



RAFHAEL SILVA BRAGA

**Caracterização Físico-Química de Resíduos Eletrônicos e
Planejamento de Rotas Pirometalúrgicas para Recuperação de
Metais**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Rio de Janeiro
Maio de 2024



Rafhael Silva Braga

**Caracterização Físico-Química de Resíduos Eletrônicos e
Planejamento de Rotas Pirometalúrgicas para Recuperação de
Metais**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Dr. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Dr. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dra. Nathalli Meorlluw Mello

Petróleo Brasileiro – Rio de Janeiro - Matriz

Rio de Janeiro, 24 de Maio de 2024

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Rafhael Silva Braga

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade Federal do Maranhão em 2021. Pesquisador da área de reaproveitamento de resíduos de processos pirometalúrgicos de sucata urbana. Ex-líder estudantil e com atuação em projetos sociais no Maranhão. Responsável pela segurança de alimentos e gestão de qualidade da Solar BR Coca-Cola São Luís-MA.

Ficha Catalográfica

Braga, Rafael Silva

Caracterização físico-química de resíduos eletrônicos e planejamento de rotas pirometalúrgicas para recuperação de metais / Rafael Silva Braga ; orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza. – 2024.

81 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2024.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Matérias-primas críticas. 3. Sucata eletrônica. 4. Cloração. 5. Lixiviação. I. Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Primeiramente agradeço à Deus, Senhor e Salvador, onipotente, onisciente e onipresente e que se apresenta como Pai, Filho e Espírito Santo. Agradeço à intervenção, auxílio e intercessão de Nossa Senhora Maria de Fátima, Mãe de Jesus, a quem sou fiel e devoto.

Agradeço imensamente aos meus pais, Edna Maria e Jorge Braga, por me ensinarem valores e crenças que me fizeram visualizar que a educação é o caminho de quem pretende mudar de vida e impactar positivamente a sociedade. Ainda aqui, agradeço também à Sra Hildelena Santos que como minha madrastra sempre cuidou de mim e meus irmãos e conseguiu exercer muito bem o papel de mãe.

Agradeço aos meus irmãos Gabriel, Pedro e Vitória Braga que sempre deram apoio e se mostraram preocupados com meu avanço e bem-estar na cidade do Rio de Janeiro.

Agradeço a minha Tia Márcia Braga pelo apoio dado durante minha estadia no Rio de Janeiro. Da mesma forma, expresso gratidão à minha avó Glacimar Braga e ao meu Tio Marcelo que também ajudaram no meu processo de pertencimento e adaptação à cidade.

Agradeço à minha melhor amiga e companheira Thaynara Costa que em momentos difíceis esteve sempre dando o apoio possível, lembrando-me do meu potencial e me ajudando a estar tranquilo e preparado para lidar com as adversidades.

Agradeço aos amigos da minha saudosa Vila Passos, em nome de Marcos Vinicius Costa, e da vida como um todo, em nome de Marcel Roane, que sempre estiveram, mesmo de longe, dando apoio e acompanhando meu dia-a-dia nesta difícilíssima missão que é ser pesquisador.

Agradeço às amigas Emily e Naara que me apresentaram a instituição e a possibilidade de construir este trabalho o qual submeto ao PPG DEQM.

Agradeço ao orientador prof. Rodrigo Souza, pela confiança e oportunidade de demonstrar meu viés de pesquisador e vir do Maranhão lutar pelo meu sonho.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela oportunidade e paciência de me lapidar um ótimo profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)- Código de Financiamento 001. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq) pela bolsa de pesquisa e suporte financeiro.

Resumo

Braga, Rafael Silva; Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de. **Caracterização Físico-Química de Resíduos Eletrônicos e Planejamento de Rotas Pirometalúrgicas para Recuperação de Metais**. Rio de Janeiro, 2024. 81p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Uma das opções propostas é a reciclagem de eletrônicos em fim de vida em serviço, assim como em resíduos minerais. Esta tendência tem se materializado em esforços variados e com propostas que abrangem diversos campos do conhecimento. Nesse particular, são consideradas diversas propostas alternativas para o aproveitamento de sucatas eletrônicas, tais como placas de circuito impresso. Sob essa perspectiva, o presente estudo de mestrado se propõe a avançar o conhecimento a respeito da fração polimérica contida em algumas amostras de obsolescência por meio de métodos usualmente praticados para materiais sólidos (e.g., FTIR e TGA). O trabalho é complementado por uma detalhada análise termodinâmica de sistemas de cloração, utilizando a fração polimérica como a fonte de carbono responsável por diminuir o potencial de oxigênio na atmosfera reacional. O estudo visa estabelecer condições de entendimento da matéria-prima e do comportamento teórico dos sistemas reacionais para que possam ser viabilizados sistemas experimentais de cloração salina, buscando uma rota sustentável para recuperação seletiva de metais críticos. Portanto, a rota proposta por esse trabalho apresenta a pirólise em temperatura de 300°C a fim de se retirar os compostos voláteis, liberação por meio de moinhos, buscando uma granulometria média de 150µm a 1700µm. Uso de forno aberto (presença de O₂(g)), conteúdo fluxo de gás cloro (Cl₂(g)) para o sistema de cloração dos metais, com temperatura acima de 600°C, retirada do fluxo gasoso e condensação dos compostos metálicos concentrados para posterior separação. O uso do cloreto de sódio (NaCl) como alternativa de cloração se mostra promissor, uma vez que é mais barato que o gás cloro e mais ambientalmente amigável. O pior desempenho termodinâmico desse reagente é aceitável, sem prejudicar a tendência do sistema.

Palavras-chave

Matérias-primas críticas; Sucata eletrônica; Cloração; Lixiviação.

Abstract

Braga, Rafael Silva; Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de. **Physical-Chemical Characterization of Electronic Waste and Planning of Pyrometallurgical Routes for Metal Recovery**. Rio de Janeiro, 2024. 81p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

One of the proposed options is the recycling of end-of-service-life electronics, as well as mineral waste. This trend has materialized in varied efforts and with proposals that encompass diverse fields of knowledge. In this particular, several alternative proposals are considered for the utilization of electronic scrap, such as printed circuit boards. From this perspective, the present master's study proposes to advance knowledge regarding the polymeric fraction contained in some obsolescence samples through methods usually practiced for solid materials (e.g., FTIR and TGA). The work is complemented by a detailed thermodynamic analysis of chlorination systems, using the polymeric fraction as the carbon source responsible for decreasing the oxygen potential in the reaction atmosphere. The study aims to establish conditions for understanding the raw material and the theoretical behavior of the reaction systems so that experimental saline chlorination systems can be made viable, seeking a sustainable route for selective recovery of critical metals. Therefore, the route proposed by this work presents pyrolysis at a temperature of 300°C in order to remove volatile compounds, release through mills, seeking an average particle size of 150µm to 1700µm. Use of an open furnace (presence of O₂(g)), containing chlorine gas flow (Cl₂(g)) for the metal chlorination system, with temperature above 600°C, removal of the gas flow and condensation of the concentrated metallic compounds for subsequent separation. The use of sodium chloride (NaCl) as a chlorination alternative proves promising, since it is cheaper than chlorine gas and more environmentally friendly. The worse thermodynamic performance of this reagent is acceptable, without harming the system trend.

Keywords

Critical raw-materials; Electronic scrap; Chlorination; Leaching.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 Panorama geral da gestão de resíduos de sucata de equipamentos eletroeletrônicos no mundo	6
3.2 Composição de resíduos de sucata de equipamentos eletroeletrônica	8
3.3 Rotas de recuperação de metais preciosos em sucata eletrônica	10
3.4 Pirólise para a recuperação de metais preciosos em resíduos de sucata de equipamentos eletroeletrônicos	13
3.5 Processos hidrometalúrgicos e recuperação de metais preciosos em placas de circuito impresso	15
3.6 Operações de separação física de resíduos de sucata eletroeletrônica	17
3.7 Cloração de bens metálicos	19
3.8 Técnicas analíticas para a caracterização de metais preciosos em resíduos de sucata eletroeletrônica	22
3.9 Consolidação do estado da arte	26
4. METODOLOGIA	28
4.1 Matéria-prima do estudo	28
4.2 Ambiente de trabalho	28
4.3 Métodos experimentais e caracterização de materiais	29
4.3.1 Ensaio de pirólise em forno tubular	29
Análise granulométrica do material pós pirólise	29
4.3.3 Análise em Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	30
4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)	31
4.3.5 Simulação de Cloração de metais em amostras de Resíduos de Sucata Eletroeletrônica	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 Pirólise em forno tubular	33
5.2 Análise Granulométrica	34
5.3 Análise por Infravermelho em transformada de Fourier (FTIR)	37
5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	39
5.5 Simulação da Cloração de metais de interesse em resíduo de sucata eletroeletrônica	52
5.5.1 Dados gerais e definições de parâmetros reacionais	52

5.5.2 Cloração da Prata (Ag).....	53
5.5.2.1 Cloração de prata com gás cloro	53
5.5.3 Cloração do Ouro (Au).....	55
5.5.3.1 Cloração do ouro com gás cloro.	55
5.5.3.2 Cloração do ouro com cloreto de sódio	56
5.5.4 Cloração do Cobre I (Cu ⁺¹)	57
5.5.4.1 Cloração do cobre I com gás cloro	57
5.5.4.2 Cloração do cobre I com cloreto de sódio	58
5.5.5 Cloração do Cobre II (Cu ⁺²).....	59
5.5.5.1 Cloração do cobre II com gás cloro.....	59
5.5.5.2 Cloração do cobre II com cloreto de sódio.....	60
5.5.6 Discussão sobre o uso de monômero e polímero como fonte de carbono nas clorações de metais livres em resíduos de sucata eletroeletrônica	62
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
Referências Bibliográficas	68

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a humanidade foi surpreendida pelos avanços tecnológicos que resultaram num salto de qualidade de vida e facilidades de tarefas corriqueiras no dia a dia, apesar da problemática de persistente de diferenças socioeconômicas entre os países do hemisfério norte e do sul do planeta. (BALDÉ et al., 2015)

No meio disso, a demanda por dispositivos que facilitassem atividades cotidianas aumentou. Os dispositivos eletrônicos como micro-ondas, máquinas de lavar, televisões, computadores, celular, geladeiras são alguns dos inúmeros exemplos de eletrodomésticos e eletrônicos que fazem parte da vida de grande parte das pessoas do globo. (BASTIN et al., 2020)

A grande problemática é que com a busca constante por melhorias faz com que os equipamentos fiquem obsoletos de maneira rápida sempre trazendo novidades. A consequência é que a vida útil dos equipamentos eletrônicos tem diminuído. Com o descarte mais acelerado, o montante de resíduo sólido que esta categoria representa chega a ser assustador. Mundialmente, estima-se que a carga de resíduos provenientes de sucata eletrônica possa chegar a números como 52 milhões de toneladas. (US EPA, 2023)

Estudos apontam que o Brasil é o segundo maior produtor de resíduo eletrônico das américas, perdendo apenas para os Estados Unidos da América, com cerca de 2 milhões de toneladas de resíduo proveniente de sucata eletrônica e que a taxa de crescimento gira em torno de 3 a 5 % no montante de resíduo no mundo, demonstrando que o consumo de equipamentos eletroeletrônicos tem se intensificado no país desde o fim dos anos 1980. (D'ALMEIDA, 2022a)

A matriz atual de políticas públicas de descarte e reaproveitamento de resíduos sólidos, criada em 2014 pelo Ministério do Meio Ambiente da República Federativa do Brasil, não prevê nada além de montantes de sucata eletrônica armazenados em aterros sanitários, apontando claramente a necessidade de uma ampla discussão de técnicas para a reutilização e reciclagem das placas eletrônicas destes dispositivos. (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2024)

De maneira geral, placas de circuito integrado (PCI) que compõem a estrutura lógica do dispositivo, são compostas de metais nobres, metais ferrosos,

fibra e lã de vidro, estruturas poliméricas e outros, sendo assim uma fonte bem complexa de materiais. Pode-se dizer que por conta da característica diversa da composição das PCIs seria necessário traçar rotas que pudessem remover com maior efetividade, preferencialmente de forma seletiva, certos materiais. (POKHERL; LIN; TSAL, 2020)

Estima-se que a quantidade de metais com viabilidade econômica presentes nas placas de circuito integrado (PCI) cheguem a estar presentes de 3 a 6% por tonelada de sucata eletrônica, o que aponta para uma fonte não metalúrgica e não natural com uma proporção extremamente elevada, caracterizando a necessidade de recuperação dos metais presentes nas PCIs. (MENG; YAN; LI, 2021)

Atualmente, alguns estudos apontam técnicas de extração de materiais de interesse usando como fonte as PCIs através de combinações de operações unitárias e ensaios químicos que ficam conhecidos como “Urban Mining” ou “Mineração Urbana”. A rota química comumente utilizada é a pirólise até a pulverização do material seguida de liberação por meio de moinhos de faca ou de bolas e técnicas de extração por precipitação seletiva (lixiviação). (TATARIANTS et al. 2017)

Dentro da rota mais comum proposta existem diversos pontos que podem ser melhorados, como por exemplo o ponto de partida inicial, a pirólise do material. Durante os testes de análise termogravimétrica (TGA), notou-se que as PCIs possuem uma alta estabilidade térmica e que é requerido altas temperaturas para liberar o metal da parte orgânica das placas, além de que o pó tem a presença de metais ferros, fibra de vidro, cerâmica e polímeros diversos. (VAN-YKEN et al., 2023a)

A varredura de microscopia em Raio X constatou que as PCIs possuem metais nobres (Au, Ag, Cu, Ni, Pt) em uma proporção razoável em relação ao total da amostra. É possível que com técnicas de precipitação seletivas e específicas para cada um dos metais da série de estudo haja a recuperação e separação destes metais. (OTSUKI et al., 2019)

Porém, nota-se que o tratamento térmico em temperaturas mais baixas (200 a 500°C) utilizando-se uma atmosfera de ar comprimido ou de gás inerte, como por exemplo o Argônio, também consegue ter um resultado satisfatório: De 25% a 30% de perda de massa em forma de materiais voláteis. Dessa forma, pode-se liberar as partículas da PCI pirolisada utilizando-se menos energia no processo

e barateando-se o custo para uma possível operação industrial. (WANG; GUO; ZHEMING, 2016)

A temperatura de 273 °C conseguiu liberar bem as peças de uma PCI contendo materiais diversos. A utilização de uma velocidade de 8 rpm num moinho de facas também traz como possível a desagregação de maneira facilitada. Porém, as partículas possuem uma característica heterogênea e diferentes granulometrias, os quais não se sabe em qual faixa tem a maior proporção de determinados materiais. (WANG et al., 2020)

Notou-se também que a pirólise a baixas temperaturas forma materiais orgânicos voláteis leves e que também compostos de bromato oriundos dos retardantes de chama presentes na estrutura das placas de circuito impresso (PCI), requerendo-se cuidado na operação a essas temperaturas uma vez que há formação de compostos tóxicos. (ANNAMALAI.; GURUMURTH. 2021)

A etapa de desagregação ou moagem se torna facilitada com a pirólise pois dessa forma é possível ter facilidade na separação dos materiais pós degradação térmica. Porém, o material obtido será heterogêneo uma vez que grandes frações orgânicas ainda não se desprenderam da estrutura e podem criar aglomerados de diferentes granulometrias, o que pode vir a prejudicar etapas posteriores de separação de metais, cerâmica ou outros materiais de interesse. Dessa forma seria necessário conhecer melhor a composição de metais presente nas faixas granulométricas a fim de se observar se há alguma relação entre sua proporção total e a etapa de desagregação, podendo-se assim se utilizar uma separação mais objetiva desde o início da separação granulométrica e facilitar a recuperação de materiais de interesse. (HUESGEN, 2022)

Apesar de a pirólise estar sendo estudada largamente como uma etapa de preparação de matéria-prima para a recuperação de bens metálicos a partir de sucatas eletrônicas, observou-se uma aparente lacuna no que diz respeito como reagente, de fato, nas etapas de extração. Nesse particular, o estudo visa avançar esta fronteira considerando o uso do conteúdo de carbono e hidrogênio como agente redutor em processos de cloração salina de alguns dos principais metais de interesse contidos em sucatas eletrônicas. No caso, ouro, prata e cobre.

Para tal, torna-se essencial em um estudo de caso realizar uma detalhada caracterização físico-química do conteúdo polimérico das amostras. O presente estudo visa delinear uma estratégia com base nas técnicas analíticas de

espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

Na sequência, o estudo faz algumas simulações termodinâmicas em sistemas reacionais de cloração, utilizando o conteúdo orgânico do polímero como agente redutor, em processos de cloração salina, onde se considera o cloreto de sódio (NaCl) como o agente portador de cloro no sistema reacional. Tal abordagem visa apreciar as informações de viabilidade teórica do processo utilizando reagentes mais amenos ao ambiente.

Nesse estudo, a pirólise está sendo considerada como uma operação unitária, conduzida em baixa temperatura e transporte parcial do conteúdo orgânico para a fase gasosa, para liberação dos conteúdos metálicos da amostra mantendo um certo teor de material a ser utilizado como agente redutor. O estudo, portanto, tem a necessidade de identificação dos polímeros majoritários e determinação do conteúdo polimérico remanescente que será utilizado na cloração.

2 OBJETIVOS

- Espera-se com este trabalho conceituar uma nova rota de recuperação de metais preciosos com menor gasto energético, uma vez que muita energia é despendida na etapa de pirolise clássicas, constatando também os efeitos que a granulometria do material gera nas faixas as quais possui uma quantidade mais definida da classe dos metais de interesse (Au, Ag, Cu), visando a recuperação dos produtos de interesse através de técnicas de cloração de metais. Como matéria de estudo, utilizar-se-á conectores presentes nas placas-mãe de computadores para Hard Drive Disk (HDD).

- Estudo das frações granulométricas presentes nas amostras de resíduo de sucata eletroeletrônica pós-pirólise e liberação, a fim de entender qual a constituição morfológica da matriz processada. Tal etapa visa identificar se existe algum efeito de concentração preferencial de algum dos metais de interesse em uma faixa granulométrica específica que sugira a viabilidade da combinação de moagem e peneiramento como uma possível aplicação industrial.

- Avaliar quais são os polímeros presentes na matriz das placas de circuito impresso dos conectores de HDDs utilizados através da técnica de termogravimetria (TGA) e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), buscando sugerir a melhor maneira de remover a resina presente em uma rota de processamento.

- Estudo da termodinâmica de recuperação dos metais através do método de cloração das amostras (cloração de bens metálicos), das frações granulométricas utilizando o polímero presente em maior proporção como fonte de carbono para a cloração, mais especificamente a fim de se conseguir obter os metais de interesse (Ag, Au, Cu), a fim de se observar se há viabilidade de teórica do processo de reciclagem de placas de circuito impresso provenientes de sucata eletrônica com o processamento em temperaturas controladas e cloração da matriz trabalhada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Panorama geral da gestão de resíduos de sucata de equipamentos eletroeletrônicos no mundo

A gestão de resíduos de sucata de equipamentos eletroeletrônica tornou-se uma preocupação global com o aumento significativo do lixo eletrônico, atingindo 53,6 milhões de toneladas globalmente, conforme destacado pelo Global E-Waste Monitor de 2019 (GLOBAL E-WASTE MONITOR, 2019). No âmbito desse desafio ambiental, as placas de circuito impresso (PCIs) emergem como uma valiosa fonte para a recuperação de metais preciosos, representando de 3 a 6% da massa dos dispositivos eletrônicos (BREUKELMAN; KRIKKE; LÖHR, 2019).

A eficiência na gestão desses resíduos é crucial, especialmente em países como o Brasil, o segundo maior produtor de resíduos eletrônicos nas Américas, gerando aproximadamente 2 toneladas anualmente, com apenas 10% desse total sendo devidamente tratado (D'ALMEIDA et al., 2022a). Este cenário destaca a urgência da implementação de políticas mais eficazes para o descarte e reaproveitamento responsável desses resíduos eletrônicos.

No contexto da recuperação de metais preciosos das PCIs, torna-se evidente a necessidade de não apenas reutilizar esses recursos, mas também de garantir a proteção ambiental por meio da remoção completa de componentes prejudiciais, como retardadores de chama à base de bromo (LIA; EKSTEENA; ORABYA; 2018). Esse cuidado é fundamental para assegurar a segurança ambiental durante o processo de gestão desses materiais.

Ao analisarmos o panorama de consumo na cidade do Rio de Janeiro, percebemos uma alta utilização de dispositivos eletrônicos, refletindo desafios enfrentados pelas políticas públicas que ainda carecem de uma previsão adequada para o descarte e reaproveitamento desses resíduos (D'ALMEIDA et al., 2022b). Essa realidade é um reflexo da rápida obsolescência programada de dispositivos e da crescente demanda por tecnologia.

As pesquisas atuais ressaltam a necessidade de inovação para otimizar a recuperação de metais preciosos, alinhando-se à visão da economia circular como estratégia sustentável (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2017). A

implementação efetiva desses métodos não só contribui para a gestão eficiente de resíduos eletrônicos, mas também para reduzir a dependência da extração mineral, promovendo práticas mais sustentáveis.

Contudo, os resíduos eletrônicos persistem como uma ameaça ambiental, destacando a urgência em aprimorar as técnicas de reciclagem. A eficiência desse processo é fundamental não apenas para minimizar impactos ambientais, mas também para reduzir subprodutos indesejados (BALAJI et al., 2023). Investimentos contínuos em pesquisa e desenvolvimento são essenciais para impulsionar a inovação na reciclagem de resíduos eletrônicos e promover uma transição mais eficaz para uma economia circular.

O lixo eletrônico, frequentemente referido como uma "mina urbana", devido ao seu alto teor de metais básicos e preciosos, destaca-se como uma questão global complexa (VAN YKEN et al., 2023a). Diversas vias bio e hidrometalúrgicas têm sido investigadas para extrair e recuperar metais de valor, ressaltando a necessidade de avaliação econômica de processos integrados para a gestão eficaz de PCIs (placas de circuito impresso) (JAIN et al., 2023).

Neste cenário, o E-lixo, ou lixo eletrônico, tornou-se um problema crescente e desafiador, impactando não apenas o meio ambiente, mas também a saúde humana (NANDY et al., 2022). A rápida obsolescência de produtos eletrônicos, combinada com a falta de gestão eficaz, levou a uma acumulação significativa desses resíduos, exigindo medidas urgentes para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e práticas de gestão adequadas.

A crise da Covid-19 trouxe à tona a necessidade de repensar os padrões de consumo e a gestão de resíduos, especialmente de plásticos e resíduos eletrônicos (JAIN et al., 2023). A economia circular, integrando tecnologia verde, surge como uma solução essencial para enfrentar esses desafios emergentes, promovendo uma visão holística que abrange todo o ciclo de vida dos produtos.

A tecnologia verde e a economia circular são fundamentais para minimizar o desperdício e a poluição, abordando preocupações desde o design até o descarte responsável (NANDY et al., 2022). A gestão inadequada de resíduos eletrônicos, especialmente o despejo ilegal, representa uma ameaça significativa, exigindo cuidados específicos na reciclagem e na saúde dos trabalhadores envolvidos nesse processo.

O aumento exponencial do lixo eletrônico na Índia e na China, apontados como os maiores consumidores de aparelhos eletrônicos, destaca a importância da conscientização e da legislação eficaz (RAJESH et al., 2022). As regulamentações sobre o descarte de e-lixo e o conceito de responsabilidade ampliada do produtor tornam-se essenciais para controlar o impacto adverso no meio ambiente e na saúde.

Na região do Oriente Médio e Norte da África, o e-lixo emerge como uma preocupação crescente, demandando estratégias eficazes de estimativa, gerenciamento e regulamentação (KINALLY et al., 2022). Os modelos matemáticos e a conscientização sobre os riscos à saúde decorrentes do manuseio informal de e-lixo tornam-se vitais para uma gestão sustentável na região.

