

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO ANALÍTICO
PARA A CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS ELETRÔNICOS**

Thiago Berti Bezana*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** Vinculo Empregatício (Fundação de Apoio à Capacitação em Tecnologia da Informação)**

**São Carlos - SP
2019**

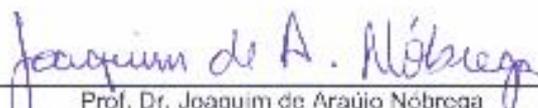


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Thiago Berti Bezana, realizada em 28/03/2019:



Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
UFSCar



Prof. Dr. Edemar Rodrigues Pereira Filho
UFSCar



Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos
UNESP

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo.

À empresa Fundação de Apoio à Capacitação em Tecnologia da Informação pelo apoio e oportunidade de realizar este trabalho e aos colegas de laboratório, em especial à Caroline, José Augusto, Juan e Mariana.

Ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, em especial ao coordenador Marcos Batista Cotovia Pimentel.

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pela oportunidade em desenvolver este trabalho, pelo conhecimento e discussões compartilhados e por toda paciência ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho pelas importantes contribuições dadas desde o início ao trabalho.

Aos colegas do Grupo de Análise Instrumental Aplicada.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos.

Aos meus pais por todo apoio e incentivo em minha formação acadêmica.

À minha esposa Daniela, por todo apoio, incentivo, paciência e compreensão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

LISTA DE ACRÔNIMOS

e-lixo – Resíduos eletrônicos

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
(Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)

PCI – Placa de circuito impresso

TFM – PTFE – Politetrafluoretileno modificado (Modified Polytetrafluorethylene)

XRF – Espectroscopia de fluorescência de raios-X

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Concentração de metais em diferentes tipos de e-lixo.	3
TABELA 4.1 - Comprimento de onda das linhas de emissão analisadas para cada elemento.....	27
TABELA 5.1 - Matriz de experimentos utilizada no planejamento.....	43
TABELA 5.2 - Variáveis testadas no desenvolvimento do procedimento de preparo de amostras.....	43
TABELA 5.3 - Resultados dos experimentos apresentados usando-se a média dos sinais das réplicas e seus respectivos desvios padrão.	44
TABELA 5.4 - Intensidades relativas das três principais linhas de emissão dos elementos Cu, Au, Ag e Pd.....	47
TABELA 5.5 - Sensibilidades, linearidades e limites de detecção para os elementos Cu, Ag e Au.....	50
TABELA 5.6 - Massa de amostra pulverizada utilizada para digestão assistida por radiação micro-ondas e concentrações finais dos metais, em porcentagem, presentes em cada uma das 14 amostras analisadas, referentes às PCIs de computadores <i>desktop</i>	51

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1. A) Moinho de recipiente vibratório modelo Vibro-Mill-1, da empresa Astecma. B) Moinho de copo vibratório automático Pulverisette 9 (P9), da empresa Fritsch GMBH.....	11
FIGURA 3.2. Conjunto de moagem utilizado no moinho de copo vibratório.....	11
FIGURA 3.3. A) Moinho criogênico Freezer/Mill modelo 6775, da empresa Spex SamplePrep. B) Moinho criogênico Freezer/Mill modelo 6875, da empresa Spex SamplePrep.....	12
FIGURA 3.4. Conjunto de moagem utilizado no moinho criogênico.....	13
FIGURA 3.5. Esquema genérico para processo de amostragem. Fonte: Adaptado de INACIO et al. [15].	14
FIGURA 3.6. Esquema da construção e do manuseio de pilha cônica por meio de movimentos alternados dos vértices da lona ou folha de papel. Fonte: Adaptado de INACIO et al. [15].	15
FIGURA 3.7. Esquema da construção e do manuseio de pilha cônica por meio de movimentos alternados dos vértices da lona ou folha de papel. Fonte: Adaptado de INACIO et al. [15].	15
FIGURA 3.8. Esquema da construção de pilha longitudinal piramidal. Fonte: Adaptado de INACIO et al. [15].	16
FIGURA 3.9. Foto do equipamento quarteador mecânico Rotary Micro Riffler realizada no laboratório do Instituto Paulista de Tecnologia.	17
FIGURA 3.10. Foto do sistema rotativo com os 8 tubos de vidro preenchidos com amostras após quarteamento.....	17
FIGURA 3.11. Digestor de amostras assistido por radiação micro-ondas, Speedwave Four, do fabricante Berghof.....	19
FIGURA 3.12: Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, modelo iCAP 7400 DUO, do fabricante Thermofischer.	20
FIGURA 4.1: PCI, do tipo <i>motherboard</i> , utilizada no desenvolvimento do procedimento analítico..	22
FIGURA 4.2: Amostra previamente triturada, apresentando granulometria menor que 5,0 mm.	22
FIGURA 4.3: Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento analítico para caracterização dos resíduos eletrônicos.	23

