10%, 20% e 30% v/v de Cyanex 272, relação A/O=1, temperatura ambiente. ....	86
<b>Figura 47.</b> Porcentagem de extração de níquel em função do pH da solução, NMA (a) e MA (b), realizadas com 10%, 20% e 30% v/v de Cyanex 272, relação A/O=1, temperatura ambiente. ....	86
<b>Figura 48.</b> Porcentagem de extração de ferro em função do equilíbrio de pH, variando a relação A/O, com 20 (v/v%) de Cyanex 272, temperatura ambiente, (a) solução NMA (b) solução MA.....	87
<b>Figura 49.</b> Porcentagem de extração de zinco em função do equilíbrio de pH, variando a relação A/O, com 20 (v/v%) de Cyanex 272, temperatura ambiente, (a) solução NMA (b) solução MA.....	88
<b>Figura 50.</b> Porcentagem de extração de alumínio em função do equilíbrio de pH, variando a relação A/O, com 20 (v/v%) de Cyanex 272, temperatura ambiente, (a) solução NMA (b) solução MA. ....	88

<b>Figura 51.</b> Porcentagem de extração de níquel em função do equilíbrio de pH, variando a relação A/O, com 20 (v/v%) de Cyanex 272, temperatura ambiente, (a) solução NMA (b) solução MA.....	88
<b>Figura 52.</b> Porcentagem de extração em função do pH de equilíbrio, com a variação da temperatura de extração, para as soluções (a) NMA e (b) MA, relação A/O=1, 20% de Cyanex 272. ....	90
<b>Figura 53.</b> Porcentagem de extração em função do pH de equilíbrio, com a variação da temperatura de extração, para as soluções (a) NMA e (b) MA, relação A/O=1, 20% de Cyanex 272. ....	90
<b>Figura 54.</b> Porcentagem de extração em função do pH de equilíbrio, com a variação da temperatura de extração, para as soluções (a) NMA e (b) MA, relação A/O=1, 20% de Cyanex 272. ....	90
<b>Figura 55.</b> Porcentagem de extração em função do pH de equilíbrio, com a variação da temperatura de extração, para as soluções (a) NMA e (b) MA, relação A/O=1, 20% de Cyanex 272. ....	91
<b>Figura 56.</b> Influência da temperatura na extração de Fe, em pH de equilíbrio de 2,0 para as soluções NMA e MA (20% v/v de Cyanex 272, relação de fases unitária). ....	92
<b>Figura 57.</b> Influência da temperatura na extração de Zn, em pH de equilíbrio de 3,0 para as soluções NMA e MA (20% v/v de Cyanex 272, relação de fases unitária). ....	93
<b>Figura 58.</b> Influência da temperatura na extração de Al, em pH de equilíbrio de 4,0 para as soluções NMA e MA (20% v/v de Cyanex 272, relação de fases unitária). ....	93
<b>Figura 59.</b> Influência da temperatura na extração de Ni, em pH de equilíbrio de 5,0 para as soluções NMA e MA (20% v/v de Cyanex 272, relação de fases unitária). ....	94
<b>Figura 60.</b> Diagrama McCabe-Thiele para extração de ferro na solução (a) NMA e (b) MA, em pH de equilíbrio de 2,0 e temperatura ambiente. ....	95
<b>Figura 61.</b> Diagrama McCabe-Thiele para extração de zinco na solução (a) NMA e (b) MA, em pH de equilíbrio de 3,0 e temperatura ambiente. ....	95
<b>Figura 62.</b> Diagrama McCabe-Thiele para extração de alumínio na solução (a) NMA e (b) MA, em pH de equilíbrio de 4,0 e temperatura ambiente. ....	96
<b>Figura 63.</b> Curva de deposição potencioestática (I vs. t). Parâmetros utilizados: Temperatura ambiente, -2V e 3600s. ....	100
<b>Figura 64.</b> Micrografia por elétrons secundários da morfologia dos depósitos de níquel da solução NMA. (a) temperatura ambiente, (b) 40°C. Potencial de deposição de -2V, tempo de deposição de 1h, pH 4,0 com adição de ácido bórico. ....	101
<b>Figura 65.</b> Micrografia por elétrons secundários da morfologia dos depósitos de níquel da solução MA. (a) temperatura ambiente, (b) 40°C. Potencial de deposição de -2V, tempo de deposição de 1h, pH 4,0 com adição de ácido bórico. ....	102

**Figura 66.** Micrografia de elétrons retroespanhados da espessura do depósito de níquel da solução NMA, (a) temperatura ambiente, (b) 40°C. Potencial de deposição de -2V, tempo de deposição de 1h, pH 4,0 com adição de ácido bórico ..... 103

**Figura 67.** Micrografia de elétrons retroespanhados da espessura do depósito de níquel da solução MA, (a) temperatura ambiente, (b) 40°C. Potencial de deposição de -2V, tempo de deposição de 1h, pH 4,0 com adição de ácido bórico ..... 104

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Categoria definida para equipamentos eletro-eletrônicos segundo o anexo IA da Diretiva da União Europeia WEEE (2002/96/CE).....	5
<b>Tabela 2.</b> Principais extratantes utilizados em extração por solvente e o seu uso comercial .....	37
<b>Tabela 3.</b> Reservas brasileiras de níquel por estado, em 10 <sup>3</sup> t. ....	43
<b>Tabela 4.</b> Balanço de produção e consumo do níquel, em toneladas (t) .....	44
<b>Tabela 5.</b> Composição química da digestão em água régia das PCIs moídas e das frações obtidas através da separação magnética (magnética e não magnéticas).....	56
<b>Tabela 6.</b> Composição da solução sintética baseada na lixiviação sulfúrica da fração NMA. ....	60
<b>Tabela 7.</b> Composição da solução sintética baseada na lixiviação sulfúrica da fração MA. ....	60
<b>Tabela 8.</b> Ensaios realizados para estudar a influencia do pH e da concentração do extratante na fase orgânica da solução NMA e MA. ....	67
<b>Tabela 9.</b> Ensaios realizados para estudar a influencia da concentração do extratante na fase orgânica da solução NMA e MA. ....	68
<b>Tabela 10.</b> Ensaios realizados para estudar a influencia da relação das fases aquosa e orgânica no processo de extração da solução NMA e MA. ....	69
<b>Tabela 11.</b> Ensaios realizados para estudar a influencia da temperatura sobre a extração dos metais presentes na solução NMA e MA. ....	70
<b>Tabela 12.</b> Composição e porcentagens de precipitação das soluções aquosas após da remoção do ferro. ....	78
<b>Tabela 13.</b> Concentração da solução aquosa NMA das PCIs após precipitação, utilizada como solução de alimentação no processo de purificação. ....	81
<b>Tabela 14.</b> Concentração da solução aquosa MA das PCIs após precipitação, utilizada como solução de alimentação no processo de purificação. ....	81
<b>Tabela 15.</b> Fator de separação de Fe, Zn e Al em relação ao Ni da solução NMA. Cyanex 20% v/v, relação A/O=1, temperatura ambiente.....	84
<b>Tabela 16.</b> Fator de separação de Fe, Zn e Al em relação ao Ni da solução MA. Cyanex 20% v/v, relação A/O=1, temperatura ambiente.....	84
<b>Tabela 17.</b> Porcentagens de extração do ferro em função do número de contatos, usando 20% v/v de Cyanex 272 a temperatura ambiente. ....	97
<b>Tabela 18.</b> Porcentagens de extração do zinco em função do número de contatos, usando 20% v/v de Cyanex 272 a temperatura ambiente. ....	97
<b>Tabela 19.</b> Porcentagens de extração de alumínio em função do número de contatos, usando 20% v/v de Cyanex 272 a temperatura ambiente. ....	97

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 EQUIPAMENTOS ELETRO-ELETRÔNICOS .....	4
2.1.1 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCIs) .....	7
2.1.2 TÉCNICAS DE RECICLAGEM DAS PCIs.....	11
2.1.2.1 Processo mecânico .....	12
2.1.2.2 Processo pirometalúrgico .....	12
2.1.2.3 Processo bio-hidrometalúrgico .....	13
2.1.2.4 Processo hidrometalúrgico .....	14
2.1.2.5 Processo eletrometalúrgico .....	14
2.1.3 RECICLAGEM NO BRASIL.....	17
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO .....	19
2.2.1 PRECIPITAÇÃO .....	19
2.2.2 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE .....	22
2.2.2.1 Parâmetros para o controle do processo.....	25
2.2.2.2 Influência das variáveis do processo.....	30
2.2.2.3 Solução orgânica .....	34
2.3 NÍQUEL.....	41
2.3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO NÍQUEL.....	45
2.3.2 UTILIZAÇÃO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE EM PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA A RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL .....	45
3. OBJETIVOS.....	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	54
4.1 SOLUÇÕES SINTÉTICAS .....	55
4.2 REMOÇÃO DO FERRO .....	61
4.2.1 METODOLOGIA DO ENSAIO .....	61
4.3 PURIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO NÍQUEL .....	64
4.3.1 INFLUÊNCIA DO PH .....	67
4.3.2 INFLUENCIA DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE .....	67

4.3.3	INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO AQUOSA/ORGÂNICA (A/O) .....	68
4.3.4	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA .....	69
4.4	ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO – DIAGRAMA McCABE THIELE .....	71
4.5	RECUPERAÇÃO DE NIQUEL POR ELETRODEPOSIÇÃO .....	71
4.5.1	METODOLOGIA DO ENSAIO .....	71
5.	RESULTADOS E DISCUSÃO .....	74
5.1	REMOÇÃO DO FERRO .....	74
5.1.1	PRECIPITAÇÃO SELETIVA .....	74
5.1.2	EXTRAÇÃO POR SOLVENTE .....	75
5.1.3	PRECIPITAÇÃO SELETIVA DAS SOLUÇÕES MA E NMA .....	77
5.2	PURIFICAÇÃO DAS SOLUÇÕES (NMA E MA) ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE .....	80
5.2.1	INFLUÊNCIA DO PH .....	81
5.2.2	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE (CYANEX 272) .....	84
5.2.3	INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO AQUOSA/ORGÂNICA (A/O) .....	87
5.2.4	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA .....	89
5.3	CURVAS DE EQUILÍBRIO .....	94
5.4	RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL POR ELETRODEPOSIÇÃO .....	98
5.4.1	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL .....	99
6.	CONCLUSÕES .....	105
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	107





## 1. INTRODUÇÃO

A produção mundial de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) cresce continuamente devido aos avanços tecnológicos e ao aumento do consumo destes produtos. A rápida obsolescência dos EEE favorece a necessidade de troca destes equipamentos, assim como um aumento na geração de resíduos <sup>[1]</sup>.

Segundo estimativas do programa ambiental da Organização das Nações Unidas (ONU), a geração anual dos resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos (REEE) no mundo é de aproximadamente 20 a 50 milhões de toneladas e seu crescimento é três vezes maior do que outros tipos de resíduos urbanos <sup>[2, 3]</sup>.

Os telefones celulares fazem parte dos equipamentos de informática e de telecomunicações que estão categorizados na classificação dos equipamentos eletro-eletrônicos <sup>[4]</sup>. O ciclo de vida destes aparelhos em 2008 foi de dois anos em média <sup>[5]</sup>.

Em 2004, foram lançados no mercado mundial 1,7 bilhões de celulares. Já para o ano 2008, o consumo destes equipamentos aumentou para mais de dois bilhões de unidades <sup>[6]</sup>.

Um dos principais componentes dos equipamentos eletro-eletrônicos são as placas de circuito impresso (PCIs). Na sua composição se encontram metais preciosos (Au, Ag), metais base (Cu, Al, Ni, Zn) e também metais tóxicos como o chumbo (Pb). O seu descarte gera perdas, uma vez que as PCIs são compostas por metais de valor econômico <sup>[7,8,9]</sup>.

Existem diversos tipos de processamentos que estão sendo usados para o tratamento sucatas de placas de circuito impresso, dentre eles estão o processamento mecânico, hidrometalúrgico, pirometalúrgico, eletrometalúrgico e bio-hidrometalúrgico para recuperação dos metais presentes nos REEE <sup>[10, 11, 12, 13, 14, 15]</sup>.

Na hidrometalurgia, os metais a serem recuperados devem estar dissolvidos em meio aquoso. Este processo é utilizado na recuperação de

metais presentes em resíduos industriais devido a características como economia de energia e impacto ambiental reduzido quando comparado com o processo pirometalúrgico <sup>[16]</sup>.

Atualmente, diversos tipos de resíduos estão sendo usados como fontes para a recuperação de metais não-ferrosos. Para isso, os materiais são processados através de técnicas hidrometalúrgicas dentre as quais se destacam a precipitação e a extração por solvente. Estes processos são estudados para a purificação e posterior recuperação dos metais presentes na sucata reciclada. Através destas técnicas, podem ser produzidas soluções concentradas obtendo metais com pureza acima de 99% <sup>[17]</sup>.

Um dos principais componentes presentes nos licores de lixiviação provenientes de placas de circuito impresso é o ferro. Para sua remoção, uma das técnicas mais utilizada é a precipitação <sup>[18]</sup>. Para remover as impurezas contidas nos licores de lixiviação, a variável mais estudada é o controle do potencial de hidrogênio (pH) <sup>[19]</sup>.

A extração por solvente é uma técnica baseada na separação seletiva do metal que se encontra na fase aquosa, através do contato com uma fase orgânica imiscível. Esta fase orgânica contém o agente extratante, que é o encarregado de promover a transferência do metal desejado.

O ácido fosfínico Cyanex 272 é um extratante utilizado em extração por solvente para a separação seletiva de várias espécies metálicas, principalmente na separação de níquel e cobalto <sup>[11, 16, 20]</sup>. Porém, este ácido também pode ser utilizado para separar e recuperar outros metais como Fe, Zn, Cu, Cd, Mn <sup>[21, 22]</sup>.

A etapa final para a recuperação de metais é usualmente realizada através de eletrodeposição. Este processo é realizado por meio da transferência de cargas para um eletrodo imerso em uma solução aquosa que contém os íons metálicos (eletrólito). Esta transferência de cargas é um processo catódico, no qual ocorre a redução da espécie metálica <sup>[23]</sup>.

Eletrodeposição é mais frequentemente usada para recuperação de metais comuns (zinco, cobre, níquel) e metais preciosos como ouro e prata <sup>[24]</sup>.

O objetivo deste trabalho é estudar a recuperação de níquel proveniente das frações magnética e não magnética de placas de circuito impresso de telefones celulares cominuídas. As principais variáveis estudadas no processo

de purificação por extração por solventes foram: pH, temperatura, relação fase aquosa/orgânica e concentração do extratante. Foram determinados os números de contatos necessários para a extração de ferro, zinco e alumínio em um sistema contínuo. Estes parâmetros foram variados a fim de se obter uma solução de sulfato de níquel. Finalmente, foi estudada a influência da temperatura na recuperação eletrolítica de níquel.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 EQUIPAMENTOS ELETRO-ELETRÔNICOS

No decorrer das últimas décadas, a indústria de equipamentos eletro-eletrônicos (EEE) teve um crescimento acelerado, resultando na disponibilização de produtos cada vez mais baratos, confiáveis, integrados e funcionais. Estes fatores tornaram estes equipamentos obsoletos, diminuindo sua vida útil. Portanto, torna-se necessário uma atenção especial aos tipos de tratamentos aos quais estes equipamentos podem ser submetidos <sup>[1]</sup>.

A proliferação mundial dos equipamentos elétricos e eletrônicos resulta em um problema emergente tanto nas sociedades desenvolvidas como nas sociedades em desenvolvimento, portanto, a União Europeia implementou medidas destinadas a prevenir a geração desses resíduos, fomentar a reciclagem, promover a reutilização e restringir o uso de substâncias perigosas (chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente e os retardantes de chama PBB e PBDE) acima dos teores permitidos. Para alcançar os objetivos propostos, foram criadas as diretivas WEEE (2002/96/CE) <sup>[4]</sup> e RoHS (2002/95/CE) <sup>[25]</sup> relativas aos equipamentos elétricos e eletrônicos.

Os equipamentos eletro-eletrônicos são classificados em 10 categorias (Tabela 1) definidas no anexo IA da diretiva 2002/96/CE. Estes aparelhos são considerados resíduos sólidos no final da sua vida útil, incluindo todos seus componentes, subconjuntos e materiais consumíveis necessários ao seu funcionamento <sup>[4]</sup>.

Atualmente, existe no Brasil, a Lei 12.305 (2/08/2010)- Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) <sup>[26]</sup>, a qual estabelece normas sobre a redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como retrata a disposição final destes rejeitos, tendo como objetivos principais a gestão integrada dos diversos tipos de resíduos gerados, a diminuição do uso dos recursos naturais, a intensificação de ações na educação ambiental e o aumento da reciclagem no país <sup>[26], [27]</sup>.

**Tabela 1.** Categoria definida para equipamentos eletro-eletrônicos segundo o anexo IA da Diretiva da União Europeia WEEE (2002/96/CE) <sup>(4)</sup>.

CATEGORIA	EXEMPLO
<b>1. Grandes eletrodomésticos</b>	Maquina de lavar roupas, fornos elétricos, geladeira, forno micro-ondas.
<b>2. Pequenos eletrodomésticos</b>	Aspiradores, facas elétricas, balanças, moinhos.
<b>3. Equipamentos informáticos e de telecomunicações</b>	Computadores, notebook, impressoras, telefones celulares, telefones.
<b>4. Equipamentos de consumo</b>	Aparelhos de televisão, radio e vídeo.
<b>5. Equipamentos de iluminação</b>	Lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de sódio.
<b>6. Ferramentas elétricas e eletrônicas (com exceção de ferramentas industriais fixas de grandes dimensões)</b>	Serras, maquinas de costura e ferramentas para soldar.
<b>7. Brinquedos e equipamento de desporto e lazer</b>	Jogos de vídeo, equipamentos esportivos,
<b>8. Aparelhos médicos (com exceção de todos os produtos implantados e infectados)</b>	Equipamentos de radioterapia, cardiologia, medicina nuclear.
<b>9. Instrumentos de monitoramento e controle</b>	Detectores de fumo, reguladores de aquecimento, termostatos.
<b>10. Distribuidores automáticos</b>	Distribuidores automáticos de bebidas, dinheiro.

Os telefones celulares formam parte do item três da classificação dos EEE (Tabela 1), seu tempo de vida útil era estimado entre 2 e 3 anos em 1991. Entretanto, devido aos avanços tecnológicos, em 2002 estes aparelhos foram descartados em média com 1 ano e meio de uso <sup>[28]</sup>. Na atualidade, a media de troca é de cerca de 1 ano <sup>[29]</sup>, devido à rápida obsolescência tecnológica e estratégias comerciais (marketing).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), a produção de telefones celulares em 2010 atingiu 61 milhões de unidades, dos quais 48 milhões ficaram no mercado interno e 13 milhões foram para o exterior, registrando uma leve queda quando comparado com 2009 (62 milhões de unidades produzidas) <sup>[30]</sup>.

No final do ciclo de vida dos equipamentos elétricos e eletrônicos, é necessário dar uma destinação a estes materiais, procurando diminuir os riscos que são gerados quando estes aparelhos são destinados sem seguir nenhum critério ou normalização. Portanto, com base na hierarquia da gestão de resíduos (Figura 1), pode-se observar que o foco do gerenciamento dos resíduos sólidos está na tentativa de se obter 100% de valorização dos materiais <sup>[31]</sup>.

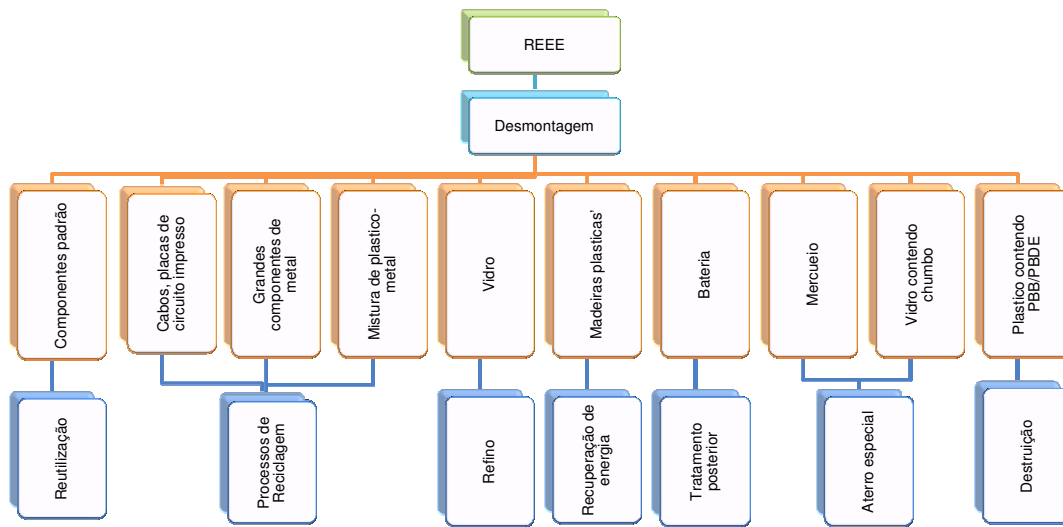


**Figura 1.** Hierarquia da gestão de resíduos ao final da vida útil <sup>[31]</sup>. Adaptado.

Considerando a diversidade de materiais presentes nestes resíduos, procura-se recuperar os materiais de maior valor e tratar os materiais perigosos com a finalidade de diminuir seus efeitos nocivos <sup>[32]</sup>.

Na Suécia, a maioria das plantas de reciclagem de resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos utiliza uma operação típica de desmontagem seletiva, mostrada na Figura 2. Esta operação visa separar os componentes que podem ser reutilizados, os componentes perigosos e os componentes que possuem materiais valiosos <sup>[10]</sup>.

Existe uma atenção especial na recuperação dos metais ferrosos, não ferrosos e preciosos <sup>[10, 33]</sup> contidos nestes materiais.



**Figura 2.** Processo típico de desmontagem de REEE utilizado na Suécia <sup>[10]</sup>.

### 2.1.1 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCIs)

As placas de circuito impresso (Figura 3) são a base de todos os produtos eletrônicos. Existem três classes de placas de circuito impresso: uma fase, dupla fase e multicamadas. As placas de circuito impresso podem ser rígidas, flexíveis ou ainda podem apresentar uma combinação dessas duas propriedades. Independentemente do tipo, uma placa de circuito impresso é composta por três partes essenciais <sup>[1]</sup>:

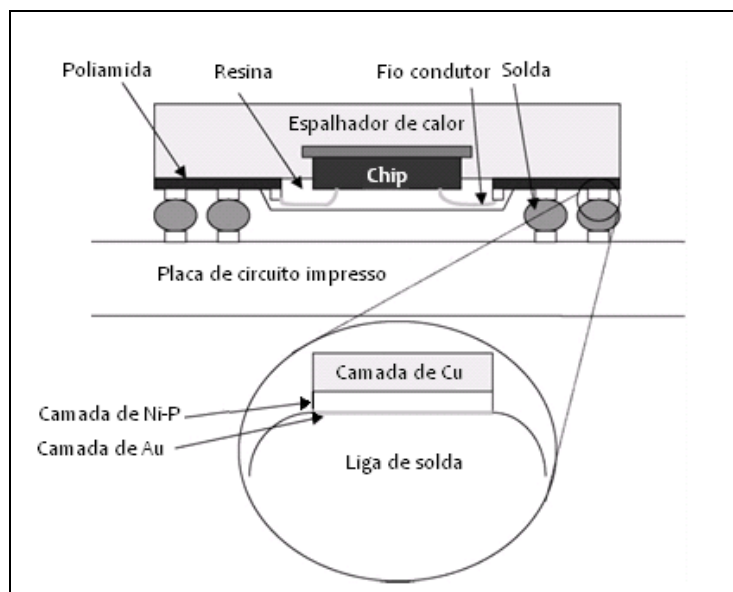
- Um substrato não condutor ou laminado;
- Um circuito impresso condutor sobre ou dentro do substrato e
- Componentes montados.

Os circuitos condutores utilizados na maioria das aplicações das PCIs são compostos por cobre (Cu) e ainda outros elementos como níquel (Ni), prata (Ag), estanho (Sn) e ouro (Au). Estes últimos são utilizados principalmente, pela resistência à corrosão e condutividade elétrica.



**Figura 3.** Placas de circuito impresso de telefones celulares <sup>[34]</sup>.

O níquel presente nas placas de circuito impresso está na forma de níquel químico, também conhecido como níquel-fósforo (Ni-P). Este material é depositado para proteger a placa contra oxidação das áreas de cobre não cobertas pela máscara de solda, formando uma superfície plana e uniforme. Geralmente a camada de níquel possui uma espessura entre 3 e 6  $\mu\text{m}$  e a de ouro entre 0,05 e 0,25  $\mu\text{m}$  <sup>[35]</sup> como se observa no desenho esquemático da seção transversal de uma PCI (Figura 4) <sup>[36]</sup>.



**Figura 4.** Desenho esquemático da seção transversal de uma PCI <sup>[36]</sup>.



Cabe notar que, a fração metálica presente nas placas de circuito impresso varia bastante dependendo do tipo e tecnologia empregada <sup>[37, 38]</sup>.

As principais operações realizadas na fabricação das placas de circuito impresso incluem <sup>[39]</sup>:

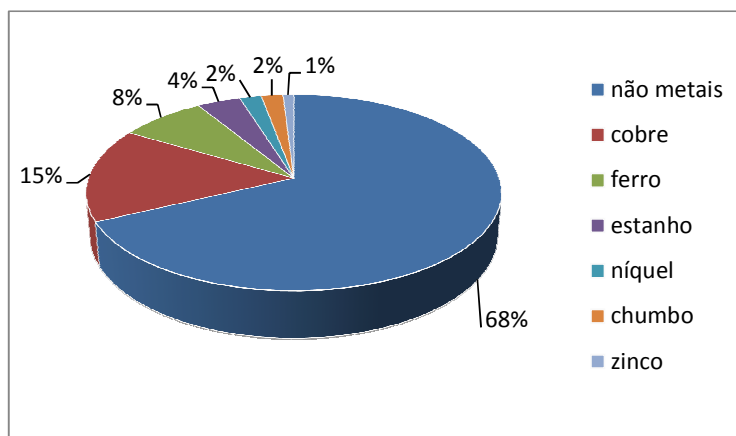
- Preparação da placa: Esta etapa consiste na remoção de qualquer contaminação existente sobre a superfície, a preparação da superfície é realizada através de métodos mecânicos como polimento e lixamento, seguida por limpeza química.
- Chapeamento de cobre: Nesta etapa é realizado o revestimento de cobre para fornecer a camada de condução através dos furos para a conexão do circuito entre o cobre e a superfície do circuito.
- Padrão de impressão e decapagem: Consiste na transferência da imagem para a camada de cobre, depois é aplicada a camada foto-resistente, deixando expostas as trilhas da imagem, seguida pela decapagem para remover o cobre exposto, sem remover o material que se encontra abaixo do foto-resistente. Finalmente é realizada uma segunda decapagem para remover o material foto-resistente <sup>[40]</sup>.
- Metalização eletrolítica ou galvanoplastia: São feitas duas camadas de galvanoplastia. Após a decapagem, é realizada a primeira camada de estanho e chumbo, por ultimo, a camada final é realizada utilizando metais como ouro e níquel, para dar espessura e força às camadas de condução.
- Ataque químico: O ataque final é feito para remover os resíduos do metal que foi depositado fornecendo um bom acabamento à placa.

As camadas de níquel e ouro são depositadas por eletrodeposição ou por processo químico. Das opções de chapeamento com níquel, a eletrodeposição de níquel-fósforo (Ni-P) é a mais econômica. Devido a isso é uma das alternativas mais utilizadas na fabricação de PCIs <sup>[36]</sup>.

A variedade de elementos presentes na composição das PCIs dificulta a sua reciclagem. Entretanto, estudos sobre o reaproveitamento das placas de circuito impresso são realizados devido à quantidade de metais de valor

comercial que estes resíduos contêm. Além disso, a reciclagem das PCIs diminui os efeitos prejudiciais ao meio ambiente causados pelo depósito de metais perigosos (principalmente o chumbo) contidos neste resíduo [41, 42].

Os materiais presentes nas placas de circuito impresso podem ser categorizados em três grupos: metais, cerâmicos e polímeros [1], das quais a fração metálica representa aproximadamente 30% em peso e a fração não metálica 70% em peso. Esta composição varia com o tipo da placa e com a idade da placa. A Figura 5 mostra a composição típica das placas de circuito impresso [3].



**Figura 5.** Composição típica presentes nas Placas de Circuito Impresso [3]. Adaptado.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), os resíduos sólidos podem ser classificados segundo a norma NBR 10.004:2004 [43], na qual são estabelecidos os critérios de classificação, de acordo com as características do resíduo. Esta norma classifica os resíduos em:

- Resíduos classe I "perigosos": são aqueles que apresentam periculosidade em função do risco à saúde pública provocando mortalidade ou incidência de doenças, ao meio ambiente quando gerenciado de forma inadequada; ou apresenta características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade.

➤ Resíduos classe II "não perigosos":

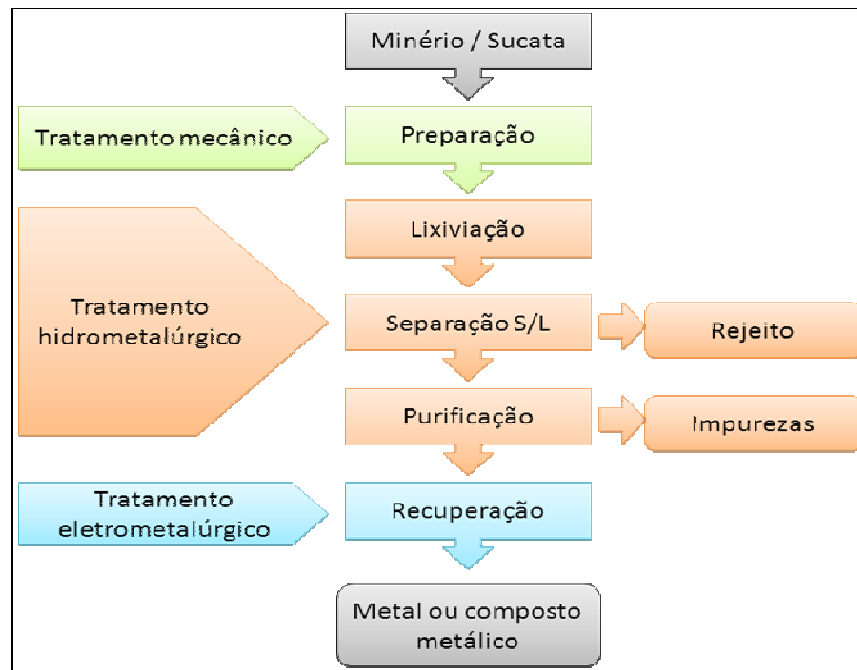
- Resíduos classe II A "não inertes": São aqueles que não se enquadram na classe I ou II B em termos da norma. Estes resíduos podem ter características de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
- Resíduos classe II B "inertes": São os resíduos que quando submetidos aos testes de solubilização de acordo com a norma 10.006:2004 não apresentam nenhum dos seus constituintes solubilizados.

Esta classificação é realizada através de um procedimento descrito nas normas NBR 10.005:2004 <sup>[44]</sup> e NBR 10.006:2004 <sup>[45]</sup> por meio das quais se determina se o resíduo é classe I ou II, e por sua vez, se este resíduo corresponde à classe II A ou B respectivamente.

### **2.1.2 TÉCNICAS DE RECICLAGEM DAS PCIs.**

Os principais processos utilizados para reciclagem das PCIs sucata são: mecânico, pirometalúrgico, hidrometalúrgico, bio-hidrometalúrgico e eletrometalúrgico, ou a combinação de varias técnicas.

Na Figura 6, pode-se observar um fluxograma para a recuperação de metais através da combinação dos processamentos mecânicos, hidrometalúrgicos e eletrometalúrgico utilizados tanto para o tratamento de sucatas como para o tratamento de minérios <sup>[46]</sup>.



**Figura 6.** Fluxograma do tratamento para recuperação de metais combinando os diferentes processamentos <sup>[46]</sup>. Adaptado.

### 2.1.2.1 Processo mecânico

O processamento mecânico envolve operações unitárias típicas de tratamento de minérios, sendo normalmente utilizado como um pré-tratamento para concentrar a fração metálica do resíduo e posteriormente submetê-lo a um processo metalúrgico <sup>[8]</sup>. Nesta etapa, o resíduo é submetido a processos de cominuição, classificação, e separação.

Diversos autores <sup>[10, 47, 48, 49]</sup> utilizaram o processo mecânico para estudos de reciclagem de resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos.

### 2.1.2.2 Processo pirometalúrgico

Os processos pirometalúrgicos estão associados ao uso de altas temperaturas, geralmente em uma faixa entre 500 e 1600°C, para processamento de extração e refino de metais <sup>[50]</sup>. Este processo pode ser

usado para a formação de compostos, produção e purificação de metais, provenientes tanto de minérios quanto de resíduos <sup>[51, 52]</sup>.