A revisão sistemática da literatura sobre o gerenciamento de fim de vida de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) destaca a importância de soluções inovadoras para enfrentar os desafios ambientais (COLOMBO; COOKE; CHARNLEY, 2023).

3.2 Composição de resíduos de sucata de equipamentos eletroeletrônica

As placas de circuito integrado (PCI) desempenham um papel crucial na estrutura lógica dos dispositivos eletrônicos, apresentando uma composição complexa que envolve metais nobres, metais ferrosos, fibras e lã de vidro, estruturas poliméricas, e outros componentes. Essa diversidade demanda rotas específicas para a remoção seletiva de materiais, visando uma maior efetividade. (ZHOU; QIU, 2010)

Estudos recentes, como os de Schneider et al. (2020), evidenciam concentrações notáveis de ouro, prata e paládio nas placas de circuito impresso (PCIs), destacando a viabilidade de reciclagem eficiente e o potencial retorno financeiro desses resíduos (Schneider et al., 2020 apud POKHREL et al., 2020)

A composição geral do lixo eletrônico abrange materiais orgânicos (30%), cerâmica (30%) e metais (40%), sendo subdividida em metais ferrosos (ferro e níquel) e não ferrosos (cobre, alumínio, mercúrio, chumbo, zinco, estanho, cádmio e ouro). Metais perigosos incluem Hg, Zn, Pb e Be, enquanto Au, Ag, Pt e

Pd são considerados metais preciosos. Ta e Ga são os metais de terras raras na composição do lixo eletrônico (SAHAJWALLA; HOSSAIN, 2023).

Tabela 3.2.1 – Conteúdo metálico na composição de resíduos de placas de circuito eletrônico provenientes de sucata eletroeletrônica (VAN YKEN et al., 2023b)

Elemento	Conteúdo (%)
Cu	22.40
Al	0.29
Ni	0.76
Zn	1.24
Au	0.0117
Ag	0.11
Outros	75.18

As PCIs, componentes inevitáveis no lixo eletrônico, apresentam concentrações máximas de metais preciosos, como ouro e prata, e metais como alumínio, cobre e zinco. Encontrar gestões apropriadas torna-se crítico, tanto do ponto de vista político quanto tecnológico. (ISLAM; HUDA, 2019).

Além dos metais valiosos, componentes não metálicos como plástico, vidro e borracha estão presentes no lixo eletrônico. A viabilidade da recuperação desses materiais mais baratos requer uma avaliação cuidadosa do custo-benefício. Fibra de vidro, cerâmica e concreto, de menor valor, acabam sendo destinados a aterros (LIU, K. et al., 2023).

O descarte inadequado de resíduos eletrônicos, especialmente PCIs, apresenta desafios significativos devido à complexidade de sua composição. Estudos recentes destacam a concentração de metais preciosos nas PCIs, apontando para o potencial retorno financeiro com a reciclagem eficiente desses resíduos. A gestão apropriada, aplicando tecnologias sustentáveis para a recuperação eficiente dos materiais, torna-se crucial. (ISLAM; HUDA, 2019)

A otimização do processo hidrometalúrgico para a recuperação de cobre, usando líquidos iônicos como agentes de lixiviação, apresenta uma abordagem inovadora e amigável ao meio ambiente. Além dos metais valiosos, a recuperação

de materiais não metálicos, considerando o custo-benefício, é vital. A pesquisa destaca a necessidade de verificar a viabilidade econômica da recuperação desses materiais mais baratos. (GÓMEZ et al., 2023)

Dois estudos distintos abordam a complexidade desse tema. TATARIANTS et al., (2017) e BACHÉR, RINTALA & HORTANAINEN (2022) falam sobre a gestão e reciclagem de resíduos provenientes de equipamentos elétricos e eletrônicos (e-lixo) e apresentam desafios ao longo da cadeia de tratamento, destacando-se a perda de metais valiosos durante processos como a cominuição, tendo essa etapa caráter importantíssimo para que a eficiência de metal precioso recuperada em relação à composição nas PCIs seja maior quanto possível.

Finalmente, DEY et al. (2023) examinam a gestão do e-lixo na Índia, país em ascensão e subdesenvolvido assim como o Brasil, em comparação com o resto do mundo, destacando desafios significativos relacionados à geração, gestão, natureza dos componentes, controle e treinamento. O estudo ressalta a necessidade de conscientização pública, em todos os lugares do mundo, sobre os efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente causados pelo processamento inadequado de e-lixo. Além disso, a pesquisa destaca a importância de políticas estruturadas para enfrentar o problema do e-lixo em diferentes países.

Em suma, o conhecimento da composição das PCIs e a aplicação de técnicas inovadoras são essenciais para uma gestão eficaz desses resíduos, contribuindo para a economia circular e a sustentabilidade ambiental. (DEY et al., 2023)

3.3 Rotas de recuperação de metais preciosos em sucata eletrônica

A prática de "Mineração Urbana" se destaca como uma abordagem eficaz para extrair materiais valiosos de Placas de Circuitos Impressos (PCIs) (KAMBEROVIC et al., 2009). Essa técnica combina operações unitárias e ensaios químicos, sendo a rota química comumente utilizada envolvendo a pirólise seguida da pulverização do material e liberação por meio de moinhos de faca ou de bolas, seguida de técnicas de extração por precipitação seletiva (lixiviação) (KAMBEROVIC et al., 2009). Esta abordagem oferece uma alternativa

sustentável para a recuperação de metais preciosos presentes nas PCIs, contribuindo para a redução da necessidade de mineração tradicional.

Dentro das diversas estratégias para recuperar metais de PCIs, observamos processos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, biológicos e combinações destes. O processo pirometalúrgico, embora eficaz, enfrenta desafios como a geração de dioxinas orgânicas provenientes de retardadores de chama à base de bromo (RFB) e um alto consumo energético para a fusão do metal e separação do amálgama (GOMEZ DURAN et al., 2023). Já os processos hidrometalúrgicos, que utilizam ácidos ou soluções básicas, apresentam desvantagens de baixa seletividade, exigindo estágios sucessivos de separação (GOMEZ DURAN et al., 2023).

O ponto de partida crucial nesse processo é a pirólise das PCIs. Testes de análise termogravimétrica (TGA) revelaram que as PCIs possuem alta estabilidade térmica, exigindo temperaturas elevadas para liberar o metal da parte orgânica das placas (PENG; PARK, 2020). No entanto, esse processo resulta em pós que contêm metais ferros, fibra de vidro, cerâmica e polímeros diversos (PENG; PARK, 2020). A etapa de desagregação ou moagem é facilitada com a pirólise, permitindo a separação dos materiais após a degradação térmica. Contudo, o material obtido é heterogêneo, com grandes frações orgânicas ainda aderidas à estrutura, o que pode prejudicar etapas posteriores de separação de metais, cerâmica ou outros materiais de interesse (ESFANDYARI et al., 2015).

Para otimizar a eficiência desse processo, seria necessário um conhecimento mais aprofundado da composição de metais em diferentes faixas granulométricas (LUCATTINI et al., 2018). Essa compreensão permitiria uma abordagem mais objetiva na separação granulométrica desde o início, facilitando a recuperação de materiais de interesse (LUCATTINI et al., 2018). A varredura de microscopia em Raio X constatou a presença significativa de metais nobres, como Au, Ag, Cu, Ni e Pt, nas PCIs. Com técnicas de precipitação seletivas e específicas para cada metal, é possível avançar na recuperação e separação eficaz desses elementos (GUO et al., 2020; PENG; PARK, 2020; ESFANDYARI et al., 2015; LUCATTINI et al., 2018).

O pré-tratamento de PCIs com solução de hidróxido de sódio em condições de autoclave resulta em 100% de eficiência na remoção de epóxi de revestimento,

tornando a recuperação de outros ativos dos PCIs possível por técnicas seletivas (BALAJI et al., 2023).

Estudos comparativos entre a pirólise convencional e a induzida por micro-ondas revelam diferenças significativas nos rendimentos de produtos, destacando a importância da escolha da abordagem de pirólise. A composição dos produtos de pirólise, incluindo óleo, gases e sólidos, é fortemente influenciada por parâmetros como temperatura, tempo de residência no reator e tipo de reator. (Patil; Rebaioli; Fassi, 2022)

Estudos de Huesgen (2022) e Van Yken et al. (2023a) apresentam que a recuperação de metais preciosos a partir de sucata eletrônica é um tema de relevância crescente, dada a necessidade de abordar a gestão sustentável dos resíduos eletrônicos. Abordagens inovadoras revelam diferentes rotas para extrair metais preciosos de fontes como placas de circuito impresso (PCI).

Huesgen (2022) destaca a inserção estratégica de dispositivos semicondutores de potência em PCIs, visando à redução do tamanho do conversor e à eficiência aprimorada. O autor também enfatiza métodos de fabricação, como Chip-on-Substrate e Double-side Microvia que adiciona Tântalo aos semicondutores, evidenciando desafios ligados à reciclagem de semicondutores. Esses semicondutores são removidos por pirólise seguida de precipitação seletiva que tem uma eficiência baixa, pois traz consigo compostos de cobre (Cu) e chumbo (Pb).

Em contrapartida, Van Yken et al. (2023b) adotam uma abordagem bio-hidrometalúrgica, utilizando um sistema de digestão por microondas para caracterizar PCIs. Seu processo inovador em duas etapas, que inclui a oxidação biológica do enxofre e a suplementação com ferroso, propõe um lixiviante biológico para facilitar a lixiviação de metais básicos de PCIs descartadas.

O estudo de BACHÉR, RINTALA & HORTTANAINEN (2022) destaca a importância do processo de cominuição na reciclagem de sucata eletrônica para a recuperação eficiente de metais preciosos. A pesquisa comparou dois tipos de moinhos no tratamento de Placas de Circuito Impresso (PCIs) de telefones celulares usados, evidenciando que embora um moinho de martelo de rotação rápida tenha produzido PCIs mais bem liberadas, gerou mais finos em comparação com um moinho de corte de rotação lenta. A composição dos finos incluiu silício, metais básicos e nobres. A escolha do tipo de moinho impacta na

eficiência de recuperação e na composição dos resíduos, ressaltando a necessidade de consideração em tratamentos posteriores para essa fração, composta por elementos valiosos. Pesquisas futuras devem explorar métodos específicos de tratamento para essa fração e caracterização mineralógica detalhada da poeira.

O estudo de BACHÉR, RINTALA E HORTTEINANIEN (2022) examinou a reciclagem de equipamentos elétricos e eletrônicos, focando na perda de metais valiosos durante a cominuição. Foram utilizados dois tipos de moinhos na redução de telefones celulares usados, com um moinho de martelo de rotação rápida produzindo PCIs mais liberadas (77%) em comparação com um moinho de corte de rotação lenta (58%). No entanto, o moinho de martelo gerou mais que o dobro de finos, compostos por silício, metais básicos, nobres e elementos nocivos. A análise química indicou predominância de silício nas frações de poeira e finos, proveniente das telas e fibra de vidro. Embora metais preciosos tenham mantido níveis similares na fração de poeira, concentraram-se mais nos finos, especialmente no moinho de corte. O estudo destaca que a escolha do moinho afeta a eficiência de recuperação e a composição dos resíduos, sugerindo a necessidade de tratamentos específicos para a fração de poeira e finos, que contêm elementos valiosos.

Em resumo, a busca por aprimoramentos nas técnicas de extração de PCIs destaca a complexidade desse processo e a necessidade de otimizações contínuas para garantir uma recuperação eficaz e sustentável desses materiais valiosos. Essa abordagem integrada, que combina várias etapas e processos químicos, oferece perspectivas promissoras para a "Mineração Urbana" e destaca-se como uma alternativa relevante na gestão sustentável de resíduos eletrônicos e na preservação de recursos naturais. (GÓMEZ et al., 2023).

3.4 Pirólise para a recuperação de metais preciosos em resíduos de sucata de equipamentos eletroeletrônicos

A pirólise, um processo fundamental na reciclagem química de resíduos de sucata de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), tem ganhado destaque como uma via eficaz para a recuperação de materiais não metálicos (NMF) presentes em placas de circuito impresso (PCIs). A complexidade dos PCIs, compostos por

materiais termofixos, termoplásticos e diversos metais, exige abordagens inovadoras para sua gestão sustentável (HSU et al., 2019).

Diferentes abordagens têm sido exploradas na pirólise de PCIs visando a eficiência na recuperação de metais preciosos e a minimização de impactos ambientais. Estudos detalhados indicam que a temperatura, o tempo de residência no reator e o tipo de reator influenciam a composição dos produtos de pirólise, resultando em óleo com alto valor calorífico bruto (BASTIN et al., 2020).

A incineração, método tradicional de descarte, revela-se inadequada devido ao baixo valor calorífico dos PCIs e à formação potencial de dioxinas. A pirólise, por outro lado, decompõe a parte orgânica em produtos úteis, permitindo a reciclagem da parte inorgânica, como a fibra de vidro e recuperação de metais preciosos presentes em quantidades significativas. (GUAN et al., 2012).

Estudos também apontam a aplicação de plasma térmico de micro-ondas em atmosfera de nitrogênio como eficaz na degradação de elementos presentes em baterias de pasta úmida para recuperação de metais em PCIs. A otimização dos parâmetros do plasma, juntamente com agentes fundentes, demonstra eficiência na degradação dos elementos, embora a duração da pirólise influencie os custos associados ao processo (SANITO; YOU; WANG, 2022).

Em síntese, a pirólise destaca-se como uma estratégia crucial na gestão sustentável de REEE, oferecendo eficiência na recuperação de materiais valiosos, minimizando impactos ambientais e abrindo caminho para avanços contínuos nessa prática. A compreensão aprofundada dos parâmetros de processo e o desenvolvimento de técnicas complementares, como a desalogenação, são essenciais para consolidar uma abordagem sustentável na reciclagem de resíduos eletrônicos. (PATIL; REBAIOLI; FASSI, 2022).

A decomposição térmica das frações de PCI sob atmosfera inerte e de vapor é examinada experimentalmente, indicando que a presença de vapor influencia significativamente a decomposição. A análise dos resíduos sólidos revela alterações na oxidação dos metais na presença de vapor, ressaltando a necessidade de precauções adicionais durante o processo de pirólise (EVANGELOPOULOS et al., 2017).

A pirólise, que compreende a decomposição termoquímica de materiais orgânicos em altas temperaturas sem a presença de oxigênio, representa um dos métodos proeminentes na reciclagem de resíduos de sucata eletroeletrônica. É

importante conhecer a estrutura química para realizar o procedimento de forma segura, buscando aplicação industrial. (CUI; ZHANG, 2008).

Esse processo é crucial na reciclagem de placas de circuito impresso (PCI) provenientes de sucata eletrônica, gerando líquidos, gases e sólidos. No entanto, a presença de compostos orgânicos voláteis (VOCs), especialmente bromo-aromáticos, tem sido um desafio significativo, evidenciando a necessidade de redução desses compostos durante a pirólise (SANITO et al., 2023).

Uma alternativa inovadora de reduzir a produção de bromo-aromáticos presentes nos retardantes de chama (BFR) visa o tratamento térmico em temperaturas mais baixas (200 a 500°C) utilizando atmosfera de ar comprimido ou gás inerte, como Argônio, proporcionando posteriormente uma desaglomeração eficaz das amostras pirolisadas, com menor consumo energético (OTSUKI et al., 2019).

Estudos detalhados indicam que a temperatura de 273 °C é eficaz para liberar peças de uma PCI diversificada durante o processo de pirólise, com o uso de um moinho de facas para facilitar a desagregação, embora as partículas apresentem características heterogêneas, tornando desafiador determinar a faixa com maior proporção de certos materiais (WANG; GUO; ZHEMING, 2016).

A pirólise a baixas temperaturas, apesar das vantagens energéticas, gera compostos orgânicos voláteis leves e compostos de bromato, exigindo precaução devido à formação de substâncias tóxicas. No entanto, essa abordagem pode viabilizar uma rota de recuperação de metais preciosos com menor gasto energético, considerando a granulometria do material (SHIN; MAI; LEE, 2019).

3.5 Processos hidrometalúrgicos e recuperação de metais preciosos em placas de circuito impresso

A extração de metais preciosos de placas de circuito impresso (PCIs) é uma medida crucial para mitigar o impacto ambiental associado a esses resíduos eletrônicos. Quando descartadas, as PCIs podem liberar metais preciosos no meio ambiente, acarretando danos potenciais aos ecossistemas e à saúde humana. Os métodos hidrometalúrgicos emergem como uma abordagem eficaz para recuperar esses metais valiosos, envolvendo a dissolução em solução aquosa e a recuperação subsequente por precipitação ou eletrodeposição (US EPA, 2023).

A lixiviação ácida, cianetação, lixiviação por tiosulfato, lixiviação bacteriana, lixiviação de bromo, lixiviação por cloro e os processos de resina são métodos comuns nessa abordagem, cada um eficiente na recuperação seletiva de diferentes metais preciosos, dependendo das resinas utilizadas (XIA et al., 2022).

A hidrometalurgia surge como uma perspectiva promissora para extrair metais preciosos de resíduos eletrônicos, especialmente PCIs. Os métodos aplicados envolvem o uso criterioso de ácidos e oxidantes, destacando-se a eficácia do ácido nítrico. Explora-se uma estratégia sequencial para otimizar a separação de metais em dois estágios, priorizando a extração de metais de base antes da recuperação do ouro. Os resultados, validados estatisticamente, não apenas contribuem para avanços em aplicações em larga escala, mas também evidenciam limitações tecnológicas, especialmente no que se refere às proporções de metais preciosos obtidas em relação aos metais comuns. (CHEN et al., 2015)

Esse método destaca-se por sua sustentabilidade, reduzindo consumo de energia e produção de efluentes. A lixiviação com ácido sulfúrico mostrou baixa seletividade, conduzindo a uma investigação mais aprofundada com ácido nítrico. Experimentos indicaram que a concentração de 3,0 M desse ácido minimiza a dissolução de ouro, emergindo como método efetivo para extração seletiva de metais valiosos de materiais de baixo valor (RAO et al., 2021).

A eficácia da lixiviação ácida, examinando soluções como HNO_3 , HCl e $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, destaca-se para partículas grandes de PCIs. Entretanto, a eficácia diminui em partículas pequenas, resultando em elevado consumo de reagentes devido a condições inadequadamente estabelecidas, impactando a interação superficial e os equilíbrios eletroquímicos (RAJAHALME et al., 2021).

O estudo recente liderado por RAO et al. (2021) desenvolveu um processo de lixiviação sustentável para extrair seletivamente cobre e níquel de PCIs, visando um resíduo enriquecido em ouro. A otimização dos parâmetros, como agente, temperatura e tempo, revelou que o ácido nítrico a 3,0 M a 30 °C proporciona a dissolução completa dos metais básicos, preservando o ouro.

Diferentemente dos métodos pirometalúrgicos, que operam em altas temperaturas, a hidrometalurgia destaca-se pela eficácia no tratamento de minérios de baixo teor, redução do impacto ambiental e maior seletividade na recuperação de metais (ABOU-SHADY et al., 2023).

Apesar dessas limitações, o baixo impacto ambiental dos resíduos destaca a hidrometalurgia como uma opção eficaz e sustentável para a recuperação de metais preciosos de resíduos eletrônicos em uma escala industrial (CHEN et al., 2015).

3.6 Operações de separação física de resíduos de sucata eletroeletrônica

Segundo BACKÉR, RINTALA & HORTANAINEN (2022), resíduos provenientes de equipamentos elétricos e eletrônicos apresentam desafios ao longo da cadeia de tratamento na reciclagem. Uma dessas dificuldades reside na perda de metais valiosos durante a cominuição, gerando poeiras e finos. A cominuição é essencial para liberar eficientemente os metais uns dos outros, facilitando a separação em processos mecânicos sequenciais.

A seleção do tipo de moinho impacta tanto na eficiência de recuperação quanto na composição dos resíduos. A fração de poeira e finos, apesar de representar uma pequena porcentagem do rendimento total, é composta por elementos valiosos e prejudiciais, requerendo consideração em tratamentos posteriores. (BACHÉR; RINTALA; HORTANAINEN, 2022)

Em uma pesquisa recente acerca do impacto da taxa de alimentação de PCI e do tempo de moagem sobre a recuperação e enriquecimento de metais em um moinho de martelo, foi observado que a recuperação de cobre (Cu) e alumínio (Al) na fração grosseira estava associada à seletividade da aglomeração, enquanto na fração fina, a recuperação estava correlacionada à seletividade da redução de tamanho (OTSUKI et al., 2019).

Adicionalmente, os autores investigaram diversos métodos de análise para examinar a liberação de cobre e outros materiais após a moagem do PCI com um moinho de martelo. Os resultados indicaram que, para uma fração de tamanho de partícula de 0,125-0,320 mm, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e a análise de Fluorescência de Raios-X (FRX) apresentaram taxas de liberação de metais de 89% e 81%, respectivamente (OTSUKI et al., 2019).

O estudo de LIU et al (2024) aponta que geralmente, um tamanho de partícula fino pode melhorar significativamente a cinética de lixiviação. No entanto, devido à excelente plasticidade e ductilidade de algumas ligas presentes

em placas de circuito impresso, como a liga Pb-Sn, não podem ser normalmente reduzidas a partículas finas por meio de moagem. Alguns pedaços grandes têm a tendência de afundar no fundo do recipiente de reação durante o processo de lixiviação, o que diminui a probabilidade de contato com o lixiviante e afeta a transferência de massa (LIU et al., 2024).

A recuperação eficiente de metais preciosos de resíduos eletrônicos, notadamente de placas de circuito impresso (PCIs), tem sido objeto de estudos científicos voltados para métodos sustentáveis. LIU et al. (2022) propuseram um método específico, baseado em moagem com bolas e peneiramento, para a recuperação de cobre de PCIs descartadas. Os resultados indicaram que o tempo de moagem influencia significativamente a distribuição do tamanho das partículas, e a moagem excessiva pode resultar em uma queda acentuada na recuperação de cobre (LIU et al., 2022).

Paralelamente, HANUMANTHAKARI et al. (2023) apresentaram uma abordagem formal para o tratamento de lixo eletrônico, considerando três níveis de operações unitárias. O primeiro nível envolve descontaminação, quebra (manual ou automatizada) e isolamento. Destaca-se a importância da descontaminação para tornar o lixo eletrônico não perigoso, seguida pela desmontagem para a extração de componentes (HANUMANTHAKARI et al., 2023).

No contexto de métodos inovadores, TANISALI et al. (2021) propuseram uma abordagem abrangente para a recuperação de ouro, prata e cobre de PCIs de computadores descartados. O método envolveu a separação por gravidade seguida por lixiviação em duas etapas, mostrando eficácia na extração de metais básicos e preciosos. A prévia separação por gravidade destacou-se como um componente crucial desse processo (TANISALI et al., 2021).

Em síntese, a combinação de operações unitárias de separação física, métodos de tratamento formal de lixo eletrônico e técnicas inovadoras, como biominação, separação por gravidade e lixiviação, oferece perspectivas promissoras para a reciclagem eficiente desses resíduos eletrônicos. Essas abordagens visam não apenas a recuperação de metais valiosos, mas também a redução do impacto ambiental associado ao descarte inadequado de resíduos eletrônicos. (HANUMANTHAKARI et al., 2015)

TANISALI et al. (2021) propõem uma abordagem abrangente para a recuperação de ouro, prata e cobre de PCIs, envolvendo separação por gravidade e lixiviação em duas etapas. A separação por gravidade se destaca como componente crucial. Em síntese, a combinação de operações unitárias de separação física e métodos inovadores oferece perspectivas promissoras para a reciclagem eficiente de REEE, reduzindo o impacto ambiental do descarte inadequado.