FIGURA 5.1. Distribuição granulométrica dos produtos dos testes de pulverização da amostra Am30: Amostra original (cor azul claro), teste no P9 no recipiente de carbeto de tungstênio - WC (cor cinza), teste no P9 no recipiente aço temperado (cor laranja), teste no freezer/mill 6775 (cor vermelho), teste no freezer/mil 6875 (cor amarelo) e teste no Vibro-Mill-1 da ASTECMA no recipiente de aço (cor verde).....	31
FIGURA 5.2. Distribuição granulométrica dos produtos dos testes de pulverização da amostra Am62: Amostra original (cor laranja), teste no P9 no recipiente de carbeto de tungstênio - WC (cor cinza), teste no freezer/mill 6775 (cor amarelo), teste no freezer/mill 6875 (cor azul verde) e teste no Vibro-Mill-1 da ASTECMA no recipiente de aço (cor azul).....	32
FIGURA 5.3. Distribuição granulométrica dos produtos dos testes de pulverização da Amostra C1: Amostra original (cor azul), teste no freezer/mill 6775 (cor laranja) e teste no freezer/mil 6875 (cor verde).....	33
FIGURA 5.4. Imagem da amostra C1 antes do início dos ensaios de moagem.....	34
FIGURA 5.5. Imagem da amostra C1 após ensaio de moagem no equipamento Pulverisette 9 (P9), extraviada no envio para o Brasil.....	35
FIGURA 5.6. Imagem da amostra C1 após ensaio de moagem no equipamento Freezer/Mill 6775.....	35
FIGURA 5.7. Imagem da amostra C1 após ensaio de moagem no equipamento Freezer/Mill 6875.....	36
FIGURA 5.8. Distribuição de amostra de 2,5 kg em pilha longitudinal piramidal.....	37
FIGURA 5.9. Histograma com a distribuição da massa nas 7 subamostras obtidas.	38
FIGURA 5.10. Histograma com a distribuição da massa nas 16 subamostras obtidas após quarteamento mecânico.	39
FIGURA 5.11. Comparativo da distribuição média das massas e seus respectivos desvios padrão, entre as técnicas de homogeneamento e amostragem por pilhas e por meio de quarteamento mecânico.	40
FIGURA 5.12. Comparação dos teores médios de Cu, Au e Pd obtidos de acordo com cada técnica de homogeneização e amostragem, bem como os respectivos desvios padrão (Amostragem aleatória n = 4, Rotary Micro Riffler n = 6 e Quarteamento e amostragem em pilha n = 5.	41
FIGURA 5.13. Comparação dos teores médios de Ag obtidos de acordo com cada técnica de homogeneização e amostragem, bem como os respectivos desvios	

padrão (Amostragem aleatória n = 4, Rotary Micro Riffler n = 6 e Quarteamento e amostragem em pilha n = 5).....	41
FIGURA 5.14. Gráfico dos efeitos de cada variável e suas interações.	45
FIGURA 5.15. Resíduo sólido resultante após processo de filtração do digerido e espectrômetro de fluorescência de raio-x, modelo XDV-SD, do fabricante Fischer. .	46
FIGURA 5.16. Espectro do resíduo sólido resultante do processo de filtração do digerido obtido na análise qualitativa por XRF.	46
FIGURA 5.17. Detalhe da interferência espectral causada pelo Fe presente em amostra de e-lixo durante análise de Pd.	48
FIGURA 5.18. Interferência espectral causada pelo Ar em soluções analíticas de calibração contendo 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 5,0 e 10 mg L ⁻¹ Pd, correspondendo respectivamente as imagens A, B, C, D, E, F, G, H.	49
FIGURA 5.19. Teor médio de Cu obtido após aplicação do procedimento analítico desenvolvido e desvio padrão (n = 14).....	51
FIGURA 5.20. Teores médios de Ag e Au obtidos após aplicação do procedimento analítico desenvolvido e desvios padrão (n = 14).....	52