Os processos pirometalúrgicos são mais usados para reciclagem e recuperação de metais preciosos, pois este processo apresenta vantagens tais como: aceita qualquer tipo de sucata eletrônica e não requer tratamentos prévios. Porém também é conhecido que este processo apresenta problemas associados à poluição do ar, através da formação de dioxinas e furanos, e à dificuldade de recuperação de metais como Al e Zn <sup>[53]</sup>.

### **2.1.2.3 Processo bio-hidrometalúrgico**

Este processo refere-se à lixiviação em presença de microorganismos. Os mecanismos que atuam durante o processo de bio-lixiviação de sulfetos metálicos podem ser diretos ou indiretos. No primeiro mecanismo, reações de oxidação dos minerais ocorrem na presença de oxigênio, enquanto o íon férrico é o responsável pelos mecanismos indiretos <sup>[50]</sup>.

As bactérias desempenham um papel importante na aceleração de reações envolvendo a oxidação de sulfetos do íon ferrico, atuando como catalisadores para os processos de oxidação. Portanto, as bactérias acidófilas (*Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans*) promovem a dissolução de minerais oxidados <sup>[50]</sup>.

O processamento de níquel através desta técnica foi desenvolvido pela BHP Billiton através do processo BioNIC <sup>[54]</sup>. Este processo foi criado como uma alternativa economicamente competitiva para extração de níquel proveniente de minérios sulfetados. Na primeira etapa do processo é realizada a solubilização dos metais base por lixiviação bacteriana e a remoção do ferro por precipitação, seguido pela purificação de níquel através do processo de extração por solvente. Finalmente, a recuperação do níquel é realizada mediante a eletrodeposição <sup>[55]</sup>.

O processo bio-hidrometalúrgico foi usado inicialmente para a lixiviação de minérios, no entanto, atualmente também está sendo pesquisado para o tratamento de resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos, principalmente em placas de circuito impresso <sup>[14, 56, 57]</sup>.

#### **2.1.2.4 Processo hidrometalúrgico**

No processo hidrometalúrgico, metais, sais ou outros compostos contendo metais, são produzidos por meios de reações químicas envolvendo soluções aquosas e orgânicas <sup>[58]</sup>. Para a realização deste processo é necessário dissolver o material sólido através da lixiviação.

Na etapa de lixiviação, os metais de interesse são colocados em solução mediante o contato do sólido com uma solução aquosa. Esta solução pode conter ácidos, bases ou agentes complexantes, em condições variadas de temperatura e pressão <sup>[46]</sup>. Posteriormente, é necessária a realização de uma etapa de separação sólido-líquido através de operações de espessamento e filtragem, para separar a fração não lixiviada do licor de lixiviação <sup>[50, 46]</sup>. Em seguida, a etapa de purificação deste licor é realizada para eliminar as impurezas presentes, visando obter um licor mais puro para uma posterior recuperação do metal desejado. Este tratamento de licor envolve processos como: precipitação seletiva, adsorção em carvão ativado ou extração por solventes <sup>[46]</sup>.

Na etapa final é realizada a recuperação do metal de interesse. Este metal pode ser recuperado na forma de sal ou hidróxido metálico mediante processos de precipitação/cristalização, no entanto, também pode ser recuperado na forma metálica, através de reações de redução na fase aquosa, como a cementação, a redução por hidrogênio ou a eletrodeposição <sup>[46]</sup>.

O processamento hidrometalúrgico é amplamente empregado para tratamentos de licores de lixiviação, geralmente associado ao processo eletrometalúrgico para recuperação de metais presentes em sucatas <sup>[59]</sup>

#### **2.1.2.5 Processo eletrometalúrgico**

A eletro-obtenção estabelece o mais importante processo para a recuperação de metais que tem sido purificado através de técnicas hidrometalúrgicas. Para realizar este processo o metal deve estar em uma solução condutora (eletrólito), permitindo a obtenção de cátodos, a partir dessas soluções aquosas <sup>[46]</sup>.

Este processo se desenvolve mediante uma reação eletroquímica, a qual envolve a transferência de cargas entre dois eletrodos imersos no eletrólito, sendo necessário que os eletrodos sejam condutores ou semicondutores <sup>[60]</sup>.

A unidade básica da eletrodeposição consta de uma célula eletrolítica, dois eletrodos (ânodo e cátodo), os quais são mergulhados no eletrólito, no qual ocorre o movimento dos íons para os eletrodos carregados <sup>[24]</sup>.

No processo de eletro-obtenção, os íons metálicos que estão presentes no eletrólito são depositados sobre o cátodo (eletrodo com polo negativo) e os gases como o oxigênio se desenvolve no ânodo (eletrodo com polo positivo) <sup>[24]</sup>.

No processo de eletrodeposição, o potencial aplicado gera um rearranjo dos íons próximo à superfície do eletrodo, produzindo uma dupla camada elétrica (dupla camada de Helmholtz). Esta camada é seguida pela formação de uma camada de difusão.

Na Figura 7 pode ser observado o processo da formação dessas camadas <sup>[61]</sup>. Este processo se desenvolve na seguinte sequência:

- Migração: Os íons de metal hidratados migram em direção ao cátodo sob influência da corrente aplicada no sistema, bem como pela difusão.
- Transferência de elétrons: Na superfície do cátodo, o íon metálico hidratado entra na dupla camada difusa, onde as moléculas de água do íon hidratado estão alinhadas. Em seguida, este íon entra na dupla camada de Helmholtz, onde perde a hidratação.
- O íon metálico desidratado é neutralizado e absorvido na superfície do cátodo.
- Finalmente, o íon adsorvido se difunde para o ponto de crescimento (lugar preferencial para a nucleação) na superfície do cátodo.

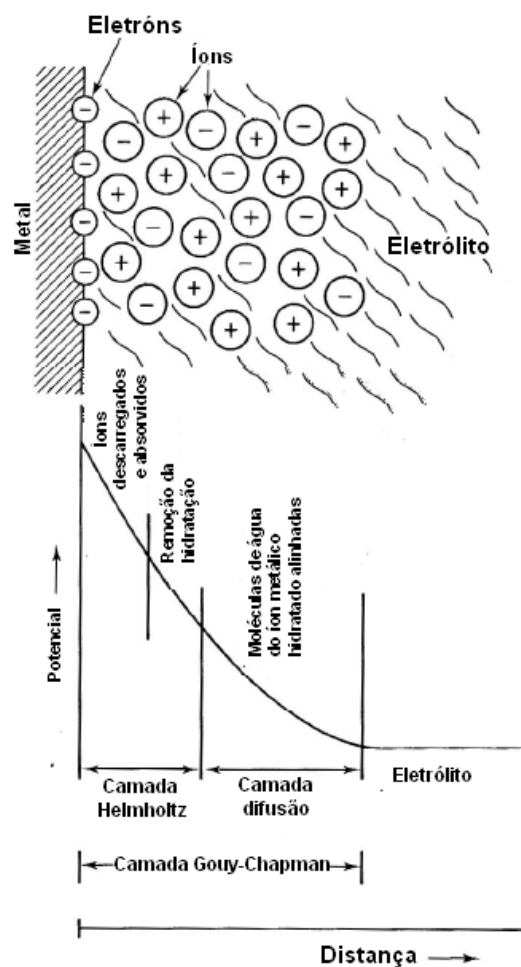


Figura 7. Representação gráfica da dupla camada de Helmholtz [61].

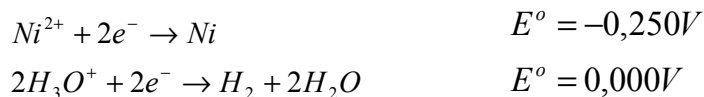
A produção de níquel de alta pureza é obtida principalmente através de processos de eletrorefino e eletrodeposição. Estas técnicas de recuperação representam cerca da metade da produção de níquel mundial [62].

O cátodo de níquel pode ser produzido de diversos eletrólitos contendo principalmente, íons de sulfato, cloreto e suas misturas, em presença de  $H_3BO_3$  usado geralmente como tampão [62, 63].

Ao considerar a eletrodeposição de níquel, um dos problemas relacionados com a deposição da solução de sulfato é a concorrência da reação de redução de hidrogênio. Esta reação pode causar uma diminuição na eficiência de corrente e trincas devido aos esforços internos gerados pela incorporação de hidrogênio [64].



As principais reações catódicas na eletrodeposição de níquel em soluções de sulfato são <sup>[62]</sup>:



Os fatores que influenciam a estrutura e morfologia do depósito encontram-se: pH do eletrólito, temperatura, composição do eletrólito e material do eletrodo <sup>[63]</sup>. A espessura da camada depositada sobre o substrato é dependente do tempo de duração do processo.

Diversos trabalhos <sup>[62,63,65]</sup>, tem sido realizados estudando a influencia do pH do eletrólito, resultando em eletrodeposições a partir de soluções ácidas e básicas. Contudo, é bastante discutido que em valores elevados de pH na superfície do cátodo pode resultar na precipitação de níquel na forma de hidróxido <sup>[63]</sup>, provavelmente este intervalo de pH trata-se de valores entre 7 e 9, uma vez que nesse intervalo de pH, a precipitação do níquel ocorre na forma de hidróxido.

### 2.1.3 RECICLAGEM NO BRASIL

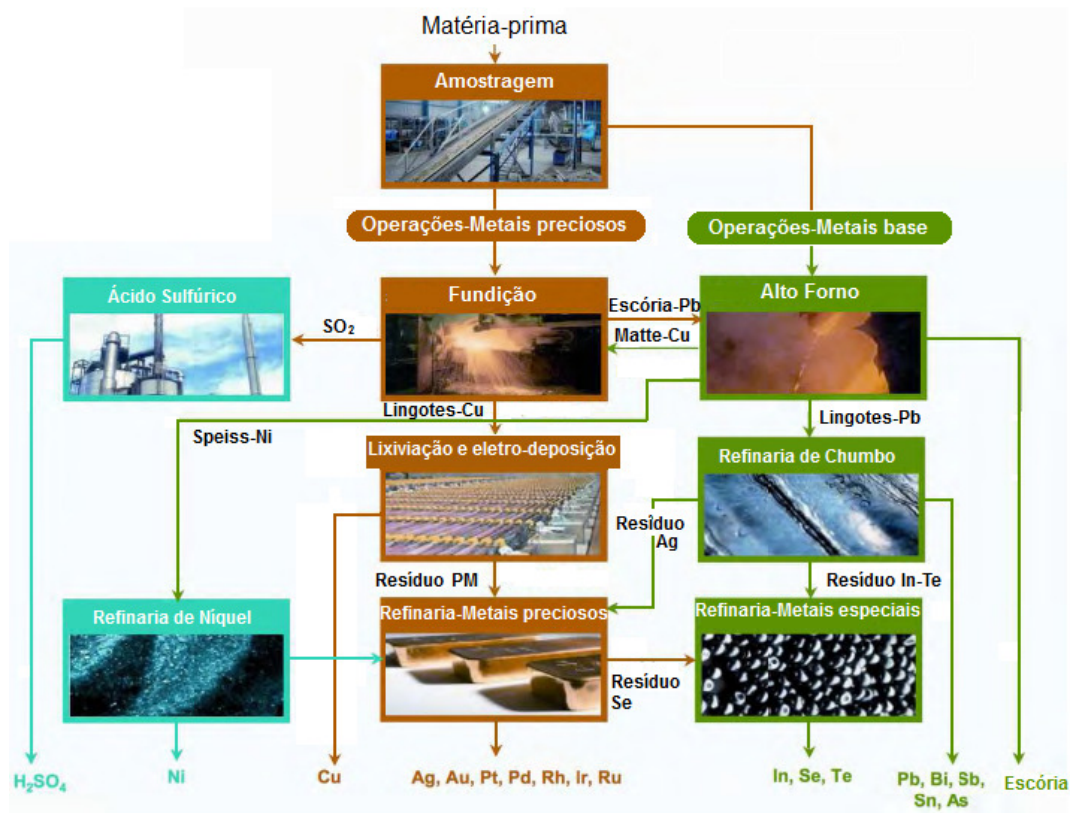
Atualmente, a recuperação de metais a partir de resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos está sendo realizada em escala industrial.

Existem no Brasil empresas associadas à reciclagem de resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos, relacionadas no site da CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem) <sup>[66]</sup>, dentre as que se encontram: Umicore, Ativa, Coopermiti, oxil, Interamerican Ltda, entre outras.

Uma das principais empresas de reciclagem de resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos é a UMICORE, onde os resíduos passam por um processo de trituração e homogeneização. Em seguida, este material é passado por um forno, onde a parte orgânica é queimada e os metais são concentrados em uma fase líquida. Depois, os metais em forma de lingotes continuam para uma etapa de separação e refino <sup>[29]</sup>.

Através do processo de reciclagem de equipamentos elétricos e eletrônicos em escala industrial, 17 metais são recuperados (Au, Ag, Pb, Pt, Rh, Ir, Ru, Cu, Ni, Sn, Bi, In, Se, Te, Sb, As), os quais voltam para o mercado. Cerca do 25% da produção anual de Ag e Au e 65% de Pd e Pt são recuperados por reciclagem [6].

A Figura 8 mostra de forma esquemática as operações realizadas pela empresa UMICORE para a recuperação de metais. O processo de reciclagem de resíduos utilizados pela UMICORE inclui a combinação dos processamentos pirometalúrgico, hidrometalúrgico e eletrometalúrgico.



**Figura 8.** Operações integradas de refino/fundição da empresa UMICORE [6].

As empresas mencionadas anteriormente prestam serviços de desmontagem, descaracterização, e destinação final dos resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos. Porém as PCIs não são recicladas no Brasil, sendo direcionadas principalmente para países da Europa, onde são recicladas seguindo as normas de segurança ambiental [38].

## **2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO**

A etapa de purificação do licor de lixiviação é um processo intermediário entre a lixiviação inicial do material e a recuperação final do metal de interesse. Nesta etapa, impurezas presentes no licor são removidas para evitar sua interferência em estágios posteriores <sup>[67]</sup>.

A lixiviação se trata de um processo que permite a transferência de metais de minérios ou de sucatas para o agente lixiviante. Esta transferência se produz pelo contato do sólido com uma fase aquosa, a qual pode conter ácidos, bases ou agentes complexantes, em condições variadas de pressão e temperatura <sup>[46, 68]</sup>.

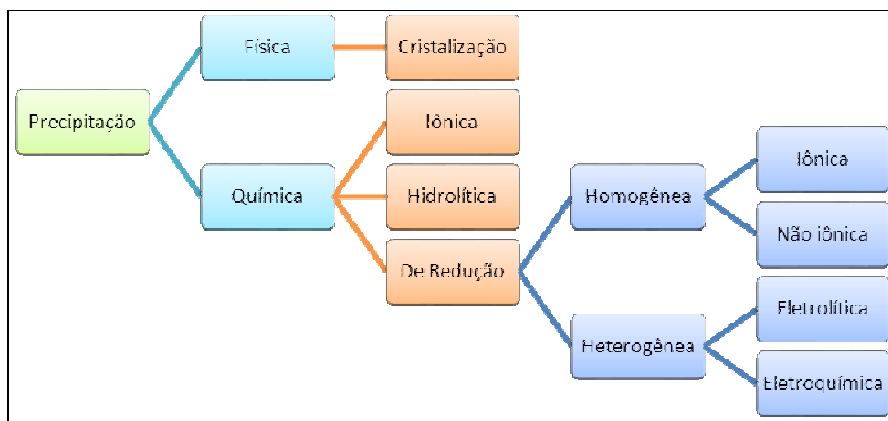
Geralmente, esta seletividade não é atingida na sua totalidade, uma vez que os licores de lixiviação comumente contêm espécies metálicas que não são de interesse (impurezas). Deste modo, é preciso remover estas impurezas da solução, através de uma etapa de purificação do licor, antes de realizar o processo de recuperação dos metais de valor.

A purificação da solução pode ser obtida pelo uso de uma combinação de alguns processos, como são: extração por uso de troca iônica, carvão ativado, extração por solvente, processo de precipitação, entre outros <sup>[50]</sup>.

Por ser o foco principal deste trabalho, para a purificação das soluções aquosas utilizadas nesta pesquisa, somente serão abordadas as técnicas de precipitação seletiva e extração por solvente.

### **2.2.1 PRECIPITAÇÃO**

A precipitação é um processo de separação utilizado com a finalidade de obter a purificação de uma solução. Este termo é definido como uma substância que se separa de uma solução através da formação de uma fase sólida <sup>[69,70]</sup>. Desse modo, a precipitação pode ser física ou química (Figura 9) <sup>[50]</sup>.



**Figura 9.** Técnicas de precipitação de uma solução <sup>[50]</sup>.

A precipitação física é um método de precipitação que não requer adição de reagentes. O processo envolve a dissolução de um sal metálico, ajustando a temperatura e pressão para obter as melhores condições do processo <sup>[50]</sup>. O limite de solubilidade do metal em solução é excedido e como consequência disso, a precipitação do metal ocorre. Se existem diversos sais metálicos em solução, uma vez que cada sal possui um diferente limite de solubilidade, a cristalização seletiva pode ser realizada <sup>[50]</sup>.

A precipitação química é mais comum em número e variedade, quando comparada com a precipitação física. Este método de precipitação pode ser: iônico, hidrolítico ou de redução <sup>[50]</sup>.

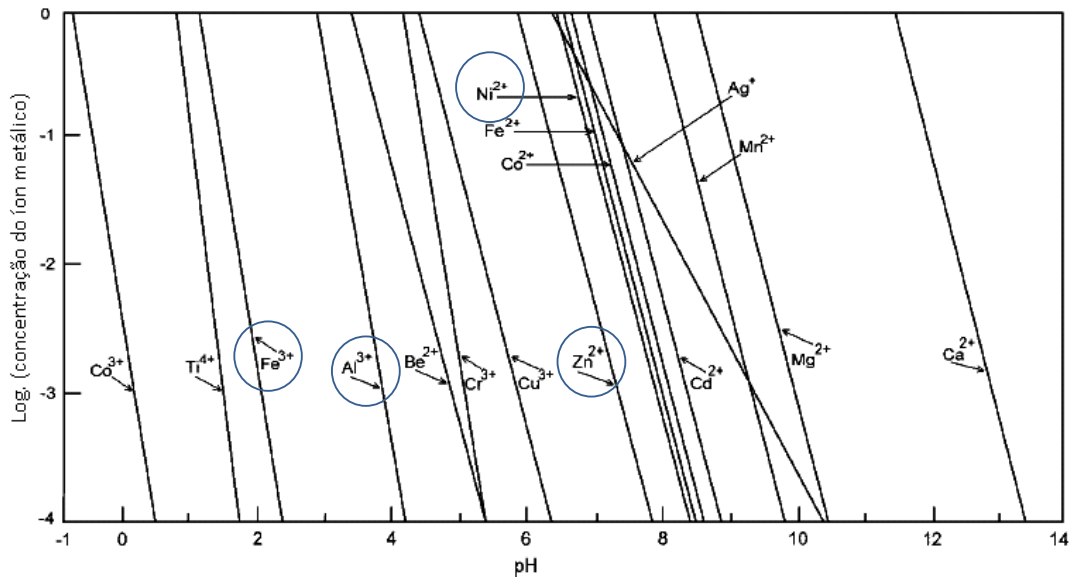
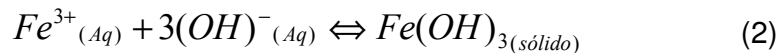
O processo de precipitação hidrolítica é realizado através da adição de água, causando a precipitação de óxidos, óxidos hidratados, hidróxidos ou sais hidratados <sup>[50]</sup>. Os precipitados de hidróxidos podem ser exemplificados através da equação 1:



Os metais presentes na solução podem ser recuperados na forma de componentes tais como: hidróxidos, sulfatos, carbonatos, oxalatos, fosfatos entre outros, esta forma depende do seu uso <sup>[50]</sup>.

No diagrama de precipitação de hidróxidos (Figura 10), pode-se observar o intervalo de pH no qual diferentes metais precipitam na forma hidróxidos através do controle do pH <sup>[50, 70]</sup>.

Como pode ser observado na Figura 10, a distância de precipitação entre a linha do  $Ni^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  indica que o ferro pode ser removido através da técnica de precipitação seletiva como hidróxido férrico  $Fe(OH)_3$  de soluções contendo metais como Ni, Cu ou Zn em valores de pH entre 3 e 5 a temperatura ambiente, sem que ocorra a precipitação significativa destes outros metais [50, 70]. E equação 2 mostra a reação decorrente da precipitação do hidróxido férrico.



**Figura 10.** Diagrama de precipitação de hidróxidos de metais (25°C) [50].

Na precipitação iônica, um reagente é adicionado (ao invés de água) na solução que contém o íon metálico, levando à formação de um composto com baixa solubilidade. Neste processo de precipitação, ocorre uma interação dos ânions com os cátions metálicos formando compostos que precipitam rapidamente. As espécies aniônicas, dependendo do reagente, podem ser:  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  [50].

O processo de precipitação de redução envolve basicamente a transferência de elétrons de diferentes íons. Este processo pode ser homogêneo ou heterogêneo, sendo que, o processo homogêneo a sua vez

pode ser iônico ou não iônico, e o processo heterogêneo pode ser eletroquímico ou eletrolítico.

A utilização de precipitação para a separação e purificação de metais provenientes de resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos tem sido estudada por vários autores como Provazi *et al*<sup>[71]</sup>, Castro e Martins<sup>[72]</sup>, Dorella e Mansur<sup>[73]</sup>, entre outros.

## 2.2.2 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Extração por solvente é uma operação unitária usada para o tratamento de metais presentes em soluções de lixiviação, incluindo minérios de baixo teor, sucatas e soluções aquosas diluídas<sup>[75]</sup>, sendo aplicada para separar e recuperar íons metálicos. A separação dos metais faz referência à distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis<sup>[70, 74]</sup>.

Este processo consiste na separação de uma espécie metálica (de interesse) que se encontra em uma solução líquida, junto com outras espécies metálicas (impurezas).

O processo de extração por solvente pode ser descrito através da equação 3<sup>[74]</sup>:

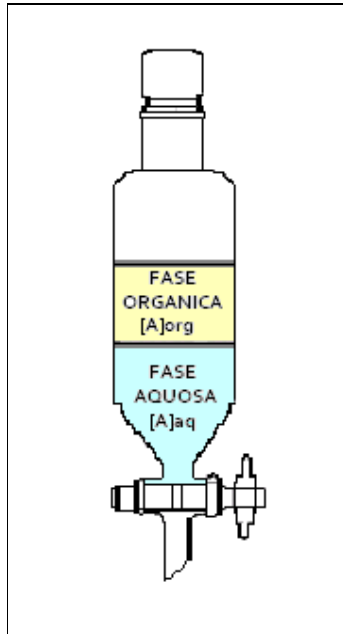


Sendo M a espécie metálica presente na fase aquosa,  $\bar{E}$  a fase orgânica e  $\overline{ME}$  corresponde ao complexo formado.

Inicialmente, na etapa de extração, o metal (M) é transferido da fase aquosa para a fase orgânica formando um complexo ( $\overline{ME}$ ). Na etapa de re-extração, o processo acontece em sentido contrario, ou seja, a transferência do metal ocorre da fase orgânica para a fase aquosa<sup>[74]</sup>.

A separação das fases nos ensaios de extração por solvente em escala laboratorial (Figura 11) é realizada através de um funil de separação contendo as duas fases líquidas (aquosa [S<sub>aq</sub>] e orgânica [S<sub>org</sub>]). Estas duas fases possuem densidades diferentes formando duas camadas bem definidas. O

soluto (A), que inicialmente está contido na fase aquosa, é distribuído nas duas fases. Quando o equilíbrio é atingido, as concentrações do soluto se encontram distribuídas na camada aquosa  $[A]_{aq}$  e na camada orgânica  $[A]_{org}$ .<sup>[75]</sup>

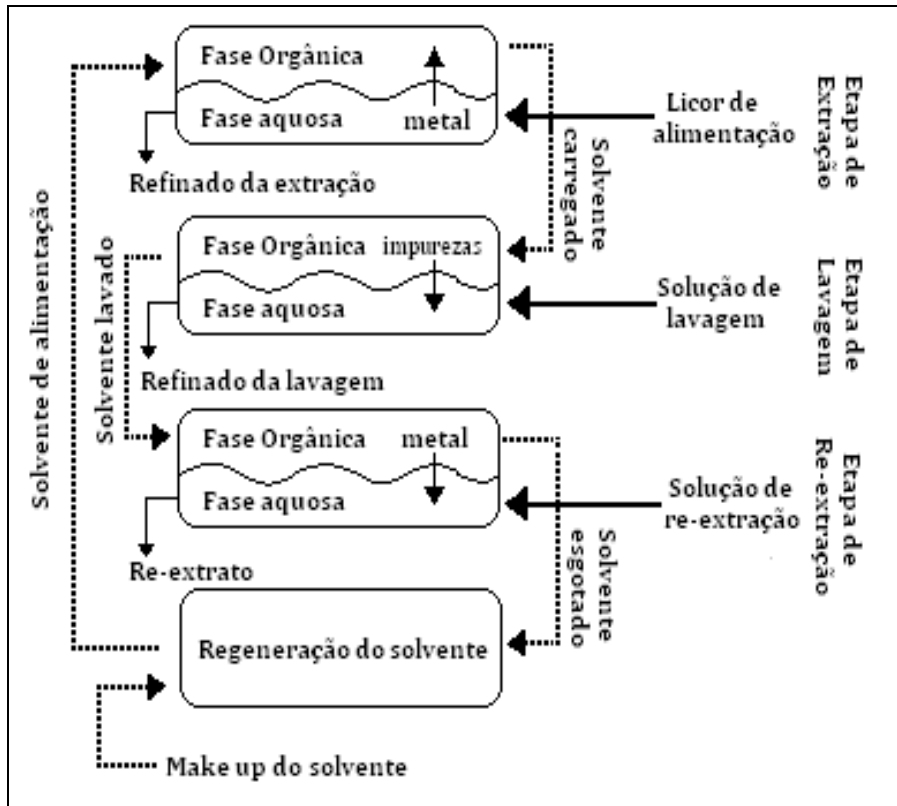


**Figura 11.** Esquema de separação das fases aquosa e orgânica usada em ensaios laboratoriais de extração por solvente<sup>[75]</sup>.

O objetivo do processo de extração por solvente na indústria metalúrgica é extrair o íon metálico de interesse, rejeitando os outros íons presentes na solução (impurezas).

Na Figura 12 é apresentado o fluxograma básico de um processo de extração por solvente<sup>[74]</sup>. Neste fluxograma, o circuito geral de extração por solvente tem início na etapa de extração, nesta etapa o licor de alimentação (fase aquosa) é contatado com um solvente orgânico (extratante). Através deste contato é realizada a transferência da espécie metálica desejada da fase aquosa para a fase orgânica<sup>[74]</sup>. O tempo de contato entre as fases deve ser suficiente para atingir o estado de equilíbrio. Após ser atingido o equilíbrio entre as duas fases, a sua separação deve ser realizada. A fase aquosa, ou refinado, pode ser tratada novamente para recuperação de outros metais e o solvente carregado pode ser submetido a uma etapa de lavagem, se for

necessário, para remover as impurezas que foram co-extraídas na etapa anterior [74].



**Figura 12.** Fluxograma básico do processo de extração por solvente [74].

Na etapa de re-extração, a fase orgânica carregada do metal (extrato) é contatada com uma solução aquosa (re-extratante) para a recuperação do metal, desse modo, o metal de interesse presente na fase orgânica (extrato) é transferido para a fase aquosa. A etapa de re-extração tem com finalidade produzir uma solução concentrada da espécie metálica, para um posterior tratamento de recuperação do metal [74].

O processo de extração por solventes tem sido utilizado para a separação e purificação de diversos metais provenientes tanto de minérios [76, 77] quanto da reciclagem de resíduos, entre eles as pilhas e baterias e PCIs [11, 78, 79].



### 2.2.2.1 Parâmetros para o controle do processo

Os principais parâmetros empregados na tecnologia de extração por solventes para a avaliação de resultados são apresentados a seguir.

#### ➤ Coeficiente de Distribuição

Refere-se à relação da concentração das espécies metálicas na fase orgânica e na fase aquosa. O valor do coeficiente de distribuição (D) depende das condições experimentais e determina a relação de distribuição de um metal entre uma fase aquosa e uma fase orgânica, ou seja, indica o comportamento do solvente sobre a extração do metal desejado, é definido como <sup>[50]</sup>:

$$D = \frac{\text{Concentração do metal na fase orgânica}}{\text{Concentração do metal na fase aquosa}} \quad (4)$$

Portanto, quanto maior é o valor de D em equilíbrio, maior é a porcentagem de extração do íon metálico por causa da extração.

O valor do coeficiente de distribuição é adimensional e depende de fatores tais como:

- Relação em volume (v/v) entre a fase aquosa e a fase orgânica (A/O)
- Concentração do extratante
- pH
- Temperatura
- Concentração inicial do metal na fase aquosa

Este parâmetro é um dos mais utilizados nos processos de extração por solvente e qualquer mudança nos fatores mencionados anteriormente, pode levar à alteração no valor de D <sup>[74]</sup>.

### ➤ **Fator de Separação**

Este parâmetro é utilizado para expressar a seletividade de extração de uma espécie metálica com relação à outra, indicando a facilidade com a qual se pode extrair um metal de interesse. Quanto maior o fator de separação, mais fácil de realizar a extração seletiva com um menor número de estágios <sup>[50]</sup>. O fator de separação é dado através da equação 5:

$$S = \frac{D_x}{D_y} \quad (5)$$

Onde  $D_x$  e  $D_y$  indicam o coeficiente de distribuição dos dois metais, a relação de separação tende a ser maior quando o valor de  $S$  tende a se afastar de 1 ( $>1$ ), uma vez que quando o fator de separação ( $S$ ) é igual a 1 não há separação <sup>[50]</sup>.

### ➤ **Porcentagem de Extração (%E)**

Esta porcentagem indica o valor relativo do metal que é transferido da fase aquosa para a fase orgânica e é medido através da Equação 6 <sup>[75]</sup>.

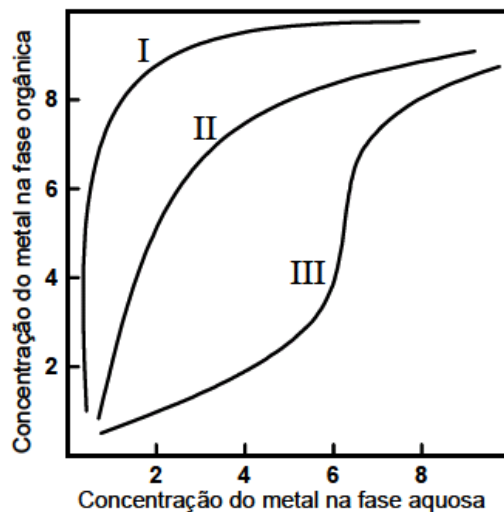
$$\%E = \frac{100D}{(1 + D)} \quad (6)$$

### ➤ **Curvas de Distribuição ou Isotermas de Extração**

Os dados obtidos do estudo de extração podem ser representados através das curvas de distribuição ou isotermas de extração. Estas curvas mostram a porcentagem de extração em função de variáveis como: concentração do extratante e pH.

As isotermas de extração são obtidas com a variação das concentrações dos íons metálicos da fase aquosa em função da concentração na fase orgânica. Quando o equilíbrio entre estas duas fases é atingido, existem 3 tipos

de isotermas (Figura 13) e sua construção é realizada por meio da variação da relação das fases, através de contatos individuais <sup>[74]</sup>.



**Figura 13.** Isotermas de extração que podem ser elaboradas durante o processo de extração <sup>[74]</sup>.

A curva I representa o tipo de isoterma obtido quando ocorre um elevado coeficiente de distribuição, a forma da curva II indica o comportamento normal e a curva III é conhecida como isoterma de forma "s", encontrada geralmente nas extrações de vanádio e molibdênio, devido à presença de complexos metálicos não extraíveis <sup>[74]</sup>.

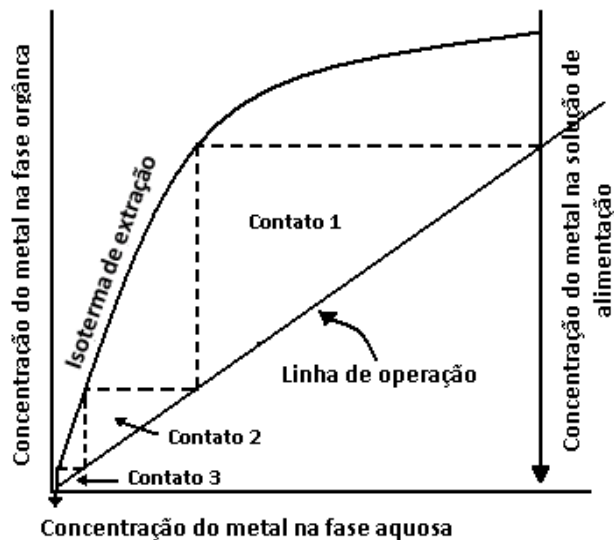
O limite atingido pelas isotermas indica a capacidade máxima de carga do solvente (nas condições usadas na determinação da isoterma).