GONZALEZ BAEZ et al. (2022) aprofundam a questão do beneficiamento de placas de circuito impresso (PCIs), destacando a complexidade da composição cominuída. A análise detalhada evidencia a presença significativa de elementos de terras raras (ETR), com concentrações mais elevadas em partículas finas. Metais como cobre (Cu), zinco (Zn), prata (Ag) e ouro (Au) foram identificados nas PCIs, com o cobre sendo o mais abundante, indicando a influência dos processos de cominuição adotados.

PHENGSAART et al. (2023) contribuem para o entendimento das operações unitárias de separação no contexto da limpeza de carvão, destacando a separação por gravidade como tecnologia proeminente. Tanto na separação de PCIs quanto na limpeza de carvão, as operações de moagem, cominuição e peneiramento desempenham papéis cruciais na otimização de processos e na recuperação de materiais valiosos, promovendo práticas sustentáveis (GONZALEZ BAEZ et al., 2022; PHENGSAART et al., 2023).

Essas operações unitárias, geralmente combinadas em um fluxograma de tratamento comum, oferecem uma variedade de processos alternativos para a reciclagem de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE). Pesquisadores continuam a explorar abordagens inovadoras para aprimorar a eficiência da recuperação de metais de resíduos eletrônicos. Destaca-se, por exemplo, o trabalho de HANUMANTHAKARI et al. (2023), que introduziu um processo inovador que combina flotação e bio lixiviação, demonstrando sua eficácia no tratamento de placas de circuito impresso.

3.7 Cloração de bens metálicos

A prática histórica da cloração na extração de ouro, que foi amplamente utilizada até ser suplantada pela cianetação mais eficiente, ressurgiu nos anos

1990 devido à crescente refratariedade dos minérios de ouro e às limitações associadas à cianetação (SPARROW; WOODCOCK, 1995). Os haletos, notadamente cloro, bromo e iodo, e suas combinações, destacam-se como os principais lixiviadores de ouro entre os halogênios, com propriedades similares, porém comportamentos cinéticos e estabilidade de complexos distintos. Diferenciando-se de outros lixiviadores, os haletos desempenham papéis tanto como oxidantes quanto ligantes durante o processo de lixiviação de ouro, conforme representado por equações específicas (PAK et al., 2020).

A eficácia da dissolução do ouro por haletos supera significativamente a cianetação, e a presença desses agentes elimina a formação do filme de passivação na superfície do ouro. A ordem de cinética de lixiviação é cloro > bromo > iodo, enquanto a estabilidade do complexo segue a ordem oposta. No entanto, a lixiviação com cloro e bromo apresenta riscos de corrosão e emissão de gases tóxicos, enquanto a lixiviação com iodo em condições neutras é mais favorável. (MENG; YAN; LI, 2021)

Diferentemente da cianetação, a lixiviação por haletos simples requer geralmente um residual de oxidante para manter um alto potencial de solução e evitar a decomposição do complexo formado. Esse elevado consumo de reagentes implica em custos substanciais, especialmente ao se empregar bromo e iodo, além de desafios associados à corrosão e toxicidade (SEISKO et al., 2018).

Consequentemente, a prática comum é a pré-oxidação antes da lixiviação, visando reduzir os custos de reagentes. Embora os haletos possam atuar como oxidantes, alternativas como Fe(III), Cu(II) e hipoclorito têm sido propostas para contribuir para cinética mais eficiente e menor concentração essencial. Problemas associados à volatilização de gases halogenados tóxicos e reações corrosivas podem ser atenuados com o uso de oxidantes alternativos, reduzindo assim a dependência de cloro, bromo e iodo (SOUSA et al., 2018).

A característica preeminente da lixiviação por haletos é sua taxa elevada de dissolução do ouro, com impacto mínimo de sulfetos e passivação na cinética. A lixiviação com cloro foi predominante até o século XVIII, sendo substituída posteriormente pela cianetação. As restrições associadas à cianetação reacenderam o interesse nos processos de lixiviação por haletos. Apesar disso, a aplicação em larga escala com bromo e iodo demanda investigações adicionais (LIU, F. et al., 2022).

Delineando pontos-chave, os haletos desempenham papéis duplos como oxidantes e ligantes, resultando em um elevado consumo de reagentes. Modificações para oxidantes de baixo custo representam uma abordagem para reduzir despesas. Quando minérios de sulfeto são tratados, os haletos oxidam os sulfetos, superando a passivação, mas o consumo excessivo de reagentes torna a lixiviação por haletos inadequada, sendo mais apropriada para concentrados oxidados. Cloro e bromo, em particular, apresentam toxicidade e corrosividade, enquanto o iodo, devido à menor toxicidade, operação neutra e formação de complexos mais estáveis, é mais favorável. No entanto, a lixiviação com iodo enfrenta desafios de custo, incentivando pesquisas para uma recuperação eficiente de iodo e aprimoramento da reciclabilidade do processo. Além disso, a prática industrial com bromo e iodo é considerada inadequada, exigindo o desenvolvimento de um processo de recuperação comparável à cianetação em polpa. A troca iônica é proposta como um processo eficiente para recuperar ouro de lixiviados de haletos (LIU, F. et al., 2022).

Explorando a lixiviação de metais preciosos a partir de placas de circuito impresso descartadas, ZHANG et al. (2012) dedicou-se ao estudo da lixiviação por haletos, incluindo cloreto, brometo e iodeto. Entre esses, apenas o cloreto teve aplicação industrial significativa, demandando equipamentos especiais para resistir às condições corrosivas. O brometo, devido à sua pressão de vapor, exige precauções adicionais de segurança e saúde, limitando sua aplicação industrial. Por outro lado, a lixiviação por iodeto apresenta diversas vantagens, como rápida taxa de lixiviação, boa seletividade, facilidade de regeneração do iodeto e ausência de corrosão em meio fracamente alcalino. Os complexos formados por ouro e iodo são notavelmente estáveis.

Pesquisas sobre a lixiviação de ouro por iodeto em placas de circuito impresso descartadas indicaram parâmetros racionais para o processo, como concentração de iodeto, relação entre iodo e íon iodeto, concentração de H_2O_2 , tempo de lixiviação, relação sólido-líquido, temperatura e pH da solução. A lixiviação por iodeto mostrou uma taxa de lixiviação de ouro de aproximadamente 95%, destacando-se como uma tecnologia promissora no cenário de lixiviação não cianídrica. Contudo, desafios persistem, incluindo o consumo substancial de reagentes e o custo relativamente elevado do iodo, além da necessidade de aprimorar a eficiência da deposição eletrolítica do ouro antes

de sua aplicação industrial. Essas questões devem ser abordadas para consolidar a lixiviação por iodeto como uma prática viável na indústria (ZHANG et al., 2012).

A reciclagem de ouro proveniente de placas de circuito impresso descartadas (REEEs) é imperativa devido à presença de metais valiosos, como o ouro. O estudo de WANG, ZHANG & LIU (2021), investigou a lixiviação seletiva de ouro em um sistema $\text{NaClO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$. Apesar de alcançar uma taxa de lixiviação de ouro de aproximadamente 92,8%, foi desafiador atingir taxas mais elevadas controlando as variáveis de temperatura, tempo e concentrações de H_2SO_4 , NaCl e NaClO_3 . Este cenário destaca a importância do comportamento de lixiviação de ouro no processo de cloração.

O estudo avaliou os comportamentos de lixiviação de ouro em diferentes concentrações de NaClO_3 , NaCl e H_2SO_4 . Os resultados indicaram que as concentrações de NaCl e H_2SO_4 não afetaram significativamente as formas das espécies complexas de ouro. A dissolução e passivação do ouro ocorreram simultaneamente com o aumento do potencial da solução. A produção inevitável de O_2 na reação levou à passivação do ouro, identificando o produto de passivação como Au(OH)_3 . Este estudo oferece uma referência teórica valiosa para a reciclagem de ouro pelo método de cloreto, contribuindo para o avanço da tecnologia de cloração no contexto da sustentabilidade e engenharia química (WANG; ZHANG; LU. 2021).

3.8 Técnicas analíticas para a caracterização de metais preciosos em resíduos de sucata eletroeletrônica

A gestão sustentável de resíduos eletroeletrônicos tem emergido como um desafio premente em um cenário global caracterizado pelo rápido avanço tecnológico. Nesse contexto, o desenvolvimento de rotas eficazes para a recuperação de metais preciosos desses resíduos tornou-se uma prioridade. (ISLAM; IYER-RANIGA, 2023)

A concepção da rota de recuperação de metais preciosos, inicia-se com uma análise detalhada dos resíduos de sucata eletroeletrônica, explorando sua composição complexa. As técnicas analíticas desempenham um papel crucial nesse estágio, permitindo uma caracterização precisa e abrangente dos materiais envolvidos. A Termogravimetria (TGA) surge como uma ferramenta valiosa,

fornecendo informações sobre a decomposição térmica dos resíduos e identificando potenciais substratos para a extração de metais preciosos. (GANDON-ROS et al., 2022)

Fundamentada nos princípios da análise térmica, a TGA opera monitorando a variação de massa de uma amostra em função do tempo e temperatura. Durante a exposição da amostra a um perfil controlado de temperatura, as mudanças na massa são registradas devido a processos térmicos, como a decomposição de materiais orgânicos ou a liberação de gases voláteis. Essa técnica oferece uma abordagem quantitativa para a caracterização térmica dos resíduos, permitindo a identificação precisa de pontos de decomposição e transições de fase. (VAN YKEN et al., 2023a)

A tabela 3.8.1 mostra os dados de degradação para os principais polímeros e compostos presentes nos resíduos de sucata eletroeletrônica.

Tabela 3.8.1 – Dados de termogravimetria dos principais polímeros que compõem os resíduos de sucata eletroeletrônica. (GOMÉZ et al., 2023, Fontana et al. 2019 e VAN YKEN et al., 2023a)

Polímero	Tonset	Tonset	Tdegr.máx	Tdegr.máx
	(°C) oxidante	(°C) inerte	(°C) oxidante	(°C) inerte
FR-4 (Resina epóxi com fibra de vidro)	240	250	240	260
Policloreto de Vinila (PVC)	210	260	350	360
Acrilonitrila				
Butadieno Estireno (ABS)	330	360	380	410
Polibromodifenil éter (PBDE)	320	340	430	450
Polietileno (PE)	350	370	450	470
Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)	330	350	460	480
Tereftalato de Polietileno (PET)	340	360	460	480
Poliestireno (PS)	360	380	470	490

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é empregada para uma análise elementar precisa dos resíduos, fornecendo informações cruciais sobre a presença e a distribuição de metais preciosos. Esta técnica permite a identificação de elementos em concentrações mínimas, orientando a seleção de agentes de lixiviação e estratégias de extração. (NOGUEIRA et al., 2023)

Operando com base no princípio da interação entre raios-X e a composição elementar da amostra, a FRX permite a análise quantitativa da presença de elementos, incluindo os metais de interesse. Ao incidir raios-X na amostra, os átomos presentes emitem fluorescência característica, cuja intensidade é proporcional à concentração dos elementos. Neste contexto, a FRX é essencial para identificar a presença e distribuição dos metais preciosos nos resíduos, fornecendo dados cruciais para a seleção de estratégias de extração e lixiviação. (OTSUKI et al., 2019)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou “*scanning electronic microscope*” (SEM) combinado com o Difrator de raios-X (DRX) ou “*Energy Dispersive X-ray Spectroscopic*” (EDS) são aplicados para investigar a microestrutura e morfologia dos resíduos. Estas técnicas fornecem uma visão detalhada da superfície dos materiais, auxiliando na identificação de fases minerais e na otimização de processos de separação. A compreensão da morfologia desempenha um papel vital no design de rotas eficazes de recuperação. (CHOI et al., 2023)

Segundo CHOI et al (2023) a Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica analítica que utiliza raios-X para interagir com a estrutura cristalina dos materiais. Ao incidir raios-X em uma amostra, ocorre difração, gerando padrões característicos que revelam informações sobre a disposição atômica nos cristais, permitindo a identificação de fases minerais.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que utiliza feixes de elétrons para criar imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. A amostra é varrida com um feixe de elétrons, e a interação resultante fornece detalhes morfológicos, topográficos e composicionais da superfície, possibilitando uma análise microscópica em escalas nanométricas. (SANITO; YOU; WANG, 2022)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) desempenha um papel central na caracterização química dos resíduos,

identificando grupos funcionais e ligando padrões que são essenciais para compreender a complexidade molecular dos materiais. Essa abordagem facilita a identificação de potenciais compostos orgânicos que podem impactar os processos de recuperação. (GÓMEZ; GRIMES; FOWLER, 2023).

Baseada na interação entre moléculas e radiação infravermelha, a FTIR permite a análise da absorção vibracional única de diferentes grupos funcionais presentes nos resíduos. Ao iluminar a amostra com um feixe de luz infravermelha, o espectro resultante revela padrões característicos que servem como uma "impressão digital" molecular. No âmbito deste estudo, a FTIR desempenha um papel crucial ao proporcionar uma caracterização química detalhada dos resíduos, identificando compostos orgânicos específicos que podem influenciar significativamente os processos de recuperação. A capacidade da FTIR em discernir os espectros vibracionais únicos dos materiais presentes nos resíduos contribui diretamente para a compreensão da complexidade molecular, orientando assim o desenvolvimento de estratégias eficazes e personalizadas para a extração de metais preciosos de uma matriz complexa com polímeros presentes, tais como placas de circuito impresso, de forma sustentável. (GUAN et al., 2012)

Estudos anteriores relataram que os resíduos eletrônicos contêm polímeros como plásticos reforçados com fibra de vidro (FRP), poliésteres (PET, PBT), cloreto de polivinila (PVC), policarbonatos (PC), nylon (poliamida (PA)), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno de alto impacto (HIPS) e elastômeros (neoprene, SBR, silicone, etc.) (ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021)

A tabela 3.8.3 apresenta a relação entre comprimento de onda (wavenumber), possível composto químico, ligação química característica e suas referências bibliográficas.

Tabela 3.8.3 – Tabela de identificação de compostos poliméricos via técnica de FTIR

Wavenumber	Possível Composto	Ligação Química	Referência
515	BFR Bromado	C-Br	GOMÉZ et. al, 2023
600	BFR Bromado	C-Br	GOMÉZ et. al, 2023
630	ABS	R-C-H alcano instável e aromáticos	GOMÉZ et. al, 2023
690	BFR Clorado	R-C-H alcano instável e aromáticos	GOMÉZ et. al, 2023
700	BFR Clorado	CH aromático deformação META	GOMÉZ et. al, 2023
730	ABS	C-H aromático	FONTANA et. al, 2019
750	ABS	CH aromático deformação META	FONTANA et. al, 2019
800	BFR Clorado	C-Cl vibração ou grupo C-O ester	FONTANA et. al, 2019
890	Poli-Butil-Acrilato ou PS	C-Cl vibração ou grupo C-O ester	GOMÉZ et. al, 2023b
1000	Poli-Butil-Acrilato ou PS	C-O estiramento éster	FONTANA et. al, 2019
1015	Poli-Butil-Acrilato ou PS	C-O estiramento éster	FONTANA et. al, 2019
1110	Policarbonato (PC)	C-O estiramento éster	FONTANA et. al, 2019
1180	Policarbonato (PC)	C-O estiramento éster	FONTANA et. al, 2019
1270	PVC ou PS	C-Cl vibração ou grupo C-O ester	FONTANA et. al, 2019
1300	PS	C-O estiramento éster	FONTANA et. al, 2019
1490	PS	CH aromático deformação	FONTANA et. al, 2019
1500	HIPS	C=C aromático	FONTANA et. al, 2019
1600	PS	C=C vibração flexão aromático	FONTANA et. al, 2019
1620	ABS	C=C aromática Estireno	FONTANA et. al, 2019
1650	FR-4	NH Vibrações flexão	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
1720	PET	C=O Ester	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
1730	FR-4	C=O grupos presentes resina epóxi	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
1735	ABS	C=O Ester	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
2200	ABS	C≡N acetonitrila	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
2850	PE ou PS	CH estiramento grupos metila	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
2915	PE ou PS	CH estiramento grupos metila	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
2920	FR-4	CH estiramento alifático	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
3000	FR-4	CH ligado a aromático	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
3020	FR-4	CH ligado a aromático	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
3400	FR-4	OH estiramento da resina epóxi	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
3600	FR-4	OH livre	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021

3.9 Consolidação do estado da arte

A integração de métodos sustentáveis de reciclagem e a conscientização dos consumidores são cruciais para impulsionar a transição para um futuro mais sustentável no campo do gerenciamento de resíduos eletrônicos.

Em resumo, as técnicas de processamento em altas temperaturas, em particular a pirólise, emergem como estratégias promissoras para a reciclagem de resíduos eletrônicos, proporcionando eficiência na recuperação de metais preciosos e minimizando impactos ambientais. O avanço contínuo nessas práticas é crucial para a construção de uma abordagem sustentável na gestão de resíduos tecnológicos. No entanto, não se observou um uso metalúrgico do conteúdo polimérico de sucatas eletrônicas, tais como o de um agente redutor, por exemplo.

Sobre os métodos empregados de operações unitárias, mostra-se promissor para avançar a gestão sustentável de resíduos eletrônicos, maximizando a

extração de metais valiosos. A contínua exploração de tais processos híbridos reflete a natureza dinâmica da pesquisa em reciclagem de REEE e a busca contínua por soluções ambientalmente amigáveis e economicamente viáveis.

Nota-se que todos os estudos apresentados sempre ressaltam a importância de considerar melhorar métodos avançados de recuperação de metais, apresentando outros parâmetros influenciando na composição final, como a cominuição mecânica, temperatura, tipo de lixiviante e tempo de exposição à pirólise contribuindo para práticas mais eficientes e sustentáveis na recuperação de metais preciosos da sucata eletrônica.

A integração de técnicas analíticas avançadas no design da rota de recuperação de metais preciosos a partir de resíduos de sucata eletroeletrônica representa um avanço significativo. Ao compreender a composição, características químicas, elementos presentes e microestrutura dos resíduos, podemos desenvolver estratégias mais eficientes e sustentáveis para a extração de metais preciosos, contribuindo assim para a gestão responsável de resíduos e a preservação de recursos valiosos.

Este panorama destaca a necessidade urgente de aprimorar a gestão de resíduos eletrônicos, especialmente focando na recuperação de metais preciosos de placas de circuito impresso (PCIs). A implementação de estratégias inovadoras, alinhadas à economia circular, torna-se imperativa para enfrentar os desafios ambientais e promover práticas mais sustentáveis. O investimento contínuo em pesquisa e desenvolvimento, aliado a políticas públicas eficazes, é crucial para estabelecer um futuro, onde o descarte responsável e a reciclagem eficiente sejam prioridades globais.

Desta forma, entende-se o caráter inovador do estudo por considerar um uso alternativo dos conteúdos de carbono e hidrogênio contidos nas matrizes poliméricas em associação com um processo de cloração em matriz salina.

4. METODOLOGIA

4.1 Matéria-prima do estudo

Utilizou-se como matéria prima para o estudo conectores provenientes de placas de circuito impresso de computadores para encaixe de hard drive disks (HDD's) que foram descartados na cidade do Rio de Janeiro, em campanha de coleta realizada em 2022, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. A figura 4.1.1 mostra a morfologia dos conectores utilizados no estudo.



Figura 4.1.1 - Conectores de Hard Drive Disk (HDD) provenientes de resíduos de sucata eletroeletrônica

Observa-se que os conectores possuem uma parte metálica exposta para que haja a comunicação com o HDD a ser encaixado na placa e uma parte plástica, possuindo uma massa total de 10 g em média. Não existem distinções visuais significativas entre os terminais utilizados, exceto colorações que variam em verde e preto.

4.2 Ambiente de trabalho

Os ensaios foram realizados em equipamentos disponíveis nos laboratórios do Departamento de Engenharia química e de Materiais (Deqm) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, durante o período de março a agosto de 2023. As variações climáticas na cidade não influenciaram o resultado do procedimento realizado neste estudo, posto que as técnicas analíticas foram conduzidas em ambiente de umidade controlada, abaixo de 22 %, e refrigeração permanente do espaço, temperatura entre 20 e 23 °C.

4.3 Métodos experimentais e caracterização de materiais

4.3.1 Ensaio de pirólise em forno tubular

Pesou-se os conectores em balança analítica e posteriormente foram submetidos ao tratamento térmico na temperatura de 300°C por 1h em uma atmosfera inerte (Argônio 1 mm³s⁻¹), utilizando-se um forno com tubo de quartzo disponível para uso nas dependências do departamento de engenharia química da PUC-RIO, apresentado na figura 4.3.1.1.

Em seguida, pesou-se em balança analítica os conectores após a pirólise e utilizou-se os dados para calcular a massa residual das amostras.



Figura 4.3.1.1 - Forno com tubo de quartzo usado na pirólise das amostras

Análise granulométrica do material pós pirólise

Realizou-se a liberação do material manualmente com auxílio de almofariz e pistilo, macerando as amostras com 300 amassamentos por aproximadamente 5 minutos. Com as amostras liberadas, utilizou-se peneiras da marca USBS do tipo série Tyler (4 8 10 20 60 100) num agitador de peneiras da marca SOLOTEST por 30 min. Pesou-se as frações obtidas e cada peneira e em sequência, armazenou-se em frascos identificando-as.

Posteriormente se utilizou um macerador rotativo por 30 minutos para cada fração granulométrica obtida para pulverizar as amostras e estas foram identificadas para que fossem utilizadas em análises posteriores. O sistema utilizado para a separação em faixas granulométricas pode ser observado na figura 4.3.2.1 a seguir.



Figura 4.3.2.1 - Sistema de separação granulométrica com agitador e peneiras

4.3.3 Análise em Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras das frações granulométricas obtidas através da pulverização no macerador rotativo por 30 minutos foram utilizadas em um equipamento FTIR da marca PERKIN ELMER modelo FRONTIER, como mostrado na figura 4.3.3.1 a seguir. As amostras provenientes das frações granulométricas foram colocadas de uma a uma com massa média de $2\mu\text{g}$ após o encapsulamento.



Figura 4.3.3.1 - Equipamento FTIR utilizado na análise das amostras pirolisadas de resíduo de sucata eletrônica

4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA).

Utilizou-se um equipamento TGA da marca NETZSCH, modelo Júpiter STA 449 (figura 4.3.4.1 a seguir) com amostras de 50 mg provenientes das frações granulométricas determinadas no teste de peneiramento e obtidas após a pulverização com macerador rotativo, conforme apresentado anteriormente. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min realizado em atmosfera inerte e posteriormente oxidante.



Figura 4.3.4.1 - Equipamento TGA utilizado na análise das amostras de resíduo de sucata eletroeletrônica pirolisados.

4.3.5 Simulação de Cloração de metais em amostras de Resíduos de Sucata Eletroeletrônica

Utilizou-se o software HSC CHEMISTRY, versão 9.9.2.5 para fazer as simulações das reações de cloração dos metais livres na matriz, usando o carbono e o hidrogênio presentes na matriz do polímero com a única presença nas amostras e, correspondente, agente de carbocloração.

Os agentes cloretantes selecionados foram o gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) e o Cloreto de Sódio (NaCl), simulando-se uma reação em forno aberto com atmosfera de ar. A referida comparação entre os agentes clássicos e de matriz salina, visa explorar a utilização de um agente cloretante mais ameno em termos ambientais.

Os dados do sistema foram plotados num intervalo de 600°C – 1200°C, com passo de 50°C, com base nas seguintes reações químicas teóricas, no equilíbrio:



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Pirólise em forno tubular

O sistema de pirólise no forno tubular de quartzo era composto por barquete e amostra. Realizou-se ensaios com um, dois ou três conectores sobre o barquete pesados juntos e depois descontado a massa do barquete (12,81 g). Utilizou-se dez conectores ao todo, realizando-se um total de seis ensaios de pirólise. A massa total da matéria-prima utilizada foi de 113,16 g e após a pirólise constatou-se que a massa obtida foi de 79,12 g, constatando-se uma perda de massa de 30,08 %. Analisando-se a perda de massa individual de cada ensaio, girou em torno de 28 e 32%. Os dados da pirólise para cada ensaio estão descritos na tabela 5.1.4 a seguir.