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS ELETRÔNICOS

Na fabricação de placas de circuito impresso são utilizadas significativas quantidades de metais base e preciosos, com alta pureza em sua composição. A crescente geração de resíduos eletrônicos juntamente com a escassez de recursos minerais em todo o mundo demandam o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem minimizar o impacto ambiental causado pela disposição desses resíduos, bem como pela extração de recursos minerais da natureza. Neste contexto foi desenvolvido um procedimento analítico para análise de resíduos eletrônicos e determinação de prata, ouro e cobre a partir do preparo de amostras abrangendo etapas de cominuição dos resíduos, homogeneização e amostragem representativa, além da digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. Prata, ouro, e cobre foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Os testes de cominuição da amostra indicaram como alternativa mais eficiente para a obtenção de partículas com granulometria inferior a 0,150 mm uma combinação entre o moinho criogênico, ideal para frações de amostras com maior quantidade de polímeros e resinas, e o moinho de copo vibratório, utilizado para frações com maior quantidade de concentrado metálico. As técnicas de homogeneização por pilhas cônicas e quarteamento em pilha longitudinal piramidal mostrou-se mais eficiente para obtenção de amostras representativas. Essa técnica possibilitou a obtenção de amostras representativas observando-se desvios padrão da ordem de 6 vezes menores no teor de Au. Para a determinação dos metais de interesse por ICP OES, conduziu-se o preparo da amostra por digestão ácida em frascos fechados com aquecimento assistido por radiação micro-ondas. Realizou-se um planejamento fatorial completo 3^3 para avaliar o efeito das variáveis: quantidade de massa de amostra, mistura ácida e programa de aquecimento. A condição experimental que apresentou melhores resultados com base na eficiência do processo de digestão com foco nos metais de interesse foi a utilização de 10 mL de água régia, 750 mg de amostra e aquecimento a 230 °C com rampa de 8 min e permanência durante 30 min. A ICP OES foi eficiente para a determinação de Ag, Au e Cu nos e-lixos. Para a determinação de Pd ocorreram acentuadas interferências espectrais causadas por Fe e Ar para as duas linhas de emissão de Pd com maior intensidade relativa. O procedimento analítico

desenvolvido foi adequado e atendeu à demanda do projeto. Os limites de detecção do procedimento desenvolvido foram: Ag – 0,0035 mg kg⁻¹, Au – 0,0288 mg kg⁻¹ e Cu – 0,0017 mg kg⁻¹, e as faixas de concentrações obtidas para placas de e-lixo de computadores do tipo *desktop* foram: Ag – 290 mg kg⁻¹; Au – 90 mg kg⁻¹ e Cu – 18 %.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ANALYTICAL PROCEDURES FOR CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC WASTES