#### ➤ **Diagrama de McCabe-Thiele**

Este diagrama é utilizado para determinar o número de estágios teóricos necessários para atingir os resultados desejados do sistema contra corrente de extração. O diagrama é construído a partir da isoterma de extração como pode ser observado na Figura 14 <sup>[50, 74]</sup>.

Inicialmente, é levantada a isoterma de extração, depois é traçada uma linha vertical que indica a concentração do metal na solução aquosa de alimentação. Seguidamente é desenhada a linha de operação, esta linha é a representação de um balanço de massa do sistema, e sua inclinação corresponde à relação das fases (A/O). A relação A/O indica a inclinação da linha de operação que deve ser traçada para o levantamento dos diagramas McCabe-Thiele. No caso de uma relação A/O=1:1, a inclinação correspondente é de 45°.

Finalmente são traçadas as linhas que representam os contatos teóricos, iniciando na interseção entre a linha de operação e a linha vertical da concentração do metal na solução de alimentação, é projetada horizontalmente até a isoterma de extração, em este ponto a linha cai verticalmente até a linha de operação, representando o primeiro contato de extração. Este procedimento é repetido até conseguir os valores de extração desejados [74].



**Figura 14.** Diagrama de McCabe-Thiele para a extração de metais em operações em contracorrente [74].

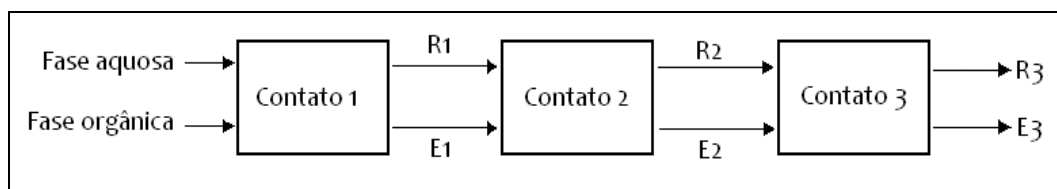
O número de contatos encontrados no diagrama McCabe-Thiele refere-se ao número de vezes que a fase aquosa deve ser contactada com uma fase orgânica. Cabe salientar que a fase aquosa resultante do primeiro contato é

usada como solução de alimentação para o segundo contato, e assim por diante.

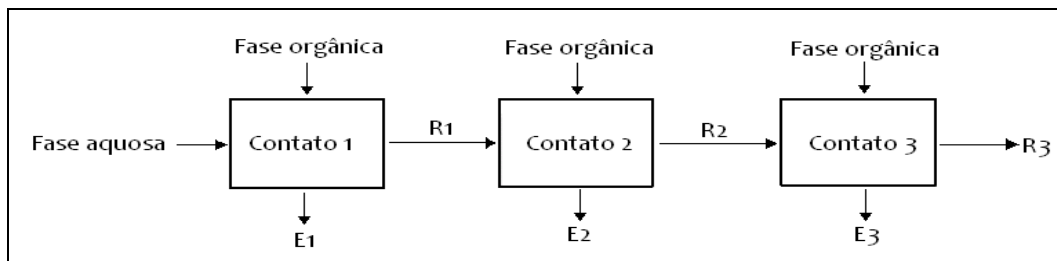
No caso do exemplo da Figura 14, é possível observar que são necessários 3 contatos para obter uma porcentagem de extração aproximadamente de 99%.

Enquanto em escala laboratorial os ensaios de extração por solvente são realizados de maneira descontínua (em batelada), em escala industrial são realizados ensaios contínuos de operações de extração contracorrente [75].

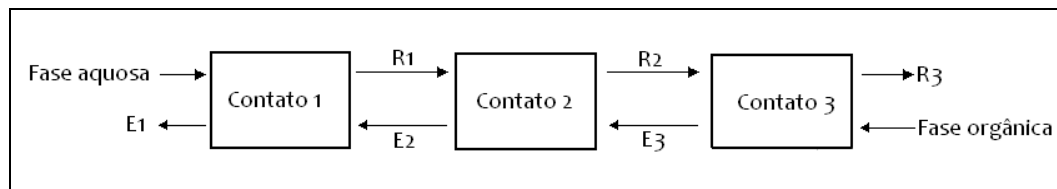
Três formas de contatar a solução aquosa e a fase orgânica são possíveis: correntes paralelas (*co-current*), corrente cruzada (*cross-current*) e contra corrente (*counter-current*). A Figura 15 mostra esquematicamente estas 3 formas de contato [75].



(a)



(b)



(c)

**Figura 15.** Esquemas dos diferentes sistemas de extração (a) correntes paralelas, (b) corrente cruzada e (c) contra corrente [75].

No sistema de correntes paralelas as fases são alimentadas na mesma direção através dos diferentes contatos. Depois da extração e separação das fases, a solução aquosa esgotada da espécie metálica de interesse e a solução orgânica carregada são conhecidas pelos termos de refinado e extrato respectivamente, por isso recebem as denominações de R e E <sup>[75]</sup>.

Este sistema tem uma desvantagem, após do primeiro contato o solvente está carregado do metal extraído e provavelmente não ocorrerá uma mudança significativa na concentração a partir do segundo contato <sup>[75]</sup>.

No sistema de corrente cruzada, a solução aquosa é misturada em cada contato com uma solução orgânica nova, este é o método clássico utilizado em escala laboratorial. A separação é feita através de um funil de separação, embora não é muito aplicado em escala industrial devido aos volumes de solvente carregado a ser tratado <sup>[75]</sup>.

O sistema contra corrente é geralmente aplicado na indústria, a fase aquosa e a fase orgânica são alimentadas em extremos opostos, com volumes constantes, a vantagem deste sistema com respeito dos outros se deve a que a fase aquosa é contactada a cada estágio com uma nova fase orgânica, permitindo que ocorra extração ao longo de todos os contatos. <sup>[50, 75]</sup>.

### **2.2.2.2 Influência das variáveis do processo**

Os resultados obtidos de um processo de extração por solvente podem ser influenciados por diversas variáveis que podem ser controladas durante a execução dos testes: dentre as principais variáveis que influenciam este processo temos:

#### **➤ Influência do pH**

Os extratantes de tipo ácido liberam íons de hidrogênio durante a extração do metal, quando são extraídas maiores quantidades de metais, há um aumento na liberação de  $H^+$ , resultando na diminuição do pH do sistema e conseqüentemente o teor de metal extraído diminui <sup>[74]</sup>.

O pH é uma das principais variáveis no processo de extração, portanto seu controle é necessário durante a sua execução. Para valores baixos de pH a extração diminui como resultado da protonação do extratante, e para valores de pH elevados a extração diminui como resultado da hidrólise do metal, como mostrado na Figura 16, Ritcey <sup>[74]</sup> explica que o melhor valor de pH para a extração de um metal é justo abaixo no qual ocorre a sua hidrólise.

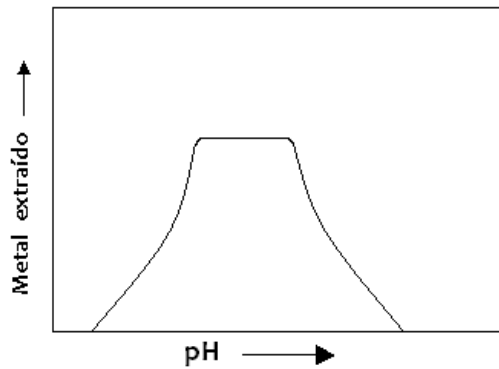


Figura 16. Efeito do pH sobre a extração <sup>[74]</sup>.

### ➤ Influência da concentração do extratante

Para uma dada concentração de íons metálicos na fase aquosa, o coeficiente de distribuição (D) aumenta em função do aumento da concentração de extratante, sempre que os outros fatores do processo (concentração dos íons metálicos, pH e relação das fases aquosa e orgânica) sejam mantidos constantes <sup>[74]</sup>.

Com o aumento na concentração do extratante ( $\overline{HA}$ ), é possível obter o mesmo coeficiente de distribuição, em valores menores de pH, mantendo as demais variáveis do processo constantes, como pode ser deduzido da equação 7 <sup>[74]</sup>.

$$-\log[H^+] = pH = \frac{1}{n} \log D - \frac{1}{n} \log K_E - \log[\overline{HA}] \quad (7)$$

Onde  $D$  é o coeficiente de distribuição,  $K_E$  é a constante de equilíbrio e  $\overline{HA}$  é a concentração do extratante.

O comportamento do processo de extração com a variação da concentração do extratante é mostrado na Figura 17 [74], a qual mostra dois sistemas de extração, que apresentam como única diferença a variação na concentração do extratante. Pode-se notar que o  $pH_{1/2}$  (o pH no qual é atingida o 50% de extração) diminui com o aumento do valor de  $D$  (do sistema 1 para o sistema 2), quando a concentração do extratante aumenta, o valor de  $D$  aumenta para o mesmo pH. Cabe ressaltar que  $D$  é função da porcentagem de extração (equação (6)), portanto, o aumento de  $D$  conduz a um aumento da porcentagem de extração (%E).

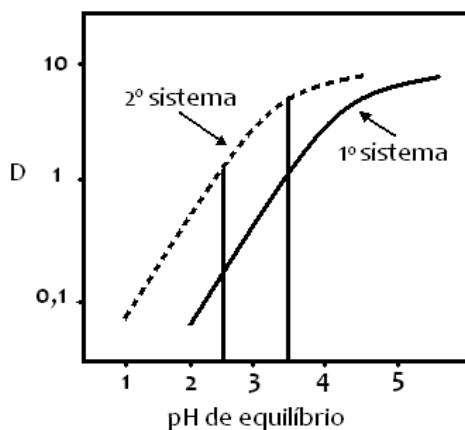


Figura 17. Efeito da concentração do extratante sobre a extração do metal [74].

### ➤ Influência da temperatura de extração

Quando um cátion é transferido de um meio aquoso para uma fase orgânica através do mecanismo de complexação por troca iônica, as mudanças na entalpia ( $H$ ) e entropia ( $S$ ) associadas com a extração podem resultar em: (1) desidratação do cátion extraído e a hidratação do próton, (2) a coordenação do metal pelo ligante orgânico e desprotonação do ligante [80].

A desidratação do cátion geralmente envolve uma variação de entalpia positiva ( $H > 0$ ), devido ao rompimento das ligações do íon metálico com a água,

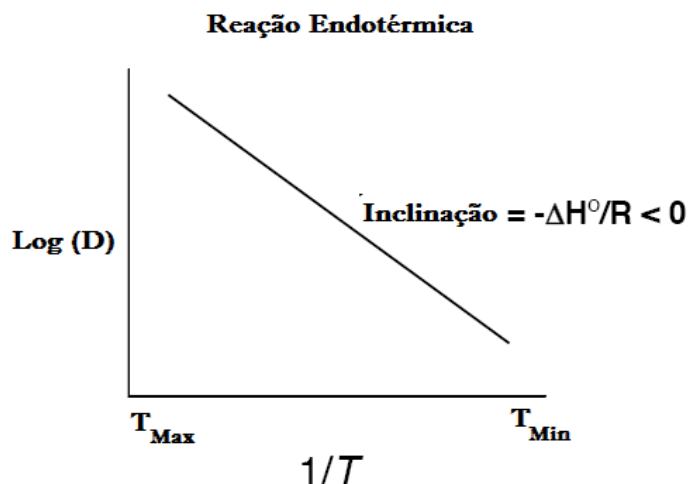


e uma variação positiva na entropia ( $S > 0$ ), como resultado do incremento na desordem do sistema.

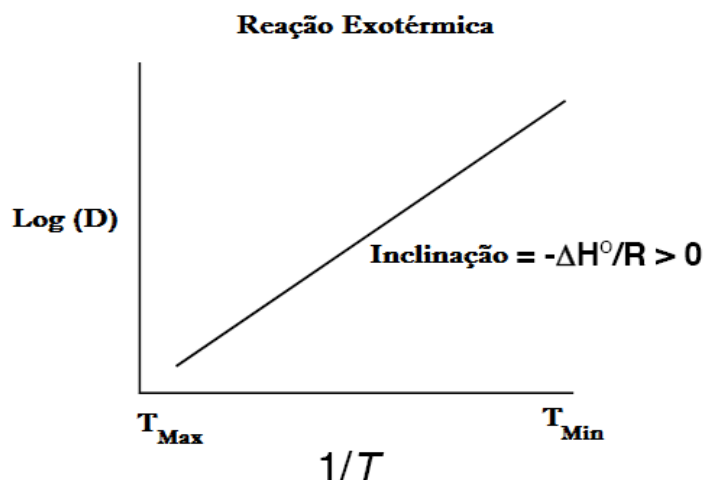
Mudanças opostas acontecem devido à hidratação do próton, pois a coordenação do metal pela ligação orgânica resultará em uma mudança negativa da entalpia ( $H < 0$ ), como consequência da substituição das ligações fracas de hidrogênio, por fortes ligações metal-ligante, e também numa diminuição na entropia ( $S < 0$ ), devido ao aumento na ordem causado pelas novas ligações, assim a desprotonação do extratante produzirá mudanças similares, mas com sinais opostas.

A representação gráfica da influência da temperatura sobre a porcentagem de extração pode ser apresentada através do diagrama do  $\text{Log}(D)$  em função de  $1/T$ , sendo que, a inclinação da linha é dada por  $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ .

A Figura 18 mostra a representação gráfica de Van't Hoff, através da qual se observa que, com o aumento da temperatura, um aumento do coeficiente de distribuição acontece para uma reação endotérmica (a variação na entalpia é positiva). Não obstante, o comportamento oposto é observado para uma reação exotérmica como pode ser verificado na Figura 19<sup>[81]</sup>.



**Figura 18.** Representação de Van't Hoff para uma reação endotérmica<sup>[81]</sup>.



**Figura 19.** Representação de Van't Hoff para uma reação exotérmica <sup>[81]</sup>.

### 2.2.2.3 Solução orgânica

A solução orgânica utilizada para realizar a etapa de extração é composta por um extratante, um diluente e quando necessário um modificador.

#### ➤ Extratante

O extratante é o componente essencial da fase orgânica, a sua escolha deve cumprir os seguintes requisitos <sup>[50]</sup>.

- Ter a capacidade de extrair o metal;
- Ser seletivo para o metal desejado e rejeitar as impurezas;
- Ser estável durante as fases do processo;
- Ter elevada capacidade de carga do metal.

Atualmente, existe uma variedade de extratantes disponíveis para realização de extração por solvente, os quais são classificados de acordo com o mecanismo de extração <sup>[74]</sup>.

- **Sistemas que envolvem formação de compostos**

- o **Extratantes quelantes:**

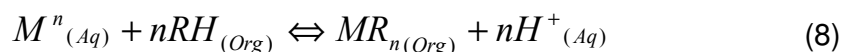
Estes extratantes que atuam através do mecanismo de troca catiônica contendo grupos doadores capazes de formar complexos com o íon metálico. Sua principal característica é o comportamento de quelação, ou seja, a formação de uma estrutura de anel envolvendo a molécula do extratante como um ligante ao íon metálico. Deste modo, o extratante orgânico tem a função de aprisionar ou se ligar ao íon metálico que está disponível na solução <sup>[50]</sup>.

Isto confere um grau de seletividade à reação, sendo que os extratantes mais utilizados neste grupo são os LIX os quais se baseiam nas propriedades quelantes do grupo  $\alpha$ -hidroxioxima, e os KELEX baseados nas propriedades quelantes do grupo  $\beta$ -hidroxiquinolina <sup>[82]</sup>.

Os extratantes quelantes são a classe mais utilizada para extração de cobre de licores de lixiviação tanto ácida como alcalina <sup>[74, 83]</sup>.

- o **Extratantes ácidos:**

São extratantes nos quais a transferência da espécie metálica da fase aquosa para a fase orgânica tem lugar através de interação iônica, o processo de troca catiônica envolve a troca do cátion metálico com os íons de hidrogênio do reagente dissolvido na fase orgânica, como representado na equação 8 <sup>[50]</sup>.



Sendo M o cátion do metal n-valente, RH é a espécie orgânica com um íon H<sup>+</sup> ionizável e MR<sub>n</sub> é a molécula organometálica.

Os extratantes ácidos são classificados em dois grupos: os componentes carboxílicos, sendo seus principais extratantes os ácidos versático e naftênico; e os componentes organofosforados, sendo seus

principais extratantes o D2EHPA (ácido fosfórico), Cyanex 272 (ácido fosfínico) e o PC88A (ácido fosfônico) <sup>[74]</sup>.

- **Sistemas que envolvem associação iônica**

Os sistemas que implicam associação iônica funcionam essencialmente da mesma maneira que os extratantes de troca catiônica, exceto que eles extraem as espécies aniônicas da fase aquosa. São conhecidos também como extratantes básicos <sup>[50]</sup>.

A utilidade do uso das aminas como extratantes é considerado principalmente na sua habilidade em formar espécies aniônicas na fase aquosa, pois as aminas atuam pelo mecanismo de troca aniônica <sup>[74]</sup>.

Um número limitado de metais pode formar espécies aniônicas, por exemplo, urânio, tório, e algumas terras raras <sup>[74]</sup>.

Em processos de extração por solvente industriais, os extratantes básicos estão limitados às aminas (primária  $RNH_2$ , secundária  $R_2NH$  e terciária  $R_3N$ ) e halogenetos de amônio quaternário ( $R_4N$ ) <sup>[74]</sup>.

- **Sistemas que envolvem solvatação**

Este processo baseia-se na formação de moléculas inorgânicas neutras ou complexos por extratante contendo elétron doador. Por meio da solvatação, a solubilidade da espécie inorgânica formada na fase orgânica aumenta <sup>[74]</sup>.

Dentro deste sistema, há dois tipos principais de extratantes; reagentes orgânicos contendo oxigênio ligado ao carbono, tais como: (éteres, ésteres, álcoois e cetonas), e aqueles contendo oxigênio ou enxofre ligado ao fósforo <sup>[74]</sup>.

Um resumo dos diferentes sistemas de extração junto com os principais exemplos de cada um deles e a sua utilização na indústria é apresentado na Tabela 2 <sup>[84]</sup>.

**Tabela 2.** Principais extratantes utilizados em extração por solvente e o seu uso comercial <sup>[84]</sup>.

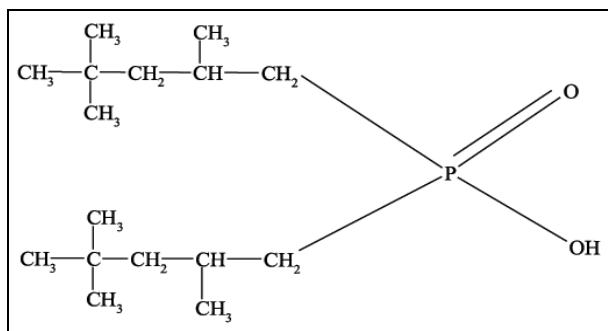
Classe de extratantes	Tipo	Exemplo	Uso comercial
Extratantes ácidos	Ácidos Carboxílicos	Ácido Naftênico e Ácido Versático	Separação Cu/Ni
			Extração de Ni
			Recuperação de Y
	Ácidos Fosfóricos	M2EHPA, D2EHPA, DEHPA OPPA	Extração de U
			Extração de Terras Raras
			Extração de Zn
Ácidos Fosfônicos	PC-88A Ionquest 801	Separação Co/Ni Terras raras	
Ácido Fosfínico	CYANEX 272, CYANEX 301 e 302, P- 229	Extração de Zn e Fe	
		Extração de Ni	
Ácidos Sulfônicos	DNNSA	Extração de Mg	
Extratantes Quelantes	Hidroxióximas	LIX 63	Extração de Cu
			Extração de Ni
	β - dicetonas	LIX 54	Extração de Cu de soluções amoniacaís
Ácidos Hidroxâmicos	LIX 1104	Proposto para o reprocessamento de combustível nuclear	
		Extração de Fe	
Extratantes de Associação Iônica	Aminas Primárias	Primene JMT, Primane 81R	Nenhum uso comercial Conhecido
	Aminas Secundárias	Amberlite LA-1 e LA-2	Extração de U
			Proposto para a extração de V e W
	Aminas Terciárias	Várias Alaminas em particular a Alamina 336	Extração de U
Extração de Co em meio clorídrico			
Aminas Quaternárias	Aliquat 336	Extração de W, etc.	
Extratantes de Solvatação	Ácidos Fosfóricos, Fosfônicos e Fosfínicos	TBP, DBBP, TOPO, CYANEX 921, CYANEX 923, CYANEX 471X	Extração de V
			Separção Ir/Rh
			Refino de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
			Reprocessamento de combustível nuclear
			Extração de Fe
			Separção Zr/Hf
	Separção Nb/Ta		
Alcoóis, Cetonas, Ésteres e Éteres, etc.	MIBK	Separção de Terras Raras	
		Extração de Au	
		Separção de Nb/Ta	
		Separção de Zr/Hf	

- **Sistema Cyanex 272**

O Cyanex 272 é um extratante que tem como componente ativo o ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfínico (Figura 20). Este extratante foi desenvolvido especificamente para separação de cobalto e níquel, sendo usado desde 1980 <sup>[84]</sup>.

Os metais são extraídos através do mecanismo de troca catiônica. Este extratante tem sido utilizado para a extração de diversos íons metálicos e pode ser utilizado com soluções sulfúricas ou clorídricas. Comercialmente, é utilizado para extrair zinco e ferro, e para a separação de cobalto e níquel <sup>[84]</sup>.

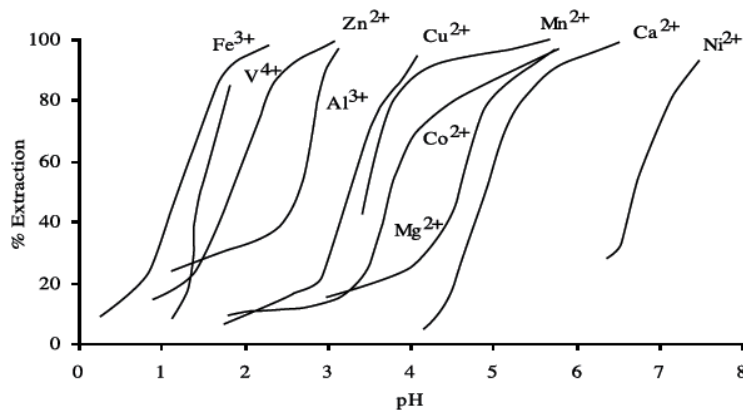
Apesar do Cyanex 272 ser seletivo para a extração de cobalto sobre o níquel, também pode ser empregado para a extração de outros íons metálicos dependendo do pH da solução <sup>[85]</sup>.



**Figura 20.** Estrutura química do Cyanex 272 <sup>[85]</sup>.

A Figura 21 <sup>[85]</sup> mostra a curva da porcentagem de extração, em função do pH, fornecida pelo fabricante, para certos metais, empregando o Cyanex 272 como extratante de uma solução sulfatada. Observa-se que o níquel é extraído entre pH 6 e 7,5. Enquanto os demais metais contidos na solução aquosa são extraídos em pH menores a esses, o ferro, é extraído numa faixa de pH 0,2 a 2, enquanto que o zinco e o alumínio são extraídos na faixa de pH 1 a 3.

É importante ressaltar que o comportamento de extração dos metais pode variar de acordo com os parâmetros utilizados no processo.



**Figura 21.** Extração de alguns metais com Cyanex 272 a partir de soluções de sulfatos <sup>[85]</sup>.

Silva *et al* <sup>[86]</sup> estudaram a separação de zinco e níquel de uma solução sulfúrica, utilizando dois extratantes ácidos organo-fosforados (D2EHPA e Cyanex 272) influencia do pH, o tempo de contato e a concentração do extratante. Os autores ressaltaram que ambos os extratantes podem ser utilizados na extração de Zn.

Park e Fray <sup>[87]</sup> estudaram a separação de níquel e zinco de uma solução de água régia, utilizando Cyanex 272 como extratante, em temperatura ambiente e relação de fases unitária, confirmando que este extratante é preferencial para o zinco ao invés do níquel, determinando que para este estudo a melhor condição para separação destes metais foi em pH 6,0.

### ➤ Diluente

O diluente é usado como um meio para diminuir a viscosidade do extratante orgânico, os diluentes podem ser puramente alifáticos, puramente aromáticos ou uma mistura destes dois componentes <sup>[74]</sup>.

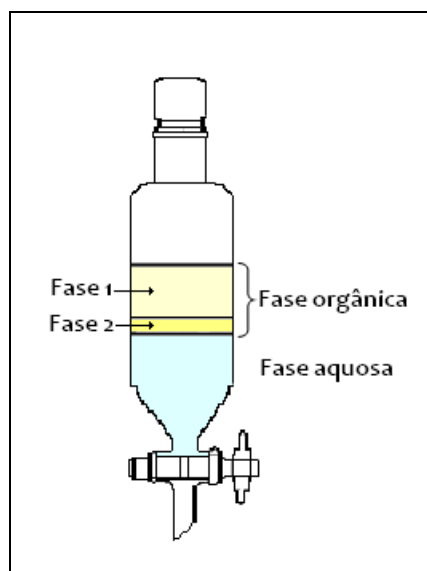
Em extração por solvente, este termo faz referência ao líquido orgânico no qual o extratante e o modificador são diluídos para formar o solvente.

Dentre os principais requerimentos que o diluente deve cumprir para o uso em extração por solvente são <sup>[74]</sup>:

- Ser mutuamente miscível com o extratante e o modificador;
- Ser insolúvel na fase aquosa;

## ➤ Modificador

A fase orgânica empregada no processo de extração por solvente é composta pelo extratante e pelo diluente. No entanto, nem sempre o diluente é completamente solúvel no extratante, o que conduz à existência de uma terceira fase <sup>[50, 75]</sup> como mostra a Figura 22, a qual possui uma densidade intermediária entre a fase aquosa e a orgânica.



**Figura 22.** Desenho esquemático evidenciando a formação da fase intermediária durante a etapa de separação <sup>[75]</sup>. Adaptado.

Esta fase intermediária se trata de uma divisão da fase orgânica como pode ser observado na Figura 22.

A fase 1 corresponde a uma fase rica no solvente e a fase 2 a uma interfase rica em íons metálicos. Para evitar a formação desta terceira fase e para melhorar estabilidade da fase orgânica pode ser necessária a adição de um modificador. De modo que estas duas fases orgânicas sejam restauradas numa única fase, favorecendo a solubilidade do complexo organometálico na fase orgânica uma vez que estas duas fases são instáveis.

Deste modo, o modificador deve ser solúvel na fase orgânica e insolúvel na fase aquosa <sup>[74, 88]</sup>.



A quantidade de modificador requerido no solvente varia entre 2% e 5%, em volume, podendo aumentar até 20% em alguns processos, pois este valor está relacionado com a quantidade de extratante a ser usado.

Os modificadores mais utilizados são 2-ethylhexanol, Isodecanol, tributil-fosfato (TBP) e p-onyl phenol <sup>[74]</sup>.

## 2.3 NÍQUEL

O níquel é um metal tóxico que pode causar efeitos patológicos quando há exposição do ser humano a ambientes contaminados por este metal, os primeiros efeitos tóxicos do níquel foram conhecidos no século XVI. Já no ano de 1930, o níquel era reconhecido como uma das causas de dermatite de contato <sup>[89]</sup>.

Dermatologistas explicam que este tipo de alergia está crescendo na população, e que o contato com compostos de níquel podem causar efeitos adversos na saúde humana tais como alergias na forma de dermatite, fibrose pulmonar, doenças cardiovasculares, e câncer do trato respiratório, sendo mais freqüente em mulheres do que em homens, esta prevalência está relacionada à exposição a jóias e acessórios que contém este metal, afetando aproximadamente 15-20% de mulheres e de 2-5% de homens <sup>[89, 90]</sup>.

O níquel é um metal que ocorre naturalmente, principalmente, na forma de sulfetos, óxidos e silicatos. A sua utilização na indústria deve-se à capacidade que este elemento possui para melhorar propriedades de resistência mecânica, tenacidade, resistência à oxidação e corrosão dos metais e ligas. Portanto, o níquel cumpre um papel importante no desenvolvimento de novos materiais <sup>[91]</sup>, sendo usado tanto puro como em ligas em aproximadamente 300 mil produtos para indústria, material militar, moedas, transporte, aeronaves e em aplicações voltadas para a construção civil <sup>[92, 93]</sup>.

Os depósitos de níquel, segundo a sua composição, podem ser de dois tipos principais: sulfetados (primários) e lateríticos (oxidados). Aproximadamente 60% dos recursos de níquel se encontram em minérios lateríticos e 40% em minérios sulfetados <sup>[93, 94]</sup>. Porém, a maior parte da produção de níquel é derivada de minérios sulfetados <sup>[95]</sup>.

Os minérios sulfetados são originados em camadas subterrâneas, tipicamente derivados de processos vulcânicos ou hidrotermais. Neste tipo de minério, o níquel é encontrado associado a outros sulfetos, como: cobre, cobalto e ferro, assim como a alguns metais preciosos (platina, prata e ouro) <sup>[95]</sup>.

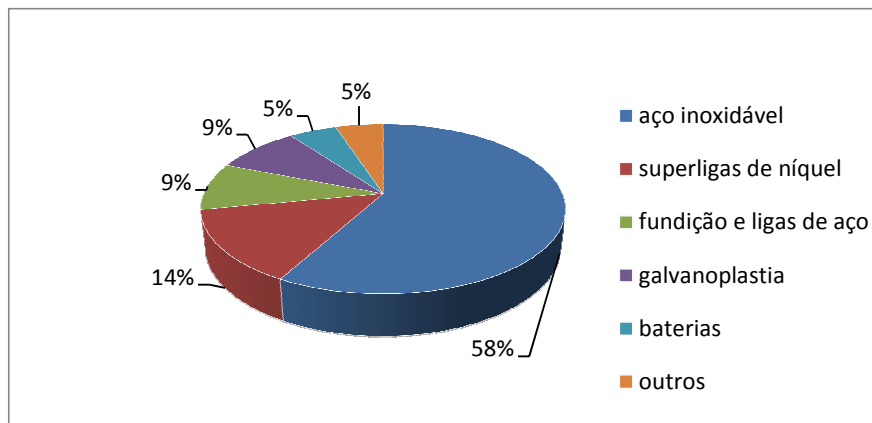
O minério sulfetado de níquel consiste, principalmente, em pirrotita niquelífera ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), pentlandita  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$  e calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Os teores típicos encontram-se entre 0,4% - 2,0% de níquel, 0,2% - 2,0% de cobre, 10% - 30% de ferro e 5% - 20% de enxofre, as principais reservas são encontradas em países tais como Rússia, Austrália, Canadá e África do Sul <sup>[91]</sup>.

Entretanto, o minério laterítico ocorre em uma camada mais superficial, após a superfície de intemperismo das rochas ultramáficas, contendo teores médios de níquel em torno de 1,95% e diferentes níveis de impurezas de magnésio, ferro e sílica. Existem dois tipos de minérios lateríticos:

- Limonítico, encontrado próximo da superfície terrestre e possui teores típicos de 1,4% de Ni, 0,15 de Co e aproximadamente 40% de Fe, além de baixos teores sílica e magnésio.
- Saprolítico (silicatos), este tipo de minérios possui concentração de Fe de aproximadamente 15%, 2,4% de Ni e 0,05% de Co <sup>[55]</sup>.

Os minérios lateríticos são encontrados na Indonésia, Nova Caledônia, Brasil, Filipinas, Colômbia, Cuba <sup>[96]</sup>, sendo mais utilizados para a produção de ferro-níquel e níquel eletrolítico, enquanto o minério sulfetado está direcionado principalmente ao processamento de níquel eletrolítico <sup>[92]</sup>.

As principais aplicações de níquel na indústria estão direcionadas à produção de aço inoxidável, seguido pela fabricação de superligas de níquel como mostrado na Figura 23 <sup>[95]</sup>.



**Figura 23.** Principais aplicações do níquel na indústria (2009) <sup>[95]</sup>.

O níquel é aplicado industrialmente para a fabricação de aços com resistência mecânica, ligas elétricas, fabricação de moedas, fabricação de material bélico, produção de aço inoxidável; baterias (níquel-cádmio, níquel metal-hidreto (NiMH) e ligas anticorrosivas e refratárias <sup>[93]</sup>.