Tabela 5.1.4: Dados sobre a pirólise dos conectores de HDD de PCI de computadores a 300°C e atmosfera inerte (Argônio – 1mm³s⁻¹).

n° ensaio	do n° conectores	de Amostra inicial [g]	Amostra pirolisada [g]	Perda [g]	Perda [g/g]	%
1	1	11,53	8,17	3,36	29,14%	
2	1	11,89	8,32	3,57	30,03%	
3	1	11,27	8,05	3,22	28,57%	
4	2	22,41	15,89	6,52	29,09%	
5	2	22,77	16,11	6,66	29,25%	
6	3	33,31	22,60	10,71	32,15%	

Durante a pirólise, observou-se a formação de um líquido proveniente da parte plástica do conector com um aspecto amarronzado. Também se observou a formação de um vapor que foi carregado pelo fluxo de gás inerte que passava pelo forno. Como o produto de interesse era o conector pós pirólise, descartou-se o óleo obtido no processo.

SANITO et al. (2023) apresenta que uma parte das placas de circuito impresso e componentes eletrônicos possuem retardantes de chama e compostos

orgânicos voláteis à base de bromo que apresentam coloração amarronzada que podem ser observados no gás formado durante o processo de pirólise.

Notou-se que a pirólise pôde fazer com que o material após o tratamento térmico pudesse se desfazer na mão, com algumas partes mais duras que com o uso do almofariz e pistilo pode ser fragmentado em um material de característica não homogênea. Visualmente, observou-se a presença de pequenos contatos metálicos, fibra e lã de vidro e material particulado. Segundo OTSUKI et. al (2019) ao utilizar uma atmosfera de ar comprimido ou gás inerte, como Argônio, proporciona-se uma liberação eficaz das amostras pirolisadas, com menor consumo energético.



Figura 5.1.1 - Comparação entre amostra de resíduo de sucata eletroeletrônica antes do processamento térmico (acima), após pirólise (meio) e fragmentado com auxílio de almofariz e pistilo após pirólise (abaixo)

O estudo KUMAR; HOLUSZKO; JANKE (2018) apresenta que a parte pós pirólise responde por quase 70% da massa do resíduo eletroeletrônico inicial. Sugere também que consista em fibra de vidro (65% em peso), resina epóxi curada (32% em peso) e impurezas (cobre: <3%, ligas de solda: <0,1%) com a maior concentração de fibra de vidro e cobre na fração fina e a maior concentração de resina na fração grosseira.

5.2 Análise Granulométrica

Ao proceder com a análise granulométrica, observou-se as partículas bem distribuídas nas peneiras conforme suas morfologias. A tabela 5.2.5 apresenta os dados de massa retida e massa passante por peneira.

Tabela 5.2.5 – Porcentagem de massa retida e passante das amostras pirolisadas de resíduo de sucata eletroeletrônica por peneira.

Peneira (Ty)	Granulometria (μm)	Massa Retida (X%)	Massa Passante (X%)
4 Ty	>4760 μm	11.762	88.238
8 Ty	>2380 μm	15.164	73.074
10 Ty	>1700 μm	9.149	63.925
20 Ty	>850 μm	37.053	26.872
60 Ty	>250 μm	16.410	10.462
100 Ty	>150 μm	2.813	7.649
Fundo	<150 μm	7.649	0

Alguns filamentos e fragmentos metálicos ficaram presos entre as peneiras e foram considerados como parte da massa da peneira seguinte, sendo removidos e adicionados à peneira posterior, pois se considerou que poderiam passar pela abertura. Segundo PENG; PARK (2020) o processo de pirólise seguido de peneiramentos resulta em frações que contêm metais ferros, fibra de vidro, cerâmica e polímeros diversos que podem ser observados dispersos nas peneiras.

A distribuição granulométrica em fração passante das amostras liberadas pós pirólise por peneira está apresentada na figura 5.2.1 a seguir. A peneira de 20Ty (>850 μm) teve a maior retenção de massa de sucata pirolisada (37,05%) por peneira. A distribuição sugere uma tendência à normalidade, conforme pode ser observado figura 5.2.1 a seguir.

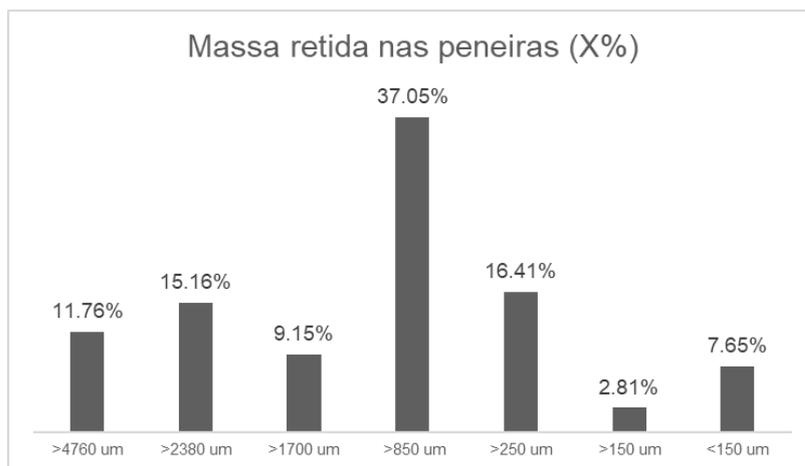


Figura 5.2.1: Distribuição granulométrica da amostra pirolisada de resíduo de sucata eletrônica de acordo com a granulometria em micrometros (μm)

As peneiras com abertura maior, possuíam pequenas placas metálicas e materiais mais duros e maiores. Enquanto nas peneiras com abertura mediana em relação à série usada possuíam grande parte dos contatos metálicos e filamentos do material. As peneiras com aberturas menores possuíam material particulado. A figura 5.2.2 a seguir apresenta a fração mássica passante por peneira.

A partir da análise granulométrica realizada, pôde-se classificar as frações em partículas grosseiras, retidas nas peneiras de 4 Ty e 8 Ty (>4760 μm e > 2380 μm respectivamente) e partículas finas que foram retidas nas peneiras de 10 Ty (>1700 μm), 20 Ty (>850 μm), 60 Ty (>250 μm), 100 Ty (>150 μm) e de fundo (<150 μm).

As partículas grosseiras possuíam fitas de metálicas, plásticos e estruturas mais firmes que não eram facilmente liberadas ou cortadas possuindo um caráter bem heterogêneo. Já as partículas finas, eram pós bem mais homogêneos.

KUMAR; HOLUSZKO; JANKE (2018) apresentam que as frações mais grosseiras possuem mais matéria orgânica e menos conteúdo metálico. As frações mais finas entre 300 a 1800 μm possuem maior conteúdo de metais preciosos. Frações mais finas possuem metais, porém com maior esforço para retirá-lo da matriz. Desta forma, este estudo se ateve em analisar as partículas classificadas como finas.

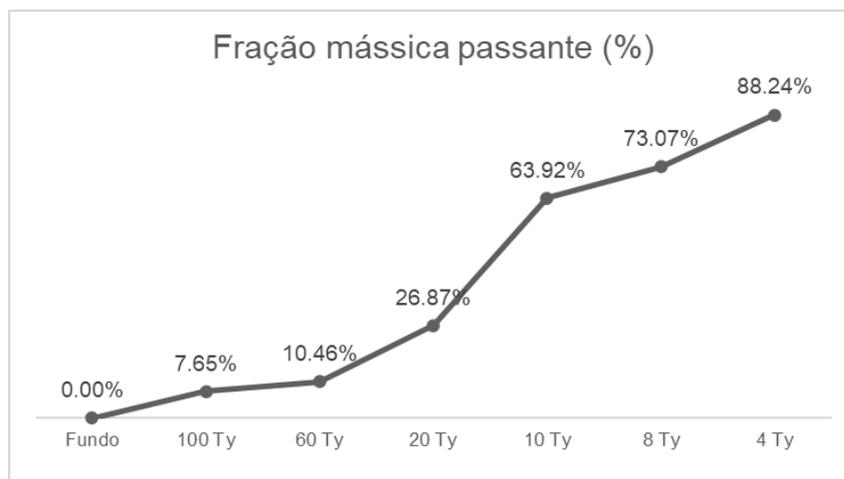


Figura 5.2.2: Fração mássica passante por peneira

5.3 Análise por Infravermelho em transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada com as frações granulométricas de partículas finas que foram retidas nas peneiras de 10 Ty ($>1700 \mu\text{m}$), 20 Ty ($>850 \mu\text{m}$), 60 Ty ($>250 \mu\text{m}$), 100 Ty ($>150 \mu\text{m}$) e de fundo ($<150 \mu\text{m}$). Utilizou-se um macerador rotativo com o objetivo de tornar o mais homogêneo possível cada uma das amostras das frações granulométricas obtidas. Posteriormente, compactou-se as amostras e foram levadas ao FTIR.

Os dados coletados pelo equipamento FTIR foram tratados pelo software ORIGIN PRO v.8 com a técnica *signal smoothing* e plotados pela biblioteca *matplotlib* do *Python engine Google Colab*. Dessa forma, pode-se avaliar os sinais sem os ruídos proeminentes da técnica de análise.

O teste apresentou picos característicos, em regiões idênticas, em todas as amostras. Identificou-se a primeira região com picos largos em todas as amostras entre 3481 cm^{-1} e 3431 cm^{-1} que caracteriza grupos OH de álcoois ou fenóis comuns em compósitos com fibra de vidro e resina epóxi (FR-4) (GOMÉZ et. al, 2023). A segunda região apresentou picos na região de 2361 cm^{-1} e 2337 cm^{-1} que caracteriza, ligações do tipo $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$ que estão presentes em polímeros como Acetonitrila Butil Estireno (ABS) (FONTANA et. al, 2019). A terceira região apresentou picos entre 1580 cm^{-1} e 1684 cm^{-1} que identifica carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) de grupos ésteres provenientes de Poliestirenos (PS) (ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021).

Na região de impressão digital da amostra (abaixo de 1500 cm^{-1}), identificou-se a quarta região com picos entre 1421 a 1399 cm^{-1} que representa substâncias aromáticas como compostos de retardantes de chama presentes no FR-4 (GOMÉZ et. al, 2023). A quinta região possuía picos entre 879 e 850 cm^{-1} que caracterizam Acetonitrila Butil Estireno (ABS) (FONTANA et. al, 2019). Picos na região de 732.25 cm^{-1} a 516 cm^{-1} caracterizam presença de ligações C-Cl e C-Br respectivamente que estão presentes em retardantes de chama que compõem o FR-4 (GOMÉZ et. al, 2023). A figura 5.3.1 a seguir apresenta dos gráficos da análise FTIR das amostras de resíduo de sucata eletroeletrônica pirolisadas.

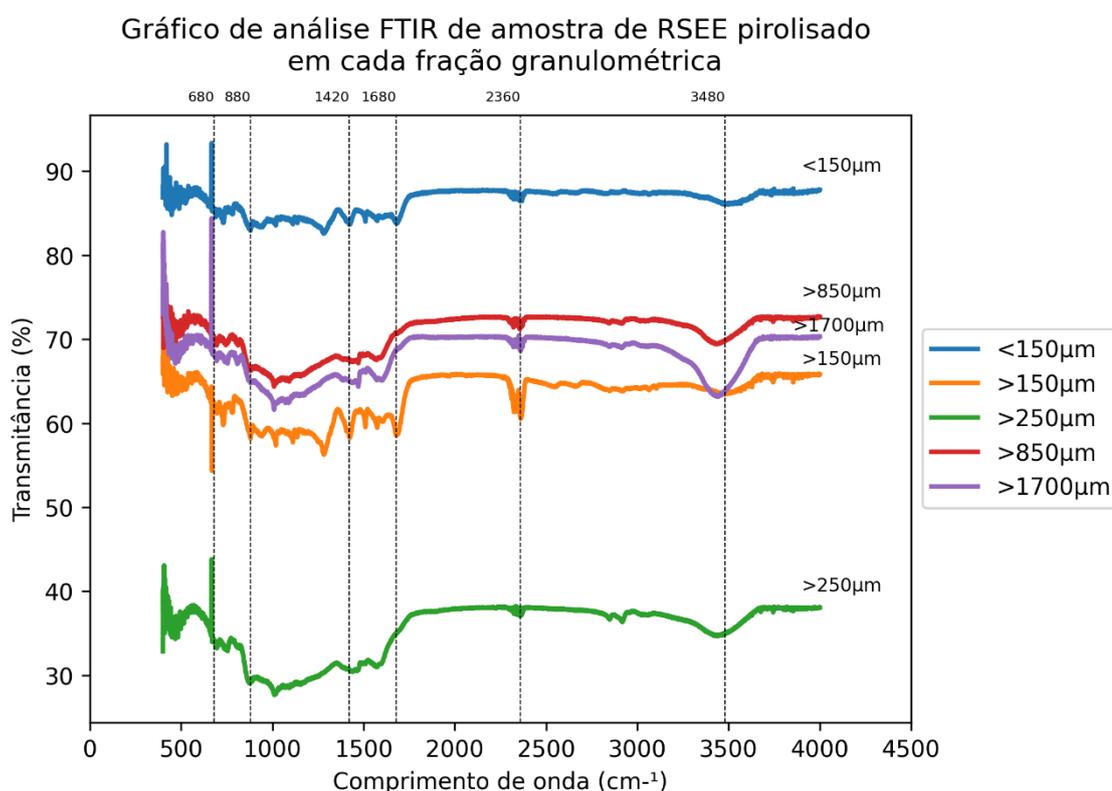


Figura 5.3.1: Análise FTIR das amostras de resíduo de sucata eletroeletrônica pirolisadas em função das partículas de granulometrias <math><150\mu\text{m}</math>, $>150\mu\text{m}$, $>250\mu\text{m}$, $>850\mu\text{m}$ e $>1700\mu\text{m}$.

Alguns picos foram observados apenas algumas granulometrias de partícula e em regiões específicas que reforçam os grupos funcionais dos compostos identificados. Picos duplos foram observados na amostra de granulometria $>850\mu\text{m}$ em 2911 e 2842 cm^{-1} que caracterizam grupos C-H alifáticos, típicos do composto Poliestireno (PS). (ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021). Picos

duplos observados na amostra com granulometria de $>150\mu\text{m}$ em 2659 cm^{-1} e 2532 cm^{-1} que representam ligações C-H alquino e $\text{C}\equiv\text{C}$, típicos de ABS (FONTANA et. al, 2019). Pico em 1580 cm^{-1} nas amostras de $>850\mu\text{m}$ e $>1700\mu\text{m}$ pode indicar presença de grupos amida ou ligações aromáticas $\text{C}=\text{C}$ que estão presentes no composto ABS (FONTANA et. al, 2019). Na região de impressão digital da amostra (abaixo de 1500 cm^{-1}) se observou picos entre 1283 a 1259 cm^{-1} nas amostras de granulometria $<150\mu\text{m}$, $>150\mu\text{m}$ e $>1700\mu\text{m}$ que caracterizam presença de ligações do tipo CO típicas de ésteres, como de Poliestireno (PS) (ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021). A tabela 5.3.6 a seguir apresenta os grupos funcionais e qual composto químico pode ser caracterizado pelos picos que ficaram demonstrados na análise FTIR desenvolvida neste trabalho.

Tabela 5.3.6: Principais picos identificados na análise de FTIR das amostras de resíduo de sucata eletroeletrônica pirolisados.

Wavenumber (cm-1)	Grupo funcional	Possível Composto	Referências
516	C-Br	Retardante de chama do FR-4	GOMÉZ et. al, 2023
732.25	C-H aromático ligado à Cl	Retardante de chama do FR-4	GOMÉZ et. al, 2023
881.5	grupo C-O éster	Acetonitila Butadieno Estireno (ABS)	FONTANA et. al, 2019
1283.5	C-Cl vibração ou grupo C-O ester	Poliestireno (PS)	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
1421	C-O estiramento éster	Poliestireno (PS)	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
1510.5	$\text{C}=\text{C}$ aromático	Acetonitila Butadieno Estireno (ABS)	FONTANA et. al, 2019
1580.75	$\text{C}=\text{C}$ aromático	Acetonitila Butadieno Estireno (ABS)	FONTANA et. al, 2019
1684	C-O éster flexão	Poliestireno (PS)	ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021
2361	$\text{C}\equiv\text{N}$ acetônitrila	Acetonitila Butadieno Estireno (ABS)	FONTANA et. al, 2019
2532.75	$\text{C}\equiv\text{N}$ acetônitrila	Acetonitila Butadieno Estireno (ABS)	FONTANA et. al, 2019
2659.25	$\text{C}\equiv\text{N}$ acetônitrila	Acetonitila Butadieno Estireno (ABS)	FONTANA et. al, 2019
2842.75	$\text{C}\equiv\text{N}$ acetônitrila	Acetonitila Butadieno Estireno (ABS)	FONTANA et. al, 2019
3064.5	CH ligado a aromático	FR-4	GOMÉZ et. al, 2023
3461.75	OH estiramento da resina epóxi	FR-4	GOMÉZ et. al, 2023

5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

O objetivo da análise termogravimétrica era verificar quais dos polímeros que poderiam estar de fato presentes na amostra de resíduo de sucata eletroeletrônica pirolisados, de acordo com o teste de FTIR de forma qualitativa, comparando dados de degradação térmica dos polímeros puros com os da amostra.

A análise termogravimétrica se deu em atmosferas inerte e oxidante com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O teste foi realizado com as amostras

pirolisadas com granulometrias de $<150\mu\text{m}$, $>150\mu\text{m}$, $>250\mu\text{m}$, $>850\mu\text{m}$ e $>1700\mu\text{m}$.

Observou-se que em todos os testes, independentemente da atmosfera, há uma etapa inicial de perda de voláteis que são conhecidos como compostos orgânicos voláteis (VOCs), especialmente bromo-aromáticos (como PBDE, etc.) na região de 200 a 500°C que são oriundos dos retardantes de chama presentes nas fibras que compõem a estrutura dos resíduos de sucata eletrônica (SANITO et al., 2023). Essa perda de massa em todos os testes ficou em no máximo 1.5%. A justificativa está no pré-tratamento com a pirólise em atmosfera de argônio, por 1h à 300°C, que volatizou boa parte dos compostos bromados, em similaridade com o estudo de SHIN; MAI; LEE (2019) e OTSUKI et al. (2019).

Na atmosfera inerte, o comportamento da amostra de $<150\mu\text{m}$ apresentou três etapas de degradação. A etapa inicial (1) ocorre a primeira degradação que se inicia em 231°C até a temperatura de 334°C com perda de massa de 2.43%. Em sequência vem a segunda etapa de degradação (2) que vai de 334°C até 447°C com perda de 2.54% em massa. Após isso, a terceira etapa de degradação (3) se inicia aos 447°C e vai até 696°C, perdendo 11.35% em massa, em relação a etapa anterior. Depois todas as etapas, sobra um resíduo que ainda sofre uma leve perda até a temperatura de 1000°C (fim da análise) sem atingir o equilíbrio, com cerca de 76.78% da massa inicial. As temperaturas de degradação máxima definidas pela curva da derivada (DTG) são $T_1= 301^\circ\text{C}$, $T_2= 405^\circ\text{C}$, $T_3= 626^\circ\text{C}$ que representam as temperaturas onde a velocidade de degradação é máxima, durante as etapas de mesmo nome. A figura 5.4.1 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de $<150\mu\text{m}$, em atmosfera inerte, possuindo 10°C/min de taxa de aquecimento.

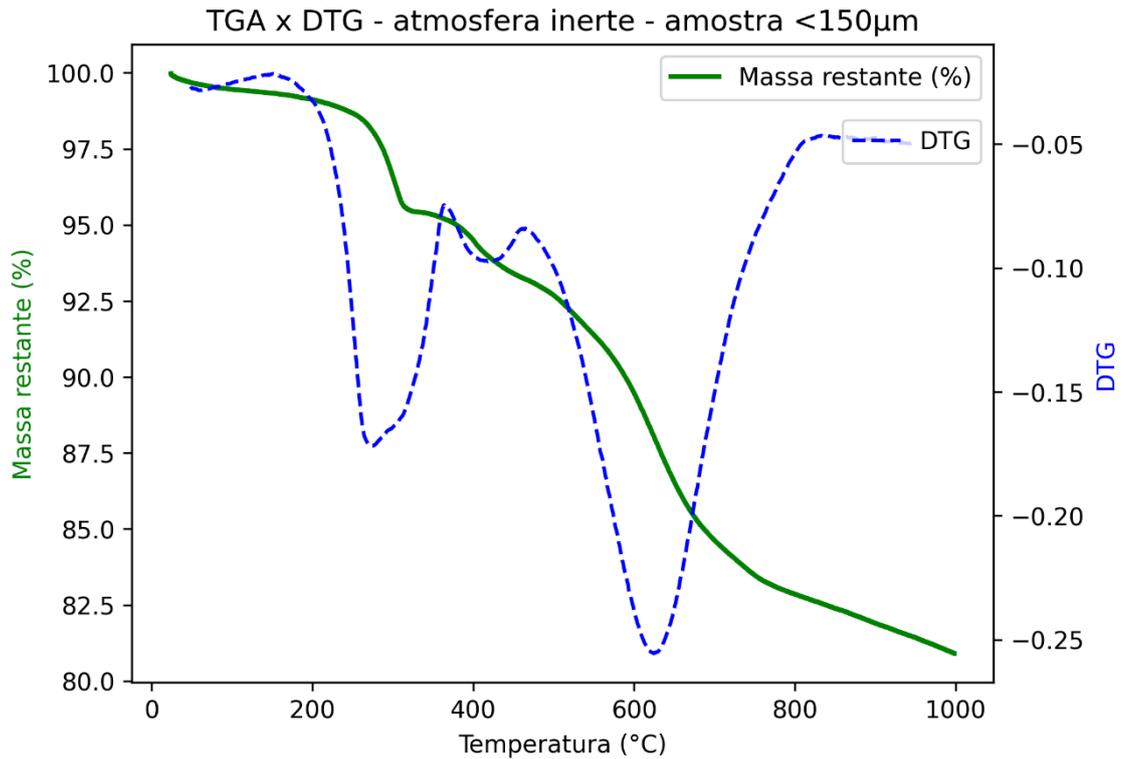


Figura 5.4.1: Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletrônica de granulometria <150µm em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de 10°C/min.

No teste em atmosfera oxidante, o comportamento da amostra de <150µm apresentou três etapas de degradação. A etapa inicial (1) ocorre a primeira degradação que se inicia em 218°C até a temperatura de 343°C com perda de massa de 3.03%. Em sequência vem a segunda etapa de degradação (2) que vai de 343°C até 469°C com perda de 14.07% em massa. Após isso, a terceira etapa de degradação (3) se inicia aos 469°C e vai até 694°C, perdendo 9.95% em massa. Depois todas as etapas, sobra um resíduo com cerca de 71.98% da massa inicial. As temperaturas de degradação máxima definidas pela curva da derivada (DTG) são T1= 295°C, T2= 412°C, T3= 545°C que representam as temperaturas onde a velocidade de degradação é máxima, durante as etapas de mesmo nome. A figura 5.4.2 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de <150µm, em atmosfera inerte, possuindo 10°C/min de taxa de aquecimento.