In the production of printed circuit boards large amounts of base and precious metals with high purity are used in their composition. The growing generation of electronic waste together with the scarcity of mineral resources around the world demand the development of technologies that allow minimizing the environmental impact caused by the disposal of these wastes as well as the extraction of mineral resources from nature. In this context an analytical procedure was developed for elemental analysis of silver, gold and copper. Sample preparation includes steps of grinding, homogenization and representative sampling, followed by microwave-assisted acid digestion. Silver, gold and copper, were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Grinding tests of samples indicated as the best alternatives to obtain particles with particle sizes smaller than 0.150 mm, a combination between cryogenic mill, ideal for sample fractions with high amount of polymers and resins, and vibrating cup mill, used for sample fractions with high amounts of metals. The techniques of homogenization by conical stacks and division by pyramidal longitudinal stacks were efficient to obtain representative samples. This technique allowed representative samples to be obtained by taking into account standard deviations 6-fold lower for Au concentrations. After microwave-assisted acid digestion, analytes were determined by ICP OES. A complete 3^3 factorial design was carried out to evaluate effects of the following variables: sample mass, acid mixture and heating program. The experimental conditions that led to the best results based on the efficiency of the digestion procedure focused on the target metals was the use of 10 mL of *aqua regia*, 750 mg of sample and heating at 230 °C with ramp of 8 min and plateau during 30 min. ICP OES was efficient for determination of Ag, Au and Cu in e-wastes. Palladium determination was affected by spectral interferences caused by Fe and Ar for the two most intense emission lines. The developed analytical procedure was adequate and complied with the demand of the project. The limits of detection of the developed procedure were: Ag – 0.0035 mg kg⁻¹, Au – 0.0288 mg kg⁻¹ and Cu – 0.0017 mg kg⁻¹, and the concentration ranges obtained to printed circuit boards of desktop computers e-waste were: Ag - 290 mg kg⁻¹; Au - 90 mg kg⁻¹ and Cu - 18%.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	1
1 – INTRODUÇÃO	2
Capítulo 2 – OBJETIVOS	6
2 – OBJETIVOS	7
Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1 – Cominuição	10
3.2 – Homogeneização e Amostragem Representativa	13
3.3 – Procedimento de Digestão Ácida	18
3.4 – Método Instrumental de Caracterização – ICP OES	19
Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	21
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 – Cominuição	23
4.2 – Homogeneização e Amostragem Representativa	24
4.3 – Procedimento de Digestão Ácida	25
4.4 – Método Instrumental de Caracterização – ICP OES	26
Capítulo 5 – RESULTADOS e DISCUSSÃO	28
5 – RESULTADOS e DISCUSSÃO	29
5.1 – Cominuição	29
5.2 – Homogeneização e Amostragem	36
5.3 – Procedimento de Digestão Ácida	42
5.4 – Método Instrumental de Caracterização – ICP OES	47
Capítulo 6 - CONCLUSÃO	53
6 – CONCLUSÃO	54
Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

O setor de produtos eletroeletrônicos é uma das áreas que apresentam maior crescimento na indústria. Com o desenvolvimento tecnológico avançado e as novas funções adotadas para essa classe de produtos, o consumidor tem acelerado o processo de atualização e substituição por modelos mais novos [1].

O processo de descarte e substituição de produtos obsoletos por novos implica na geração de resíduos eletrônicos, também conhecidos como e-lixo. A obsolescência programada, cada dia mais precoce, encurtando a vida útil dos produtos eletrônicos, tem gerado grandes quantidades de e-lixo [2].

Como causa desse desenvolvimento rápido e do consumismo desenfreado estima-se que 17 milhões de computadores e 100 milhões de celulares são substituídos anualmente em todo mundo, sendo assim geradas 51 mil toneladas e 10 mil toneladas, respectivamente, de e-lixo por ano [3]. Isso implica que a velocidade de crescimento do resíduo eletroeletrônico chegue a ser de 3 a 5 vezes maior que do lixo urbano [4].

Na produção de produtos eletroeletrônicos são utilizadas grandes quantidades de insumos. Para a produção de um computador e de um monitor são empregados entre combustível, matéria-prima e água, aproximadamente 2 toneladas de insumos. Para a produção de um *chip* são empregados 72 g de substâncias químicas e 32 L de água [4].

Por meio desses dados é possível relacionar dois problemas com a produção e o consumo dos produtos eletroeletrônicos. Na fase de produção há a utilização de grande quantidade de recursos naturais e ao final de sua vida útil há a destinação inadequada [4].

A caracterização química das partes constituintes de um computador evidencia a existência de aproximadamente 60 elementos químicos em sua composição [4,5].

Na Tabela 1.1 são apresentadas as quantidades dos metais base Fe, Cu, Al, Pb e Ni, e metais preciosos Ag, Au e Pd presentes em diferentes resíduos eletrônicos [2].