Em 2008, o Brasil ocupou a sétima posição a nível mundial de produção de níquel <sup>[93]</sup>. No país, os principais depósitos estão localizados no estado de Goiás, seguido do Pará, Piauí e Minas Gerais, como mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Reservas brasileiras de níquel por estado, em 10<sup>3</sup>t. <sup>[93]</sup>

Ano	Goiás	Minas Gerais	Pará	Piauí	São Paulo
2000	285.577	11.932	65.925	20.008	2.252
2001	223.791	8.531	65.925	20.008	2.252
2002	242.194	8.225	65.925	20.008	2.252
2003	230.952	7.868	65.925	20.008	2.252
2004	268.444	7.885	193.895	20.008	2.252
2005	292.075	12.849	193.895	20.008	2.252
2006	220.381	15.669	193.895	21.390	2.252
2007	207.007	14.591	193.895	21.390	2.252
2008	229.713	5.293	193.895	21.390	2.252

Nos últimos anos, a demanda mundial de níquel tem aumentado devido à recuperação econômica e ao desenvolvimento de países como Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul (Brics) <sup>[97]</sup>. Conseqüentemente houve um aumento nos investimentos de pesquisas relacionadas com as propriedades e tratamentos do níquel <sup>[98]</sup>. A Tabela 4 mostra os índices de produção e consumo de níquel no cenário nacional durante os últimos anos. A importância da recuperação de níquel se deve tanto a sua ampla utilização na indústria, principalmente na fabricação de aços inoxidáveis como elemento de liga, como também ao preço deste metal (US\$/Tonelada 24.100,00 em maio de 2011), o que torna atrativa sua recuperação <sup>[99]</sup>.

**Tabela 4.** Balanço de produção e consumo do níquel, em toneladas (t) <sup>[93]</sup>.

Anos	Produção <sup>1</sup> (a)	Consumo <sup>2</sup> (b)	Saldo (a)-(b)
2000	59209	22095	37114
2001	45456	23157	22299
2002	44928	25895	19033
2003	45160	25516	19644
2004	51886	23857	28029
2005	74198	15766	58432
2006	82492	15938	66554
2007	58317	11735	46582
2008	66742	20527	46215

<sup>(1)</sup> Ni contido no minério, <sup>(2)</sup> consumo aparente (produção+importação-exportação).

O níquel é um recurso finito, portanto devem-se estabelecer programas de reciclagem, a fim de criar processos alternativos para a recuperação deste metal que está presente em diferentes tipos de resíduos, dentre estes os resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos (REEE).

Os metais provenientes de sucatas ou resíduos metalúrgicos são chamados de metais secundários <sup>[100]</sup>. Uma fonte secundária considerada como potencial para a recuperação de níquel são os equipamentos eletro-eletrônicos. Estes materiais, além de conter níquel, possuem outros metais (alumínio, prata, ouro, zinco, cobre, cobalto e chumbo). Desta maneira,

é possível reutilizar estes recursos, visando incrementar o tempo de vida dos minérios para seu uso em gerações futuras.

### **2.3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO NÍQUEL**

As características físicas do níquel dependem amplamente de seu estado de pureza e tratamentos prévios. Sua utilização segue uma classificação expressa no Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM 2001) <sup>[101]</sup>.

- Classe I: encontram-se classificados derivados de alta pureza, com no mínimo 99% de níquel contido, entre eles o níquel eletrolítico 99,9% e *carbonyl pellets* 99,7%, tendo assim utilização em qualquer aplicação metalúrgica <sup>[101]</sup>.
- Classe II: Encontram-se os derivados com teor de níquel entre 20% e 96%, entre eles: o ferro-níquel, matte de níquel, óxidos e sinter de níquel, sendo na sua maioria utilizados na fabricação de aço inoxidável e ligas de aço <sup>[101]</sup>.

### **2.3.2 UTILIZAÇÃO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE EM PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA A RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL**

A metalurgia extrativa do níquel por muito tempo foi baseada na pirometalurgia, porém os avanços na aplicação da hidrometalurgia desenvolveram processos os quais combinam a lixiviação ácida sob pressão com a extração por solventes e a eletrodeposição <sup>[55]</sup>.

Entre o período de 1980-1995, novos processo usando a extração por solvente foram comercializados para o refino de níquel. A primeira aplicação da técnica de extração por solvente no tratamento de um licor de lixiviação proveniente de um minério foi implementada por *Queensland Níquel* na

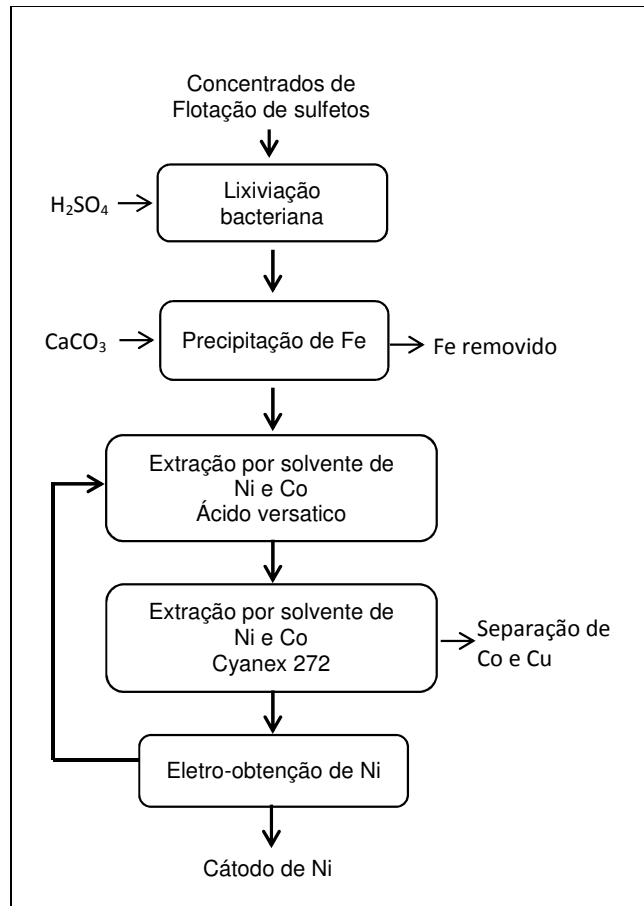
Austrália, sendo depois incluído na adaptação de outros processos existentes como o processo Caron e Tocantins <sup>[55]</sup>.

A metalurgia extrativa de níquel primário de minérios sulfetados e lateríticos combinam o emprego de processos hidrometalúrgicos (lixiviação e extração por solvente) e eletro-obtenção, para a obtenção de cátodos deste metal.

➤ **Sulfeto de níquel:** A rota hidrometalúrgica está sendo amplamente utilizada para a purificação de níquel primário, dentro do desenvolvimento no processamento de sulfeto de níquel, são encontrados 4 processos <sup>[55]</sup>:

- Lixiviação bacteriana (35 - 75°C) tal como o processo BioNIC da BHP Billiton:

Este processo inclui a solubilização dos metais por lixiviação bacteriana, seguida pela remoção de ferro através da precipitação, depois os é realizada a purificação da solução para a eletro-obtenção do níquel. Este processo pode ser observado na Figura 24.



**Figura 24.** Fluxograma do processo BioNIC para extração de níquel <sup>[55]</sup>.

- Empresa de mineração Sumitomo:

A purificação de níquel inicia com a lixiviação ácida sob pressão, seguido pela remoção por precipitação de ferro e manganês através da adição de hidróxido de sódio. Após a remoção de ferro e manganês, é realizada a remoção de cobre e zinco pela adição de gás sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). Portanto, a solução resultante dessa etapa contém sulfato de níquel e cobalto, a qual alimenta a etapa de extração por solvente para a separação de níquel e cobalto. Finalmente, tanto o níquel quanto o cobalto são recuperados. O fluxograma deste processo é mostrado na Figura 25.

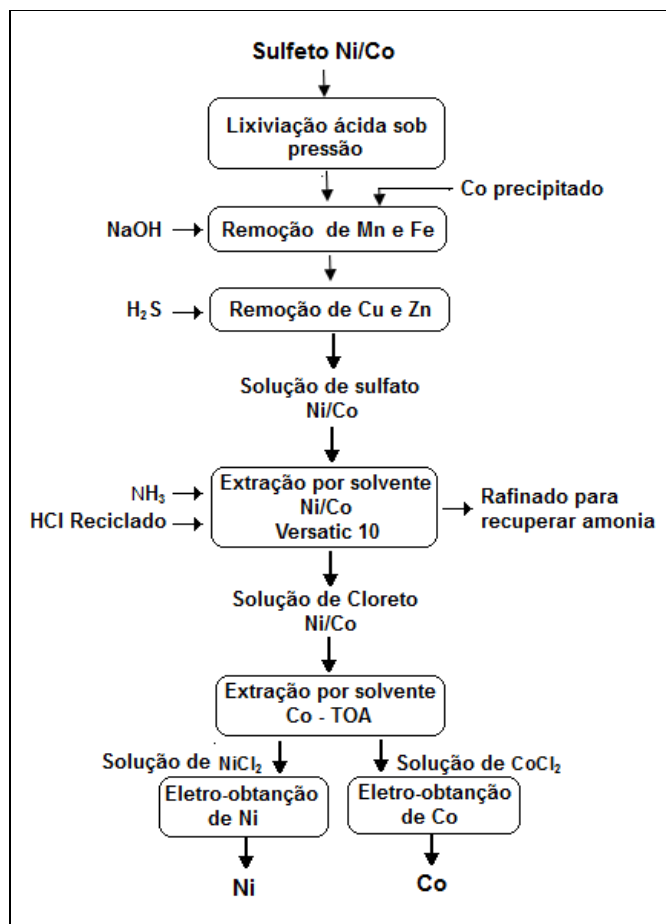


Figura 25. Fluxograma Sumitomo para a recuperação de níquel [55].

Deve-se notar que em todos os processos descritos anteriormente há pelo menos uma operação de extração por solvente.

➤ **Níquel laterítico:** A lixiviação ácida sob pressão é usada na recuperação de níquel de minérios lateríticos, devido ao maior número destes minérios serem do tipo limonítico. Este tipo de lixiviação possui vantagens sobre a lixiviação amoniacal, como: maior recuperação de metal, menor necessidade de energia e menores custos operacionais. Alguns dos principais processos são [55].



- Projeto Cawse:

Este processo inclui a combinação de lixiviação ácida sulfúrica sob pressão com a precipitação de produtos intermediários. O níquel e o cobalto são recuperados da solução por precipitação como hidróxidos e posteriormente são lixiviados em amônia. Após esta lixiviação, é utilizada a técnica de extração por solvente para a purificação de níquel. Finalmente, o cátodo de níquel é obtido através de eletro-obtenção. O fluxograma de processo do projeto Cawse é mostrado na Figura 26.

- Projeto Murrin-Murrin:

O tratamento através do processo Murrin-Murrin inicia com lixiviação ácida sob pressão. Depois, esta solução é neutralizada através da adição de caltrete, onde o níquel e o cobalto são precipitados como sulfetos usando gás de sulfeto de hidrogênio em alta pressão (105 kPa). Esse produto de sulfeto é dissolvido na etapa de lixiviação de oxidação a pressão através da adição de oxigênio puro. Posteriormente, este licor é purificado através de extração por solvente usando Cyanex 272 para a extração de zinco, e um segundo passo de extração por solvente é realizada para extrair o cobalto. Finalmente, o níquel e o cobalto são recuperados em pó metálico. O fluxograma do process Murrin-Murrin é mostrado na Figura 27.

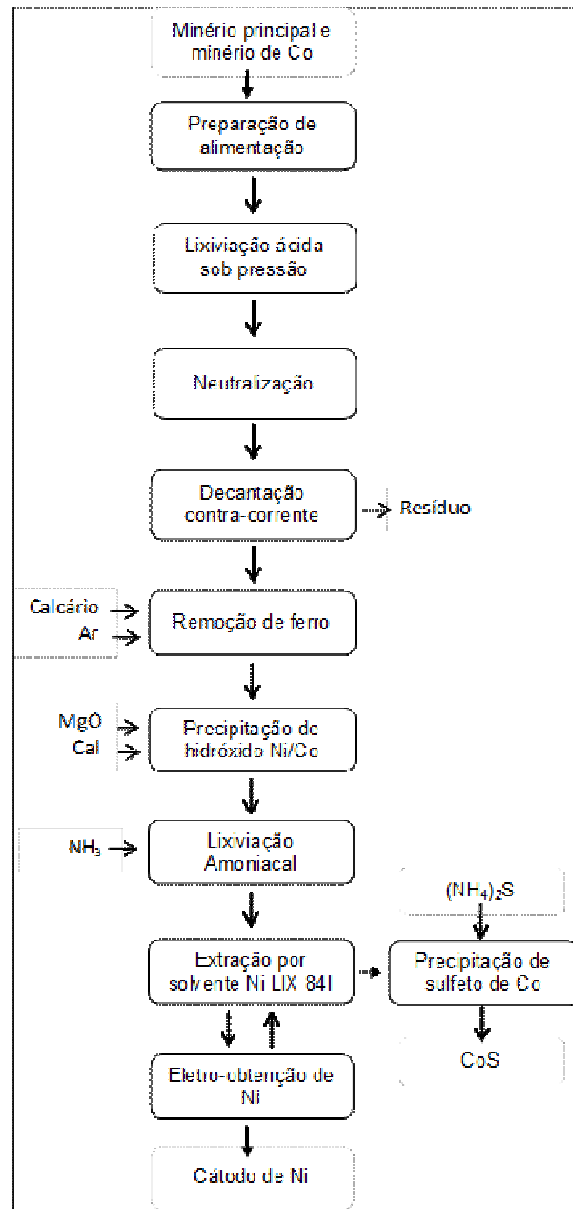
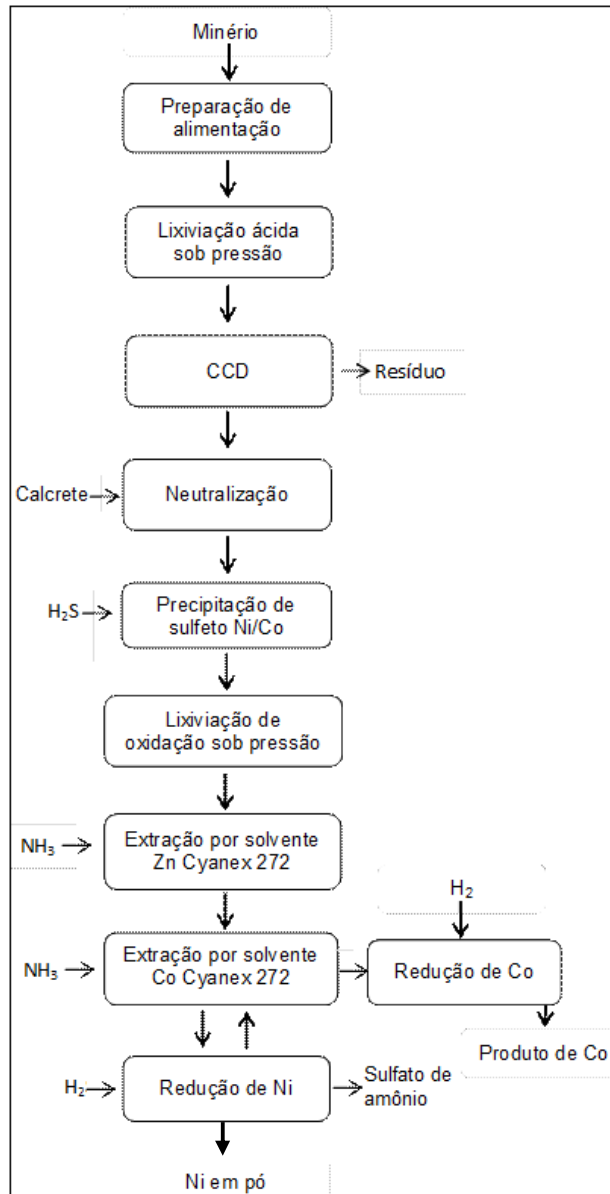


Figura 26. Fluxograma do processo Cawse para extração de níquel <sup>[55]</sup>.



**Figura 27.** Fluxograma do processo Murrim-Murrim <sup>[55]</sup>.

Além da utilização do níquel na sua forma primária, pode-se destacar sua forma reciclada, amplamente utilizada na siderurgia. Estima-se que consideráveis quantidades de sucata são coletadas e recicladas, tendo o níquel secundário atingido 288 mil toneladas em 1998, correspondente a quase 28% da oferta anual de níquel <sup>[92]</sup>.

O níquel é utilizado na fabricação de partes dos equipamentos elétricos e eletrônicos. Entre esses componentes estão as placas de circuito impresso, nas quais o níquel é encontrado na forma de níquel químico <sup>[35]</sup>.

O níquel químico, conhecido como *electroless nickel*, é uma liga de níquel-fósforo que possui características como resistência à corrosão, à abrasão, ao desgaste e dureza. Devido a estas propriedades, o níquel químico tem sido utilizado nas indústrias aeronáutica, automobilística, alimentícia, petrolífera, eletrônica e microeletrônica, especialmente por se depositar sobre condutores e não condutores <sup>[102]</sup>.

Na indústria eletrônica, o níquel químico é utilizado para proteção de metais leves utilizados nos conectores dos telefones celulares <sup>[102]</sup>.

A finalidade do níquel na fabricação destes materiais é formar uma <sup>[35]</sup> cobertura superficial de níquel químico sobre a superfície de cobre catalisada. A camada de níquel deve possuir uma espessura suficiente para criar uma barreira de difusão para a migração de cobre e também para servir como uma superfície soldável.

### **3. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho é estudar a purificação e recuperação do níquel presente no licor de lixiviação sulfúrica das placas de circuito impresso, provenientes de telefones celulares tecnologicamente obsoletos, por meio da aplicação de processos hidrometalúrgicos e electrometalúrgico.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho apresenta o tratamento das soluções sintéticas, as quais contêm a mesma composição química do licor de lixiviação sulfúrica das placas de circuito impresso de telefones celulares obsoletos, visando purificar e recuperar o níquel através de processos hidrometalúrgicos e eletrometalúrgicos, tais como: precipitação seletiva, extração por solvente e eletrodeposição. Cabe ressaltar que as soluções sintéticas correspondem ao licor de lixiviação da fração magnética e não magnética das placas de circuito impresso.

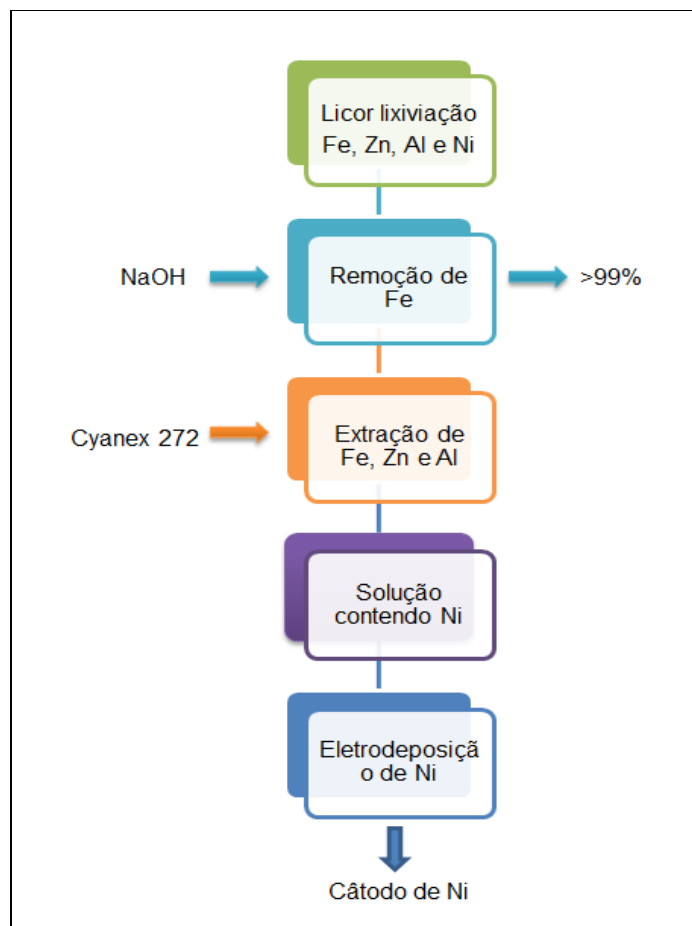
Os ensaios para a execução deste estudo foram divididos em três etapas.

A primeira etapa do estudo refere-se à remoção do ferro das soluções aquosas, que foi realizada através da técnica de precipitação seletiva. Porém, através desta técnica não foi possível obter uma completa remoção de ferro, ficando um residual desse íon metálico na solução final. Após a precipitação seletiva de ferro, as soluções resultantes foram encaminhadas para a realização da etapa posterior.

A segunda etapa consistiu na purificação do níquel contido nas soluções através da extração de ferro, zinco e alumínio por meio do processo de extração por solvente. Nesta etapa foi investigada a influência das seguintes variáveis no processo de extração: pH, concentração do extratante, temperatura e relação em volume (v/v) da fase aquosa e a fase orgânica (A/O). Outro aspecto importante é a determinação do número de contatos necessários para a extração de ferro, zinco e alumínio, com a ajuda dos diagramas McCabe-Thiele.

Finalmente, a terceira etapa consistiu na realização dos testes de eletrodeposição de níquel da solução purificada, investigando a influência da temperatura sobre a camada depositada.

Na Figura 28 é mostrado o fluxograma do processo de recuperação de níquel adotado para este trabalho.

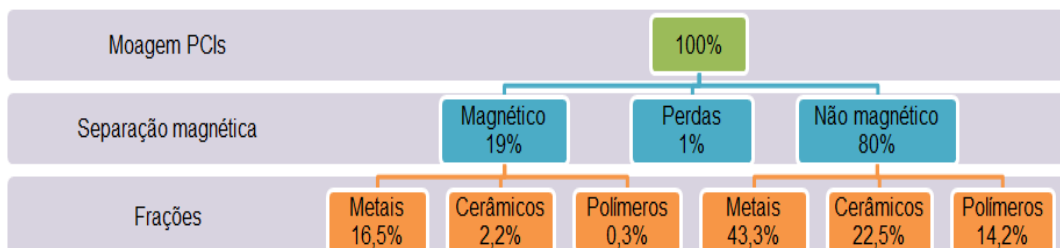


**Figura 28.** Fluxograma do processo para recuperação de níquel

#### 4.1 SOLUÇÕES SINTÉTICAS

As soluções aquosas sintéticas utilizadas neste estudo foram baseadas nos resultados obtidos por Tavares <sup>[103]</sup>. Tavares estudou a recuperação de Cu a partir do processamento hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de telefones celulares. Neste estudo as placas de circuito impresso foram primeiramente moídas em moinho de martelos com grelha de 4mm. O material resultante foi submetido à separação magnética gerando duas frações: magnética e não-magnética. Como parte da caracterização do material foi avaliada a quantidade de metais, cerâmicas e polímeros em cada fração, como mostra a Figura 29. Ambas as frações foram digeridas, separadamente, em água régia (HNO<sub>3</sub> e HCl relação de 1:3). Os licores resultantes das digestões

foram submetidos à análise química utilizando-se a técnica de Espectrometria de emissão óptica por Indução de plasma (ICP-OES), o resultado está apresentado na Tabela 5.



**Figura 29.** Balanço de massa após separação magnética das PCI <sup>[103]</sup>.

**Tabela 5.** Composição química da digestão em água régia das PCIs moídas e das frações obtidas através da separação magnética (magnética e não magnéticas) <sup>[103]</sup>.

Elementos	Material Magnético (%)	Material Não magnético (%)
<b>Ag</b>	0,02	0,19
<b>Al</b>	0,03	0,23
<b>Ba</b>	0,08	0,08
<b>Ca</b>	0,01	0,08
<b>Fe</b>	10,51	1,97
<b>Ni</b>	1,23	2,78
<b>Pb</b>	0,37	1,50
<b>Zn</b>	0,14	2,73
<b>Cu</b>	3,58	30,91
<b>Sn</b>	0,52	2,87
<b>Total</b>	<b>16,50</b>	<b>43,34</b>

No procedimento proposto por Tavares <sup>[103]</sup> foram previstas duas etapas de lixiviação. A primeira lixiviação sulfúrica tinha como objetivo lixiviar parte dos metais contidos nas amostras, deixando o cobre sólido para ser lixiviado na



etapa seguinte. A presente dissertação tem o objetivo de recuperar o Ni contido no licor proveniente desta primeira lixiviação.

Baseando-se nos dados reportados por Tavares <sup>[103]</sup> e nos diagramas de Pourbaix dos metais presentes no licor de digestão, foi verificado que apenas o níquel (Figura 30), o zinco (Figura 31), o ferro (Figura 32) e o alumínio (Figura 33) são solúveis em uma solução ácida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Onde foi obtida uma taxa de lixiviação de 99% para esses metais <sup>[103]</sup>.

Da Figura 30 a Figura 34 são mostrados os diagramas de Pourbaix do níquel, zinco, ferro, alumínio e cobre. Nestes diagramas traçou-se uma linha vertical no valor do pH e uma linha horizontal no potencial igual a zero para encontrar se o metal é solúvel nas condições mencionadas anteriormente.

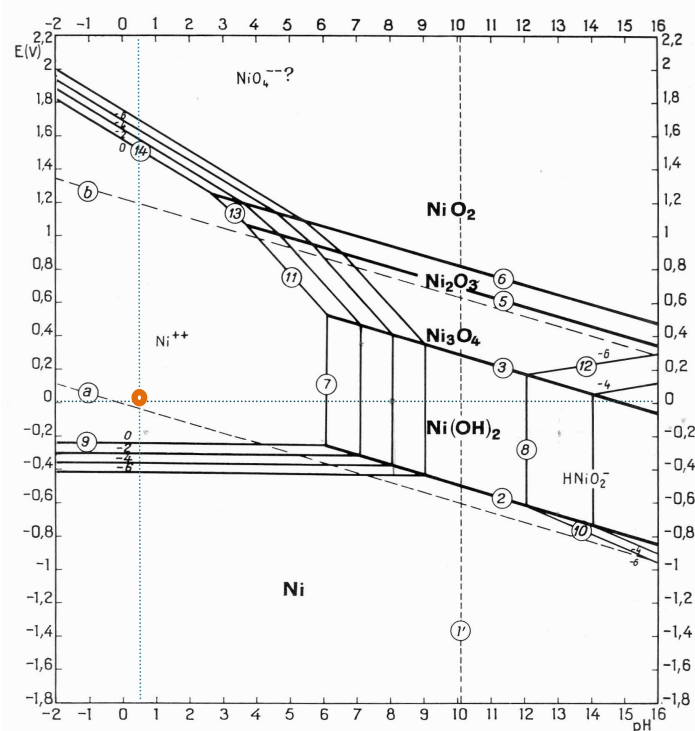


Figura 30. Diagrama de Pourbaix para o sistema Ni – H<sub>2</sub>O <sup>[104]</sup>

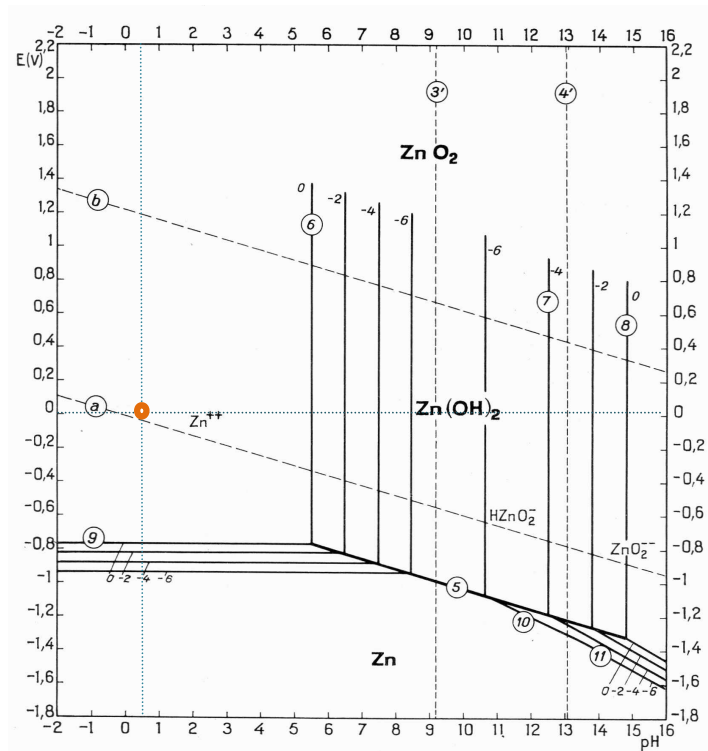


Figura 31. Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn – H<sub>2</sub>O [104]

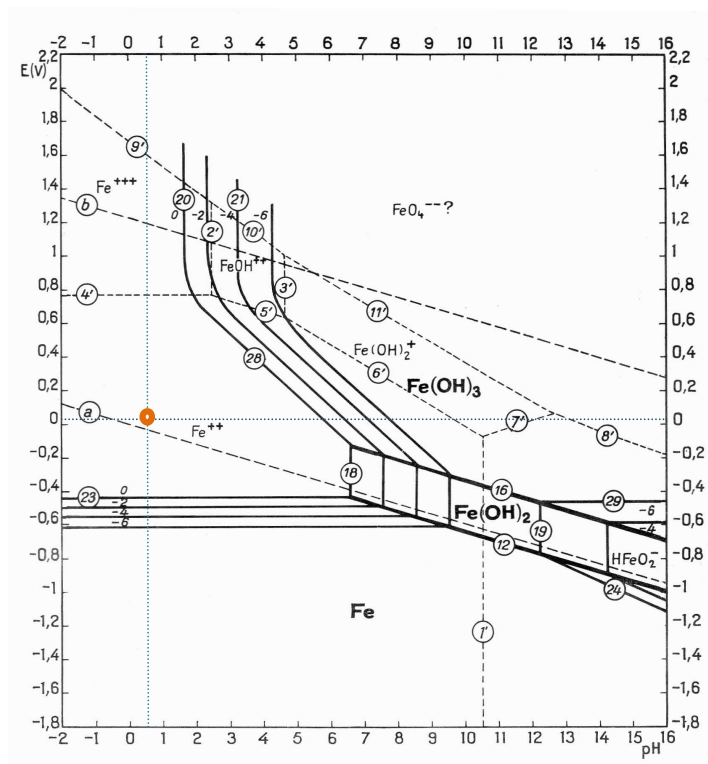


Figura 32. Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe – H<sub>2</sub>O [104]

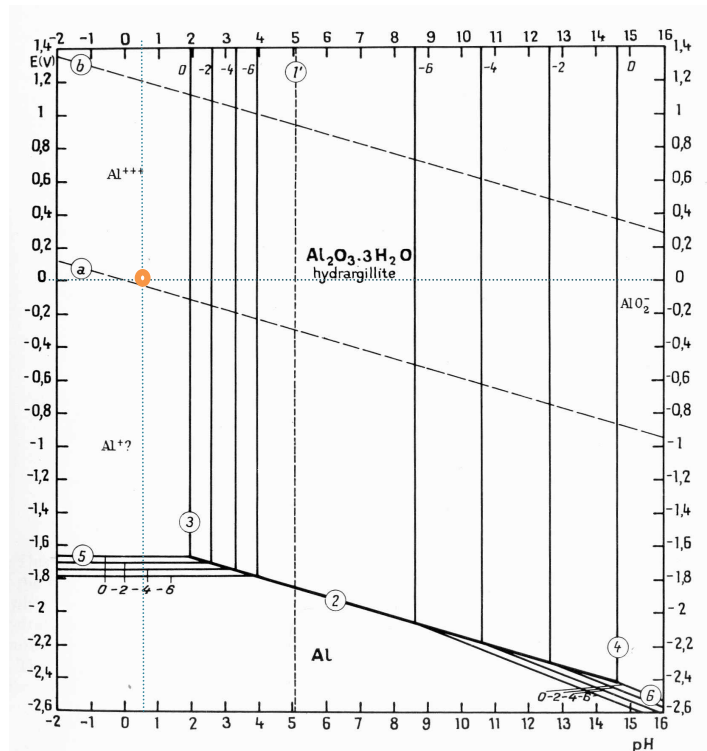
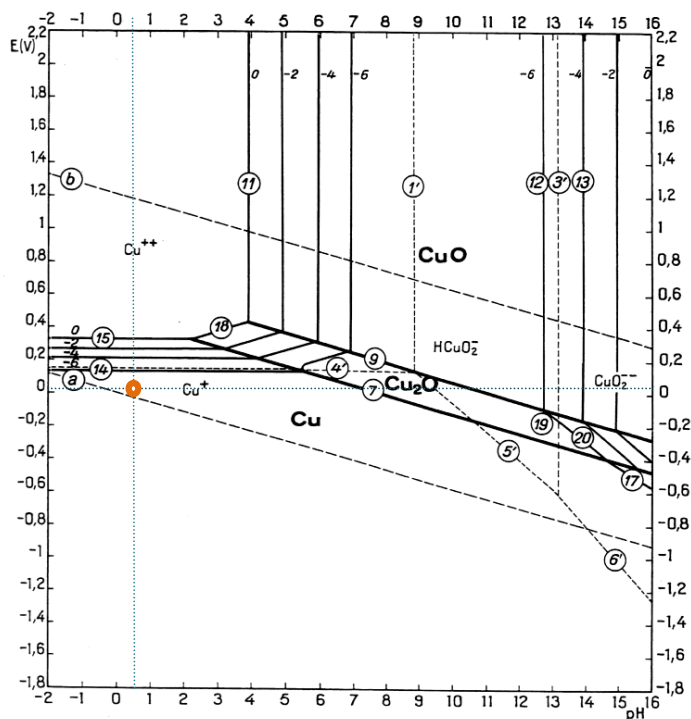


Figura 33. Diagrama de Pourbaix para o sistema Al – H<sub>2</sub>O [104]

Da Tabela 6 pode-se observar a presença de cobre na composição química do licor da digestão em água régia das placas de circuito impresso. Porém, nas condições de lixiviação das placas de circuito impresso mencionadas anteriormente, o cobre não é dissolvido, como pode ser verificado através do diagrama de Pourbaix (Figura 34). Portanto, para a dissolução do cobre são necessários outros parâmetros de lixiviação sendo necessário o aumento do potencial.