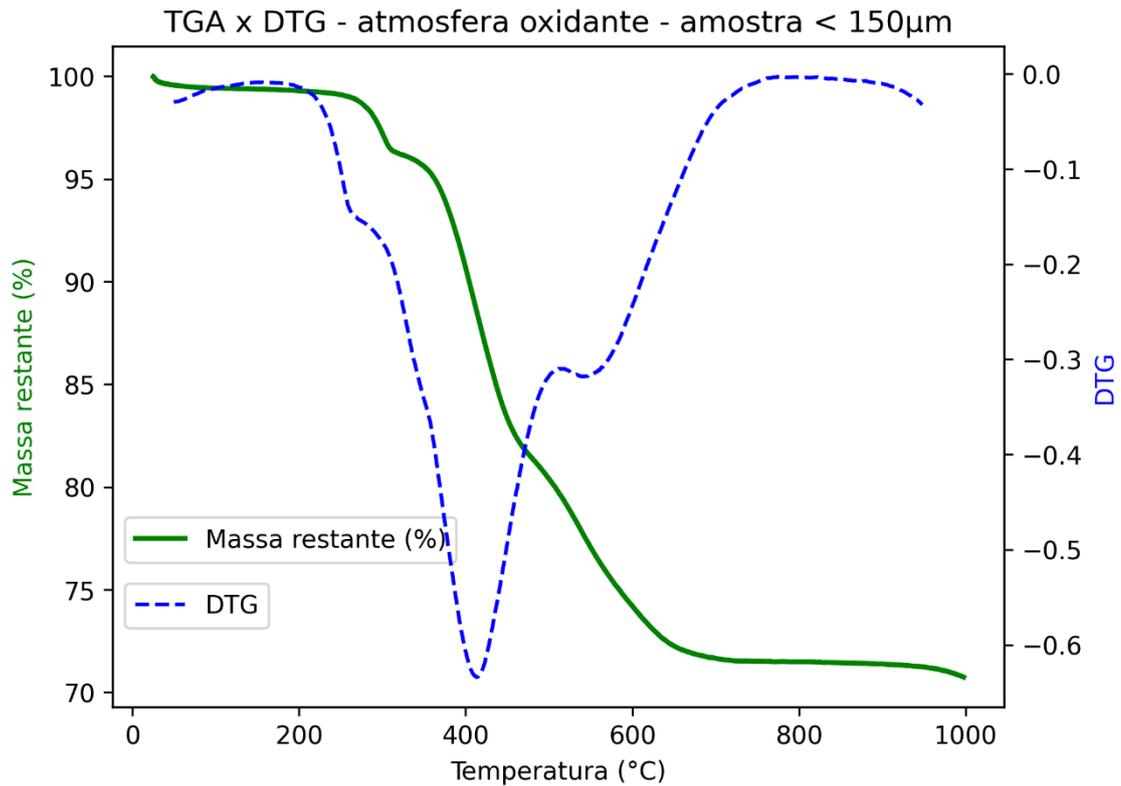


Figura 5.4.2: Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletrônica de granulometria <150µm em atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de 10°C/min.

O comportamento da amostra de >150µm, na atmosfera inerte, apresentou duas etapas de degradação. A etapa (1) ocorre a primeira degradação que se inicia em 220°C até a temperatura de 325°C com perda de massa de 2.44%. Em sequência vem a segunda etapa de degradação (2) que vai de 325°C até 717°C com perda de 14.42% em massa. Depois todas as etapas, sobra um resíduo que ainda sofre uma leve perda até a temperatura de 1000°C (fim da análise) sem atingir o equilíbrio, com cerca de 76.72% da massa inicial. As temperaturas de degradação máxima definidas pela curva da derivada (DTG) são T1= 295°C e T2= 537°C que representam as temperaturas onde a velocidade de degradação é máxima, durante as etapas de mesmo nome. A figura 5.4.3 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de >150µm, em atmosfera inerte, possuindo 10°C/min de taxa de aquecimento.

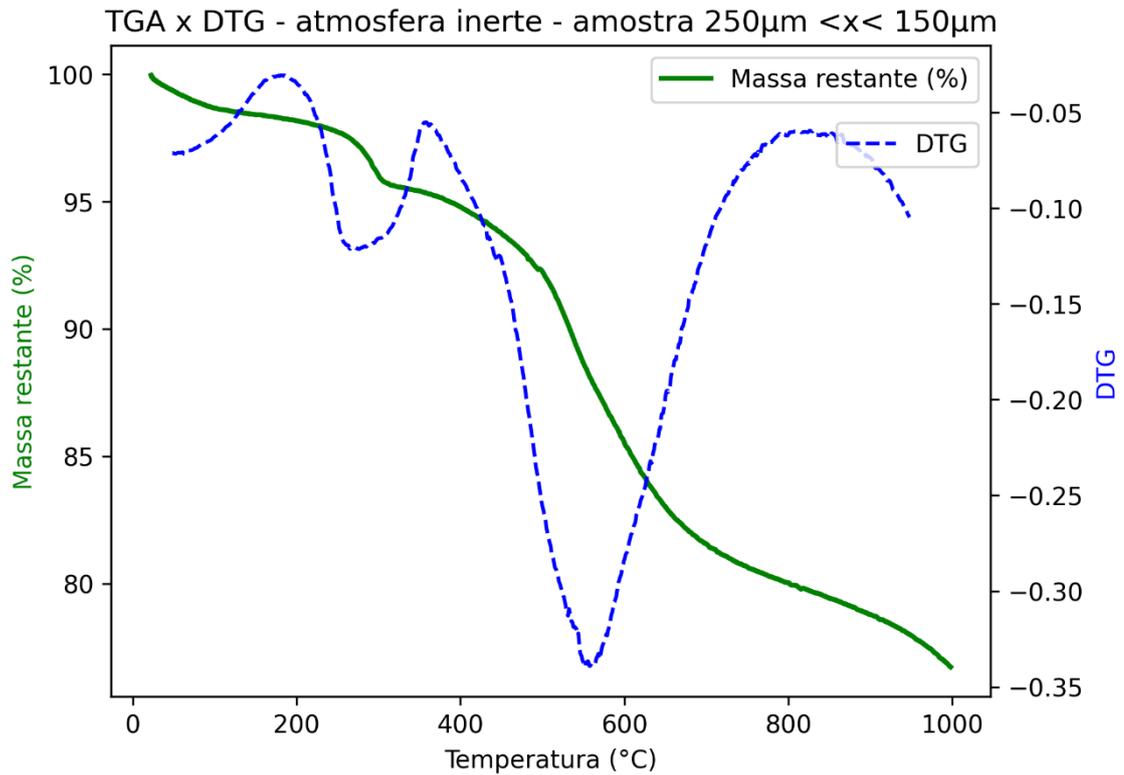


Figura 5.4.3: Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletrônica de granulometria >150 μ m em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A análise termogravimétrica para a fração granulométrica de >150 μ m na atmosfera oxidante apresentou eventos concomitantes de degradação com uma perda total de 47% em massa da amostra inicial, dessa forma o resíduo ainda possuía 52% da amostra inicial, mantendo estabilidade na massa a partir da temperatura de 764°C. A curva TGA apresentou três etapas de degradação com faixas de 242 a 345°C (1), 345 a 518°C (2) e 518 a 764°C (3). As temperaturas máximas de degradação, na curva DTG, para as etapas de degradação 1, 2 e 3 foram de 289°C, 464°C, 668°C respectivamente. As perdas de massa nas etapas de degradação 1, 2 e 3 foram de 1.67%, 17.67% e 25.99% respectivamente. A figura 5.4.3 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de >150 μ m, em atmosfera oxidante, possuindo 10°C/min de taxa de aquecimento.

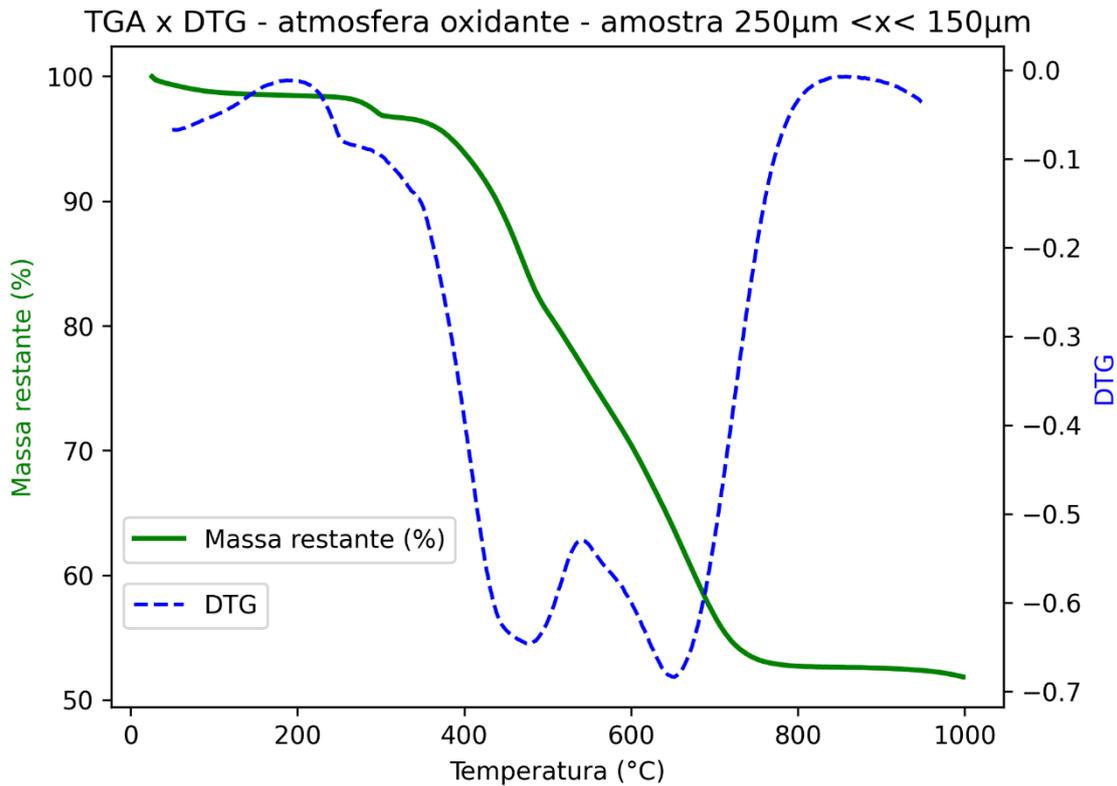


Figura 5.4.4: Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletroeletrônica de granulometria >150 μ m em atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A amostra de granulometria >250 μ m apresentou o comportamento, na atmosfera inerte, de apenas duas etapas de degradação. A primeira etapa (1) ocorre uma degradação com 3.0% de perda de massa, no intervalo de 207 a 379 °C. Em sequência vem a segunda etapa de degradação (2), com 13.21% de perda em massa, com intervalo de 379 a 683°C.

Depois todas as etapas, sobra um resíduo que ainda sofre uma leve perda até a temperatura de 1000°C (fim da análise) sem atingir o equilíbrio, com cerca de 76.78% da massa inicial. As temperaturas de degradação máxima, definidas pela curva de derivada (DTG), das etapas (1) e (2) respectivamente são de T₁= 287°C e T₂= 527°C A figura 5.4.5 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de >250 μ m, em atmosfera inerte, possuindo 10°C/min de taxa de aquecimento.

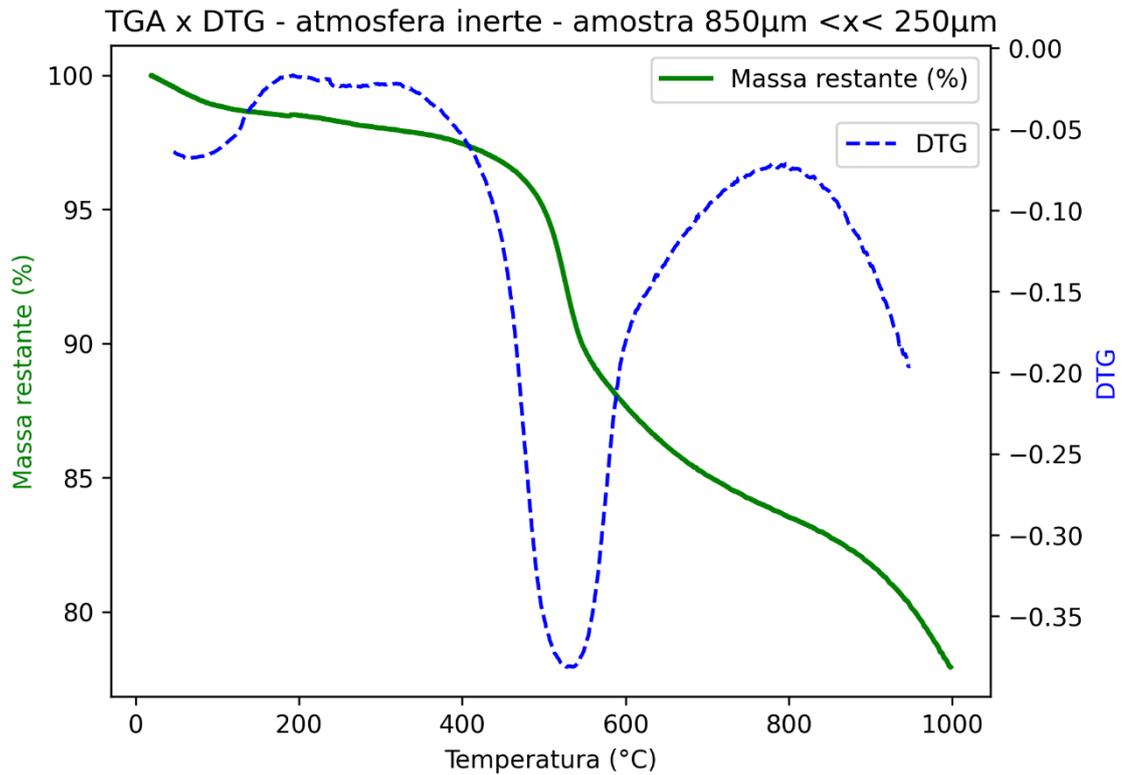


Figura 5.4.5 - Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletrônica de granulometria >250µm em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de 10°C/min.

No teste em atmosfera oxidante, o comportamento da amostra de >250µm apresentou duas etapas de degradação. A etapa (1) está no intervalo de 344 a 559°C e tem temperatura de degradação máxima de 498°C, com perda de massa de 18.4%. A segunda etapa de degradação (2) tem seu intervalo entre 559 a 746°C, com temperatura máxima de degradação 601°C e perda de massa de 12.54%. O resíduo que se forma após a temperatura de 746°C tem massa de 68.11% da amostra inicial. A figura 5.4.6 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de <150µm, em atmosfera inerte, possuindo 10°C/min de taxa de aquecimento.

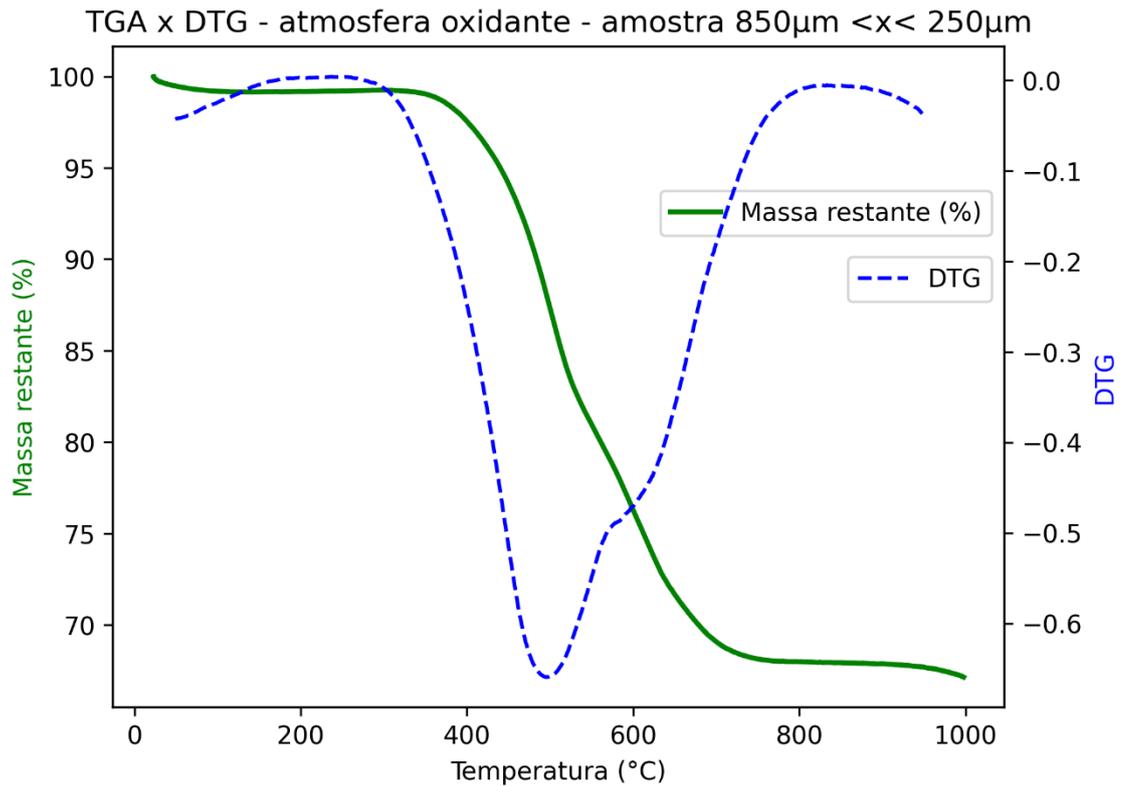


Figura 5.4.6 - Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletroeletrônica de granulometria >250 μ m em atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de 10°C/min.

O comportamento da amostra de granulometria >850 μ m, na atmosfera inerte, apresentou uma etapa de degradação. A etapa inicial (1) ocorre a primeira degradação que se inicia em 244 °C até a temperatura de 685 °C com perda de massa de 11.96 %. Depois todas as etapas, sobra um resíduo que ainda sofre uma leve perda até a temperatura de 1000°C (fim da análise) sem atingir o equilíbrio, com cerca de 80.86 % da massa inicial. As temperaturas de degradação máxima definidas pela curva da derivada (DTG) são T1= 529 °C que representam as temperaturas onde a velocidade de degradação é máxima. A figura 5.4.7 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de >850 μ m, em atmosfera inerte, possuindo 10°C/min de taxa de aquecimento.

O comportamento da amostra de granulometria >850 μ m, na atmosfera oxidante, apresentou uma etapa de degradação. A etapa inicial (1) ocorre a primeira degradação que se inicia em 411 °C até a temperatura de 652 °C com perda de massa de 11.29 %.

Por fim, um resíduo, com cerca de 82.81 % da massa inicial, ainda sofre uma leve perda até a temperatura de 1000°C (fim da análise) sem atingir o equilíbrio, A temperaturas de degradação máxima definida pela curva da derivada (DTG) é de $T_1 = 527$ °C. A figura 5.4.8 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de $>850\mu\text{m}$, em atmosfera oxidante, possuindo $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de taxa de aquecimento.

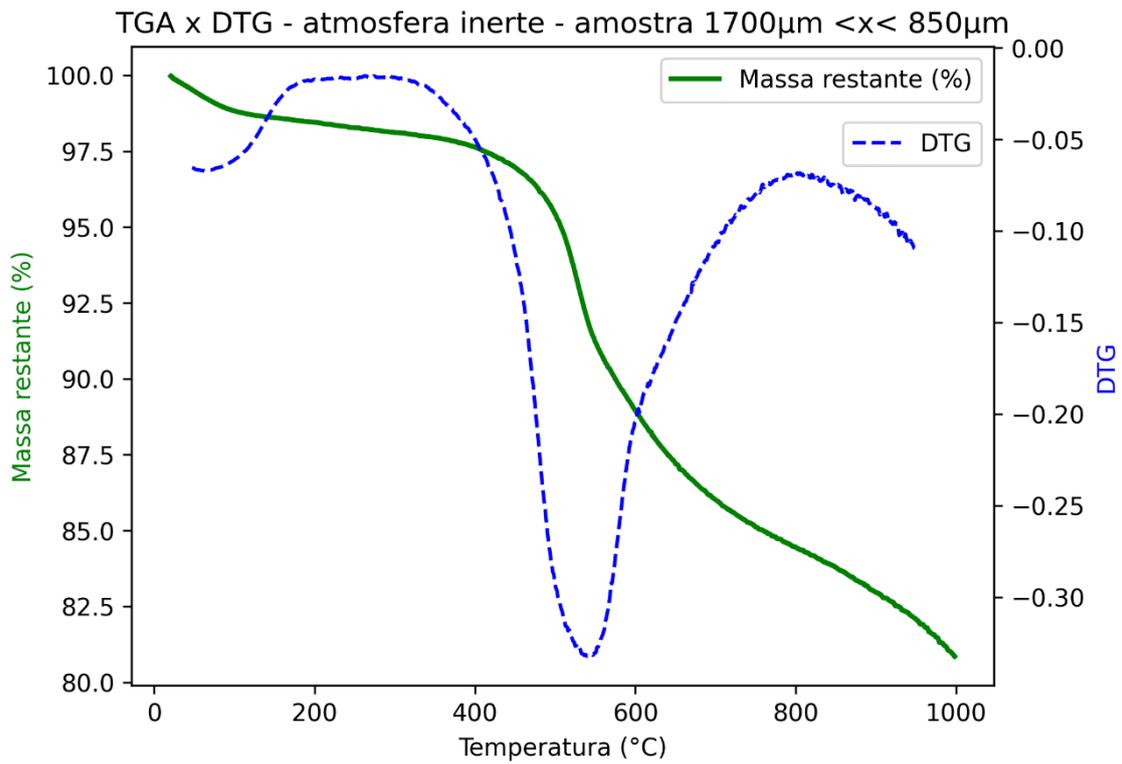


Figura 5.4.7 - Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletrônica de granulometria $>850\mu\text{m}$ em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

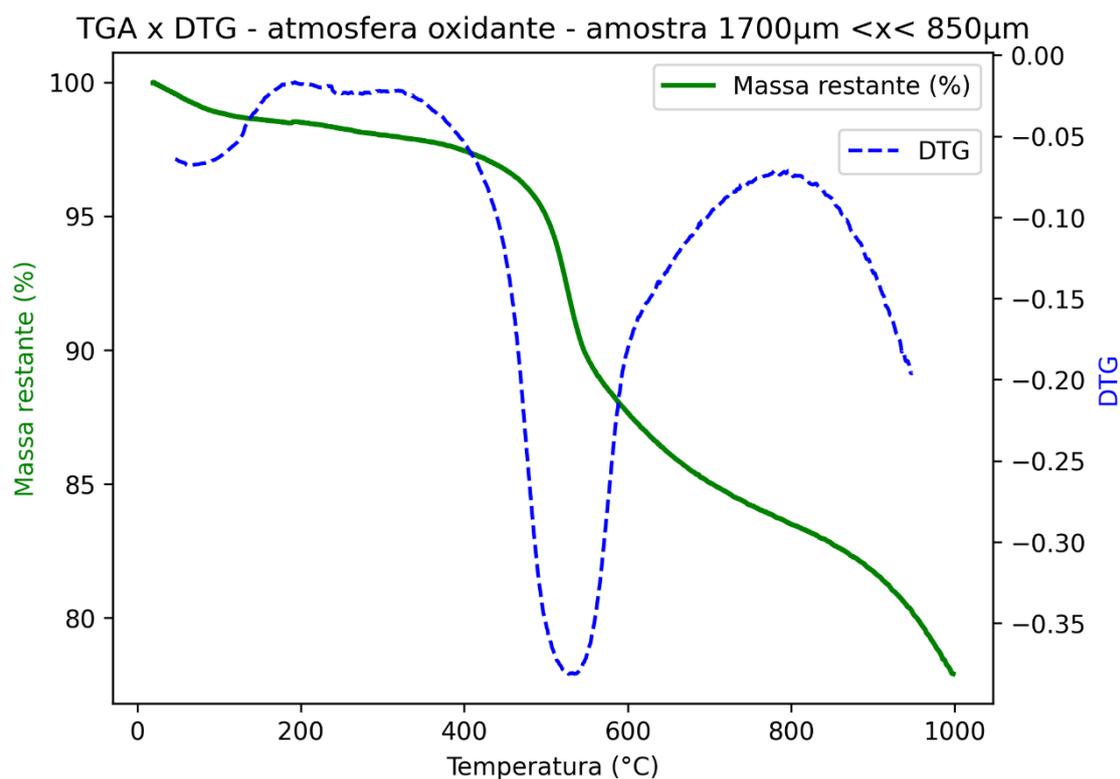


Figura 5.4.8: *Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletroeletrônica de granulometria >850µm em atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de 10°C/min.*

O comportamento da amostra de granulometria >1700µm, na atmosfera inerte, apresentou duas etapas de degradação. A etapa inicial (1) ocorre a primeira degradação que se inicia em 223 °C até a temperatura de 332 °C com perda de massa de 2.48 %. Em sequência vem a segunda etapa de degradação (2) que vai de 332 °C até 771 °C com perda de 15.16 % em massa.