TABELA 1.1 - Concentração de metais em diferentes tipos de e-lixo.

e-lixo	Fe (% em massa)	Cu (% em massa)	Al (% em massa)	Pb (% em massa)	Ni (% em massa)	Ag (mg kg ⁻¹)	Au (mg kg ⁻¹)	Pd (mg kg ⁻¹)
Placa de TV	28	10	10	1,0	0,3	280	20	10
Placa de PC	7	20	5	1,5	1	1000	250	110
Telefone celular	5	13	1	0,3	0,1	1380	350	210
Áudio portátil	23	21	1	0,14	0,03	150	10	4
Tocador de DVD	62	5	2	0,3	0,05	115	15	4
Calculadora	4	3	5	0,1	0,5	260	50	5
Placa mãe de PC	4,5	14,3	2,8	2,2	1,1	639	566	124
Placas de circuito impresso	12	10	7	1,2	0,85	280	110	-
TV (CRTs removidos)	-	3,4	1,2	0,2	0,038	20	<10	<10
Sucata eletrônica	8,3	8,5	0,71	3,15	2,0	29	12	-
PC	20	7	14	6	0,85	189	16	3
Sucata típica de eletrônica	8	20	2	2	2	2000	100 0	50
Amostra de e-lixo 1	37,4	18,2	19	1,6	-	6	12	-
Amostra de e-lixo 2	27,3	16,4	11,0	1,4	-	210	150	20
Placas de circuito impresso	5,3	26,8	1,9	-	0,47	3300	80	-
E-lixo (Amostra de 1972)	26,2	18,6	-	-	-	1800	220	30
Mistura de resíduo eletrônicos	36	4,1	4,9	0,29	1,0	-	-	-

As indicações - não foram reportadas.

Fonte: Adaptado de AKCIL et al. [2]

Além dos metais base e dos preciosos, os produtos eletroeletrônicos apresentam elementos e compostos tóxicos e perigosos em suas composições, como por exemplo, chumbo, cromo, cádmio, mercúrio e compostos de bifenilas polibromadas e éteres de bifenilas polibromadas [1].

Ao final da vida útil, os produtos eletroeletrônicos são descartados, transformando-se em e-lixos, tornando-se um grave e crescente problema ambiental [6]. A maioria desses resíduos é destinada para aterros, incineração ou recuperação, porém, esses meios de disposição dos resíduos eletrônicos muitas vezes são inadequados, promovendo a propagação de poluição no solo, na água e no ar. Somado a isso, surgem os riscos potenciais associados à saúde humana, animal e ao meio ambiente [1,7].

A destinação incorreta desses resíduos em aterros acarreta poluição do solo, dos lençóis freáticos e do ar. A destinação para incineração também requer

atenção, pois a não observância de todos os cuidados necessários pode ocasionar poluição decorrente da emissão gerada durante o processo de incineração, que emite várias toneladas por ano de mercúrio, cádmio e chumbo na forma de cinzas além da liberação de dioxinas, que são substâncias tóxicas e cancerígenas [1,4,7].

Tendo em vista todo o impacto ambiental e sobre a saúde humana que a disposição inadequada dos resíduos eletrônicos pode causar, vários processos de reciclagem e recuperação dos metais contidos nos e-lixos vêm sendo cada dia mais estudados em todo o mundo [2,7]. Porém, devido a grande heterogeneidade dos materiais constituintes e a complexidade envolvida na produção dos produtos eletrônicos, o processo de reciclagem e recuperação dos metais ainda é limitado [8] e dominado por poucos países.

Dentro da classe dos resíduos eletrônicos, as placas de circuito impresso (PCI) são o ponto focal para o processo de reciclagem e recuperação dos metais [6,8]. As PCIs são constituídas basicamente por polímeros, materiais cerâmicos e metais. A parte não metálica representa em média 70% da massa da PCI e é constituída por resina epoxy, fibra de vidro e retardantes de chama à base de bromo. Já a parte metálica, que representa os outros 30% da massa, é composta pelos metais base, metais tóxicos aos seres humanos e ao ambiente e, ainda, metais preciosos [6,9].

Segundo AKCIL et al. [2], a quantidade dos metais base e, principalmente, dos metais preciosos, combinada com o elevado grau de pureza em que são empregados nas PCIs são comparáveis ao teor encontrado em minérios e concentrados. Em contrapartida, o elevado consumo de minérios de alta qualidade para produção desses metais é o principal responsável pela rápida extinção das reservas.

Por esse motivo, a reciclagem de PCIs de resíduos eletrônicos se torna atrativa do ponto de vista ambiental e econômico [8], além de se tornar uma fonte secundária de fornecimento de matéria-prima, justificando o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente corretas para a recuperação desses metais [2].