**Figura 34.** Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu – H<sub>2</sub>O <sup>[104]</sup>

Baseando-se na composição química do licor de lixiviação e nos diagramas de Pourbaix foram preparadas soluções sintéticas do licor de lixiviação sulfúrica da fração não magnética (NMA) (Tabela 6) e da fração magnética (MA) (Tabela 7) a fim de possibilitar a realização dos ensaios necessários para purificação e recuperação de níquel. Esse metal foi escolhido para ser recuperado devido a sua concentração, valor agregado e sua ampla utilização nas indústrias.

**Tabela 6.** Composição da solução sintética baseada na lixiviação sulfúrica da fração NMA.

pH	Elementos mg/L			
	Ni	Zn	Fe	Al
0,5	2752	2702	1950	455

**Tabela 7.** Composição da solução sintética baseada na lixiviação sulfúrica da fração MA.

pH	Elementos mg/L			
	Ni	Zn	Fe	Al
0,5	1217	138	10400	29

A soluções sintéticas foram preparadas dissolvendo  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em água destilada e deionizada. O pH dessas soluções foram ajustadas através da adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pureza de 98%) até alcançar um valor de 0,5, mantendo a solução em agitação durante o ajuste do pH. Vale a pena mencionar que os reagentes utilizados para a preparação da solução sintética são reagentes PA (para análise).

Para efeitos deste trabalho as soluções sintéticas que correspondem às frações magnética e não-magnética foram nomeadas solução MA, e solução NMA, respectivamente.

A fase orgânica utilizada nos ensaios de extração por solventes trata-se de uma solução contendo: 20% em volume de extratante (Cyanex 272), 5% em volume de TBP e 75% em volume de querosene. Para a preparação da fase orgânica foram misturados o extratante, o TBP e o querosene em um galão de 5L. Depois de misturados, a solução foi agitada para obter uma mistura homogênea.

## **4.2 REMOÇÃO DO FERRO**

As soluções sintéticas preparadas inicialmente foram submetidas a ensaios de precipitação seletiva e extração por solvente para avaliar a remoção do ferro.

### **4.2.1 METODOLOGIA DO ENSAIO**

#### **➤ Precipitação seletiva**

Foram realizados ensaios de precipitação seletiva de uma solução sintética contendo 10.400 mg/L de ferro, 138 mg/L de zinco e 1.217 mg/L de níquel. O intervalo de pH para a realização dos ensaios de precipitação variou de 3,0 até 7,0, com um incremento de 1, a fim de determinar qual é o valor de pH no qual a porcentagem de remoção de ferro é maior. No entanto, deve-se

considerar que não exista uma perda significativa de níquel, já que este é o metal de interesse nesta pesquisa <sup>[105]</sup>.

Inicialmente, a solução aquosa tem um valor de pH de 0,5. Para a etapa de precipitação é necessário ajustar o pH dessa solução através da adição de NaOH em concentração de 5 mol/L. Cabe ressaltar que este procedimento foi realizado pelo gotejamento de NaOH até atingir o pH desejado.

Primeiramente, o NaOH foi adicionado na solução até alcançar um valor de pH 3,0, mantendo a solução sob agitação. Quando o valor de pH desejado foi atingido, uma alíquota de 20mL foi retirada, a fim de se realizar a filtração, secagem e posteriormente, uma análise por EDS no sólido precipitado e uma análise de espectrofotometria de absorção atômica para a fase líquida da solução resultante.

Este procedimento foi reproduzido para alcançar valores de pH de 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0. Da mesma maneira, análises por EDS e por espectrofotometria de absorção atômica foram realizadas no precipitado e na fase líquida, respectivamente.

Após a filtração, o sólido retido no filtro foi lavado com água destilada e armazenado na estufa a 60°C durante 24 horas, para sua caracterização química.

#### ➤ **Extração por solvente**

Para a remoção do ferro através do processo de extração por solvente, ensaios foram realizados em valores de pH de 2,0 e 2,5, devido à dificuldade de executar o processo em valores de pH maiores pela ocorrência da precipitação de ferro <sup>[105]</sup>. Esses ensaios foram realizados em temperatura ambiente, relação Aquosa:Orgânica = 1 (A/O=1:1) e concentração do extratante de 20% (v/v) de Cyanex 272.

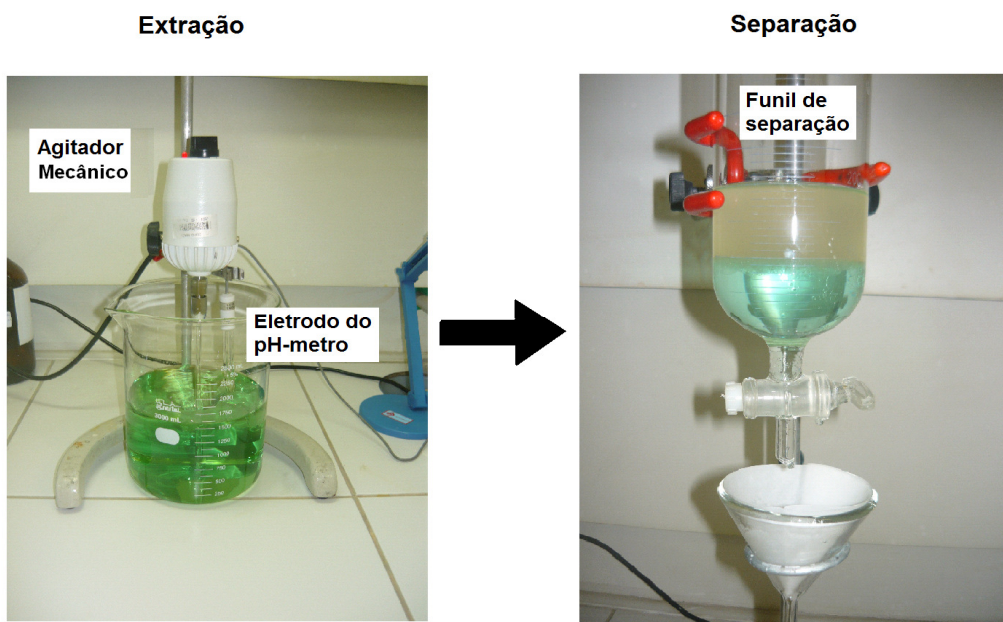
Para a realização dos ensaios de extração por solvente em uma relação A:O=1:1, foi necessário tomar o mesmo volume de fase aquosa e de fase orgânica. Inicialmente, o pH da solução aquosa teve que ser ajustado pela adição de NH<sub>4</sub>OH (2 mol/L) ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 mol/L) dependendo o caso, sendo necessário manter a solução aquosa sob agitação constante, a fim de

homogeneizá-la. Quando o valor de pH desejado da solução aquosa foi atingido, a solução orgânica foi adicionada, sendo importante o controle do pH durante o tempo de contato (20 minutos). Tomou-se o cuidado indispensável de manter a mistura das duas fases em agitação contínua, a fim de permitir um bom contato, e garantir que a extração ocorra, uma vez que estas fases são imiscíveis entre si.

Após os 20 minutos de contato, esta mistura foi depositada em um funil de separação e deixada em repouso por aproximadamente 5 minutos para obter a separação das duas fases. Em seguida, a fase aquosa foi filtrada e a interfase foi descartada para evitar contaminação da fase aquosa.

Após a separação das fases, uma alíquota de 50 mL da solução aquosa foi retirada e enviada para análise química. Utilizou-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica para determinar a concentração final dos íons metálicos, o que permitiu encontrar a porcentagem de extração.

Na realização dos ensaios de extração por solvente foi utilizado um agitador mecânico para a homogeneização das fases aquosa e orgânica e um pH-metro para o controle do pH, como mostrado na Figura 35.



**Figura 35.** Montagem utilizada para os ensaios de extração por solvente.

### ➤ **Remoção do ferro das soluções sintéticas MA e NMA**

Os ensaios de precipitação seletiva para as soluções NMA e MA foram realizados seguindo o procedimento descrito anteriormente. Durante a etapa de filtração foi necessário realizar duas filtrações para garantir que a solução aquosa ficasse sem contaminação da fase sólida formada, para isso foram usados papel filtro de 7,5 $\mu$  e de 2 $\mu$ .

As soluções resultantes do processo de precipitação foram analisadas através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica, no equipamento Varian modelo AA 240FS, para determinar a concentração dos metais presentes e finalmente, estas soluções foram encaminhadas para realização os ensaios de extração por solvente.

O resíduo sólido precipitado obtido após a secagem foi analisado através do sistema de dispersão de energia (EDS) a fim de identificar a composição química dos precipitados. Por outro lado, a caracterização da morfologia do precipitado foi estudada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### **4.3 PURIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO NÍQUEL**

Para a purificação das soluções provenientes da remoção do ferro, foi utilizada a técnica de extração por solvente em ensaios de escala laboratorial. Estes ensaios objetivaram purificar o níquel presente nas duas soluções (MA e NMA) das PCIs de telefones celulares, para a posterior recuperação.

Com a solução proveniente do processo de precipitação foram realizados os ensaios de extração por solvente utilizando o Cyanex 272 como extratante, a fim de determinar o seu comportamento na purificação do níquel, uma vez que, este extratante tem sido utilizado na realização de pesquisas para a purificação de soluções contendo este metal <sup>[11,17, 106]</sup>.

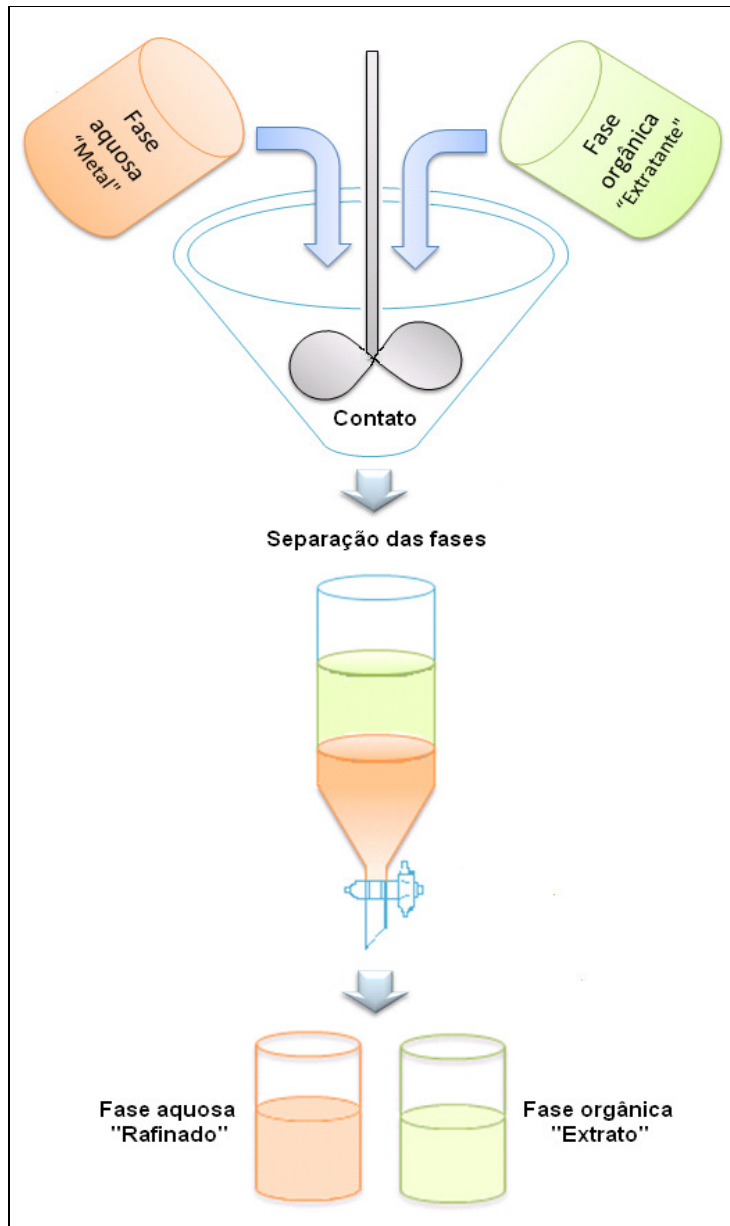
O procedimento inicial para a realização destes ensaios consistiu no contato de duas fases (aquosa e orgânica), sendo usado 100mL da fase aquosa. O volume da fase orgânica dependeu da relação (A/O) utilizada no ensaio.



No processo de extração por solvente, parâmetros previamente estabelecidos (pH, concentração do extratante, relação entre as fases (A/O) e temperatura) foram testados para determinar a sua influência no processo. Já para o ajuste do pH foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  (2 mol/L) e hidróxido de amônio  $NH_4OH$  (2 mol/L) dependendo o caso. Ou seja, se fosse necessário aumentar o pH, seria utilizado  $NH_4OH$ , por outro lado, se o pH estivesse maior do que o desejado, a solução de  $H_2SO_4$  seria utilizada.

Estes ensaios de extração por solvente foram realizados de acordo com o procedimento descrito na remoção do ferro através desta técnica. Porém, quando a temperatura foi avaliada, foi indispensável ajustar tanto o pH quanto a temperatura. Uma vez que essas duas variáveis foram ajustadas, procedeu-se o contato das duas fases, sendo que, tanto o pH como a temperatura foram controlados ao longo do tempo de contato. Para o controle da temperatura foram utilizadas chapas aquecedoras para as duas soluções (aquosa e orgânica) e termômetro.

A Figura 36 mostra de forma esquemática a sequência do processo de extração por solvente nos ensaios em bancada.



**Figura 36.** Esquema do processo de extração por solvente em escala laboratorial

É importante mencionar que a fase aquosa utilizada para os ensaios de extração corresponde à solução resultante do processo de precipitação.

### 4.3.1 INFLUÊNCIA DO PH

Para determinar a influência do pH na etapa de extração por solvente, foram realizados ensaios variando-se o valor de pH da solução aquosa de 1,0 até 6,0, fixando-se as variáveis temperatura, relação de fases e concentração da fase orgânica em valores de: 25°C, relação A/O=1 e 20% em volume de Cyanex 272, respectivamente.

A Tabela 8 mostra a relação dos ensaios realizados para a avaliação da influencia do pH, sendo que, para cada solução (MA e NMA) foram realizados 6 ensaios variando o pH.

**Tabela 8.** Ensaios realizados para estudar a influencia do pH e da concentração do extratante na fase orgânica da solução NMA e MA.

Nome do ensaio	Variáveis do processo			
	pH	Relação (A/O)	Concentração do extratante (V/V%)	Temperatura
NMA -C20-1	1,0	1:1	Cyanex 272 20%	25°C
NMA -C20-2	2,0			
NMA -C20-3	3,0			
NMA -C20-4	4,0			
NMA -C20-5	5,0			
NMA -C20-6	6,0			
MA -C20-1	1,0	1:1	Cyanex 272 20%	25°C
MA -C20-2	2,0			
MA -C20-3	3,0			
MA -C20-4	4,0			
MA -C20-5	5,0			
MA -C20-6	6,0			

### 4.3.2 INFLUENCIA DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE

A avaliação da influência da concentração do extratante sobre a porcentagem de extração foi realizada utilizando Cyanex 272 com três diferentes concentrações (10%, 20% e 30% em volume).

Na Tabela 9 são apresentadas as condições utilizadas para a realização dos ensaios que avaliam a influência da concentração do extratante. Para cada solução (MA e NMA) foram realizados 36 ensaios, sendo 12 realizados para avaliar a influência do pH (Tabela 8). Foi usado Cyanex 272 em 3 concentrações diferentes (10, 20 e 30% em volume).

**Tabela 9.** Ensaios realizados para estudar a influencia da concentração do extratante na fase orgânica da solução NMA e MA.

Nome do ensaio	Variáveis do processo			
	pH	Relação (A/O)	Concentração do extratante (V/V%)	Temperatura
NMA -C10-1	1,0	1:1	Cyanex 272 10%	25 °C
NMA-C10-2	2,0			
NMA-C10-3	3,0			
NMA-C10-4	4,0			
NMA-C10-5	5,0			
NMA-C10-6	6,0			
MA-C10-1	1,0			
MA-C10-2	2,0			
MA-C10-3	3,0			
MA-C10-4	4,0			
MA-C10-5	5,0			
MA-C10-6	6,0			
NMA -C20-1	1,0	1:1	Cyanex 272 20%	25 °C
NMA-C20-2	2,0			
NMA-C20-3	3,0			
NMA-C20-4	4,0			
NMA-C20-5	5,0			
NMA-C20-6	6,0			
MA-C20-1	1,0			
MA-C20-2	2,0			
MA-C20-3	3,0			
MA-C20-4	4,0			
MA-C20-5	5,0			
MA-C20-6	6,0			
NMA-C30-1	1,0	1:1	Cyanex 272 30%	25 °C
NMA-C30-2	2,0			
NMA-C30-3	3,0			
NMA-C30-4	4,0			
NMA-C30-5	5,0			
NMA-C30-6	6,0			
MA-C30-1	1,0			
MA-C30-2	2,0			
MA-C30-3	3,0			
MA-C30-4	4,0			
MA-C30-5	5,0			
MA-C30-6	6,0			

#### 4.3.3 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO AQUOSA/ORGÂNICA (A/O)

Para a avaliação da influencia da relação das fases aquosa e orgânica (A/O) na porcentagem de extração, foram escolhidas as relações A/O de 1:1 e 2:1, fixando-se a temperatura em um valor de 25°C e variando-se o pH no intervalo de 1,0 até 6,0. As variáveis com seus respectivos valores utilizados nestes ensaios são observados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Ensaios realizados para estudar a influência da relação das fases aquosa e orgânica no processo de extração da solução NMA e MA.

Nome do ensaio	Variáveis do processo			
	pH	Relação (A/O)	Concentração do extratante (V/V%)	Temperatura
NMA -C20-1	1,0	1:1	Cyanex 272 20%	25°C
NMA -C20-2	2,0			
NMA -C20-3	3,0			
NMA -C20-4	4,0			
NMA -C20-5	5,0			
NMA -C20-6	6,0			
MA -C20-1	1,0			
MA -C20-2	2,0			
MA -C20-3	3,0			
MA -C20-4	4,0			
MA -C20-5	5,0			
MA -C20-6	6,0			
NMA -C20-1	1,0	2:1	Cyanex 272 20%	25°C
NMA -C20-2	2,0			
NMA -C20-3	3,0			
NMA -C20-4	4,0			
NMA -C20-5	5,0			
NMA -C20-6	6,0			
MA -C20-1	1,0			
MA -C20-2	2,0			
MA -C20-3	3,0			
MA -C20-4	4,0			
MA -C20-5	5,0			
MA -C20-6	6,0			

#### 4.3.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

O estudo do efeito da variação da temperatura na porcentagem de extração foi realizado utilizando a solução orgânica contendo 20 (%v/v) de Cyanex 272 e a relação A/O=1, variando a temperatura em 40°C, 50°C e 60°C. Os ensaios realizados com estas variáveis são mostrados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Ensaios realizados para estudar a influencia da temperatura sobre a extração dos metais presentes na solução NMA e MA.

Nome do ensaio	Variáveis do processo			
	pH	Relação (A/O)	Concentração do extratante (V/V%)	Temperatura
NMA -C20-1	1,0	1:1	Cyanex 272 20%	25 °C
NMA -C20-2	2,0			
NMA -C20-3	3,0			
NMA -C20-4	4,0			
NMA -C20-5	5,0			
NMA -C20-6	6,0			
MA-C20-1	1,0			
MA -C20-2	2,0			
MA -C20-3	3,0			
MA -C20-4	4,0			
MA -C20-5	5,0			
MA -C20-6	6,0			
NMA -C20-1	1,0	1:1	Cyanex 272 20%	40 °C
NMA -C20-2	2,0			
NMA -C20-3	3,0			
NMA -C20-4	4,0			
NMA -C20-5	5,0			
NMA -C20-6	6,0			
MA-C20-1	1,0			
MA -C20-2	2,0			
MA -C20-3	3,0			
MA -C20-4	4,0			
MA -C20-5	5,0			
MA -C20-6	6,0			
NMA -C20-1	1,0	1:1	Cyanex 272 20%	50 °C
NMA -C20-2	2,0			
NMA -C20-3	3,0			
NMA -C20-4	4,0			
NMA -C20-5	5,0			
NMA -C20-6	6,0			
MA-C20-1	1,0			
MA -C20-2	2,0			
MA -C20-3	3,0			
MA -C20-4	4,0			
MA -C20-5	5,0			
MA -C20-6	6,0			
NMA -C20-1	1,0	1:1	Cyanex 272 20%	60 °C
NMA -C20-2	2,0			
NMA -C20-3	3,0			
NMA -C20-4	4,0			
NMA -C20-5	5,0			
NMA -C20-6	6,0			
MA-C20-1	1,0			
MA -C20-2	2,0			
MA -C20-3	3,0			
MA -C20-4	4,0			
MA -C20-5	5,0			
MA -C20-6	6,0			

#### **4.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO – DIAGRAMA *McCabe Thiele***

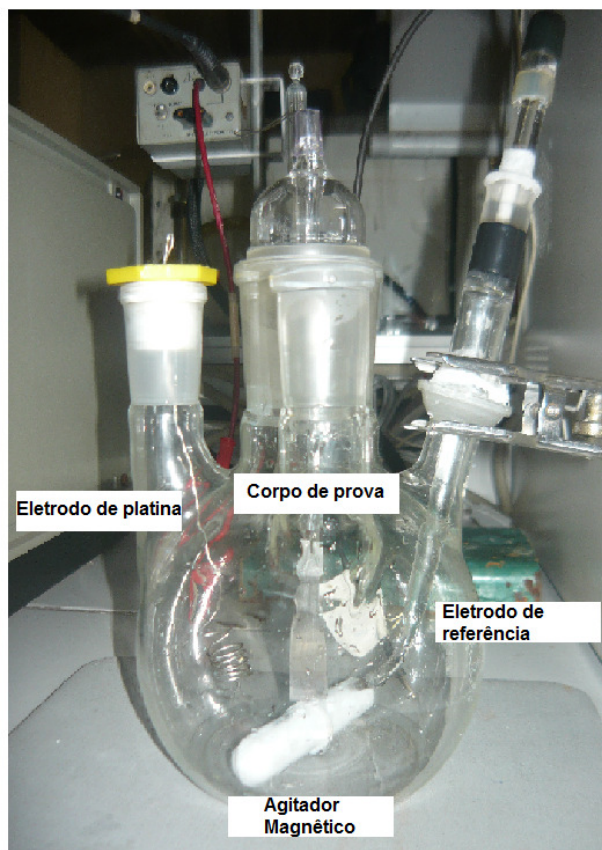
A fim de determinar o número de contatos necessários para a purificação do níquel presente na solução aquosa, ensaios foram realizados (20% (v/v) de Cyanex 272, 5% (v/v) de TBP diluídos em querosene) em uma temperatura fixa de 25°C e variando-se a relação aquosa/orgânica de 4:1 até 1:4. Os ensaios para os diagramas McCabe-Thiele de ferro, zinco e alumínio, foram realizados variando-se os valores de pH de 2,0, 3,0 e 4,0. A metodologia usada na realização destes ensaios de extração por solvente (página 62, 63).

#### **4.5 RECUPERAÇÃO DE NIQUEL POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Após a purificação da solução aquosa, a recuperação desse metal foi realizada através da técnica de eletrodeposição.

##### **4.5.1 METODOLOGIA DO ENSAIO**

Para os ensaios de eletrodeposição de níquel, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo que o aço inoxidável AISI 316L foi usado como cátodo, um fio de platina como ânodo e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. A Figura 37 mostra a montagem da célula utilizada para o processo de eletrodeposição.



**Figura 37.** Montagem da célula utilizada para o processo de eletrodeposição.

A lâmina do aço inoxidável 316L (cátodo) foi previamente lixada até uma granulometria de 600, lavada com detergente e água. Em seguida o cátodo foi colocado em banho de ultra-som com álcool e finalmente seco com um jato de ar quente. As condições do processo de eletrodeposição foram: potencial aplicado ( $E = -2V$ ), tempo de 1 hora e pH de 4,0. Além disso, foi adicionado 1 g/L de ácido bórico no eletrólito a fim de manter o pH da dupla camada com pequenas variações, uma vez que atua como tampão na solução [62, 107].

A eletrodeposição de níquel foi realizada em temperatura ambiente e 40°C, a fim de se avaliar a sua influência sobre a camada de deposição, uma vez que o potencial utilizado foi fixado em um valor de -2V. Para a realização dos ensaios em 40°C, uma chapa aquecedora foi utilizada para manter constante a temperatura e seu monitoramento foi realizado com um termômetro. O início do ensaio de eletrodeposição começou quando a temperatura desejada (40°C) foi alcançada.



A caracterização do filme foi realizada através de diferentes técnicas. Para analisar a morfologia e a espessura da camada formada foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para determinar a composição química foi utilizada a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 REMOÇÃO DO FERRO

A proposta inicial na recuperação de níquel das placas de circuito impresso seria através do processo de extração por solvente. Porém, quando foram realizados os ensaios para o levantamento das isotermas através da variação do pH em valores próximos de 2,6, observou-se a presença de sólidos em suspensão, o que dificultou a separação das fases. A fim de encontrar o íon metálico precipitado, uma análise por EDS foi realizada. O resultado dessa análise mostrou a presença de ferro, corroborando que estes sólidos correspondiam ao íon metálico  $\text{Fe}^{3+}$ . Portanto, optou-se por realizar uma etapa da remoção desse íon metálico. De fato, a remoção do ferro da solução aquosa é essencial, pois a hidrólise do  $\text{Fe}^{3+}$  ocorre próximo ao valor de pH 3,0 como foi mostrado na Figura 10 (pág. 21).

#### 5.1.1 PRECIPITAÇÃO SELETIVA

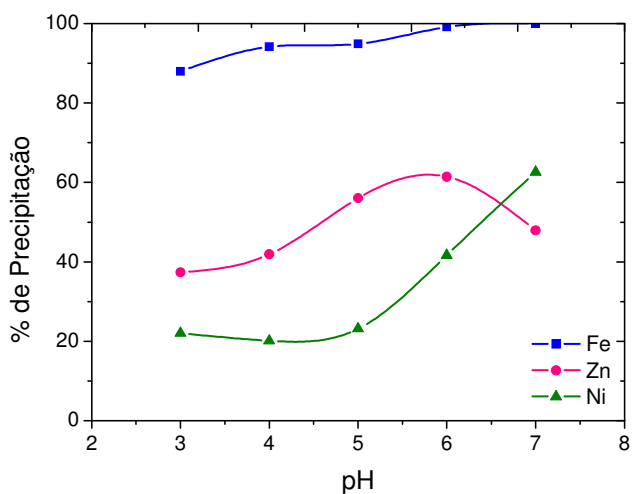
Nos testes de precipitação, o  $\text{Fe}^{3+}$  foi removido na forma de hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , através da variação do pH por meio da adição de uma solução concentrada de hidróxido de sódio (5 mol/L).

Na Figura 38 são mostrados os resultados da precipitação de ferro, através da qual se observa que porcentagens acima do 80% foram obtidas a partir de pH 3,0. Porém, também existe a co-precipitação tanto de níquel quanto de zinco, sendo este o principal problema na precipitação de ferro [108,109].

Na literatura é encontrado que os intervalos de precipitação (Diagrama de precipitação de hidróxidos, pagina 21) de ferro, zinco e níquel são: [1,5-2,2], [6-8] e [6,3-8,5] respectivamente [50]. No entanto, pesquisas [108],[110] reportaram que a precipitação de ferro ocorre em um intervalo de pH entorno de [2,5-3,5]. Estes valores são semelhantes aos resultados encontrados neste trabalho, já que sua precipitação começou em um pH de 2,6. Por outro lado, é observado

que os metais com valências maiores tendem a hidrolisar em soluções ácidas <sup>[50]</sup>, sendo está a razão pela qual a precipitação de ferro ocorre em pH menor quando comparado com o zinco e o níquel.

Para a remoção de ferro através da precipitação seletiva deve-se buscar um equilíbrio entre o aumento da remoção das impurezas com uma mínima co-precipitação de níquel. Da Figura 38 pode-se observar que no intervalo de pH entre 4,0 e 4,5, as condições necessárias coexistem, uma vez que nesse intervalo a co-precipitação de níquel permanece constante, enquanto que, a precipitação de ferro e zinco aumenta. Portanto, o ponto intermediário entre pH 4,0 e 4,5 foi escolhido. Desta maneira optou-se por precipitar o ferro das soluções MA e NMA em um valor de pH de 4,2.



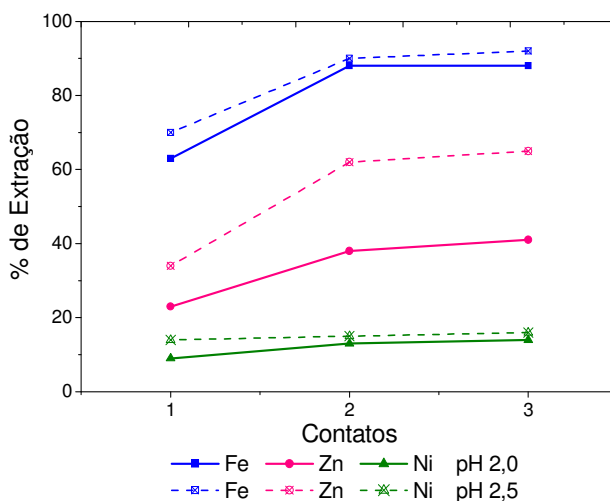
**Figura 38.** Efeito do pH sobre a precipitação dos metais realizados em temperatura ambiente através da modificação controlada do pH com NaOH <sup>[105]</sup>.

### 5.1.2 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

A Figura 39 mostra a influência do número de contatos sobre a porcentagem de extração de ferro, níquel e zinco em valores de pH de 2,0 e 2,5. Da Figura 39 pode-se observar que as porcentagens de extração de ferro tanto no segundo como no terceiro contato apresentaram valores similares, atingindo 90% de extração, embora, nesses contatos o aumento do pH de 2,0

para 2,5 não teve uma influência notória. Já no caso do zinco, o pH influenciou significativamente nos três contatos, mostrando a maior porcentagem de extração no segundo contato. Comportamento contrário ocorreu durante a extração de níquel, sendo que, tanto o pH quanto o número de contatos não mostraram uma influência pronunciada durante o processo de extração.

A partir das isotermas de extração por solvente fornecidas pelo fabricante do Cyanex 272 [68] observa-se que o valor do pH para a extração de níquel começa a partir de 6,0. De fato, é de se esperar que em valores de pH inferiores a 5,0, a extração de níquel seja insignificante, o que explica os valores obtidos em pH 2,0 e 2,5.

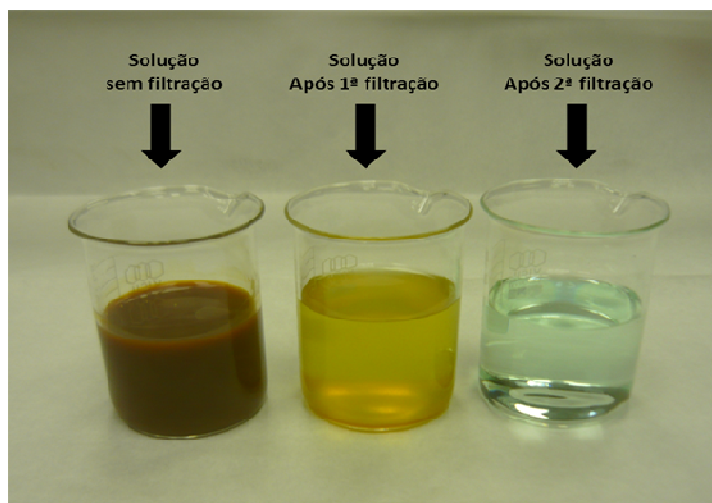


**Figura 39.** Influência do número de contatos sobre a porcentagem de extração na remoção de ferro em pH 2,0 e 2,5, temperatura ambiente, relação A/O =1 e 20% (v/v) de Cyanex 272.

Através dos resultados da remoção de ferro mediante os processos de precipitação e extração por solvente (Figura 38 e Figura 39) pode-se observar que nos ensaios de precipitação seletiva foi obtido um maior percentual de remoção do ferro (95%) comparado com os ensaios de extração por solvente (90%) [105]. No entanto, a perda de níquel na precipitação seletiva (pH 4,2) foi de 20% e na extração por solvente (pH 2,0) foi de 10% [105]. Tendo como base os resultados obtidos através das duas técnicas foi decidido realizar a remoção do ferro através da técnica de precipitação seletiva em pH 4,2 para as duas soluções sintéticas (MA e NMA) e temperatura ambiente.