Depois todas as etapas, sobra um resíduo que ainda sofre uma leve perda até a temperatura de 1000°C (fim da análise) sem atingir o equilíbrio, com cerca de 76.86 % da massa inicial. As temperaturas de degradação máxima definidas pela curva da derivada (DTG) são T1= 296 °C e T2 = 539 °C. que representam as temperaturas onde a velocidade de degradação é máxima, durante as etapas de mesmo nome. A figura 5.4.9 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de >1700µm, em atmosfera inerte, possuindo 10°C/min de taxa de aquecimento.

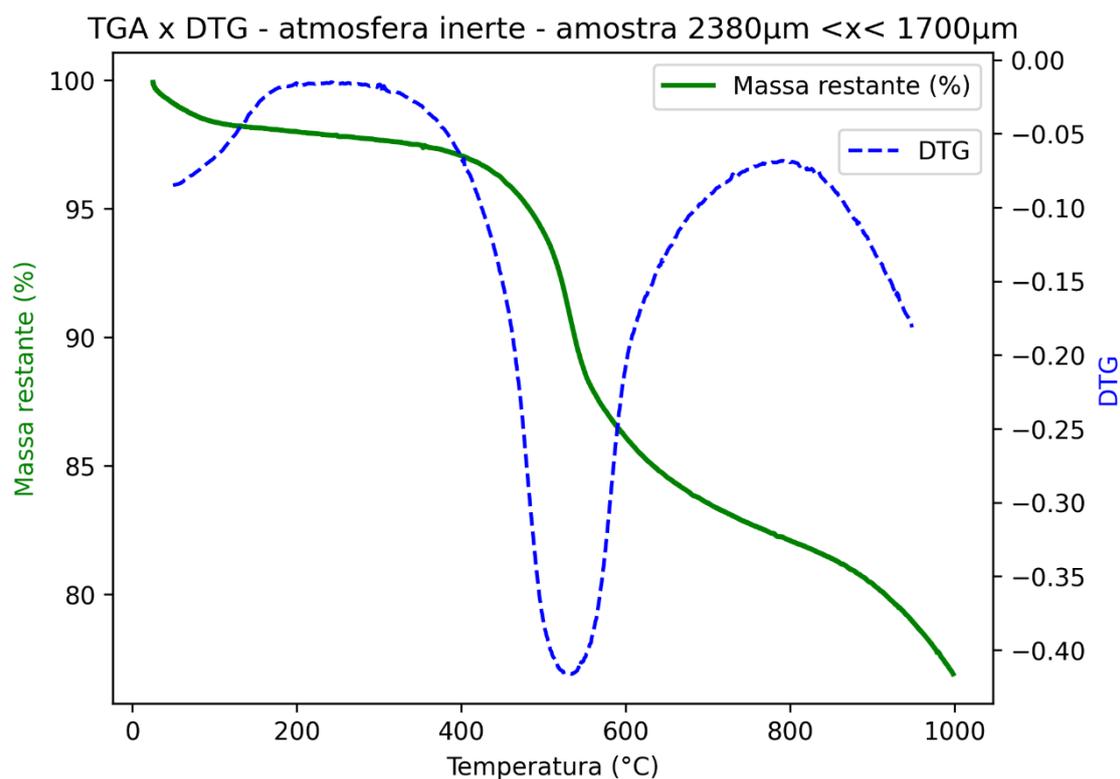


Figura 5.4.9 - Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletroeletrônica de granulometria >1700µm em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de 10°C/min.

O comportamento da amostra de granulometria >1700µm, na atmosfera oxidante, apresentou duas etapas de degradação. A etapa inicial (1) ocorre a primeira degradação que se inicia em 346 °C até a temperatura de 498 °C com perda de massa de 18.7 %. Em sequência vem a segunda etapa de degradação (2) que vai de 498 °C até 710 °C com perda de 19.55 % em massa.

Depois da segunda etapa, sobra um resíduo que atinge o equilíbrio, com cerca de 60.6% da massa inicial. As temperaturas de degradação máxima definidas pela curva da derivada (DTG) são T₁= 457 °C e T₂ = 543°C. A figura 5.4.10 a seguir mostra o teste realizado com a granulometria de >1700µm, em atmosfera oxidante, possuindo 10°C/min de taxa de aquecimento.

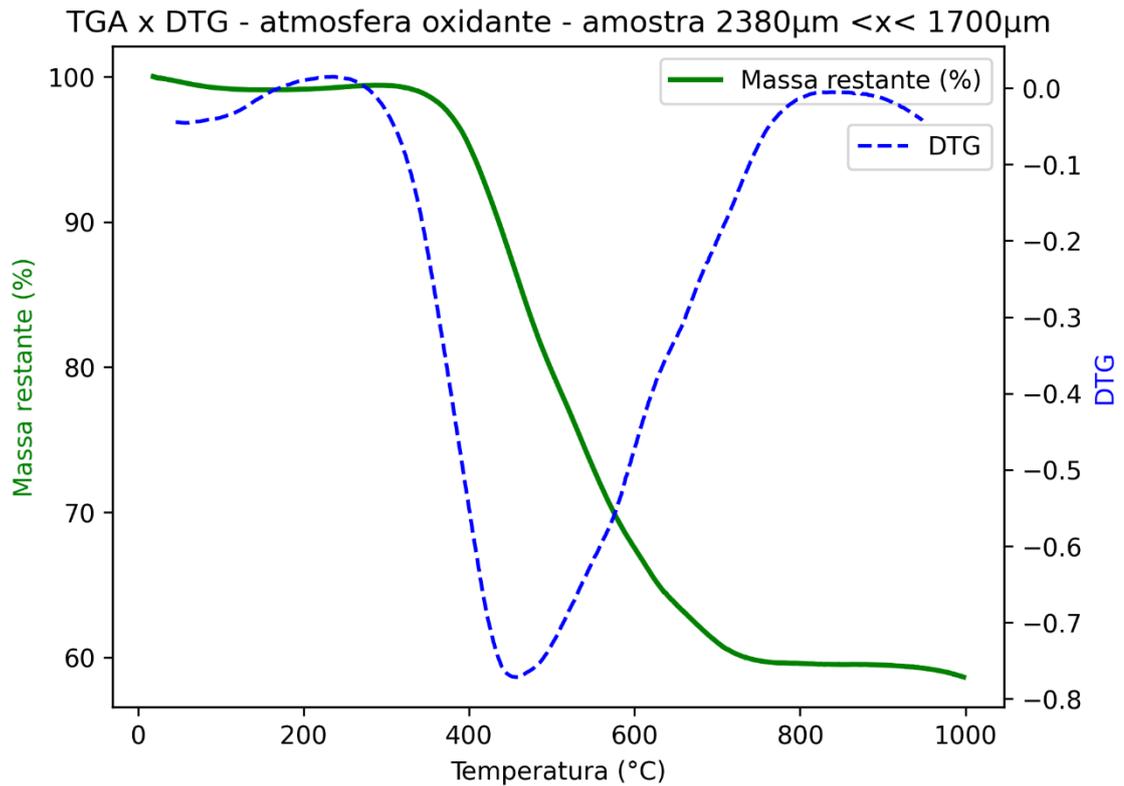


Figura 5.4.10 - Análise termogravimétrica para a amostra de resíduo de sucata eletrônica de granulometria >1700 μm em atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A diferença percebida entre as análises é que na atmosfera oxidante as etapas ficam mais bem definidas, com maior perda de massa.

Com os dados, nota-se que há diferença nas temperaturas ONSET das etapas de degradação da análise em atmosfera inerte em relação à análise em atmosfera oxidante. As atmosferas têm uma diferença no intervalo de 15°C a 40°C para o início das degradações, em todas as granulometrias. As temperaturas de degradação máxima, para todas as granulometrias, são próximas em relação às duas atmosferas. (290°C a 515°C)

Nota-se que a perda de massa do material gira em torno de 25%, independente da atmosfera utilizada, o que é esperado, pois segundo VAN YKEN et al. (2023b), GOMEZ et al. (2023) e SAHAJWALLA; HOSSAIN (2023). a composição de orgânicos representa entre 25 e 30% da massa total dos resíduos de materiais eletrônicos.

A atmosfera oxidante faz a massa chegar a seu percentual residual, enquanto na atmosfera inerte não. Isso deve ocorrer devido ao negro de fumo

resíduo da combustão polimérica (GOMÉZ et al., 2023). Isso indica que há uma maior facilidade de tratar o resíduo de sucata eletroeletrônica em atmosferas oxidantes, uma vez que é possível chegar ao resíduo com menos energia gasta e as etapas de degradação ficam bem mais bem definidas, segundo os expostos nos gráficos das figuras de 5.4.1 a 5.4.10.

Esses valores de temperatura ONSET e de degradação máxima nas atmosferas inerte e oxidante se aproximam dos valores previstos na literatura dos compostos FR-4 - composto fibra de vidro com resina epóxi fortalecido com retardante de chama (GOMÉZ et. al, 2023 e VAN YKEN et. al, 2023a), Acrilonitrila Butadieno Estireno - ABS (FONTANA et al., 2019) e Poliestireno - PS (ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021) apresentados na análise de FTIR, indicando suas presenças nas amostras com as frações granulométricas analisadas.

A tabela 5.4.1 a seguir apresenta a distribuição mássica média dos compostos identificados em cada fração granulométrica, com base na literatura, através do teste de TGA realizado neste trabalho.

Tabela 5.4.1 – Distribuição mássica dos compostos poliméricos através do teste TGA

Fração	Voláteis	FR-4	Poliestireno (PS)	Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS)	Resíduo
<150µm	2.06%	2.73%	8.31%	10.65%	76.26%
>150µm	1.87%	2.06%	20.21%	8.84%	67.04%
>250µm	1.88%	1.50%	12.88%	9.20%	74.55%
>850µm	2.39%	0.00%	11.63%	0.00%	85.99%
>1700µm	1.53%	1.24%	17.36%	9.35%	70.53%
Total	1.95%	1.51%	14.08%	7.61%	74.87%

De acordo com os dados da tabela, a fração de polímeros como Poliestireno (PS) tem uma média de 14.08%, podendo chegar a 20% em massa na fração granulométrica de >150 µm.

Levando-se em consideração que a maior parte do material está retida na fração granulométrica de >850 µm, a quantidade de polímero nesta fração chega a 12.88%, obtendo 4.5% da massa total das amostras pirolisadas. Isso indica que o Poliestireno pode ser uma excelente fonte de carbono na cloração seletiva dos metais de interesse, uma vez que está presente em uma quantidade significativa da massa. O composto Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) chega a 7.61% de

média nas frações, não sendo identificado na fração de maior quantidade retida nas peneiras (>850 µm). Pode ser como fonte de carbono alternativa pela concentração presente em outras frações, porém por ser uma cadeia nitrogenada, também dificultaria o processo de cloração metálica.

5.5 Simulação da Cloração de metais de interesse em resíduo de sucata eletroeletrônica

5.5.1 Dados gerais e definições de parâmetros reacionais

Para a realização da simulação da cloração dos metais de interesse na matriz da amostra pirolisada de resíduo de sucata eletroeletrônica se utilizou o software HSC Chemistry que possui em sua base de dados inúmeros de compostos químicos.

Selecionou-se o monômero estireno (C_8H_8), pois o software não possuía o polímero correspondente. A reação considerou a presença de $O_2(g)$ por ser uma atmosfera redutora gerada *in situ*, pela combustão da fração polimérica, e ter reações exotérmicas que ajudaram na produção de energia necessária para a cloração dos metais de interesse, dessa forma, além disso, a reação poderia ocorrer em um forno aberto, possibilitando um processo industrial mais simples que os que necessitam manipulação de inertes.

Como a temperatura de degradação do estireno está em torno de $500^\circ C$ (ANNAMALAI; GURUMURTHY, 2021), utiliza-se um intervalo de temperatura de $600^\circ C$ a $1200^\circ C$ com o objetivo de garantir que o monômero estireno (C_8H_8) esteja em sua fase gasosa ou degradado em subprodutos, facilitando as reações do processo de cloração dos metais livres.

O composto FR-4 é resistente à cloro e outros agentes oxidantes (VAN YKEN et al., 2023b). Como se degrada na faixa de temperatura de $300^\circ C$ (GOMÉZ et al., 2023) não se considera como presente nas reações dessa conceituação de processo termoquímico.

Os balanços foram realizados para dois moles do elemento cloro ($Cl_2(g)$ ou $2 NaCl$), a fim de garantir comparação entre os dados entre os agentes cloretantes utilizados. Os cloretos metálicos ($MeCl_x$) foram considerados todos na forma gasosa, pois possuíam dados mais precisos dentro do software e o intervalo de temperatura utilizado possui esses cloretos no mínimo em sua forma líquida,

possuindo assim pressão de vapor e facilidade de ir à sua forma gasosa, devido Às baixas concentrações estimadas.

Tabela 5.5.1.1 - Temperatura de fusão e ebulição dos cloretos dos metais de interesse. (HSC Chemistry)

Metal	Cloreto Metálico	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Ag	AgCl	457	1562
Au	AuCl	300	1327
Cu	CuCl	430	1400
Cu	CuCl ₂	598	827

5.5.2 Cloração da Prata (Ag)

5.5.2.1 Cloração de prata com gás cloro

A prata é atacada pelo gás cloro conforme as reações químicas expostas nas equações a seguir, considerando a combustão completa do polímero, conforme a reação química apresentada na Equação 3.



O gás cloro (Cl₂(g)) se demonstra um bom agente cloretante da prata com o uso do carbono presente no polímero com a atmosfera oxidante (ar) com energia livre de Gibbs (ΔG) na ordem de -1050 kJ a -840 kJ e constante de equilíbrio (K) na ordem de 10²⁹ a 10⁶³, demonstrando-se que a reação é espontânea e irreversível. A Figura 5.5.2.1.1 apresenta os dados da simulação da cloração da prata (Ag) mediante gás Cloro (Cl₂(g)) em forno aberto com o monômero estireno (C₈H₈) como fonte de carbono.

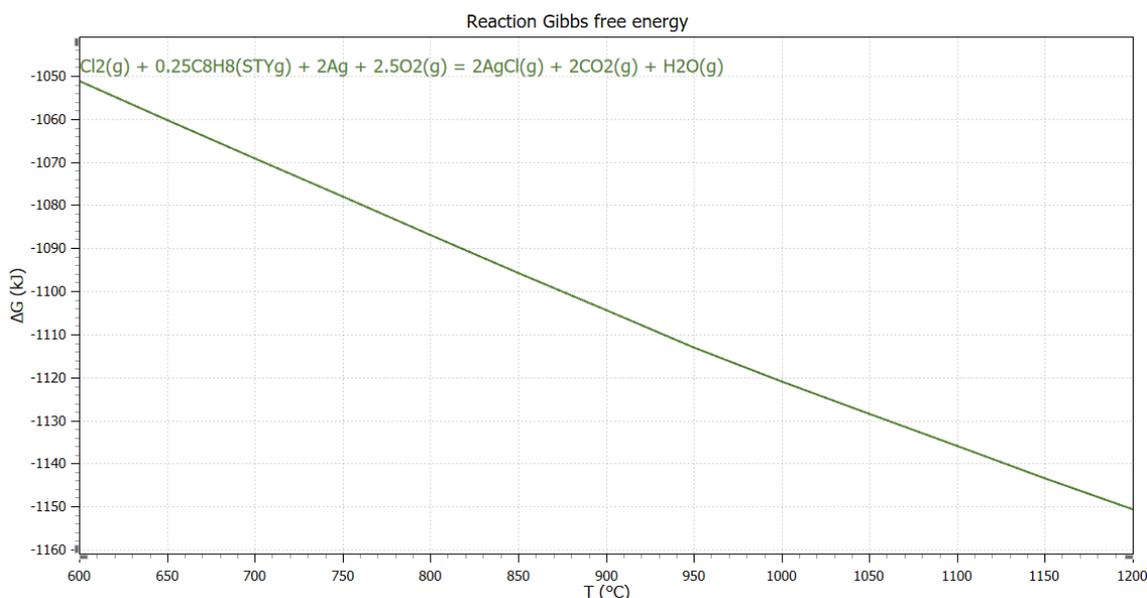


Figura 5.5.2.1.1 - Dados da cloração de prata (Ag) com gás cloro (Cl₂) e uso do monômero estireno (C₈H₈) como fonte de carbono.

5.5.2.2 Cloração de prata com cloreto de sódio

As reações que descrevem a cloração de prata (Ag) com cloreto de sódio, no sistema de forno aberto (presença de O₂(g)), utilizando-se o monômero estireno (C₈H₈) como fonte de carbono estão descritas através da equação 4. Esses dados consideram dióxido de carbono (CO₂(g)) como único produto gasoso de carbono, de acordo com suas regiões de predominâncias prescritas pela reação de combustão completa do conteúdo orgânico.



O cloreto de sódio (NaCl) se apresenta como um bom agente cloretante da prata nas condições da reação simulada (forno aberto com presença de oxigênio e uso do monômero estireno como fonte de carbono) possuindo valores de energia livre de Gibbs da ordem de -820 kJ a -440 kJ. A ordem da constante de equilíbrio está entre 10²⁰ e 10⁴⁸, demonstrando assim ser uma reação irreversível e espontânea. A Figura 5.5.2.2.1 apresenta os dados da simulação da cloração da prata (Ag) mediante cloreto de sódio (NaCl) em forno aberto com uso do monômero estireno (C₈H₈) como fonte de carbono.

A diferença é de aproximadamente 33.33% em relação aos valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para a cloração da prata (Ag) com gás cloro (Cl₂(g)).

Os valores da constante de equilíbrio (K) possuem diferenças na ordem de grandeza na ordem de 10^{15} . Como as diferenças não interferem na espontaneidade e irreversibilidade da reação, pode-se considerar que o cloreto de sódio é um agente cloretante interessante para a prata por ser mais barato que o gás cloro, e por ser um reagente mais ameno em termos ambientais.

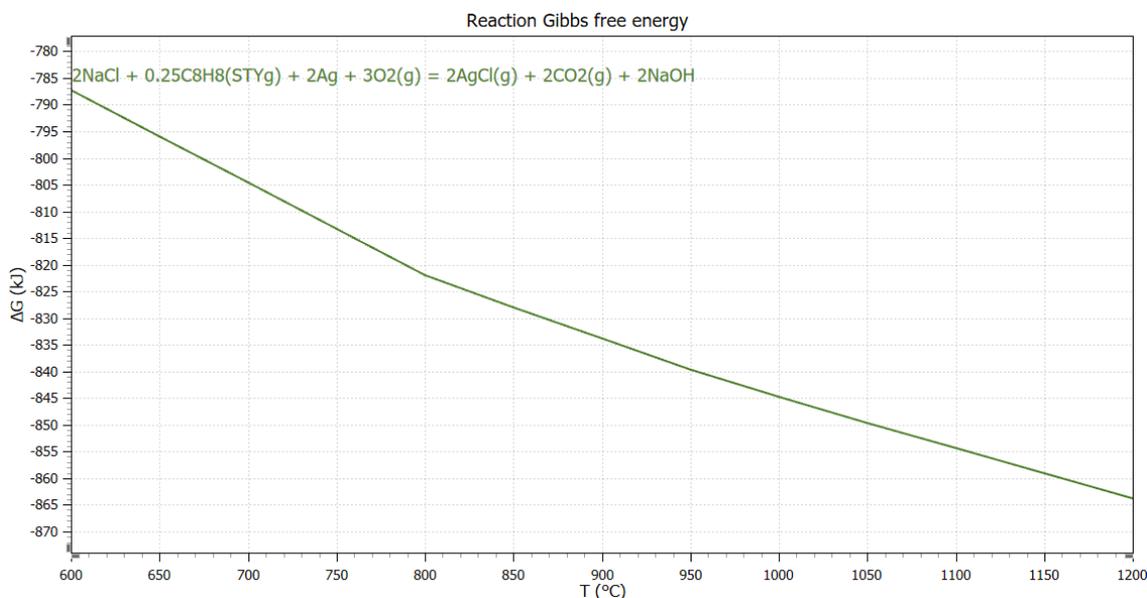


Figura 5.5.2.2.1 – Dados da simulação da cloração da prata (Ag) mediante Cloreto de sódio (NaCl) em forno aberto com uso do monômero estireno (C₈H₈) como fonte de carbono.

5.5.3 Cloração do Ouro (Au)

5.5.3.1 Cloração do ouro com gás cloro.

O ouro (Au) é atacado pelo gás cloro conforme a reação química exposta na equação 5. Esses dados consideram dióxido de carbono (CO₂(g)) como único produto gasoso de carbono, de acordo com a reação de combustão completa, descrita na Equação 5.



O gás cloro (Cl₂(g)) se demonstra um bom agente cloretante do ouro livre na matriz com o uso do carbono presente no polímero com a atmosfera oxidante (ar) com energia livre de Gibbs (ΔG) na ordem de -980 kJ a -580 kJ e constante de equilíbrio (K) na ordem de 10^{26} a 10^{56} , demonstrando-se que a reação é espontânea e irreversível. A Figura 5.5.3.1.1 a seguir apresenta os dados da

simulação da cloração do ouro (Au) mediante gás Cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) em forno aberto com uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

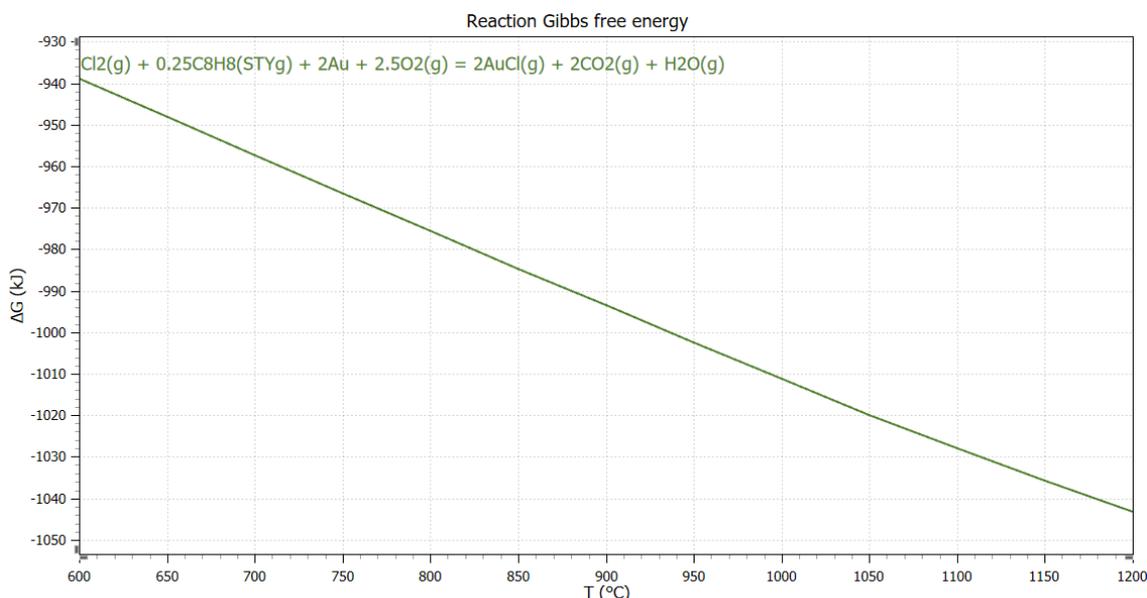


Figura 5.5.3.1.1 - Simulação da cloração do ouro (Au) mediante gás Cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) em forno aberto com uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

5.5.3.2 Cloração do ouro com cloreto de sódio

As reações que descrevem a cloração do ouro (Au) com cloreto de sódio, no sistema de forno aberto (presença de $\text{O}_2(\text{g})$), utilizando-se o monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono estão descritas através da equação 6 a seguir. Esses dados consideram dióxido de carbono ($\text{CO}_2(\text{g})$) como único produto gasoso de carbono, segundo a reação de combustão completa.