Dados de pesquisas revelam que a quantidade de metais preciosos presente nas PCIs dos resíduos eletrônicos está diminuindo cada vez mais com o passar do tempo, devido ao elevado custo de produção das PCIs, o que poderia inviabilizar o processo de recuperação desses metais [2]. Porém, a obsolescência programada dos produtos eletrônicos cada vez mais precoce, assim como a busca

do consumidor por novas tecnologias tem mostrado um aumento na quantidade de e-lixos gerados, justificando a viabilidade do processo de recuperação desses recursos [1,2].

No processo de reciclagem e recuperação dos metais, as PCIs são classificadas em grupos através de triagem visual, de acordo com a quantidade de ouro contida, permitindo o agrupamento das PCIs em lotes similares para serem processados. No modelo mais comumente utilizado, as PCIs são classificadas em 3 grupos. No grupo A estão as placas com maior valor agregado, que apresentam mais de 400 mg kg^{-1} de ouro. Em seguida, no grupo B, estão as placas com valor intermediário, apresentando em média de 100 a 400 mg kg^{-1} de ouro. Por fim, no grupo C são separadas as placas com menos de 100 mg kg^{-1} de ouro [5].

Isso comprova a importância da caracterização a partir da determinação elementar das PCIs oriundas dos e-lixos, que indicará quais os metais e suas respectivas concentrações que estão disponíveis para recuperação, assim como também possibilitará acompanhar a eficiência do processo de recuperação, bem como a pureza dos metais recuperados [5].

Capítulo 2 – OBJETIVOS

2 – OBJETIVOS

Este trabalho de mestrado profissional tem como objetivo propor um procedimento analítico para caracterização multielementar dos metais contidos nas PCIs de resíduos eletrônicos, com foco nos metais preciosos (Ag, Au e Pd) e metal-base (Cu). O desenvolvimento desse procedimento possibilitará a caracterização dos resíduos eletrônicos subsidiando a definição da melhor rota para o processo de recuperação dos metais de interesse (Ag, Au, Pd e Cu).

Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os e-lixos possuem alto valor econômico agregado e o aumento da geração desses resíduos ao longo dos anos vêm despertando o interesse por desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a reciclagem e recuperação dos metais neles contidos [10]. Dentre os diversos componentes dos e-lixos pode-se destacar as PCIs, que são compostas por uma grande diversidade de materiais, sendo possível encontrar diferentes metais, ligas metálicas, metais preciosos com elevados teores, materiais plásticos e materiais cerâmicos [6,9,10].

De maneira geral, os metais contidos nas PCIs estão encapsulados ou recobertos por materiais plásticos ou cerâmicos o que demanda algumas soluções tecnológicas visando viabilizar a recuperação desses materiais [10]. Nas tecnologias desenvolvidas para a recuperação dos metais, esses são recuperados na forma metálica ou de sais, de acordo com a rota selecionada. Para as rotas de recuperação são propostas etapas de processamento mecânico, que abrangem desmantelamento, processos de cominuição, separação magnética e eletrostática, seguida de processo metalúrgico, podendo ser pirometalúrgico, no qual o material é queimado e fundido, ou hidrometalúrgico, no qual o material é dissolvido em meio ácido ou básico [10,12].

O processo pirometalúrgico vêm sendo utilizado com bastante frequência para recuperação de metais a partir de PCIs, sobretudo com foco na recuperação de cobre. Esse processo envolve a queima do resíduo em temperaturas de aproximadamente 1200 °C, após prévio processamento mecânico, que ocasionará a fundição desse material e obtenção de um metal impuro que, em seguida, é refinado aplicando-se um processo eletrolítico. O processo pirometalúrgico requer um elevado investimento inicial, grande quantidade de resíduos para operação, alto consumo energético, além de ocasionar a liberação de gases tóxicos que podem conter dioxinas, furanos, etc [13].

O processo hidrometalúrgico envolve a lixiviação dos metais após prévio processamento mecânico. Para a lixiviação dos metais podem ser utilizados lixiviantes ácidos ou básicos, de acordo com a rota de recuperação escolhida. Após a lixiviação, realiza-se uma etapa de purificação para obtenção do metal. Quando comparado ao processo pirometalúrgico, o processo hidrometalúrgico demanda menor investimento, menor consumo energético e possibilita maior seletividade. Porém, pode apresentar alto consumo de reagentes e produzir elevada quantidade

de resíduos, muitas vezes tóxicos, demandando tratamento adequado para a correta destinação [10].