### 5.1.3 PRECIPITAÇÃO SELETIVA DAS SOLUÇÕES MA E NMA

Na Figura 40 é mostrado o aspecto da solução durante o processo de precipitação e filtragem. O precipitado de hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) obtido apresentou uma aspecto lamacento. Após a primeira filtragem foi observado à presença de sólidos na solução, portanto, foi necessária realizar uma segunda filtragem para se obter uma solução límpida e sem presença de sólidos.



**Figura 40.** Aspecto da solução durante o processo de precipitação e filtragem.

Após a precipitação seletiva foi realizada a separação sólido-líquido através da filtragem. O sólido resultante da filtração, depois de seco em estufa foi analisado em microscópio eletrônico de varredura (MEV) para se observar a sua morfologia e encontrar a composição química através da análise por EDS. Um aspecto para se destacar, é o fato da solução após a filtração possuir na sua composição química teor de ferro. Este dado foi confirmado através dos resultados das análises químicas realizadas mediante a técnica de espectrofotometria de absorção atômica nas soluções NMA e MA. Os resultados das análises químicas são apresentados na Tabela 12.

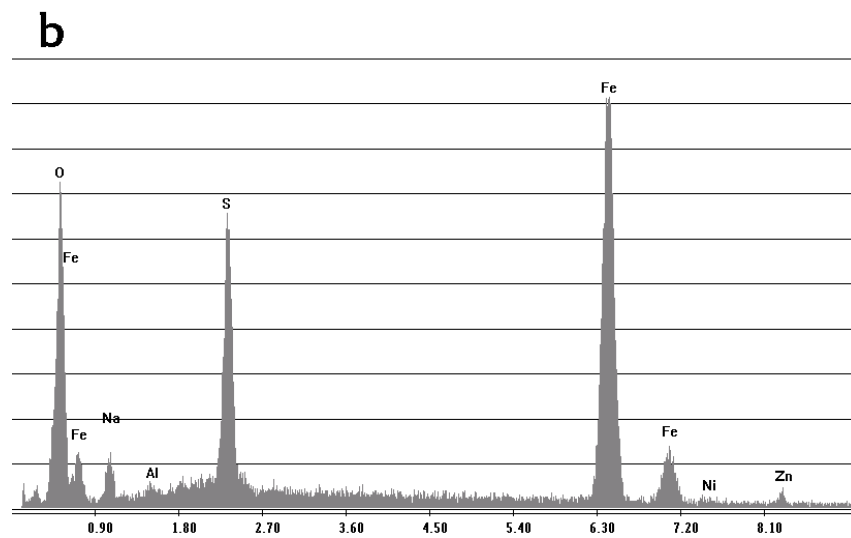
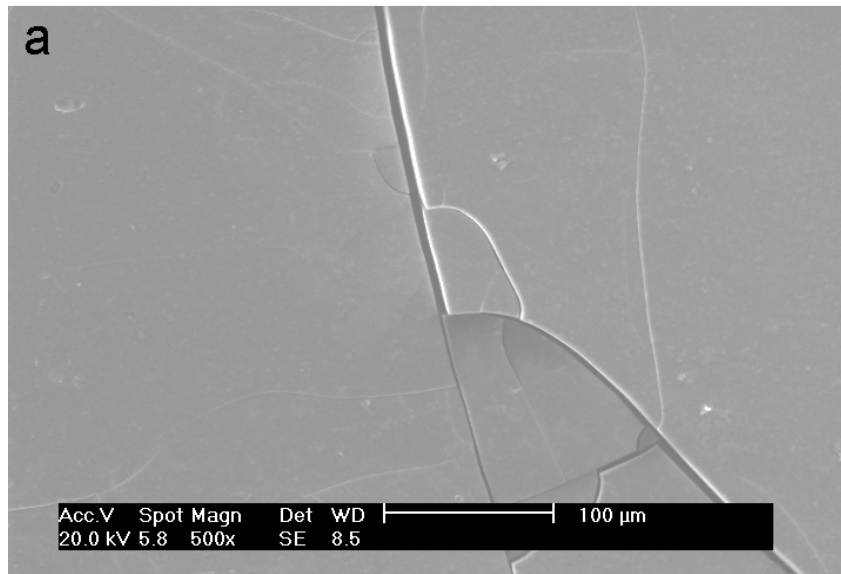
**Tabela 12.** Composição e porcentagens de precipitação das soluções aquosas após da remoção do ferro.

Elemento	Solução MA			Solução NMA		
	Concentração Inicial (mg/L)	Concentração Final (mg/L)	Precipitação (%)	Concentração Inicial (mg/L)	Concentração Final (mg/L)	Precipitação (%)
<b>Fe</b>	10400,00	3,89	99,96	1950,00	8,57	99,56
<b>Ni</b>	1217,70	1036,34	14,89	2752,00	2524,13	8,29
<b>Zn</b>	138,60	65,98	52,40	2702,00	2372,55	12,20
<b>Al</b>	29,70	9,68	67,42	455,40	244,68	46,27

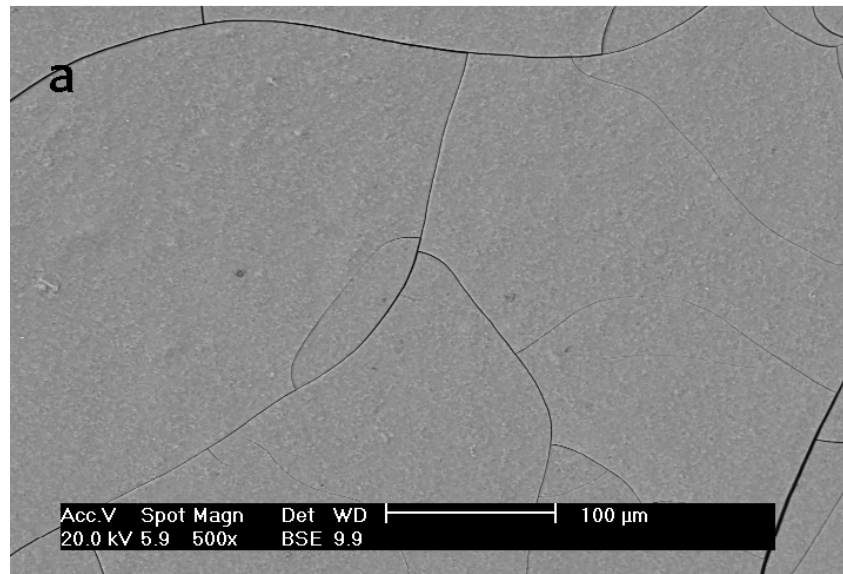
Dos resultados apresentados na Tabela 12 é possível observar que a solução que contém maior teor de ferro (solução MA) apresentou uma maior remoção desse íon metálico quando comparada com a solução NMA, no entanto, também existe a co-precipitação de alumínio, zinco e níquel. A precipitação dos hidróxidos de zinco e níquel não era esperada neste pH, pois o pH de precipitação para esses metais começa entorno de 6,5 <sup>[69, 108]</sup>. Uma possível explicação para a co-precipitação desses metais pode estar relacionado ao fato da formação de hidróxidos durante o gotejamento de NaOH para o ajuste do pH, formando hidróxidos que não conseguem se dissolver totalmente <sup>[111]</sup>.

A co-precipitação de níquel é indesejável para esta pesquisa, uma vez que este é o metal de interesse para a recuperação. Porém, se o pH de precipitação for diminuído, o teor de ferro precipitado seria menor, fato que não é desejado para a realização do processo de extração por solvente, sendo necessário buscar um equilíbrio entre o aumento da precipitação de ferro e a menor co-precipitação de níquel.

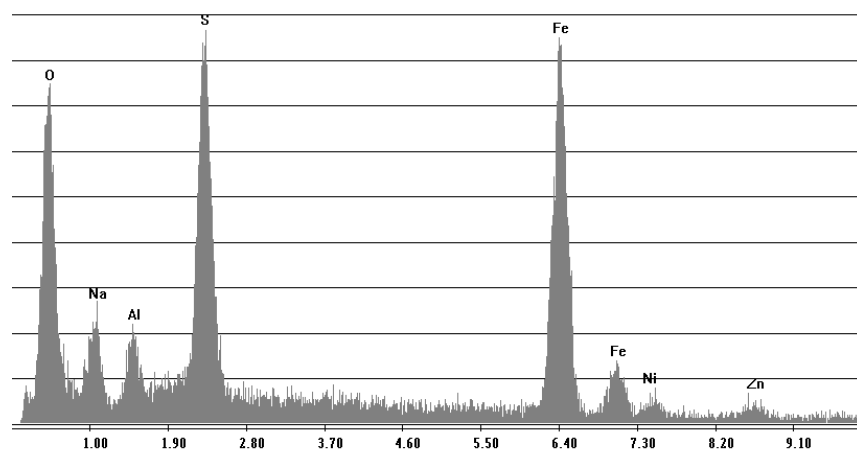
A morfologia dos precipitados obtidos nas duas soluções (MA e NMA) é mostrada nas Figura 41(a) e Figura 42(a). Foram realizadas análises por EDS para caracterizar os precipitados mediante a sua composição química semi-quantitativa. Os resultados dessas análises (Figura 41(b) e Figura 42(b)) confirmam a presença de níquel, zinco e alumínio. A presença de enxofre deve-se ao uso de sulfatos na preparação da solução sintética e a presença de sódio ocorreu devido ao uso de NaOH para o ajuste do pH.



**Figura 41.** Micrografia dos precipitados (a) Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) do precipitado obtido na remoção do Fe da solução MA em pH 4,2, (b) Espectro de EDS da região mostrada na imagem.



b



**Figura 42.** Micrografia dos precipitados (a) Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) do precipitado obtido na remoção do Fe da solução NMA em pH 4,2, e (b) Espectro de EDS da região mostrada na imagem.

## 5.2 PURIFICAÇÃO DAS SOLUÇÕES (NMA E MA) ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Após a remoção do ferro através da etapa de precipitação seletiva, ensaios de extração por solvente foram realizados visando remover os elementos remanescentes na solução (ferro, zinco e alumínio).



As soluções aquosas (MA e NMA) utilizadas para realizar os ensaios de extração por solvente em escala laboratorial são provenientes da etapa de precipitação. A composição química dessas soluções foi determinada através de análises de espectrofotometria de absorção atômica e são apresentadas nas tabelas 13 e 14.

**Tabela 13.** Concentração da solução aquosa NMA das PCIs após precipitação, utilizada como solução de alimentação no processo de purificação.

pH	Elementos mg/L			
	Ni	Zn	Fe	Al
4,2	2.524,13	2.372,55	8,57	244,68

**Tabela 14.** Concentração da solução aquosa MA das PCIs após precipitação, utilizada como solução de alimentação no processo de purificação.

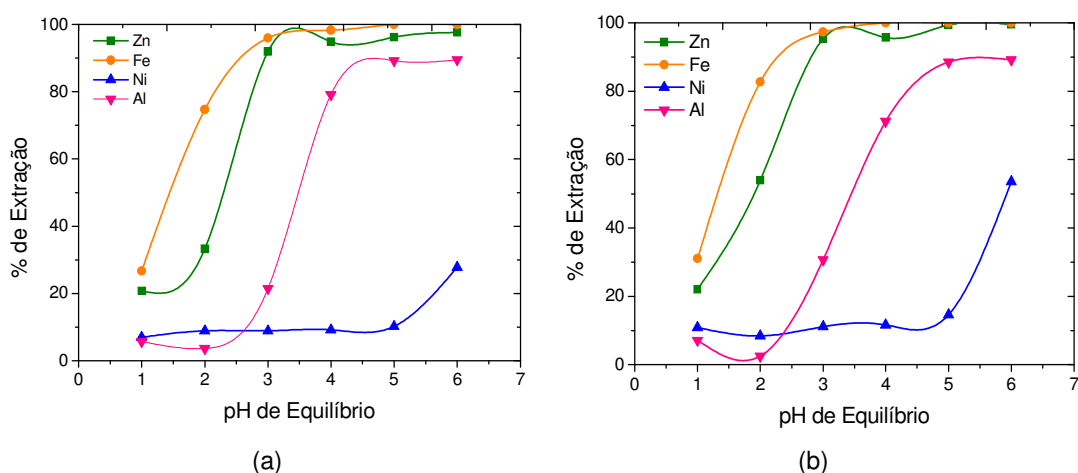
pH	Elementos mg/L			
	Ni	Zn	Fe	Al
4,2	1.036,34	65,98	3,89	9,68

### 5.2.1 INFLUÊNCIA DO PH

Na Figura 43 são mostradas as curvas de extração dos diferentes metais (ferro, zinco, alumínio e níquel) em função do pH de equilíbrio das soluções aquosas. Para a realização dos testes foi utilizada uma solução orgânica com 20% de Cyanex 272, relação A/O=1:1 e os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Pode-se observar que a extração dos íons metálicos ocorre na ordem crescente do pH: Fe<Zn<Al<Ni, resultado que está acorde com a literatura<sup>[17]</sup>. Além disso, quando são comparadas as porcentagens de extração de ferro da solução NMA (Figura 43(a)) e da solução MA (Figura 43(b)) se evidencia que na solução que contém maior concentração de ferro, a porcentagem de

extração é menor em valores de pH de 1,0 e 2,0. Já no caso do zinco, a porcentagem de extração apresentou uma diferença significativa no pH 2,0, onde o maior nível de extração desse metal ocorreu novamente na solução que apresentou menor concentração de zinco. No caso da extração de alumínio, maiores valores de extração (89%) aconteceram em pH 5,0 para as duas soluções. Já a porcentagem de extração do níquel não apresentou uma variação considerável em valores de pH inferiores a 5,0, não obstante, em pH 6,0 a solução MA teve um aumento mais pronunciado na extração, comparado com a solução NMA.



**Figura 43.** Porcentagem de extração em função do pH da solução, com 20% (v/v) de Cyanex 272, utilizando relação A/O=1, temperatura ambiente (a) solução NMA (b) solução MA.

Para efeito de discussão dos resultados é necessário enfatizar como é a influencia da concentração do íon metálico sobre a porcentagem de extração. Para isso, uma abordagem em função da concentração livre do extratante será utilizada. A concentração do extratante livre em equilíbrio  $(HA)_F$  é dado pela equação 9:

$$(HA)_F = (HA)_T - (M \cdot nA) \quad 9$$

Onde  $(HA)_T$  representa a concentração do extratante e  $(M \cdot nA)$  é a concentração do extratante associado com a espécie extraída.

Se a concentração do metal no sistema aumenta, e as outras condições são mantidas constantes,  $(M \cdot nA)$  aumentará. Embora, quando a concentração de íon metálico aumenta drasticamente como no caso do zinco (66 mg/L na solução MA para 2.373 mg/L na solução NMA), as moléculas livres do extratante  $(HA)_F$  não são suficientes para aumentar a extração do íon metálico, e conseqüentemente a porcentagem de extração diminuirá.

O aumento da porcentagem de extração de ferro, zinco e níquel estaria associado a dois fatores. O primeiro está relacionado com o valor de pH, no qual o extratante é mais eficiente para o respectivo íon metálico, e o segundo fator, está relacionado com a variação da concentração do metal na solução, já que quanto menor é o teor de íon metálico, mais extratante livre resta para extrair o tipo metal preferencial em um determinado pH.

Dados similares foram encontrados na extração por solvente de ferro e níquel, onde o  $Fe^{3+}$  foi completamente extraído em pH 4,0. O níquel apresentou valores de extração de aproximadamente 5% em pH 5,0 e 40% para pH 6,0, corroborando assim, que os resultados encontrados nesta pesquisa estão de acordo com encontrados na literatura <sup>[112]</sup>.

Considerando a variação do pH na etapa de extração, foi verificada a seletividade na extração das espécies metálicas estudadas, através do fator de separação de zinco, ferro e alumínio em relação ao níquel, mostrados nas Tabela 15 e Tabela 16.

Relembrando que o fator de separação está relacionado à facilidade na separação de duas espécies metálicas, é importante analisar esta variável para confirmar o pH no qual é possível separar o metal de interesse dos outros metais. Sabendo-se que o metal de interesse é o níquel, o fator de separação sempre esteve em função desse metal. Das Tabela 15 e Tabela 16, pode-se observar que o valor de pH que apresenta o maior fator de separação é 5,0. Este fato está relacionado à maior porcentagem de extração de ferro, zinco e alumínio, além da menor extração de níquel, a qual teve pouca variação até pH 5,0. Já no pH 6,0, houve uma diminuição no fator de separação, a qual está relacionada com o aumento na porcentagem de extração de níquel neste pH, como pode ser observado nos dados apresentados nas Tabela 15 e Tabela 16. Os valores  $(+\infty)$  referem-se a que nesse pH foi atingida a completa extração do cátion.

**Tabela 15.** Fator de separação de Fe, Zn e Al em relação ao Ni da solução NMA. Cyanex 20% v/v, relação A/O=1, temperatura ambiente.

pH	S <sub>(Zn/Ni)</sub>	S <sub>(Fe/Ni)</sub>	S <sub>(Al/Ni)</sub>
1	3,5	4,9	,8
2	5,1	30,3	0,4
3	118,4	249,8	2,8
4	182,0	503,4	37,6
5	224,6	+∞	73,3
6	107,2	+∞	22,3

**Tabela 16.** Fator de separação de Fe, Zn e Al em relação ao Ni da solução MA. Cyanex 20% v/v, relação A/O=1, temperatura ambiente.

pH	S <sub>(Zn/Ni)</sub>	S <sub>(Fe/Ni)</sub>	S <sub>(Al/Ni)</sub>
1	2,3	3,4	0,6
2	12,7	52,1	0,3
3	163,3	93,2	5,7
4	167,	+∞	15
5	954,3	+∞	45,2
6	171,9	+∞	7,1

## 5.2.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE (CYANEX 272)

As Figuras 44, 45, 46 e 47 apresentam as porcentagens de extração em função do pH para ferro, zinco, alumínio e níquel respectivamente; variando-se a concentração do extratante em valores de 10%, 20% e 30% em volume.

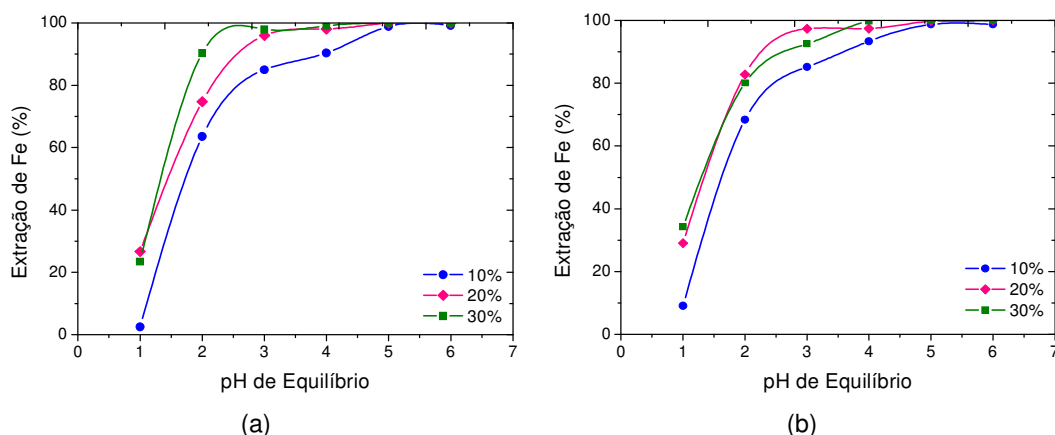
Retomando a equação (7) (página 31) para avaliar a influencia da concentração do extratante, tem-se:

$$-\log[H^+] = pH = \frac{1}{n} \log E - \frac{1}{n} \log K_E - \log[\overline{HA}]$$

Esta equação relaciona a concentração do extratante  $\overline{HA}$  com a porcentagem de extração e pH. Para efeito de análises, o pH e  $K_E$  serão

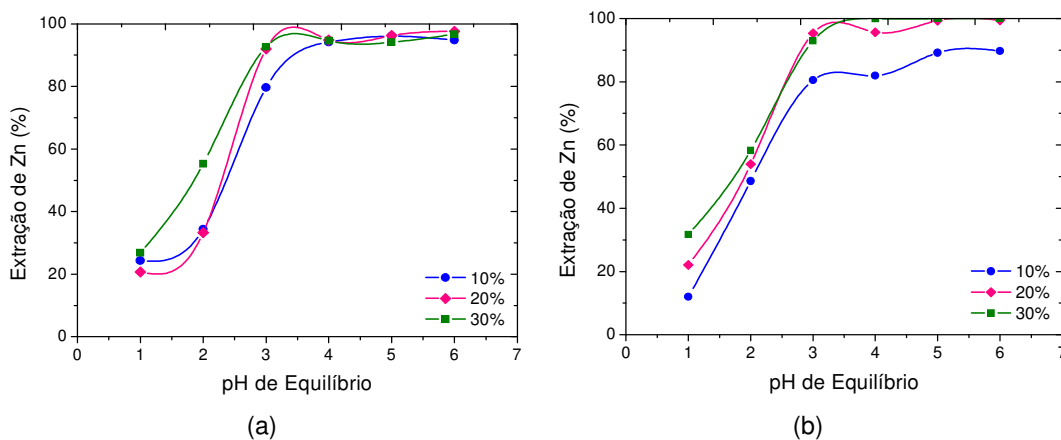
constantes, portanto com o aumento da concentração do extratante ( $\overline{HA}$ ) há um aumento do coeficiente de distribuição, o que influencia de forma direta na porcentagem de extração.

Deste modo, é esperado que com o aumento da concentração do extratante, suceda um aumento nas porcentagens de extração. Da Figura 44 pode-se ressaltar que, com o aumento da concentração de Cyanex 272, obteve-se uma maior extração do metal.



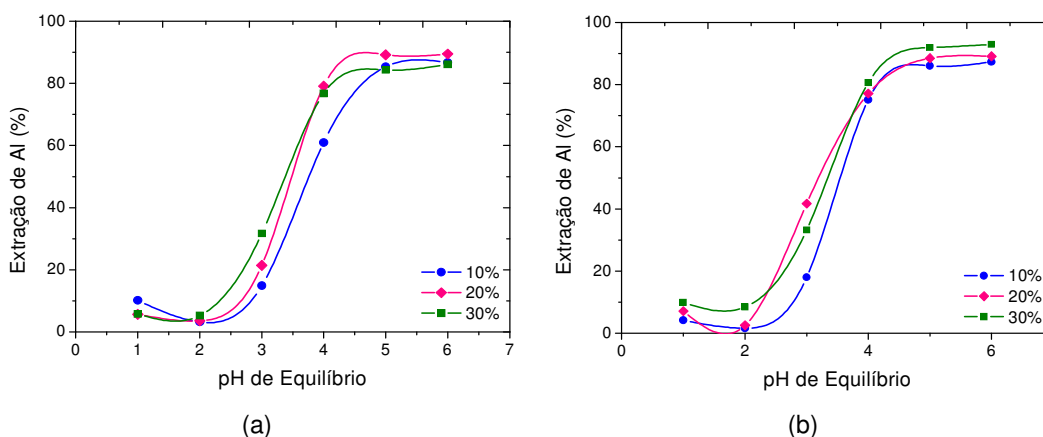
**Figura 44.** Porcentagem de extração de ferro em função do pH da solução, NMA (a) e MA (b), realizadas com 10%, 20% e 30% v/v de Cyanex 272, relação A/O=1, temperatura ambiente.

Analogamente ao caso anterior, a extração de zinco observada na Figura 45 apresentou um comportamento similar. Embora, para valores de pH a partir de 4,0, não tenha ocorrido uma influência significativa com o aumento da concentração de extratante na solução NMA.



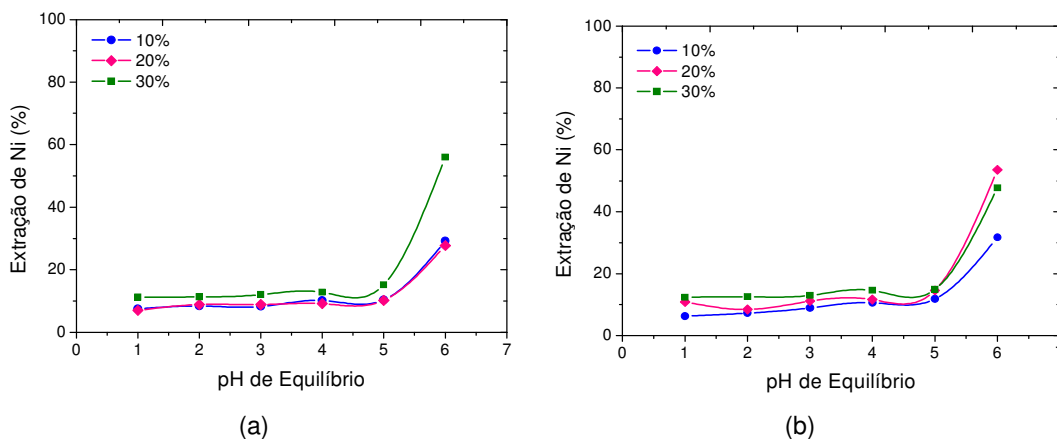
**Figura 45.** Porcentagem de extração de zinco em função do pH da solução, NMA (a) e MA (b), realizadas com 10%, 20% e 30% v/v de Cyanex 272, relação A/O=1, temperatura ambiente.

Na Figura 46 pode-se observar a extração de alumínio nas diferentes concentrações de extratante, a qual apresentou um comportamento similar aos casos anteriores. As porcentagens de extração aumentaram com o aumento da concentração de Cyanex 272. Embora, a diferença não seja significativa quando comparado com os resultados obtidos para a extração de ferro e zinco.



**Figura 46.** Porcentagem de extração de alumínio em função do pH da solução, NMA (a) e MA (b), realizadas com 10%, 20% e 30% v/v de Cyanex 272, relação A/O=1, temperatura ambiente.

De igual maneira, a extração de níquel apresentada na Figura 47, mostra um comportamento semelhante ao esperado segundo a literatura <sup>[112]</sup>, pois o aumento na concentração do extratante contribuiu na extração deste metal.



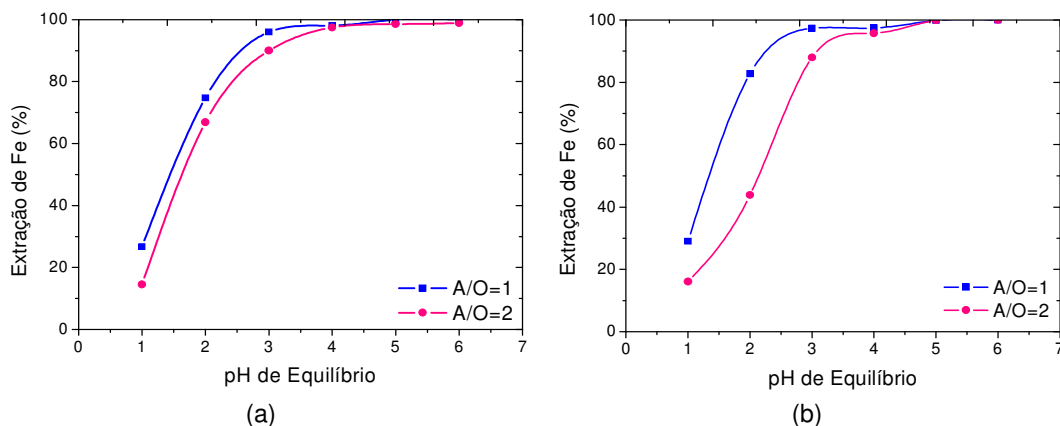
**Figura 47.** Porcentagem de extração de níquel em função do pH da solução, NMA (a) e MA (b), realizadas com 10%, 20% e 30% v/v de Cyanex 272, relação A/O=1, temperatura ambiente.

Quando a concentração do extratante aumenta, a quantidade de moléculas do extratante disponíveis para a extração dos íons metálicos também aumenta. Portanto em um mesmo valor de pH são obtidos maiores valores de extração.

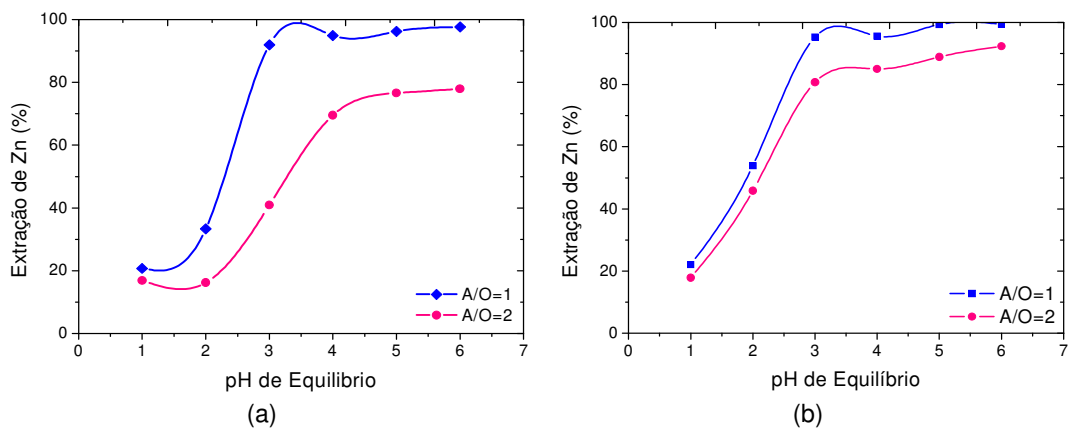
Através dos resultados apresentados anteriormente, pode-se observar que não existe uma diferença significativa quando usados 20 e 30% de Cyanex 272, portanto, a melhor concentração a ser usada corresponde a 20% de extratante, uma vez que, quando usado o 10% de extratante, a porcentagem de extração diminui.

### 5.2.3 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO AQUOSA/ORGÂNICA (A/O)

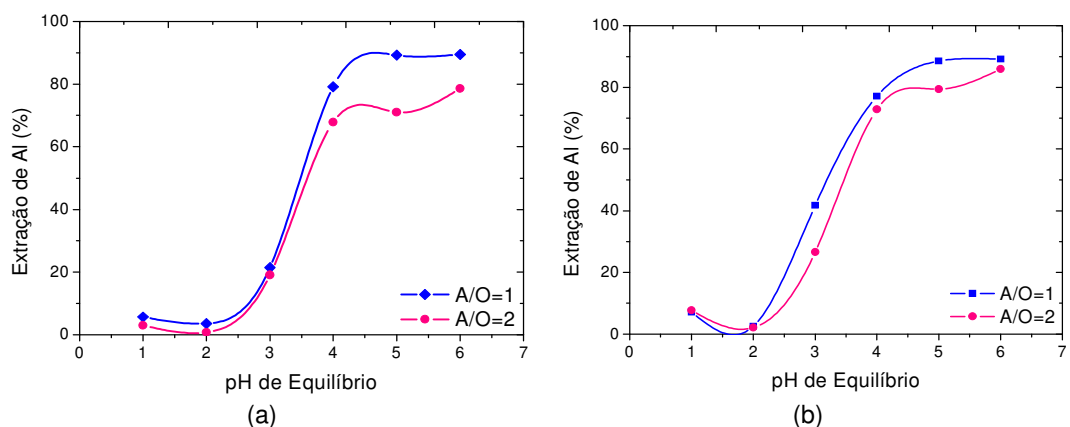
Nas Figuras 48, 49, 50 e 51 é mostrada a influência da variação da relação das fases aquosa e orgânica sobre a porcentagem de extração. Observou-se que há uma queda na extração de ferro, zinco, alumínio e níquel ao se aumentar a relação de fases. De fato, tal comportamento está relacionado com a menor disponibilidade de sítios ativos do agente extratante com o aumento da relação de fases. Isto pode ser comprovado através dos resultados apresentados, nos quais a relação A/O=1:1 sempre apresentou maiores porcentagens de extração, comparada com a relação A/O=2:1.



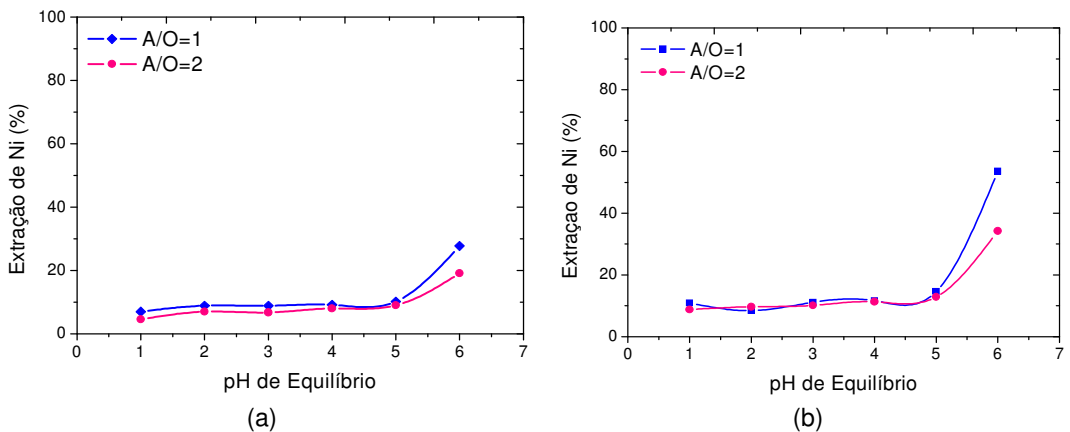
**Figura 48.** Porcentagem de extração de ferro em função do equilíbrio de pH, variando a relação A/O, com 20 (v/v%) de Cyanex 272, temperatura ambiente, (a) solução NMA (b) solução MA.