O cloreto de sódio (NaCl) se apresenta como um bom agente cloretante do ouro nas condições da reação simulada (forno aberto com presença de oxigênio e uso do monômero estireno como fonte de carbono) possuindo valores de energia livre de Gibbs da ordem de -700 kJ a -330 kJ. A ordem da constante de equilíbrio está entre 10^{17} e 10^{41} , demonstrando assim ser uma reação irreversível e espontânea. A Figura 5.5.3.2.1 apresenta os dados da simulação da cloração do ouro (Au) mediante cloreto de sódio (NaCl) em forno aberto com uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

A diferença é de aproximadamente 34.80% em relação aos valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para a cloração do ouro (Au) com gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$). A constante de equilíbrio (K) também possui valores com diferença na ordem de grandezas. Como as diferenças não interferem na espontaneidade e nem na reversibilidade da reação, pode-se considerar que o cloreto de sódio é um agente cloretante interessante para o ouro por ser mais barato que o gás cloro e mais ameno ao meio ambiente.

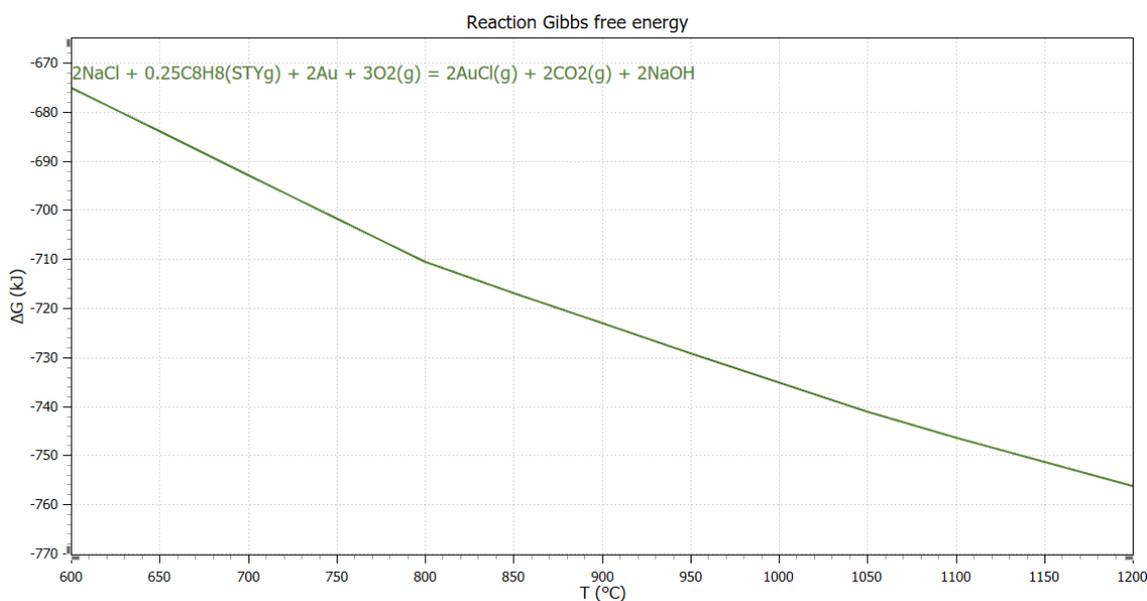


Figura 5.5.3.2.1 - Simulação da cloração do ouro (Au) mediante cloreto de sódio (NaCl) em forno aberto com uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

5.5.4 Cloração do Cobre I (Cu^{+1})

5.5.4.1 Cloração do cobre I com gás cloro

O cobre I (Cu^{+1}) é atacado pelo gás cloro conforme as reações químicas expostas na equação 7 a seguir. Esses dados consideram dióxido de carbono ($\text{CO}_2(\text{g})$) como único produto gasoso de carbono, de acordo com a hipótese de combustão completa do conteúdo polimérico da amostra.



O gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) se demonstra um bom agente cloretante do cobre I livre na matriz com o uso do carbono presente no monômero estireno com a atmosfera oxidante (ar) com energia livre de Gibbs (ΔG) na ordem de -1075kJ a -695kJ e

constante de equilíbrio (K) na ordem de 10^{30} a 10^{63} , demonstrando-se que a reação é espontânea e irreversível. A Figura 5.5.4.1.1 a seguir apresenta os dados da simulação da cloração do cobre I (Cu^{+1}) mediante gás Cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) em forno aberto uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

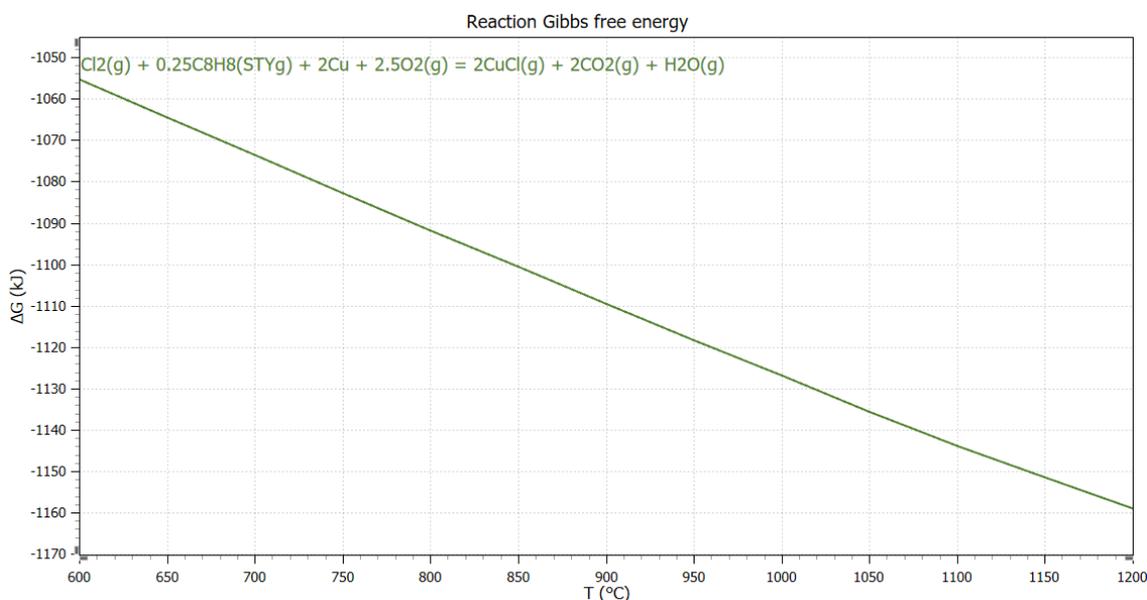


Figura 5.5.4.1.1 - Dados da cloração de cobre I (Cu^{+1}) com gás cloro (Cl_2) e uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

5.5.4.2 Cloração do cobre I com cloreto de sódio

As reações que descrevem a cloração do Cobre I (Cu^{+1}) com cloreto de sódio, no sistema de forno aberto (presença de $\text{O}_2(\text{g})$), utilizando-se o monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono estão descritas através da equação 8. Esses dados consideram dióxido de carbono ($\text{CO}_2(\text{g})$) como único produto gasoso de carbono, tomando como referência a reação de combustão completa.



O cloreto de sódio (NaCl) se apresenta como um bom agente cloretante do cobre I nas condições da reação simulada (forno aberto com presença de oxigênio e uso do monômero estireno como fonte de carbono) possuindo valores de energia livre de Gibbs da ordem de -820kJ a -440 kJ. A ordem da constante de equilíbrio está entre 10^{21} e 10^{48} , demonstrando assim ser uma reação irreversível

e espontânea. A Figura 5.5.4.2.1 apresenta os dados da simulação da cloração do cobre I (Cu^{+1}) mediante cloreto de sódio (NaCl) em forno aberto com uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

A diferença é de aproximadamente 28.80% em relação aos valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para a cloração do ouro (Ag) com gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$). A constante de equilíbrio (K) também possui valores com diferença na ordem de grandezas em torno de 10^{15} . Como essas diferenças nos parâmetros reacionais não interferem na espontaneidade e nem na reversibilidade da reação, pode-se considerar que o cloreto de sódio é um agente cloretante interessante para o cobre I por ser mais barato que o gás cloro.

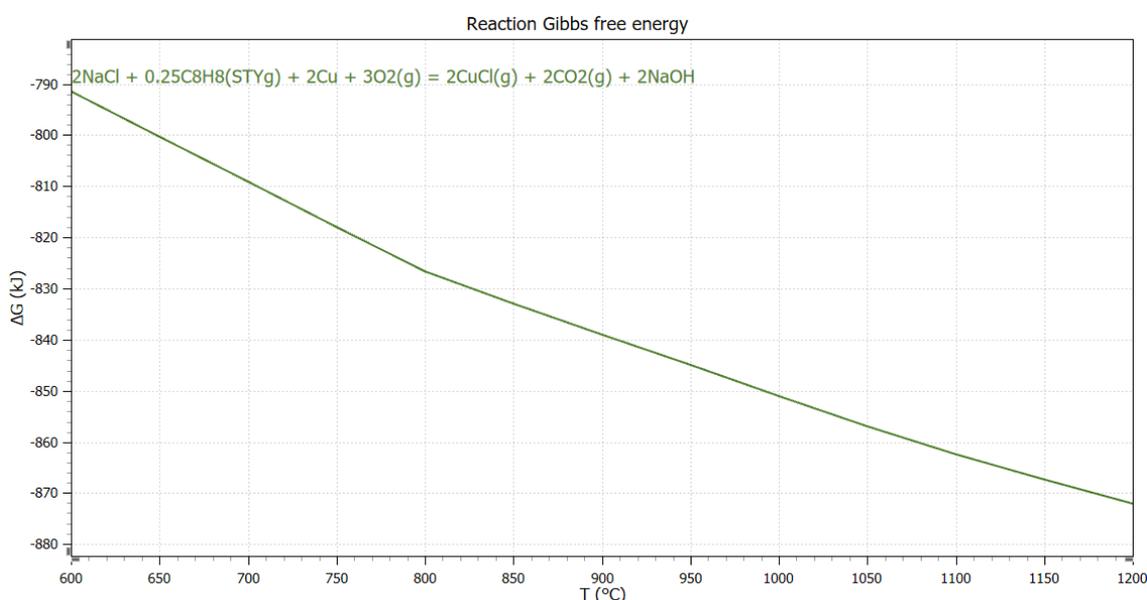


Figura 5.5.4.2.1 - Dados da cloração de cobre I (Cu^{+1}) com cloreto de sódio (NaCl) e uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

5.5.5 Cloração do Cobre II (Cu^{+2})

5.5.5.1 Cloração do cobre II com gás cloro

O cobre II (Cu^{+2}) é atacado pelo gás cloro conforme a reação química exposta na Equação 9 de acordo com a combustão do conteúdo orgânico até a formação de dióxido de carbono ($\text{CO}_2(\text{g})$).



O gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) se demonstra um bom agente cloretante do cobre II livre na matriz com o uso do carbono presente no monômero estireno com a atmosfera oxidante (ar) com energia livre de Gibbs (ΔG) na ordem de -1150kJ a -765kJ e constante de equilíbrio (K) na ordem de 10^{31} a 10^{69} , demonstrando-se que a reação é espontânea e irreversível. A Figura 5.5.5.1.1 a seguir apresenta os dados da simulação da cloração do cobre II (Cu^{+2}) mediante gás Cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) em forno aberto uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

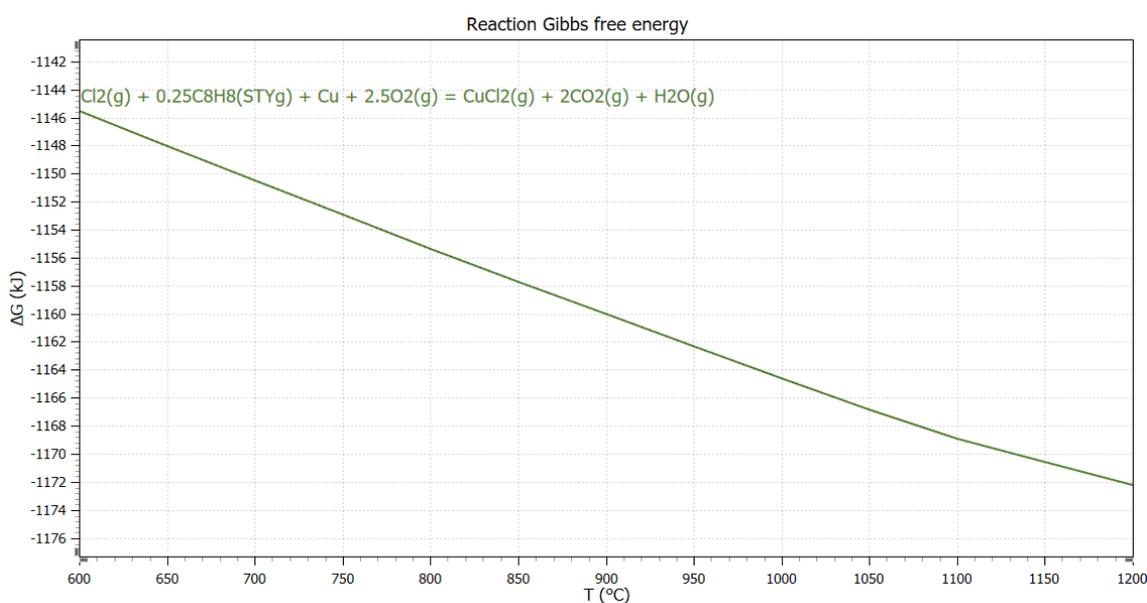
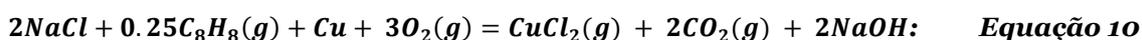


Figura 5.5.5.1.1 - Dados da simulação da cloração do cobre II (Cu^{+2}) mediante gás Cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) em forno aberto uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

5.5.4.2 Cloração do cobre II com cloreto de sódio

As reações que descrevem a cloração do Cobre II (Cu^{+2}) com cloreto de sódio, no sistema de forno aberto (presença de $\text{O}_2(\text{g})$), utilizando-se o monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono estão descritas através da equação 10. Esses dados consideram a combustão completa do monômero.



O cloreto de sódio (NaCl) se apresenta como um bom agente cloretante do cobre II nas condições da reação simulada (forno aberto com presença de

oxigênio e uso do monômero estireno como fonte de carbono) possuindo valores de energia livre de Gibbs da ordem de -900J a -515 kJ. A ordem da constante de equilíbrio está entre 10^{21} e 10^{53} , demonstrando assim ser uma reação irreversível e espontânea.

A diferença é de aproximadamente 26.10% em relação aos valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para a cloração do ouro (Ag) com gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$). A constante de equilíbrio (K) também possui valores com diferença na ordem de grandezas em torno de 10^{16} . Como essas diferenças nos parâmetros reacionais não interferem na espontaneidade e nem na reversibilidade da reação, pode-se considerar que o cloreto de sódio é um agente cloretante interessante para o cobre I por ser mais barato que o gás cloro. A Figura 5.5.5.2.1 a seguir apresenta os dados da simulação da cloração do cobre II (Cu^{+2}) mediante cloreto de sódio (NaCl) em forno aberto com uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

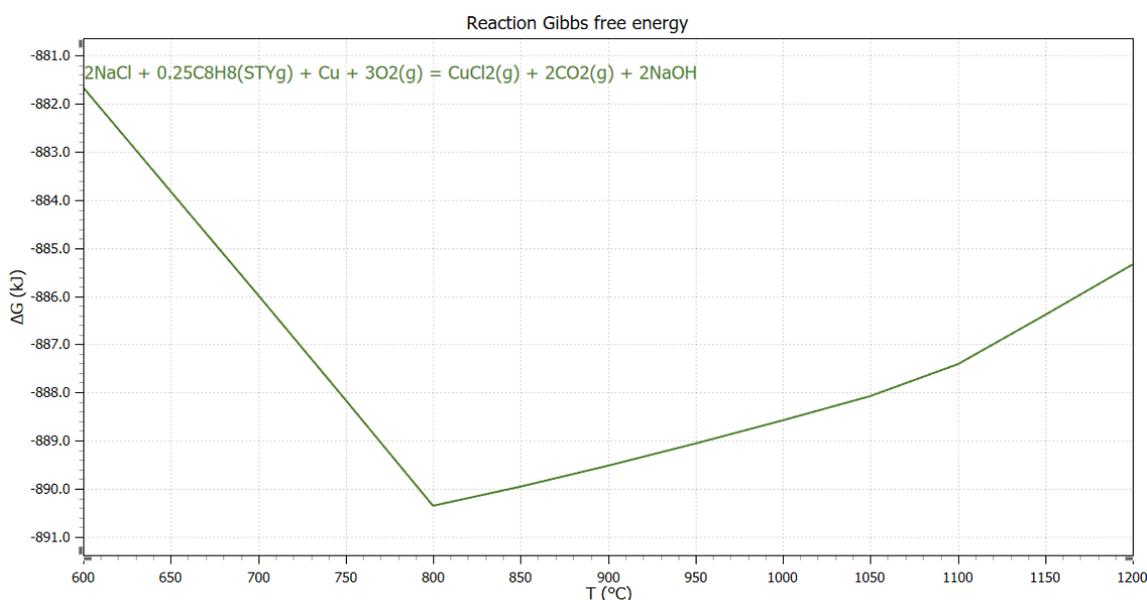
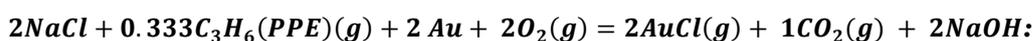


Figura 5.5.5.2.1 - Dados da simulação da cloração do cobre II (Cu^{+2}) mediante cloreto de sódio (NaCl) em forno aberto com uso do monômero estireno (C_8H_8) como fonte de carbono.

5.5.6 Discussão sobre o uso de monômero e polímero como fonte de carbono nas clorações de metais livres em resíduos de sucata eletroeletrônica

O software HSC Chemistry não possui na sua base de dados o polímero Poliestireno, porém possui os dados do seu monômero Estireno que foram utilizados nos cálculos dos parâmetros reacionais. Dessa forma, como um indicativo de validação dos dados obtidos neste trabalho, simulou-se o sistema de reação proposto utilizando como fonte de carbono o polipropileno – PPE (polímero) e o propileno - PPY (monômero) nas reações do sistema $Me^{+x}/MeCl_x$.

Procedendo-se com a cloração do ouro (Au), com uso de cloreto de sódio (NaCl) como agente cloretante, tendo em vista a reação de combustão completa desse novo conteúdo polimérico (equação 11)



Equação 11

Os dados reacionais gerados pela cloração utilizando-se o polipropileno – PPE como fonte de carbono apresentaram energia livre de Gibbs (ΔG) de -290 kJ a -115 kJ e valores de K da ordem de 10^6 a 10^{16} , demonstrando espontaneidade da reação e irreversibilidade.

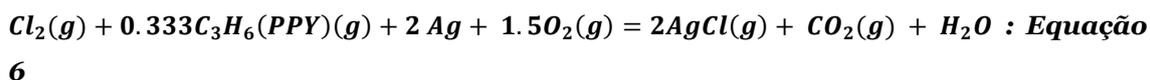
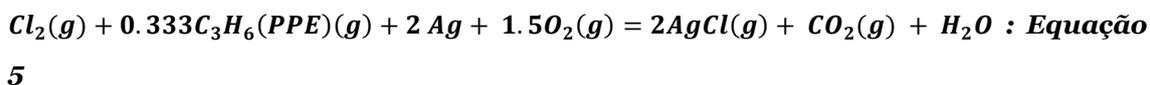
Seguindo o proposto, a reação com propileno (expressa pela equação 12) chegam a valores de energia livre de Gibbs (ΔG) entre -270 kJ e -90 kJ e constante de equilíbrio (K) entre 10^5 a 10^{15} , demonstrando que as reações são espontâneas e irreversíveis.



Equação 4

A diferença entre os valores de ΔG° e K em relação ao polímero polipropileno (PPE) e ao monômero propileno (PPY) ficam em torno de 11%, demonstrando que há apenas uma diferença de ordem de grandeza entre os valores, sugerindo que o uso do monômero Estireno pode substituir o Poliestireno na simulação com uso de cloreto de sódio como agente cloretante.

Considerando a cloração da prata (Ag), em forno aberto (presença de O₂(g)), utilizando-se o gás cloro (Cl₂(g)) como agente cloretante e o polímero polipropileno (PPE) como fonte de carbono, de acordo com as equações apresentadas nas equações 13-14 a seguir, obtém-se um comportamento de sistema reacional semelhante.



Os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para a cloração da prata utilizando gás cloro com propileno como fonte de carbono estão na faixa de -680kJ e -475kJ. A constante de equilíbrio (K) está em torno de 10²¹ a 10³⁸. Portanto, as reações de cloração utilizando o polipropileno (PPE) como fonte de carbono são espontâneas e irreversíveis. Por outro lado, os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para a cloração da prata usando gás cloro e propileno como fonte de carbono estão entre -630 kJ e -450 kJ e constante de equilíbrio (K) entre 10¹⁹ a 10³⁷, demonstrando que as reações são espontâneas e irreversíveis. A diferença entre os valores de ΔG° em relação ao polímero polipropileno (PPE) e ao monômero propileno (PPY) ficam em torno de 6%. Para os valores de K há apenas uma diferença de ordem de grandeza entre os valores (ambos com faixas próximas), sugerindo que o uso do monômero Estireno pode substituir o Poliestireno na simulação com uso de gás cloro como agente cloretante, assim como o Propileno pode substituir o Polipropileno.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pirólise em baixa temperatura (300°C) em atmosfera inerte pode servir para a retirada da matéria orgânica presente no resíduo de sucata eletroeletrônica que segundo OTSUKI et al. 2019 chega até 30% da massa do resíduo. Isso ajudaria a desprender inicialmente os retardantes de chama que foram previstos por VAN YKEN et al. 2023a e ter um processo de liberação das partículas mais seguro.

O peneiramento selecionando-se partículas de uma granulometria específica podem garantir que haja uma maior seletividade no tratamento de compostos de interesse, uma vez que para a indústria seria fundamental conseguir otimizar tempo. KUMAR; HOLUSZKO; JANKE (2018) determinou em seu estudo que partículas com granulometria $<1800\mu\text{m}$ costumam conter maiores concentrações de metais preciosos. O estudo presente confirmou que a faixa granulométrica de partículas de $1700\mu\text{m} < x < 150\mu\text{m}$ possui uma concentração significativa de Poliestireno – PS (14.08%), Acetonitrila butadieno estireno – ABS (7.61%) e resina epóxi reforçada com fibra de vidro - FR-4 (1.51%) valores que estão de acordo com o estudo de FONTANA et al. 2019 e ANNAMALAI, M.; GURUMURTH (2021)

O sistema de reação proposto foi com agente cloretante, forno aberto (presença de $\text{O}_2(\text{g})$), utilizando-se o carbono do monômero Estireno, uma vez que o software HSC Chemistry 9.9.2.5 não possui dados sobre o Poliestireno.