**Figura 49.** Porcentagem de extração de zinco em função do equilíbrio de pH, variando a relação A/O, com 20 (v/v%) de Cyanex 272, temperatura ambiente, (a) solução NMA (b) solução MA.



**Figura 50.** Porcentagem de extração de alumínio em função do equilíbrio de pH, variando a relação A/O, com 20 (v/v%) de Cyanex 272, temperatura ambiente, (a) solução NMA (b) solução MA.



**Figura 51.** Porcentagem de extração de níquel em função do equilíbrio de pH, variando a relação A/O, com 20 (v/v%) de Cyanex 272, temperatura ambiente, (a) solução NMA (b) solução MA.



Através da variação na relação das fases de 1 para 2 as porcentagens de extração diminuíram, portanto foi encontrado que a melhor relação A/O a ser usada é igual a 1.

#### 5.2.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Neste capítulo se mostra o comportamento da porcentagem de extração em função do aumento da temperatura para a solução NMA e MA.

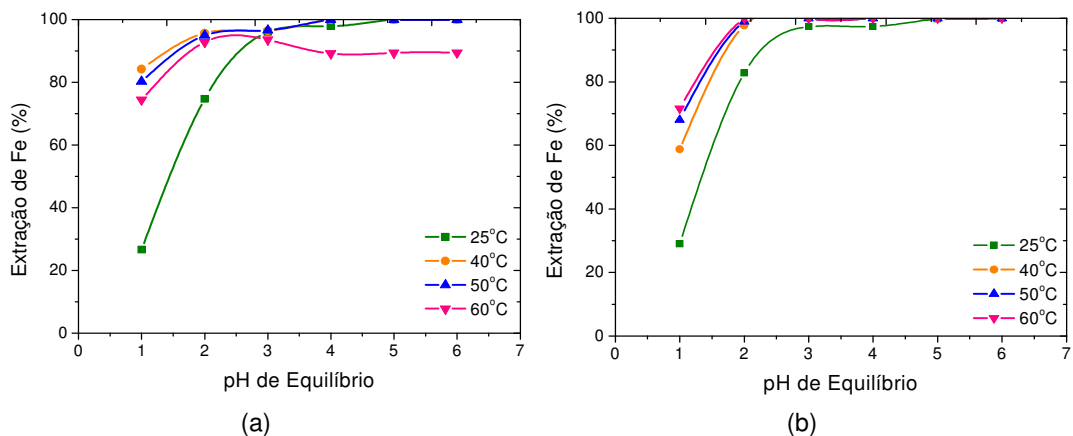
Como é possível observar, a temperatura teve uma forte influência na extração de Fe (Figura 52) em pH 1,0 e 2,0, de aproximadamente 40 e 20% respectivamente. Porém a partir de pH 3,0 a porcentagem de extração à 60°C diminuiu em 10% com respeito às temperaturas ambiente, 40 e 50°C na solução NMA.

A influência do aumento da temperatura na extração de Zn (Figura 53) até pH 3,0 foi desprezível, porém a partir desse pH a extração de Zn começa a diminuir com o aumento de ~25°C para 60°C.

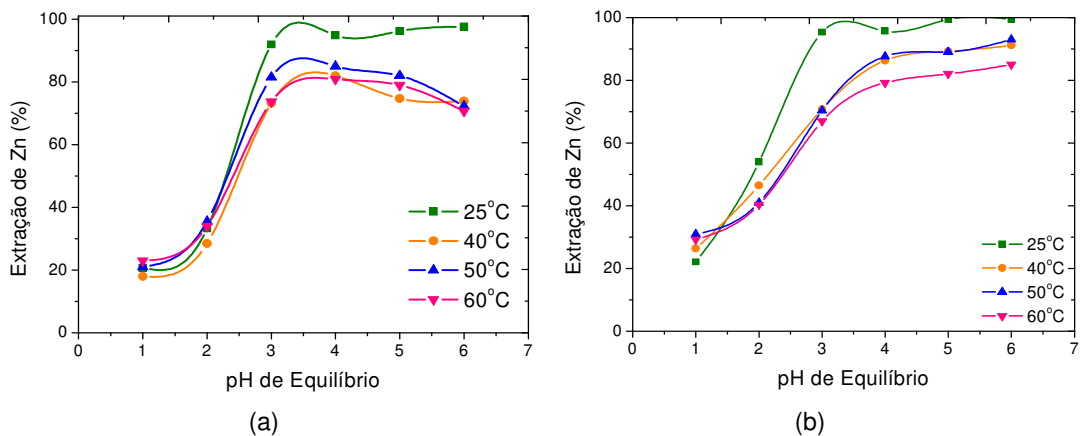
O comportamento do Al (Figura 54) foi similar aos resultados obtidos na extração de Zn em pH 1,0 e 2,0. Contudo, em pH 3,0 a extração deste metal aumentou com o aumento na temperatura, e em pH 4,0, 5,0 e 6,0 a extração em temperatura ambiente foi menor do que nas extrações à 40, 50 e 60°C.

Na extração de Ni (Figura 55) ocorre o oposto, a porcentagem de extração diminui com o aumento da temperatura.

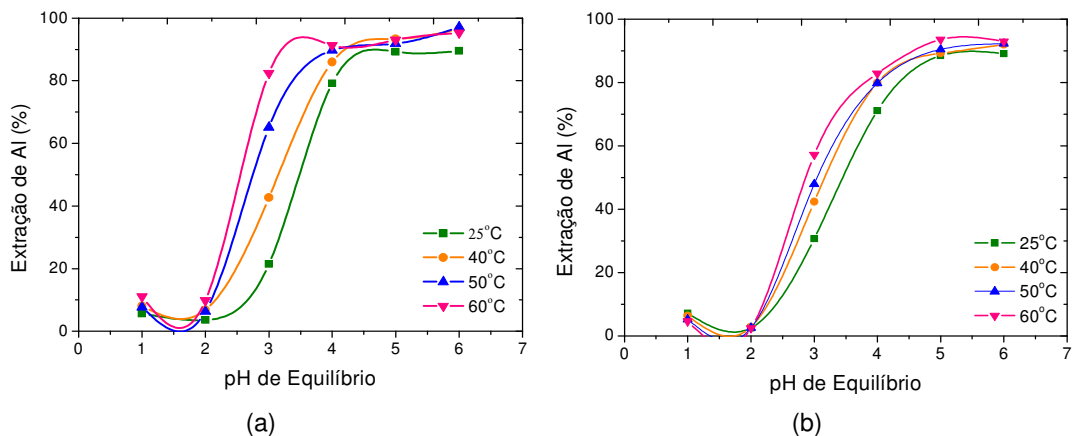
Mohapatra <sup>[113]</sup> enfatiza que o efeito da temperatura sobre a extração está ligado com as mudanças na entalpia e entropia do sistema, devido ao grau de ordem na estrutura da solução orgânica com a formação de complexos entre os íons metálicos e o extratante.



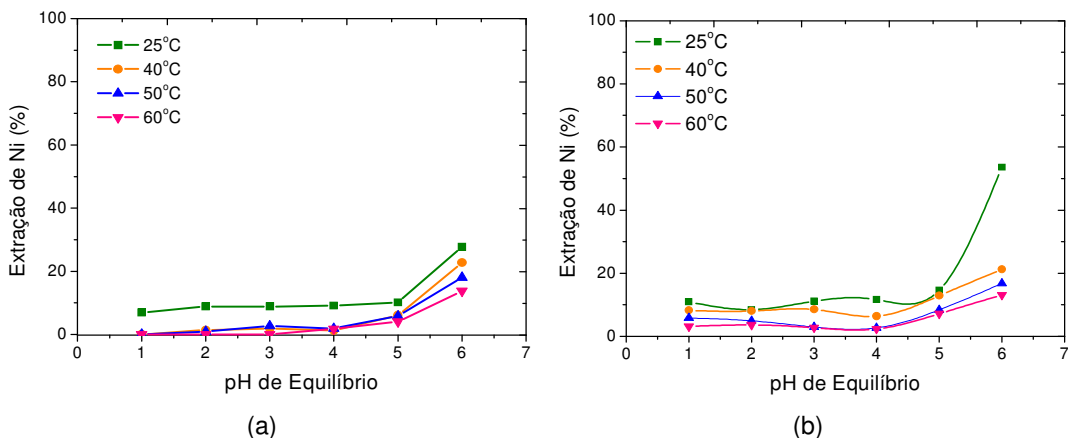
**Figura 52.** Porcentagem de extração em função do pH de equilíbrio, com a variação da temperatura de extração, para as soluções (a) NMA e (b) MA, relação A/O=1, 20% de Cyanex 272.



**Figura 53.** Porcentagem de extração em função do pH de equilíbrio, com a variação da temperatura de extração, para as soluções (a) NMA e (b) MA, relação A/O=1, 20% de Cyanex 272.



**Figura 54.** Porcentagem de extração em função do pH de equilíbrio, com a variação da temperatura de extração, para as soluções (a) NMA e (b) MA, relação A/O=1, 20% de Cyanex 272.



**Figura 55.** Porcentagem de extração em função do pH de equilíbrio, com a variação da temperatura de extração, para as soluções (a) NMA e (b) MA, relação A/O=1, 20% de Cyanex 272.

Os resultados obtidos dos ensaios variando-se a temperatura podem ser analisados em função das variações na entalpia e entropia do sistema.

Cabe lembrar que, quando a variação na entalpia é positiva ( $H > 0$ ), a reação que prevalece no sistema é a desidratação do cátion devido ao rompimento das suas ligações com a água, conduzindo a uma variação positiva na entropia ( $S > 0$ ) como resultado no aumento de desordem no sistema [80]. Por outro lado quando a variação na entalpia é negativa ( $H < 0$ ), a reação que predomina no sistema é a hidratação do próton, devido à substituição das ligações de hidrogênio, por ligações metal-ligante, levando a uma diminuição na entropia ( $S < 0$ ), pois as novas ligações são mais estáveis e portanto aumentam a ordem no sistema [80].

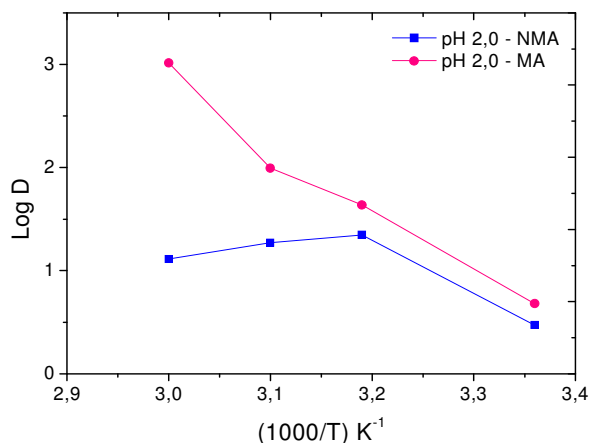
A Figura 56 mostra o comportamento do coeficiente de distribuição (Log D) em função da temperatura ( $1000/T$ ,  $K^{-1}$ ). Os ensaios foram realizados em um intervalo de temperatura de 25 a 60°C. Da Figura 56 pode-se observar que, quando o teste foi realizado em uma temperatura de 40°C existia uma variação positiva da entalpia (processo endotérmico), ou seja, existe uma desidratação do cátion (rompimento das ligações metal-água), e como consequência disso, uma variação positiva da entropia devido à desordem causada pelo rompimento das ligações.

Por outro lado, o extratante desprotonado se ligará a certos íons metálicos fortemente, facilitando a remoção do cátion metálico da fase aquosa

original, levando-o para a fase orgânica, da qual pode ser recuperado [114]. Com o acontecimento desses fatores, é de se esperar que a porcentagem de extração aumente o que pode ser observado na Figura 52.

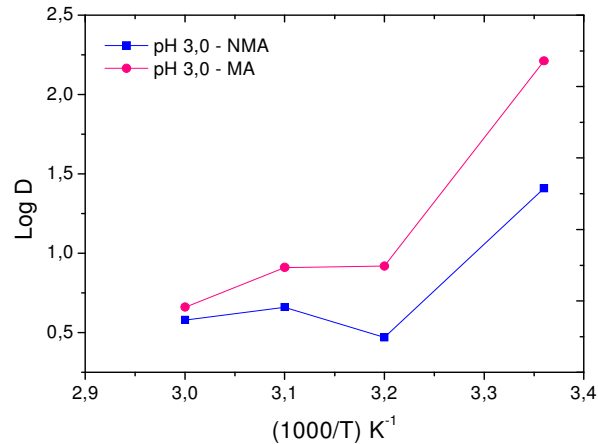
Já no caso do ensaio realizado em 60°C, observa-se a existência de uma variação negativa da entalpia causada pela hidratação que sofrem os cátions. Em consequência disso, ocorre uma variação negativa da entropia devido ao aumento de ordem causado pelas novas ligações. Quando isso acontece, a quantidade de cátions livre é menor, e como consequência disso, a extração diminui.

Para a solução MA, com o aumento da temperatura, a entalpia teve uma variação positiva causada pela desidratação do cátion, e como consequência disso, uma variação positiva da entropia. De fato, quando isso acontece, a quantidade de cátions livres é maior, e como consequência disso a extração aumenta, isso pode ser observado na Figura 52.



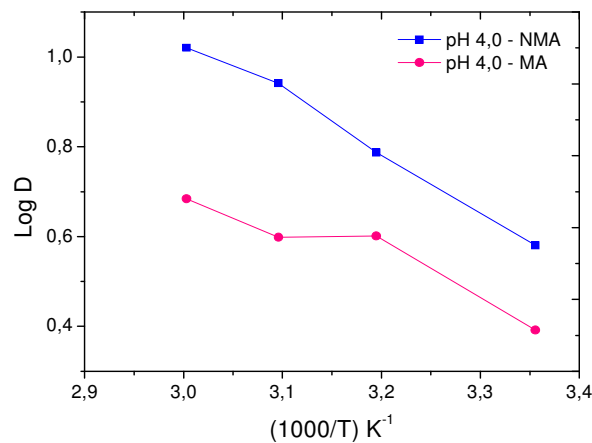
**Figura 56.** Influência da temperatura na extração de Fe, em pH de equilíbrio de 2,0 para as soluções NMA e MA (20% v/v de Cyanex 272, relação de fases unitária).

A influência do aumento da temperatura sobre a extração de zinco nas soluções NMA e MA (Figura 57) provocou uma variação negativa na entalpia, representando uma reação exotérmica, ocasionada pela hidratação que sofrem os cátions metálicos. Indicando que existe menor concentração de cátions livres e, portanto, a porcentagem de extração diminui.



**Figura 57.** Influência da temperatura na extração de Zn, em pH de equilíbrio de 3,0 para as soluções NMA e MA (20% v/v de Cyanex 272, relação de fases unitária).

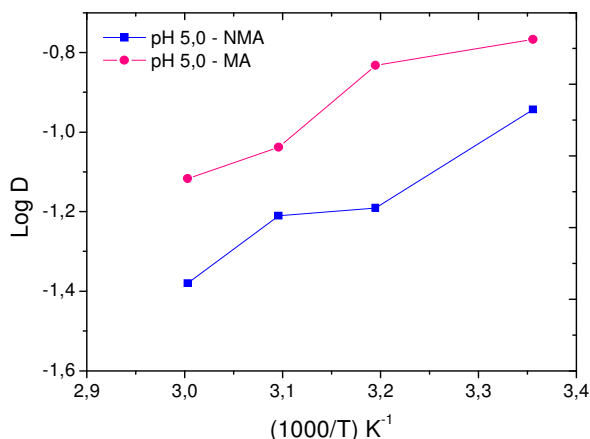
A influência da temperatura sobre a extração de alumínio mostrada na Figura 58 teve um comportamento semelhante ao comportamento na extração de ferro na solução MA. Portanto o mecanismo ocorrido na extração de alumínio é explicado mediante a desidratação dos cátions metálicos e a desprotonação das moléculas de extratante, indicando que houve maior extração com o aumento da temperatura.



**Figura 58.** Influência da temperatura na extração de Al, em pH de equilíbrio de 4,0 para as soluções NMA e MA (20% v/v de Cyanex 272, relação de fases unitária).

Na Figura 59 é mostrado o comportamento da extração de níquel em função da temperatura, através da qual se observa que o incremento da temperatura causou uma diminuição na porcentagem de extração, pois a

variação negativa da entalpia indica que menor quantidade de íons metálicos livres para se ligar com as moléculas do extratante. De fato, este fenômeno faz com que a extração seja menor, o que pode ser visto na Figura 55.



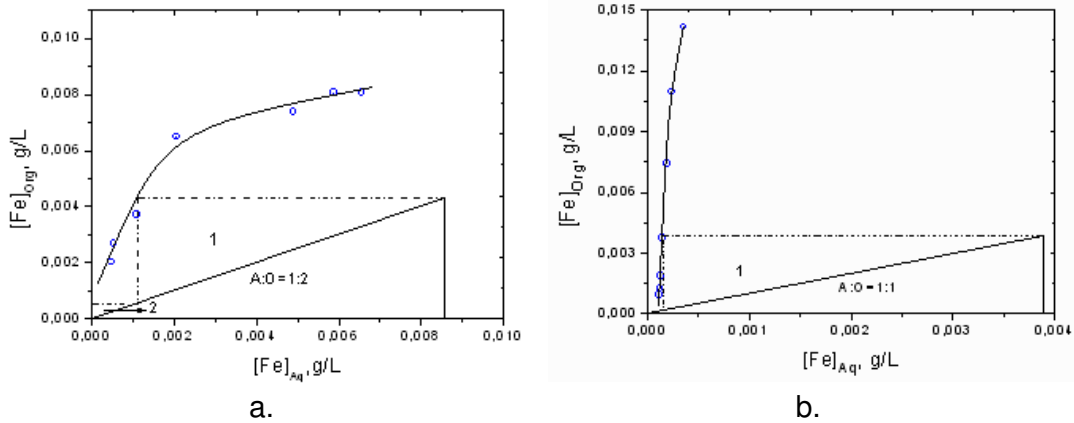
**Figura 59.** Influência da temperatura na extração de Ni, em pH de equilíbrio de 5,0 para as soluções NMA e MA (20% v/v de Cyanex 272, relação de fases unitária).

Dos resultados obtidos nos ensaios de extração em diferentes temperaturas, pode-se concluir que não existe uma temperatura ideal na execução dos ensaios de extração dos diferentes metais. Assim, os testes podem ser realizados em diferentes temperaturas, já que nem sempre o aumento de temperatura conduziu a um aumento na porcentagem de extração.

### 5.3 CURVAS DE EQUILÍBRIO

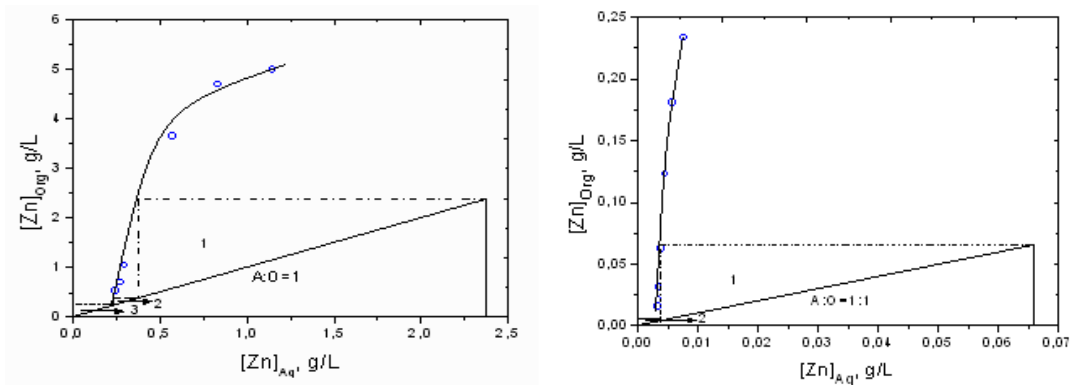
Do diagrama McCabe-Thiele para o ferro (Figura 60) observa-se que para a obtenção de uma completa extração desse metal na solução NMA foram necessários dois contatos de extração em uma relação A/O=0,5. Já no caso da solução MA, foi necessário apenas um contato em uma relação A/O=1 para extrair 98,5%, permanecendo na fase aquosa apenas 0,06 ppm de ferro. A explicação da diferença entre o número de contatos requeridos para as duas soluções se deve provavelmente à concentração do íon metálico na solução, pois quando há menor concentração do íon metálico, existe uma quantidade

maior de moléculas livres de extratante, uma vez que a concentração do extratante foi mantida constante para as duas soluções.



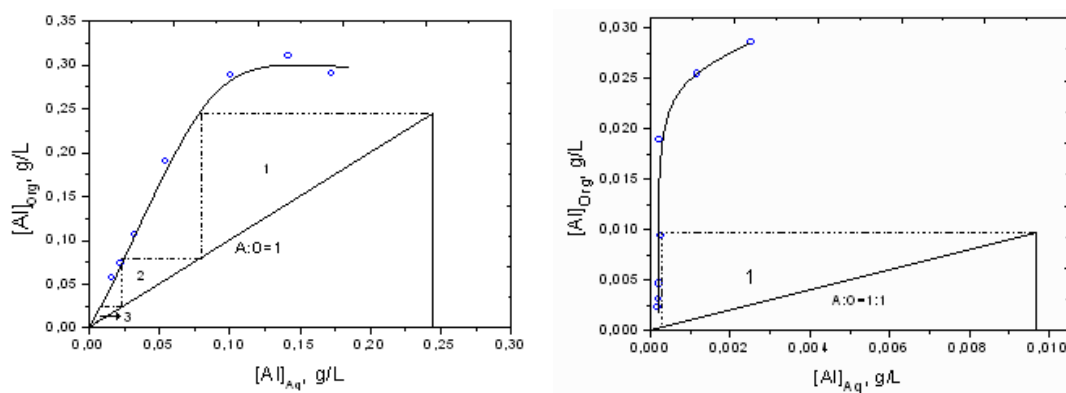
**Figura 60.** Diagrama McCabe-Thiele para extração de ferro na solução (a) NMA e (b) MA, em pH de equilíbrio de 2,0 e temperatura ambiente.

Na Figura 61 são apresentados os diagramas McCabe-Thiele para as soluções NMA e MA na extração de zinco. É importante ressaltar que para a extração total de zinco da solução NMA foram necessários três contatos, no entanto na solução MA dois contatos foram necessários para sua extração. Vale a mesma explicação do ferro na diferença do número de contatos requeridos para o zinco.



**Figura 61.** Diagrama McCabe-Thiele para extração de zinco na solução (a) NMA e (b) MA, em pH de equilíbrio de 3,0 e temperatura ambiente.

Na Figura 62 são apresentados os diagramas McCabe-Thiele para a extração do alumínio. Esta figura mostra que na solução NMA foram necessários três contatos e na solução MA foi necessário apenas um contato para a extração de alumínio. Analogamente aos casos anteriores esta diferença se deve à diferença na concentração química das duas soluções.



**Figura 62.** Diagrama McCabe-Thiele para extração de alumínio na solução (a) NMA e (b) MA, em pH de equilíbrio de 4,0 e temperatura ambiente.

Existem duas alternativas para o tratamento da solução estudada, a primeira é optar pela separação dos metais presentes na solução, e a segunda é pela purificação da solução de níquel.

Para a separação de ferro e zinco estima-se que sejam necessários 3 contatos em pH 3,0 para a solução NMA e 2 contatos no mesmo pH para a solução MA. Já para a separação de alumínio, calcula-se necessário 3 contatos em pH 4,0 para a solução NMA e 1 contato para a solução MA no mesmo pH. Portanto, as duas soluções ficariam sem a presença de impurezas, obtendo uma solução unicamente com níquel.

Para a purificação da solução contendo níquel, estima-se que 3 contatos em pH 4,0, sejam suficientes para a extração de ferro, zinco e alumínio juntos, ficando uma solução unicamente com níquel.

Para confirmar os resultados obtidos com os diagramas McCabe-Thiele para a extração de ferro, zinco e alumínio são suficientes para a completa extração desses metais, foram realizados ensaios em escala laboratorial com o



número de contatos determinados experimentalmente. Esses resultados são apresentados nas Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19.

**Tabela 17.** Porcentagens de extração do ferro em função do número de contatos, usando 20% v/v de Cyanex 272 a temperatura ambiente.

Solução NMA			Solução MA		
Contato	A/O	% Extração de Fe	Contato	A/O	% Extração de Fe
1	1:2	98,54	1	1:1	97,48
2		100	2		99,5

**Tabela 18.** Porcentagens de extração do zinco em função do número de contatos, usando 20% v/v de Cyanex 272 a temperatura ambiente.

Solução NMA			Solução MA		
Contato	A/O	% Extração de Zn	Contato	A/O	% Extração de Zn
1	1:1	83,57	1	1:1	91,71
2		97,81	2		98,02
3		99,99	3		100

**Tabela 19.** Porcentagens de extração de alumínio em função do número de contatos, usando 20% v/v de Cyanex 272 a temperatura ambiente.

Solução NMA			Solução MA		
Contato	A/O	% Extração de Al	Contato	A/O	% Extração de Al
1	1:1	79,62	1	1:1	98,97
2		99,15	2		100
3		99,99			

Na Tabela 17 são mostrados os resultados da extração de ferro com o número de contatos prognosticados no diagrama McCabe-Thiele (Figura 60). Através desses dados, pode-se confirmar que a extração de ferro é alcançada em 2 contatos para as duas soluções (MA e NMA). Já na Tabela 18 são mostrados os resultados para a extração de zinco, através dos quais se pode observar que foram necessários 3 contatos para a sua extração das soluções, porém, o diagrama McCabe-Thiele (Figura 61) na solução MA estima necessários 2 contatos. Semelhante aos casos anteriores, na Tabela 19 são apresentados os dados obtidos para a extração de alumínio, na qual pode-se

observar que foram necessários 3 contatos na solução NMA e 2 contatos na solução MA. Estes resultados estão acordes aos encontrados no diagrama McCabe-Thiele.

Os resultados obtidos mostram que o diagrama McCabe-Thiele é uma ferramenta eficaz para determinar o número de contatos teóricos necessários para a extração de um determinado íon metálico.

#### 5.4 RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL POR ELETRODEPOSIÇÃO

Foram realizados ensaios de eletrodeposição com a solução contendo níquel, esta solução foi obtida após a purificação realizada através de extração por solvente, onde foi verificado que o níquel pode ser purificado de uma solução contendo ferro, zinco e alumínio.

Os testes de eletrodeposição foram feitos calculando-se o potencial de deposição para cada metal, usando a equação de Nernst (equação 10). O potencial calculado pela equação de Nernst representa o potencial máximo em que o metal pode ser reduzido, porém esse potencial está próximo ao potencial de equilíbrio da reação, sendo assim, potenciais menores que o calculado foram aplicados nos sistemas eletroquímicos até que se encontrou o potencial em que houveram as deposições dos filmes metálicos, para o sistema estudado nos testes. Os filmes foram caracterizados quanto à espessura e grau de cobertura do filme.

$$E = E_0 + \left( \frac{RT}{nF} \right) \times 2,303 \times \log \left[ \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right] \quad 10$$

Onde:

$E_0$ : Potencial de equilíbrio padrão

R: Constante dos gases = 8,314J/Kmol

T: Temperatura 298,2 K

n: Número de elétrons envolvidos

F: Constante de Faraday=96.485,3 J/Vmol

Para calcular o potencial máximo para a eletrodeposição, a equação de Nernst foi utilizada.

$$E = -0,25V + \left( \frac{8,3144J / Kmol * 298,2K}{2 * 96.485,3J / Vmol} \right) * 2,303 * \log 0,039 = -0,672V$$

$$E = -0,25V + \left( \frac{8,3144J / Kmol * 298,2K}{2 * 96.485,3J / Vmol} \right) * 2,303 * \log 0,017 = -0,781V$$

Da equação de Nernst foi encontrado que o potencial máximo com referência ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) para a solução NMA e MA é de -0,672V e -0,781, respectivamente. Embora, é necessário realizar a conversão desse valor para o potencial de eletrodo de calomelano saturado (ECS). O potencial convertido é de -0,915V para a solução NMA e -1,023V para a solução MA.

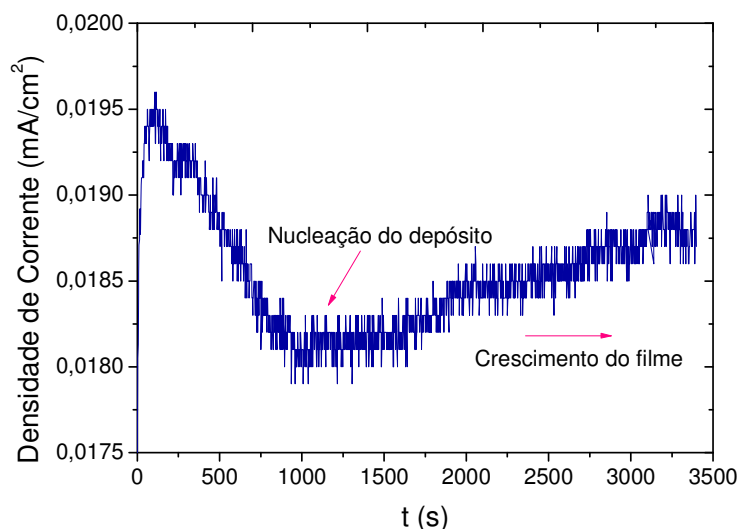
O primeiro ensaio de eletrodeposição foi realizado em um potencial de -1V, após o teste, os corpos-de-prova foram levados para analisar a camada depositada mediante o microscópio eletrônico de varredura (MEV), observando-se que não houve deposição, fato pelo qual foi necessário diminuir o potencial de deposição para -2V nas duas soluções testadas. Já nos ensaios de eletrodeposição realizados neste potencial (-2V) se obteve uma camada depositada sobre a superfície do aço.

Visando avaliar a influência da temperatura sobre a qualidade do depósito obtido (espessura e homogeneidade do metal depositado), foram realizados ensaios em temperatura ambiente e em 40°C.

#### **5.4.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL**

Na Figura 63 se mostra a curva típica de deposição potencioestática (cronoamperometria) para a eletrodeposição de níquel em temperatura ambiente. Na curva cronoamperométrica é possível observar que o início do processo de crescimento do filme é acompanhado por um aumento de corrente

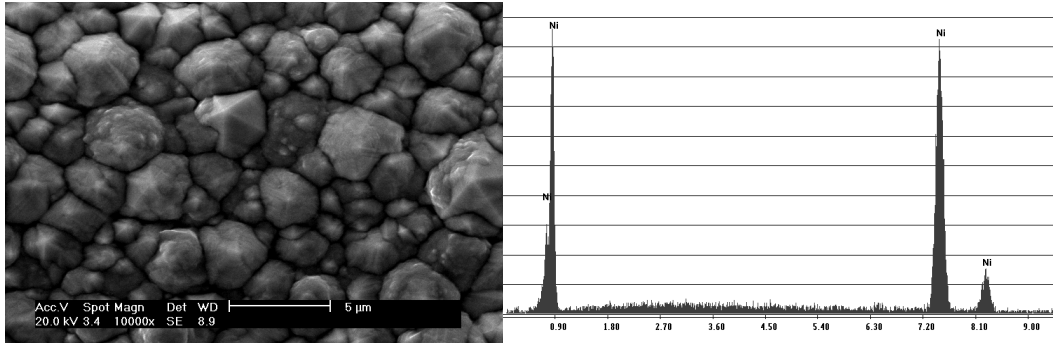
até um valor máximo, onde é estabelecido o processo de nucleação, depois o processo se estabiliza e a corrente lentamente assume valores menores que esse valor máximo, e o processo de redução é governado pela difusão das espécies no crescimento do filme metálico.



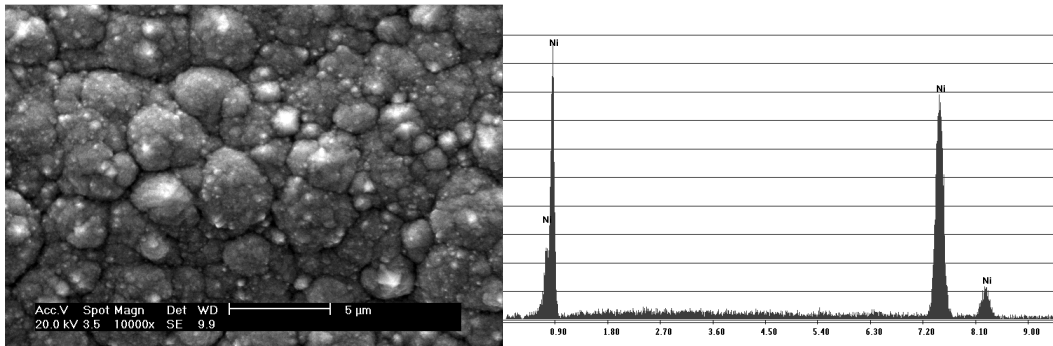
**Figura 63.** Curva de deposição potencioestática (I vs. t). Parâmetros utilizados: Temperatura ambiente, -2V e 3600s.