O uso do monômero estireno em vez do poliestireno se valida com as simulações feitas para a cloração de metais nobres utilizando cloreto de sódio (NaCl) e gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) como agente cloretante, em forno aberto (presença de $\text{O}_2(\text{g})$), utilizando-se o carbono do monômero propileno ou polímero polipropileno como fonte redutora. Os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) apresentaram diferença de 6% para cloração com NaCl e 11% para a cloração com $\text{Cl}_2(\text{g})$. A constante de equilíbrio (K) teve diferença apenas em ordem de grandeza, diferença esta que não influenciava na reversibilidade ou espontaneidade da reação de cloração por serem valores acima de 10^5 .

A prata (Ag) apresentou valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para a cloração com gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) de -1050 a -840 kJ e para o cloreto de sódio (NaCl) apresentou valores de -820 a -440 kJ, sendo assim uma diferença de 33.33%

entre os valores de ΔG° na cloração com os diferentes agentes cloretantes em uma mesma temperatura. As constantes de equilíbrio (K) apresentaram valores acima de 10^{20} .

O ouro (Au) apresentou valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para a cloração com gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) de -980 a -580 kJ e para o cloreto de sódio (NaCl) apresentou valores de -700 a -330 kJ, sendo assim uma diferença de 34.80% entre os valores de ΔG° na cloração com os diferentes agentes cloretantes em uma mesma temperatura. As constantes de equilíbrio (K) apresentaram valores acima de 10^{17} .

O cobre em suas valências I e II conseguem ser clorados no regime proposto neste trabalho com agente cloretante, forno aberto (presença de $\text{O}_2(\text{g})$), utilizando-se o carbono do monômero Estireno como fonte redutora. Sua energia livre de Gibbs tem valores médios de -920 kJ na reação com gás cloro e -444 kJ para as reações com cloreto de sódio que com o aumento da temperatura tornam cada vez mais espontâneas, com os valores para Cobre II levemente maiores. As reações possuem constantes de equilíbrio estão acima de 10^{21} .

O gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) consegue ser um agente cloretante bem efetivo. O uso do cloreto de sódio (NaCl) como alternativa de cloração se mostra promissor, uma vez que é mais barato que o gás cloro e possui como parâmetros de cloração diferença de 30% de energia livre de Gibbs e constantes de equilíbrio acima de 10^{17} que garantiria uma irreversibilidade da reação de cloração.

Portanto, a rota proposta por esse trabalho apresenta a pirólise em temperatura de 300°C a fim de se retirar os compostos voláteis, liberação por meio de moinhos, buscando uma granulometria média de $150\mu\text{m}$ a $1700\mu\text{m}$. Uso de forno aberto (presença de $\text{O}_2(\text{g})$), conteúdo fluxo de gás cloro ($\text{Cl}_2(\text{g})$) para o sistema de cloração dos metais, com temperatura acima de 600°C , retirada do fluxo gasoso e condensação dos compostos metálicos concentrados para posterior separação. Isso significaria a possibilidade de gerar um maior rendimento para a produção de compostos metálicos concentrados, com um tempo menor, em relação ao processo mais comum que é a lixiviação, podendo inclusive ser projetado a nível industrial.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se a elaboração de um aprofundamento desse estudo teórico, levando em consideração outros metais de interesse tecnológico que podem se apresentar em uma proporção mássica considerável nos resíduos de sucata eletrônica, tais como: Níquel (Ni), Ferro (Fe), Estanho (Sn).

Com base no estudo termodinâmico proposto, sugere-se a apreciação prática de um estudo experimental onde o uso de outros polímeros como fonte de carbono para o sistema de cloração é considerada. Nesse particular, recomenda-se priorizar a utilização de polímeros pirolisados em baixa temperatura e materiais não pirolisados para avaliar o efeito sobre a recuperação. Além disso, recomenda-se a utilização de NaCl como agente cloretante com base nas melhores características de armazenamento e menor impacto ambiental, frente ao cloro gasoso.

Recomenda-se ainda, por fim, um aprofundamento do estudo termodinâmico em condições de avaliação das composições de equilíbrio em função da temperatura, a fim de apreciar com mais detalhes o comportamento do sistema reacional, considerando formações simultâneas de espécies em um algoritmo de minimização da energia global de Gibbs.

Referências Bibliográficas

ABOU-SHADY, A., ISMAIL, S., YOSSIF, T. M. H., YASSIN, S. A., ALI, M. E. A., HABIB, A. A. M., KHALIL, A. K. A., TAG-ELDEN, M. A., EMAM, T. M., MAHMOUD, A. A., EISSA, D., HEGAB, R. H., KOTP, Y. H., OSMAN, M. A., SAUDI, A. M., ABDELAZIZ, S. M., YASEEN, R., EL-ARABY, H., ABD-ELMOTTALEB, O., EL-HARAIY, A. **Comprehensive review of progress made in soil electrokinetic research during 1993–2020, part II. No.1: Materials additives for enhancing the intensification process during 2017–2020.** South African Journal of Chemical Engineering, 45, 182–200. Editora Elsevier, 2023.

ANDRADE, D. F., CASTRO, J. P., GARCIA, J. A., MACHADO, R. C., PEREIRA-FILHO, E. R., & AMARASIRIWARDENA, D. (2022). **Analytical and reclamation technologies for identification and recycling of precious materials from waste computer and mobile phones.** *Chemosphere*, 286, 131739.

ANNAMALAI, M.; GURUMURTH, K.; **Characterization of end-of-life mobile phone printed circuit boards for its elemental composition and beneficiation analysis.** Journal of the Air & Waste Management Association. , 71:3, 315-327, DOI: 10.1080/10962247.2020.1813836. Revista eletrônica. 2021.

BACHÉR, J., RINTALA, L., & HORTTANAINEN, M. (2022). **The effect of crusher type on printed circuit board assemblies' liberation and dust generation from waste mobile phones.** Minerals Engineering, 185, 107674.

BALAJI, R., PRABHAKARAN, D., THIRUMARIMURUGAN, M. **A novel integrated circular economy approach in green synthesis of copper oxide nanoparticles from waste printed circuit boards and utilization of its residue for preparation of carbon engulfed nano polymer membrane,** Journal of Cleaner Production, Volume 383, 135457, ISSN 0959-6526, Editora Elsevier. 2023.

BALDÉ, C. P.; F. WANG, F.; KUEHR, R.; HUISMAN. J. **The global E-waste monitor 2014.** Revista Eletrônica. SCYCLE. 2015

BASTIN, F., JANSSEN, A., LOLIVIER, Y., MASALSKAS, M., VAN RECHEM, A., & D'ANS, P. (2020). **Exploration of alternative routes for recycling critical metals from waste PCI and tantalum capacitors.** Procedia CIRP, 90, 437–442.

BREUKELMAN, H.; KRIKKE, H.; LÖHR. A. **Failing services on urban waste management in developing countries: A review on symptoms, diagnoses, and interventions.** Sustainability. Revista Eletrônica. Editora MPDI. 2019, 11, 6977.

CHEN, M. et al. **Comparative study on copper leaching from waste printed circuit boards by typical ionic liquid acids.** Waste management (New York, N.Y.), v. 41, p. 142–147, 2015.

CHOI, B., DOMÍNGUEZ, B., D'SOUZA, A., KHADSE, H., KUNKEL, A., NAGARAJAN, S., NECKE, T., PECHE, R., REVELLO, M., ROSSA, J., SAUER, F., HUYER, S., SCHULZ, O., VORWERG, S., WALLS, C., WICKLEDER, M., & BECK, G. **Sustainable recycling process for tantalum recovery from printed circuit boards.** *Resources, Conservation and Recycling*, 198, 107201. 2023

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. Journal of Hazardous Materials, v. 158, n. 2–3, p.228–256, 2008

D'ALMEIDA, F. S.; CARVALHO, R. B de.; SANTOS, F. S. dos.; SOUZA, R. F. M. de. **On the Hibernating Electronic Waste in Rio de Janeiro Higher Education Community:**

An Assessment of Population Behavior Analysis and Economic Potential. JOURNAL SUTAINABILITY, Editora MPDI. Vol. 13, p. 9181. Basel, Suíça. 2022. (a)

D'ALMEIDA, F.S.; CARVALHO, R.B de.; SANTOS, F. S. dos; SOUZA, R. F. M. de; **Economic Analysis of a Conceptual Industrial Route for Printed Circuit Boards Processing Based on Mass and Energy Balances.** Rio de Janeiro, 2022. (b)

DEY, S., VEERENDRA, G. T. N., PADAVALA, S. S. A. B., & MANOJ, A. V. P. (2023). **Recycling of e-waste materials for controlling the environmental and human health degradation in India.** *Green Analytical Chemistry*, 7, 100085.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. (2017). **Circular Economy Overview.** Retirado de <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/overview>. Acesso em 20 de fevereiro de 2024.

ESFANDYARI, A.; HARTEK, S.; JAVIED, T.; FRANKE, J.; **A Lean Based Overview on Sustainability of Printed Circuit Board production assembly.** Revista Eletrônica. Procedia CIRP v.26 p. 305 – 310. Editora Elsevier. 2015

EVANGELOPOULOS, P., KANTARELIS, E., & YANG, W. (2017). **Experimental Investigation of Pyrolysis of Printed Circuit Boards for Energy and Materials Recovery under Nitrogen and Steam Atmosphere.** *Energy Procedia*, 105, 986–991.

FONTANA, D., PIETRANTONIO, M., PUCCIARMATI, S., RAO, C., & FORTE, F. (2019). **A comprehensive characterization of End-of-Life mobile phones for secondary material resources identification.** *Waste Management* (New York, N.Y.), 99, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.011>

GANDON-ROS, G., ARACIL, I., GÓMEZ-RICO, M. F., & CONESA, J. A. (2022). **Mechanochemical debromination of waste printed circuit boards with marble sludge in a planetary ball milling process.** *Journal of Environmental Management*, 317, 115431.

GLOBAL E-WASTE MONITOR. (2019). Retirado de <https://www.globalewaste.org/>. Acesso 20 de fevereiro de 2024.

GÓMEZ DURAN, J. A. et al. **Evaluation of the effect of physical and chemical factors in the recovery of Cu, Pb and Fe from waste PCI through acid leaching.** *Heliyon*, v. 9, n. 11, p. e21348, 2023.

GÓMEZ, M.; GRIMES, S.; FOWLER, G. **Novel hydrometallurgical process for the recovery of copper from end-of-life mobile phone printed circuit boards using ionic liquids.** *Journal of cleaner production*, v. 420, n. 138379, p. 138379, 2023.

GÓMEZ, M., GRIMES, S., QIAN, Y., FENG, Y., & FOWLER, G. **Critical and strategic metals in mobile phones: A detailed characterisation of multigenerational waste mobile phones and the economic drivers for recovery of metal value.** *Journal of Cleaner Production*, 419(138099), 138099. doi:10.1016/j.jclepro.2023.138099. 2023

GONZALEZ BAEZ, A., PANTOJA MUÑOZ, L., GARELICK, H., & PURCHASE, D. (2022). **Characterization of industrially pre-treated waste printed circuit boards for the potential recovery of rare earth elements.** *Environmental Technology & Innovation*, 27, 102481.

GUAN, J., WANG, J., MIN, X., & WU, W. (2012). **The Products Characteristics of Calcium-basic Compounds Pyrolysis with Waste Printed Circuit Boards (PCI).** *Procedia Environmental Sciences*, 16, 461–468.

GUO, J. LUOA, X. TANA, S. OGUNSEITAN, O. A; ZHENMING, X. **Thermal degradation and pollutant emission from waste printed circuit boards mounted with**

electronic components. Journal of Hazardous Materials. Ed. 382. Revista Eletrônica. 2020.

HANUMANTHAKARI, S., Mohan, M. D., Kanimozhi, K. V., Bhavani, M. D., Bamane, K. D., & Boopathi, S. (2023). **Biomining method to extract metal components using computer-printed circuit board e-waste.** IGI GLOBAL. <https://doi.org/10.4018/978-1-6684-8117-2.ch010>

HSU, E., BARMAK, K., WEST, A. C., & PARK, A. A. (2019). **Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: a review of metal extraction and recovery technologies.** Green Chemistry.

HUESGEN, T. (2022). **Printed circuit board embedded power semiconductors: A technology review.** Power Electronic Devices and Components, 3, 100017.

ISLAM, M. T., & IYER-RANIGA, U. **Life cycle assessment of e-waste management system in Australia: Case of waste printed circuit board (PCB).** *Journal of Cleaner Production*, 418, 138082. 2023

ISLAM, T., M. HUDA, N. **E-waste in Australia: Generation estimation and untapped material recovery and revenue potential,** *Journal of Cleaner Production*, Volume 237, 2019, 117787, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117787>. Editora Elsevier, 2019.

JAIN, M., KUMAR, D., CHAUDHARY, J., KUMAR, S., SHARMA, S., & SINGH VERMA, A. (2023). **Review on E-waste management and its impact on the environment and society.** *Waste Management Bulletin*, 1(3), 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.06.004>

KAMBEROVIĆ, Z.; M., IVŠIĆ, D.; NIKOLIĆ, V.; RANITOVIĆ, M. **Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste-part i: material characterization and process option selection.** Association of Metallurgical Engineers of Serbia. 2009.

KINALLY, C., ANTONANZAS-TORRES, F., PODD, F., & GALLEGO-SCHMID, A. (2022). **Off-grid solar waste in sub-Saharan Africa: Market dynamics, barriers to sustainability, and circular economy solutions.** *Energy for Sustainable Development: The Journal of the International Energy Initiative*, 70, 415–429. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2022.08.014>

KUMAR, A.; HOLUSZKO, M. E.; JANKE, T. **Characterization of the non-metal fraction of the processed waste printed circuit boards.** *Waste Management*, v. 75, p. 94–102, 2018.

LI, J., ZHANG, S., & JIANG, Y. (2022). **End-of-life management of electric and electronic equipment: A literature review based on mapping knowledge domains.** *Circular Economy*, 1(2), 100008.

LIA, H.; EKSTEENA, J.; ORABYA, E. **Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCIs): Current status and perspectives – A review.** *Resources, Conservation & Recycling*. Ed, 139. P. 122-139. Editora Elsevier. 2018

LIU, F., CHEN, W., WAN, B., CHEN, H., LING, Z., CHEN, Z., & FU, Z. (2022). **Recovery of high-grade copper from metal-rich particles of waste printed circuit boards by ball milling and sieving.** *Environmental Technology*, 43(4), 514–523. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1795932>

LIU, K., TAN, Q., YU, J., WANG, M. **A global perspective on e-waste recycling.** *Circular Economy*, 2(1), 100028. Editora Elsevier. 2023

LIU, Z.-W., GUO, X.-Y., TIAN, Q.-H., & ZHANG, L. (2022). **A systematic review of gold extraction: Fundamentals, advancements, and challenges toward alternative lixivants.** *Journal of Hazardous Materials*, 440, 129778.

LUCATTINI, L.; POMA, G.; COVACI, A.; BOER, J. de; LAMOREE, M. H.; LEONARDS, P. E. G.; **A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: occurrence in consumer products, indoor air and dust.** *Chemosphere*. v. 201, p. 466-482. Revista Eletrônica. Editora Elsevier. 2018

MENG, Q., YAN, X., LI, G., 2021. **Eco-friendly and reagent recyclable gold extraction by iodination leaching-electrodeposition recovery.** *Journal of Cleaner Production* 323, 129115. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129115>.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 452 DE 02/07/2012.** <https://www4.planalto.gov.br/legislacao/portal-legis/legislacao-1/decretos1/2009> acesso em 20 de fevereiro de 2024.

NANDY, S., FORTUNATO, E., & MARTINS, R. (2022). **Green economy and waste management: An inevitable plan for materials science.** *Progress in Natural Science: Materials International*, 32(1), 1–9.

NOGUEIRA, A. F. M., CARREIRA, A. R. F., VARGAS, S. J. R., PASSOS, H., SCHAEFFER, N., & COUTINHO, J. A. P. **Simple gold recovery from e-waste leachate by selective precipitation using a quaternary ammonium salt.** *Separation and Purification Technology*, 316(123797), 123797. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123797>. 2023.

OTSUKI, A.; GONÇALVES, P. P.; STIEGHORST, C. RÉVAY, Z.; **Non-Destructive Characterization of Mechanically Processed Waste Printed Circuit Boards: X-ray Fluorescence Spectroscopy and Prompt Gamma Activation Analysis.** *Journal of Composites Science*, Editora MPDI. 2019.

PAK, K.-S., ZHANG, T.-A., KIM, C.-S., KIM, G.-H., 2020. **Research on chlorination leaching of pressure-oxidized refractory gold concentrate.** *Hydrometallurgy* 194, 105325. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105325>.

PATIL, T., REBAIOLI, L., & FASSI, I. (2022). **Cyber-physical systems for end-of-life management of printed circuit boards and mechatronics products in home automation: A review.** *Sustainable Materials and Technologies*, 32(e00422), e00422. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00422>

PENG, P.; PARK, A. H.; **Supercritical CO₂-induced alteration of polymer-metal matrix and selective extraction of valuable metals from waste printed circuit boards.** *Green Chemistry*. Revista Eletrônica. 2020.

PHENGSART, T., SRICHONPHAISAN, P., KERTBUNDIT, C., SOONTHORNWIPHAT, N., SINTHUGOOT, S., PHUMKOKRUX, N., JUNTARASAKUL, O., MANEEINTR, K., NUMPRASANTHAI, A., PARK, I., TABELIN, C. B., HIROYOSHI, N., & ITO, M. (2023). **Conventional and recent advances in gravity separation technologies for coal cleaning: A systematic and critical review.** *Heliyon*, 9(2), e13083.

POKHREL, P.; LIN, S., TSAI, C.T. **Environmental and economic performance analysis of recycling waste printed circuit boards using life cycle assessment.** *Journal of Environmental Management*. V. 276, 111276, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111276>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479720312007>). Editora Elsevier 2020.

QUAN, C., LI, A., & GAO, N. (2013). **Combustion and Pyrolysis of Electronic Waste: Thermogravimetric Analysis and Kinetic Model.** *Procedia Environmental Sciences*, 18, 776–782.

RAJAHALME, J. et al. **Effective recovery process of copper from waste printed circuit boards utilizing recycling of leachate.** JOM (Warrendale, Pa.: 1989), v. 73, n. 4, p. 980–987, 2021.

RAJESH, R., KANAKADHURGA, D., & PRABAHARAN, N. (2022). **Electronic waste: A critical assessment on the unimaginable growing pollutant, legislations and environmental impacts.** *Environmental Challenges*, 7, 100507.

RAO, M. D. et al. **Optimization of process parameters for the selective leaching of copper, nickel and isolation of gold from obsolete mobile phone PCIs.** *Cleaner engineering and technology*, v. 4, n. 100180, p. 100180, 2021.

RASLAN, A. A.; FAHAD, F. M.A.; **Thermal degradation kinetics of waste printed circuit boards.** Chemical Engineering Research and Design. Ed. 130. P.87-94. Revista eletrônica. Editora Elsevier, 2018.

SAHAJWALLA, V., HOSSAIN, R. **Rethinking circular economy for electronics, energy storage, and solar photovoltaics with long product life cycles.** MRS Bulletin. Vol. 48. 1-11, 2023.

SANITO, R. C., CHEN, C.-H., YOU, S.-J., YANG, H.-H., & WANG, Y.-F. **Volatile organic compounds (VOCs) analysis from plasma pyrolysis of printed circuit boards (PCI) with the addition of CaCO₃ from natural flux agents.** *Environmental Technology & Innovation*, 29, 103011. Editora Elsevier. 2023

Sanito, R. C., You, S.-J., & Wang, Y.-F. (2022). **Application of Taguchi method and structural equation modeling on the treatment of e-waste.** *Environmental Technology & Innovation*, 27, 102725.

SCHNEIDER, E. L.; GRASSI, G., D.; AMICO, S. C., et al. **"Reuse of waste printed circuit boards as fillers in polypropylene composites.** *Scielo*, 2020.

SEISKO, S., LAMPINEN, M., AROMAA, J., LAARI, A., KOIRANEN, T., LUNDSTRÖM, M., 2018. **Kinetics and mechanisms of gold dissolution by ferric chloride leaching.** *Minerals Engineering* 115, 131-141. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.017>.

SHIN, S., R.; MAI, V., D.; LEE, D., S.; **Chemical Recycling of Used Printed Circuit Board Scraps: Recovery and Utilization of Organic Products.** *Process. Revista Eletrônica*. Editora MPDI. 2019

SOUSA, R., FUTURO, A., FIÚZA, A., VILA, M.C., DINIS, M.L., 2018. **Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution.** *Minerals Engineering* 118, 16-23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.019>.

SPARROW, G. J., & WOODCOCK, J. T. (1995). **Cyanide and Other Lixiviant Leaching Systems for Gold with Some Practical Applications.** *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 14(3–4), 193–247.

TANISALI, E., ÖZER, M., & BURAT, F. (2021). **Precious Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards by Gravity Separation and Leaching.** *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42(1), 24–37. (<https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795849>)

TATARIANTS, M., YOUSEF, S., SIDARAVICIUTE, R., DENAFAS, G., & BENDIKIENE, R. (2017). **Characterization of waste printed circuit boards recycled using a dissolution approach and ultrasonic treatment at low temperatures.** *RSC Adv.*, 7, 37729–37738.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (US EPA). **Basic Information about Electronics Stewardship.** <https://www.epa.gov/smm-electronics/basic-information-about-electronics-stewardship>. Publicado em 11 de novembro de 2023. Acesso em 20 de fevereiro de 2024.

VAN YKEN, J. et al. **Techno-economic analysis of an integrated bio- and hydrometallurgical process for base and precious metal recovery from waste printed circuit boards.** Hydrometallurgy, v. 222, n. 106193, p. 106193, 2023. (a)

VAN YKEN, J., CHENG, K. Y., BOXALL, N. J., NIKOLOSKI, A. N., MOHEIMANI, N., VALIX, M., & KAKSONEN, A. H. (2023). **An integrated biohydrometallurgical approach for the extraction of base metals from printed circuit boards.** Hydrometallurgy, 216, 105998. (b)

WANG, J. GUO, J.; ZHEMING, X.; **An environmentally friendly technology of disassembling electronic components from waste printed circuit boards.** Waste Management. V. 53. P. 218-233. Editora Elsevier. 2016.

WANG, J., ZHANG, M., & LU, Y. (2021). **Study of gold leaching behavior in the chlorination process from waste printed circuit boards.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9(1), 284–290. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07165>

WANG, Q.; ZHANG, B.; YU, S.; XIONG, J.; YAO, Z.; BAOAN HU, B.; YAN, J. **Waste-printed circuit board recycling: focusing on preparing polymer composites and geopolymers.** Revista Eletrônica. ACS Ômega. 5 ed. 2020.

XIA, D., CHARPENTIER, N. M., MAURICE, A. A., BRAMBILLA, A., YAN, Q., & GABRIEL, J.-C. P. **Sustainable route for Nd recycling from waste electronic components featured with unique element-specific sorting enabling simplified hydrometallurgy.** Chemical Engineering Journal, 441, 135886. Editora Elsevier, 2022.

ZHANG, Y., LIU, S., XIE, H., ZENG, X., & LI, J. (2012). **Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards.** Procedia Environmental Sciences, 16, 560–568.

ZHOU, Y.; QIU, K. **A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards.** Journal of Hazardous Materials. Revista eletrônica. Editora Elsevier. 2010.