Nas Figura 64 e Figura 65 são apresentadas as morfologias dos depósitos obtidos em potencial de -2,0 V, a temperatura ambiente e 40°C, durante 1 hora das soluções NMA e MA respectivamente, ao igual que os respectivos espectros de EDS, para confirmar a composição química do depósito. Através das micrografias pode-se observar a uniformidade e homogeneidade do filme depositado nas duas temperaturas avaliadas.

Os espectros de EDS das Figuras 64 e 65 indicam a presença de níquel unicamente, porém sendo que estas análises são semi-quantitativas, não podemos descartar a presença de outros metais em baixas concentrações.

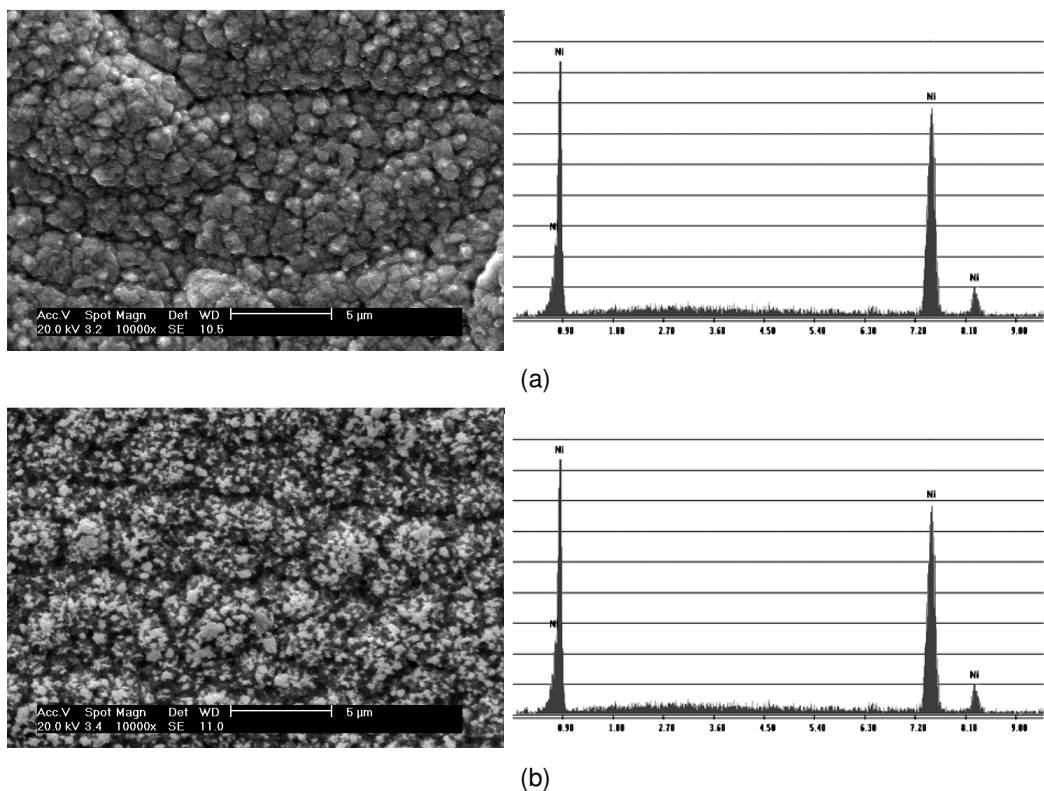


(a)



(b)

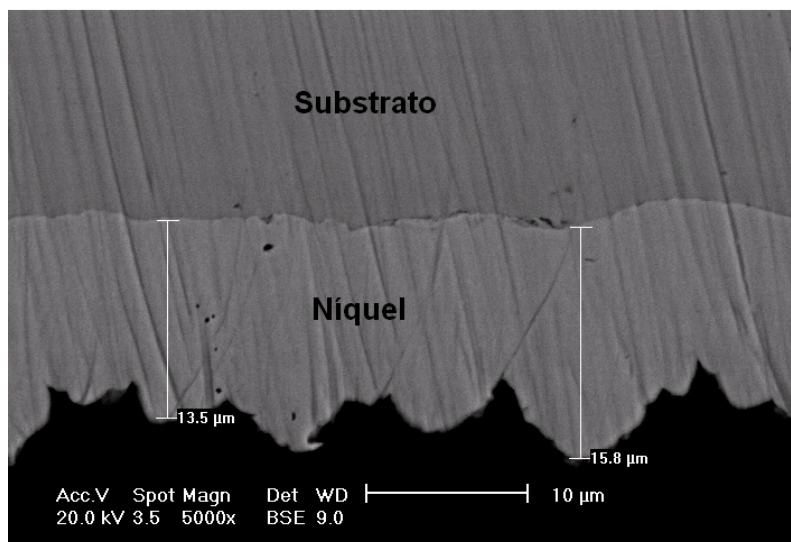
**Figura 64.** Micrografia por elétrons secundários da morfologia dos depósitos de níquel da solução NMA. (a) temperatura ambiente, (b) 40°C. Potencial de deposição de -2V, tempo de deposição de 1h, pH 4,0 com adição de ácido bórico, com o respectivo espectro de EDS.



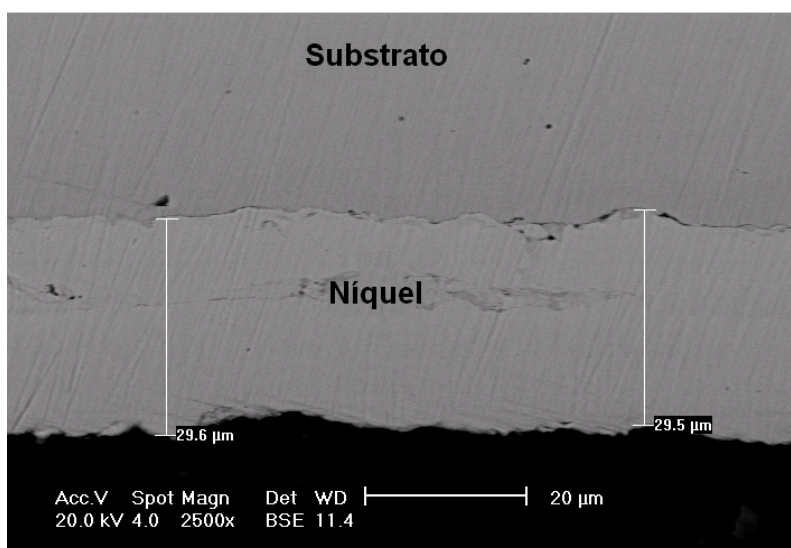
**Figura 65.** Micrografia por elétrons secundários da morfologia dos depósitos de níquel da solução MA. (a) temperatura ambiente, (b) 40°C. Potencial de deposição de -2V, tempo de deposição de 1h, pH 4,0 com adição de ácido bórico.

As micrografias onde se observa espessura das camadas do depósito de níquel são mostradas nas Figura 66 e Figura 67.

Através destas micrografias pode-se observar que a parte superior da camada do depósito de níquel obtido em temperatura ambiente, possui um formato irregular, e uma espessura média de 14,7µm. Já no caso da camada obtida com o ensaio realizado em 40°C, a espessura é aproximadamente o dobro (29,6µm) do que na camada obtida em temperatura ambiente. Portanto, através de este resultado podemos comprovar que com o incremento da temperatura exerce uma forte influência sobre a eletrodeposição de níquel, provavelmente seja devido à aceleração no processo de difusão dos cátions para o cátodo.



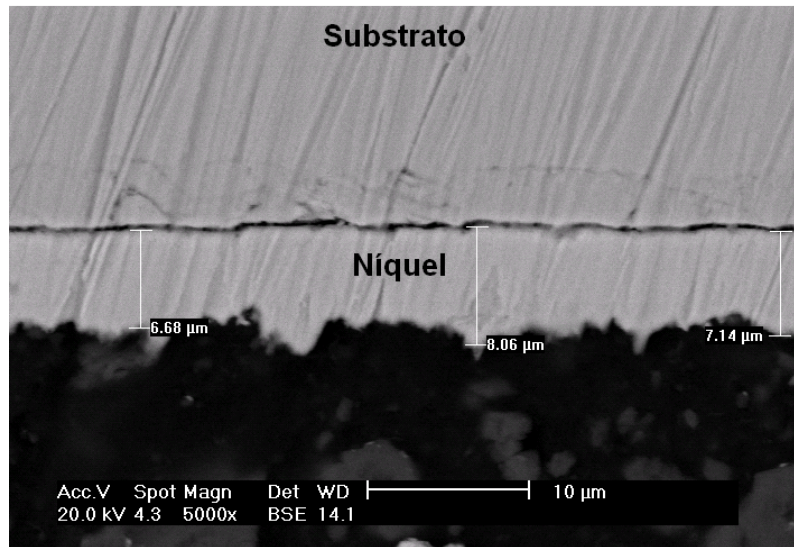
(a)



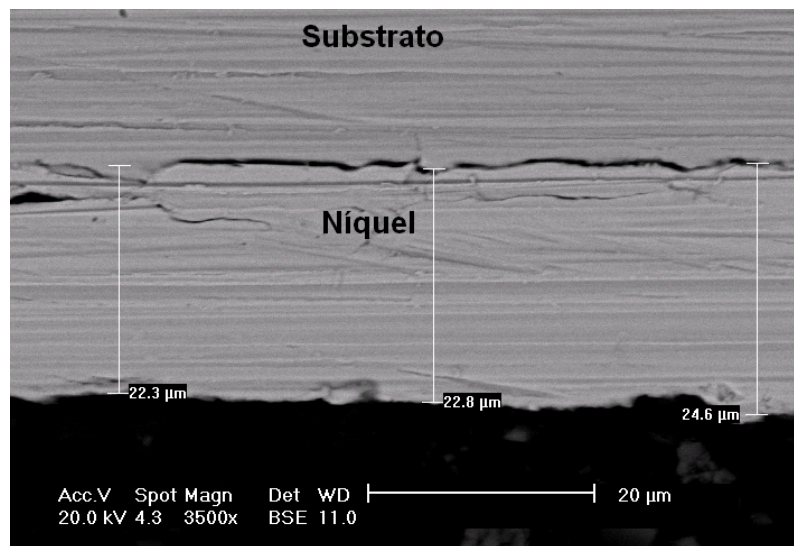
(b)

**Figura 66.** Micrografia de elétrons retroespanhados da espessura do depósito de níquel da solução NMA, (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C. Potencial de deposição de -2V, tempo de deposição de 1h, pH 4,0 com adição de ácido bórico





(a)



(b)

**Figura 67.** Micrografia de elétrons retroespanhados da espessura do depósito de níquel da solução MA, (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C. Potencial de deposição de -2V, tempo de deposição de 1h, pH 4,0 com adição de ácido bórico

Através desses resultados pode-se comprovar que o aumento da temperatura exerce uma forte influencia sobre a eletrodeposição de níquel, isso pode ser explicado porque quando a temperatura é aumentada, há um aumento de fluxo de cargas causado pelo aumento na mobilidade dos íons no processo de eletrodeposição, causando a aceleração da difusão dos cátions para o cátodo.



## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que:

1. Para realizar o processo de extração por solvente em soluções que contém o íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), é necessário incluir uma etapa de remoção deste elemento para evitar a formação de emulsão estável.
2. A remoção do ferro apresentou maiores percentuais através da técnica de precipitação seletiva do que extração por solvente.
3. A perda de níquel na etapa de precipitação seletiva foi maior na solução MA do que na solução NMA, devido à maior concentração de ferro, provocando a co-precipitação dos outros íons metálicos em solução.
4. As porcentagens de extração para a solução que contém íons metálicos em menor concentração (MA) foram maiores, quando comparada com as porcentagens obtidas com a solução NMA.
5. A melhor concentração de extratante foi 20%, uma vez que quando usado 10%, as porcentagens de extração diminuiram, e com o aumento para 30% não houve uma diferença significativa.
6. Através da variação na relação das fases de 1 para 2 as porcentagens de extração diminuiram, portanto foi encontrado que a melhor relação A/O a ser usada é igual a 1.
7. O aumento na temperatura não apresentou um comportamento sequencial para todos os metais estudados. Portanto, para as condições deste trabalho não existiu uma temperatura ideal na execução dos ensaios de extração dos diferentes metais. Assim, os testes foram realizados em temperatura ambiente, já que nem sempre o aumento de temperatura conduziu a um aumento na porcentagem de extração.
8. O número de contatos teóricos necessários para a separação e extração de ferro, zinco e alumínio são: 2, 3 e 3 respectivamente da solução NMA, e 2, 3 e 2 da solução MA.
9. Através de extração por solvente, foi possível extrair 100% de ferro, 99,99% de zinco e 99,99% de alumínio da solução NMA e 99,5% de ferro, 100% de zinco e 100% de alumínio da solução MA.

10. Foi possível recuperar níquel das soluções estudadas mediante o processo de eletrodeposição, uma vez que os resultados no MEV indicaram a formação de depósito de níquel no cátodo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LI, J; SHRIVASTAVA, P; GAO, Z; and ZHANG, H. Printed Circuit Board Recycling: A State-of-the-Art Survey, **IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing**, vol 27, no. 1, january 2004, p 33-42.
- [2] MARIA, B. Electronic waste, The gadget scrap heap, **Chemistry World**, June 2007, p44-48.
- [3] HUANG, K; GUO, J; and XU, Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China, **Journal of Hazardous Materials** 164 (2009) 399–408.
- [4] DIRECTIVA 2002/96/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO, de 27 de Janeiro de 2003, relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE), **Jornal Oficial da União Europeia**.
- [5] COBBING, M. “Toxic tech: not in our backyard,” (Report Greenpeace international, 2008).
- [6] United Nations Environment Programme (UNEP), Basel convention, Guidance document on the environmentally sound management of used and end-of-life mobile phones, 2006.
- [7] ZHANG, S; and FORSSBERG, E. Intelligent Liberation and classification of electronic scrap, **Powder Technology** 105, 1999. 295–301.
- [8] VEIT, H. M; BERNARDES, A. M; BERTUOL, D. A; e OLIVEIRA, C. T. Utilização de processos mecânicos e eletroquímicos para reciclagem de cobre de sucatas eletrônicas **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, 61(2): 159-164, abr. jun. 2008.
- [9] GUO, J; GUO, J; and XU, Z. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, **Journal of Hazardous Materials** 168 (2009) 567–590.
- [10] CUI, J; and FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, **Journal of Hazardous Materials** B99 (2003) 243–263.
- [11] BARI, M. F; BEGUM, M. N; JAMALUDIN, S. B; and HUSSIN, K. Solvent extraction separation and recovery of copper, nickel and zinc from printed circuit board by CYANEX 272, **Mineral processing and extractive metallurgy** 2009 vol 118 No. 4.

- 
- [12] HALL, W. J; and WILLIAMS, P. T; Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, **Resources, Conservation and Recycling** 51 (2007) 691–709.
- [13] XIUA, F. B; and ZHANG, F. Electrokinetic recovery of Cd, Cr, As, Ni, Zn and Mn from waste printed circuit boards: Effect of assisting agents, **Journal of Hazardous Materials** 170 (2009) 191–196.
- [14] JIANFENG, B; JINGWEI, W; JINQIU, X; MINGYUAN, Z; JIE, G; CHENGLONG, Z. Microbiological recovering of metals from printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Downloaded on August 02,2010 at 15:07:13 UTC from **IEEE Xplore**.
- [15] WILLSCHER, S. Microbial leaching of metals from printed circuit boards, **Advanced Materials Research** Vols. 20-21 (2007) pp 99-102.
- [16] KINOSHITA, T; AKITAA, S; KOBAYASHIB, N; NIIB, S; KAWAIZUMIB, F; and TAKAHASHIBET, K. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing, **Hydrometallurgy** 69 (2003) 73- 79.
- [17] SENAPATI, D; CHAUDHURY, G; HASKARA, R; SARMA, P. V. R. Purification of nickel sulphate solutions containing iron, copper, cobalt, zinc and manganese, **J. Chem. Tech biotechnol.** (1994) 59, 335-339.
- [18] SARANGI, K; PARHI, P. K; PADHAN, E; PALAI, A. K; NATHSARMA, K. C; and PARK, K. H. Separation of iron(III), copper(II) and zinc(II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and CYANEX 923, **Separation and Purification Technology** 55 (2007) 44–49.
- [19] HAYES, P; process selection in extractive metallurgy, Brisbane Australia, 1985, p202-252.
- [20] PARHI, P. K; PANIGRAHI, S; SARANGI, K; NATHSARMA, K. C; Separation of cobalt and nickel from ammoniacal sulphate solution using CYANEX 272, **Separation and Purification Technology** 59 (2008) 310-317.
- [21] SILVA, J. E; PAIVA, A. P; SOARES, D; LABRINCHA, A; CASTRO, F;. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, **Journal of Hazardous Materials** B120, p. 113–118, Guimarães Portugal, 2005.
- [22] LANAGAN, M. D; IBANA, D. C;. The solvent extraction and stripping of chromium with CYANEX 272, **Minerals Engineering** 16 (2003) 237–245.
- [23] PONTE, HAROLD DE ARAÚJO; Fundamentos da eletrodeposição, universidade federal do Paraná, Curitiba.

- 
- [24] George C. Cushnie Jr; *Electrowinning in Pollution Prevention and Control Technology for Plating Operations*; 1994.
- [25] DIRECTIVA 2002/95/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO, de 27 de Janeiro de 2003, relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos, **Jornal Oficial da União Europeia**.
- [26] Lei No. 12.305 de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos sólidos, Disponível em:  
[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm), Acesso em 20-09-2010.
- [27] AZEVEDO, FAUSTO; Disponível em:  
<http://www.intertox.com.br/index.php/br/component/content/article/96-ambiente-em-manchete/320-ambienteemmanchete>, acesso 10-05-2011.
- [28] GEYER, R; BLASS, V. D. The economics of cell phone reuse and recycling, **Int J Adv Manuf Technol** (2010) 47:515–525.
- [29] Umicore, Disponível em:  
<http://www.umicore.com.br/quemSomos/manualUmicore/>, acesso 3-11-2011.
- [30] Associação Brasileira da Indústria elétrica e eletrônica, Disponível em:  
<http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon15.htm> acesso 5-02-2011.
- [31] DINIS, A. J. R; Reciclagem de Placas de Circuito Impresso: Otimização da Operação de Processamento Físico, **Dissertação (mestrado)**, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2009.
- [32] LaDou. J. Printed circuit board industry, **International Journal of Hygiene and Environmental Health** 209 (2006) 211–219.
- [33] GRAMATYKA, P; NOWOSIELSKI, R; SAKIEWICZ, P. Recycling of waste electrical and electronic equipment, **journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, VOLUME 20 ISSUES 1-2, January-February, 2007, p 535-538.
- [34] VEIT, H. M; Geração e destino dos resíduos eletro-eletrônico, VII simpósio internacional de qualidade ambiental, 2010.
- [35] Association connecting electronics industries, Specification for Electroless Nickel/Immersion Gold (ENIG) Plating for Printed Circuit Boards, Disponível em:  
<http://www.circuitexpress.com/pdf/IPC-4552IF%20ENIG%20Spec.pdf>. Acesso 20-07-2010.

- 
- [36] ALAM, M. O; CHAN, Y. C; HUNG, K. C. Reliability study of the electroless Ni-P layer against solder alloy; **Microelectronics Reliability** 42 (2002) 1065–1073.
- [37] YAMANE, L; TAVARES, V; ESPINOSA, D.C.R; TENÓRIO, J.A.S; Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers; **Waste management**, v. 31, p 2553-2558, 2011.
- [38] KASPER A. C; Caracterização e reciclagem de materiais presentes em sucatas de telefones celulares, Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS, Porto Alegre, 2011, p 7.
- [39] Environmental Protection Agency, GUIDES TO POLLUTION PREVENTION: The Printed Circuit Board Manufacturing Industry, Cincinnati, Ohio, June 1990.
- [40] FIGUEIREDO, J. M; GONÇALVES, L; PEDROSA, F; OLIVEIRA, P; DELMAS, F; DINIZ, C. Guia setorial do material elétrico e eletrônico, Instituto nacional de engenharia e tecnologia industrial, Lisboa, 2001.
- [41] VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M; FERREIRA, J. Z. TENORIO, J. A. S; MALFATTI, C. F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy, **Journal of Hazardous Materials** B137 (2006) 1704–1709.
- [42] BERNARDES, I. P. T. P. Reciclagem de placas de circuitos eletrônicos, **Dissertação (mestrado)**, Universidad Nova Lisboa, departamento de ciencia dos materiais, Monte da caparica, 2009, p 10.
- [43] Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 10.004: 2004, Resíduos sólidos – classificação.
- [44] Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 10.005: 2004, Lixiviação de resíduos – procedimento.
- [45] Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 10.006: 2004, Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.
- [46] CIMINELLI, V. S. T. Tendencias Biologicas Brasil 2015, Geociências e tecnologia mineral, Capitulo 4, Hidrometalurgia, 2007, p157-174
- [47] VEIT, H. M. Emprego de processamento mecânico na reciclagem de sucatas de placas de circuito impresso, **Dissertação (mestrado)**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS, Porto Alegre, 2001.
- [48] MORAES, V. T. WEEE: Obsolete mobile phones characterization aiming at recycling, In: Second symposium of recycling of electronic waste II, **TMS 2011**, San Diego California, USA, P.89-94.

- 
- [49] LAURMAA, V; KERS, J; TALL, K; MIKLI, V; GOLJANDIN, D; VILSAAR, K; PEETSALU, P; SAARNA, M; TARBE, R; ZHANG, L. Mechanical recycling of electronic wastes for materials recovery, In: Second symposium of recycling of electronic waste II, **TMS 2011**, San Diego California, USA, p.3-10.
- [50] GUPTA. C. K. Chemical Metallurgy principles and practice, India, 2003, p343, 516-518.
- [51] MENETTI, R. P; CHAVES, A. P; e TENORIO, J. A. S. Recuperação de ouro e prata de concentrados obtidos a partir de sucata eletrônica. In: **51º congresso anual da ABM**, Porto Alegre RS, 1996.
- [52] ESPINOSA, D. C. R; e TENÓRIO, J. A. S. Thermal behavior of mixed household portable batteries. In: **EPD Congress 2009 TMS 2009**, San Francisco. EPD Congress TMS 2009, p.1075-1078, 2009.
- [53] VEIT, H. M. Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso, **Tese** (doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS, Porto Alegre, 2005.
- [54] GOMES, L. R. S. Biolixiviação de um concentrado sulfetado complexo de níquel e de ferro e caracterização dos produtos de oxidação, **Dissertação (mestrado)**, Ouro preto, 2006.
- [55] MARKUS, Y; SENGUPTA, A. K;. Ion Exchange and solvent extraction, volume 15 2002, p143-189.
- [56] WILLSCHER, S; KATZSCHNER, M; JENTZSCH, K; MATYS, S; POLLMANN, H. Microbial leaching of metals from printed circuit boards, **Advanced Materials Research** Vols. 20-21 (2007) pp 99-102.
- [57] YAMANE, L. H. ESPINOSA, D. C. R, TENÓRIO, J. A. S., Recovery of copper from printed circuit boards waste by bioleaching, In: second symposium of recycling of electronic waste II, **TMS 2011**, San Diego California USA, p45-52.
- [58] GUPTA, C. K; Mukherjee, T. K. Hidrometallurgy in Extraction Process; volume II, 1990, p63, 166-169.
- [59] VEGLIO, F; QUARESIMA, R; FORNARI, P; UBALDINI, S. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning, **Waste Management** 23 (2003) 245–252.
- [60] PONTE, H. A. Fundamentos da eletrodeposição, Disponível em: [http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Fundamentos%20da%20Eletr odepocao.pdf](http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Fundamentos%20da%20Eletr%20odeposicao.pdf), acesso em: 27-05-2010.

- 
- [61] Electrodeposition, Disponível em:  
[http://coursenotes.mcmaster.ca/4L04/Thin\\_Films/Electrodeposition\\_of\\_Metal.pdf](http://coursenotes.mcmaster.ca/4L04/Thin_Films/Electrodeposition_of_Metal.pdf), Acesso 05-09-2011.
- [62] LUPI. C; PASQUALI. M; DELL'ERA. A. Studies concerning nickel electrowinning from acidic and alkaline electrolytes; **Minerals Engineering** 19 (2006) 1246–250.
- [63] M. HOLM; T.J O'KEEFE; Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulfate electrolytes, **Minerals Engineering**, Vol. 13, No. 2, pp. 193-204, 2000.
- [64] LUPI, C; PASQUALI, M; Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries; **Minerals Engineering** 16 (2003) 537–542.
- [65] MOHANTY, U.S; TRIPATHY, B.C; DAS, S.C; SINGH, P; MISRA, V.N; Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions; **Hydrometallurgy** 100 (2009) 60-64.
- [66] CEMPRE, Disponível em:  
<http://www.cempre.org.br/LocaisReciclagem.php>, ACESSO 20-11-2011.
- [67] HABASHI, F. principles of Extractive metallurgy, vol. 2, Hydrometallurgy, 1970, p357.
- [68] VOLSKY, A; SERGIEVSKAYA, E. Theory of metallurgical processes, Second edition, 1978, p16.
- [69] VOGUEL, A. I. Química analítica qualitativa, quinta edição, São Paulo, 1981.
- [70] JACKSON, E. Hidrometallurgical extraction and reclamation, Ellis Horwood Limited, New York, p. p140-150, 1986.
- [71] PROVAZI, K; CAMPOS, B. A; ESPINOSA, D. C. R; TENÓRIO, J. A. S; Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques, **Waste Management** 31 (2011) p.59-64.
- [72] CASTRO L. A; MARTINS A. H. Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers, **Braz. J. Chem. Eng.** vol.26 no.4 São Paulo, p.649-657, 2009.
- [73] DORELLA, G; MANSUR, M. B. A study of the separation of cobalt from spent Li–ion battery residues. **Journal of Power Sources** 170, 2007,p.210–215.
- [74] RITCEY, G. M. Solvent extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, (volume I) 2 edição, Ottawa Canada, (2006).



- 
- [75] RYDBERG, J; COX, M; MUSIKAS, C; CHOPPIN, G. R. Solvent extraction principles and practice, second edition, chapter 1, 2004.
- [76] CHENG, C.Y; BODDY, G; ZHANG, W; GODFREY, M; ROBINSON, D. J; PRANOLO, Y; ZHU, Z; WANG, W. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1- selection of a synergistic SX system, **Hydrometallurgy**, 2010 p1-8.
- [77] CHENG, C. Y; Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, **Hydrometallurgy** vol.56, 2000, p.369–386.
- [78] REDDY, B. R; PARK, K. H. Process for the Recovery of Cobalt and Nickel from Sulphate Leach Liquors with Saponified Cyanex 272 and D2EHPA, **Separation Science and Technology**, 42, 2007, p.2067–2080.
- [79] OISHI, T; KOYAMA, K; ALAM, S; TANAKA, M; LEE, J. C. Recovery of high purity cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, **Hydrometallurgy** 89, 2007, p.82-88.
- [80] YIZHAK M. and SENGUPTA, K. A. Ion Exchange and Solvent extraction, 2004, volume 17 pag 71, editora Marcel Dekker, Inc.
- [81] STANDART, J.M; The Van't Hoff Equation; Disponível em: <http://chemistry.illinoisstate.edu/standard/che360/misc/360vanthoff.pdf>, acesso em 29-10-2011.
- [82] BARBOSA, J. P; EL-NAGAR, M. M; VILLAS, B. R. C; FERREIRA, R. C. H. **Associação Brasileira de metais ABM**, Hidrometalurgia, pag 71-75, São Paulo.
- [83] RAMACHANDRA, R. B.. NEELA, P. D., Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I, **Separation and Purification Technology** 45 (2005) 163–167.
- [84] FLETT, D. S; solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, **journal of organometallic chemistry** 690, 2005, p 2426 – 2438.
- [85] CYTEC, CYANEX 272 extractant, Disponível em: <https://www.cytec.com/specialty-chemicals/PDFs/TransformationalSynthetic/CYANEX%20272%20Extractant.pdf>, acesso em 11-2009.
- [86] SILVA, J. E; PAIVA, A. P; SOARES, D; LABRINCHA, A; CASTRO, F. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. B120, p.113-118, 2005
- [87] PARK, Y. J; FRAY, D. J. Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid–liquid extraction; **Journal of Hazardous Materials** 163 (2009) 259–265.

- 
- [88] MIHOVILOVIC, E. M. D. Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones, Extracción por solventes – SX, Chile 2001, p 469.
- [89] DUDA-CHODAK, A; BLASZCZYK, U. The impact of nickel on human health, **J. Elementol.** 2008, 13(4): 685-696.
- [90] VAHTER, M; BERGLUND, M; AKESSON, A; LIDÉN, C;. Metals and Women's Health, **Environmental Research** Section A 88, 145-155 (2002).
- [91] HABASHI, F; Handbook of extractive metallurgy, Nickel, Vol II, p 718.
- [92] GERÊNCIA SETORIAL DE MINERAÇÃO E METALURGIA; NÍQUEL, Novos parâmetros de desenvolvimento, 2000.
- [93] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM, Economia mineral do Brasil (2009), mineração de metais não-ferrosos, Níquel, p 258 – 273.
- [94] U.S. Geological Survey “USGS”, Mineral commodity summaries 2009: U.S. Geological Survey, 2009, Nickel, p.111.
- [95] MUDD G.M; Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites, *Ore Geology Reviews* 2010.
- [96] HOATSON D.M; JAIRETH S; JAQUES A.L, Nickel sulfide deposits in Australia: Characteristics, resources, and potential, **Ore Geology Reviews** 29 (2006) 177–241.
- [97] BRICS a research agenda for globelics, <http://brics.redesist.ie.ufrj.br/>, acesso 17 de maio de 2011.
- [98] MAGALHÃES, L. F; Níquel : uma Riqueza de Goiás, Disponível em: <http://www.seplan.go.gov.br/sepin/pub/conj/conj5/03.htm>, acesso em 14-07-2010.
- [99] London Metal Exchange, LME Nickel; <http://www.lme.com/nickel.asp>, acesso 16-05-2011
- [100] BUENO, M. de S. C. C; Aplicação de processos hidrometalúrgicos na reciclagem de pilhas (2003), **Tese (doutorado)**, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [101] SOCORRO, DA S. C. Níquel, Balanço mineral Brasileiro 2001, p1-18.
- [102] CARDOSO, C. Revestimentos de níquel químico para proteção contra corrosão, **Dissertação (mestrado)**, 2006, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Capítulo 2, p 5-10.

- 
- [103] MORAES, V. T. Reciclagem de placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos, **tese (doutorado)**, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo 2011,
- [104] POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, Pergamon Press, NY.1974.
- [105] SANTANILLA, A. J. M; CAMPOS, B. A; TENORIO, J. A. S; ESPINOSA, D. C. R.. Recovery of nickel from leaching liquor of printed circuit board by solvent extraction, In: second symposium of recycling of electronic waste II, **TMS 2011**, San Diego California USA, p 39-44.
- [106] HUBICKI, Z; HUBICKA, H. Studies on the extraction process of nickel( II) sulphate purification using Cyanex 272, **Hydrometallurgy** 40 (1996) 65-76.
- [107] LU JING, YANG QI-HUA, ZHANG ZHAO, Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** 20(2010) 97-101.
- [108] BERTUOL, D. A; BERNARDES, A. M; TENÓRIO, J. A. S. Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals, **Journal of Power Sources** 193 (2009) 914–923.
- [109] NUNES, C. S., E AFONSO, J. C.. Processamento de pilhas do tipo botão, **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 6, 1567-1572, 2008.
- [110] MENEZES, J. C. S. S; Produção de coagulantes férricos na mineração de carvão; **Teses (Doutorado)** Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2009. Pag-20.
- [111] ASSUMPÇÃO, B.D; Recuperação de níquel, cobalto e terras raras de baterias níquel-metal hidreto NiMH, **tese (doutorado)**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), p.81, 2007.
- [112] SZILASSYA, I; SUMEGHYA, L; VADASDIA, K. Solvent Extraction Separation and Recovery of Components from Scraps Containing Nickel and Cadmium, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, 17: 1, p227 — 238.
- [113] MOHAPATRA, D *et al*, "Liquid–liquid extraction of aluminium(III) from mixed sulphate solutions using sodium salts of Cyanex 272 and D2EHPA," **Separation and Purification Technology**, 56 (2007), 311-318.
- [114] DEVILLANOVA, F. A. Handbook of Chalcogen Chemistry, 2007, editor The Royal Society Chemistry, Bangalore- India, Pag. 334.