Uma etapa importante do processo de recuperação de metais através de pirometalurgia ou hidrometalurgia é a cominuição da amostra que será discutida a seguir.

3.1 – Cominuição

De maneira geral, é de conhecimento comum que um universo amostral apresenta partículas com características distintas tais como, tamanho, forma e composição, requerendo um pré-tratamento preliminar.

Devido à heterogeneidade presente no universo amostral, é necessário realizar uma série de operações a fim de se obter uma amostra homogênea [14,15].

A etapa de cominuição tem como objetivo reduzir o tamanho das partículas das PCIs, para que os diferentes materiais presentes na amostra possam ser liberados auxiliando na etapa de digestão ácida da amostra, pois aumenta a área superficial da partícula exposta à solução ácida [14,16]. O processo de cominuição também auxilia a tornar o processo de amostragem mais eficiente e representativo, uma vez que, ao diminuir o tamanho das partículas que constituem a amostra, torna a mesma mais homogênea e possibilita a subdivisão e a representatividade na retirada de alíquotas para a amostra final [17].

A etapa de cominuição é considerada crítica no preparo de amostras uma vez que ocorre a partir do choque de fragmentos da amostra com o elemento moedor presente no moinho. Se uma amostra apresentar dureza superior ao elemento moedor, o mesmo poderá contaminar a amostra de interesse. [14].

Para a cominuição de placas eletrônicas são utilizados moinhos do tipo mecânico nos quais a amostra pode ser cominuída por corte ou impacto, através de esmagamento das superfícies e fricção contra uma superfície do elemento moedor [14,18]. Como a cominuição ocorre por impactos e fricção é comum observar aquecimento na câmara de moagem e na amostra, devendo-se atentar para esse fato em caso de amostras com compostos voláteis ou que sofram degradação por temperatura [14].

Na Figura 3.1 são apresentados os moinhos de copo vibratório testados e na Figura 3.2 observa-se o esquema do conjunto de moagem utilizado nesse tipo de moinho. A amostra é colocada entre a câmara de moagem e o anel e

o embolo, na qual através de movimentos rotacionais e oscilatórios gera altos impactos e fricção entre as partículas da amostra e a superfície do elemento moedor, promovendo a cominuição.

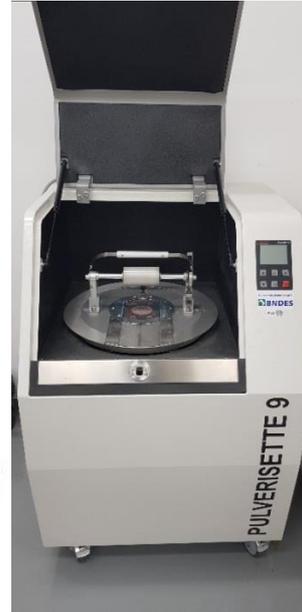
A**B**

FIGURA 3.1. A) Moinho de recipiente vibratório modelo Vibro-Mill-1, da empresa Astecma. B) Moinho de copo vibratório automático Pulverisette 9 (P9), da empresa Fritsch GMBH.



FIGURA 3.2. Conjunto de moagem utilizado no moinho de copo vibratório.

A técnica de moagem criogênica baseia-se em fragilizar a amostra aumentando sua dureza e tornando-a quebradiça. Essa técnica possibilita trabalhar com amostras voláteis sem que ocorram perdas de componentes voláteis, bem como permite trabalhar com amostras que não suportam elevadas temperaturas, que comumente são produzidas em moinhos mecânicos [14].

No moinho criogênico com moagem por impacto com barra magnética, a amostra é acondicionada em tubos de policarbonato juntamente com uma barra magnética, que são tampados com tampas de aço inoxidável. Os tubos são imersos em uma câmara contendo nitrogênio líquido e a moagem ocorre pela movimentação e impactos sucessivos da barra magnética com as partículas da amostra e as tampas de aço inoxidável.

Na Figura 3.3 são apresentados os moinhos criogênicos testados e na Figura 3.4 observa-se o esquema do conjunto de moagem utilizado no moinho criogênico.

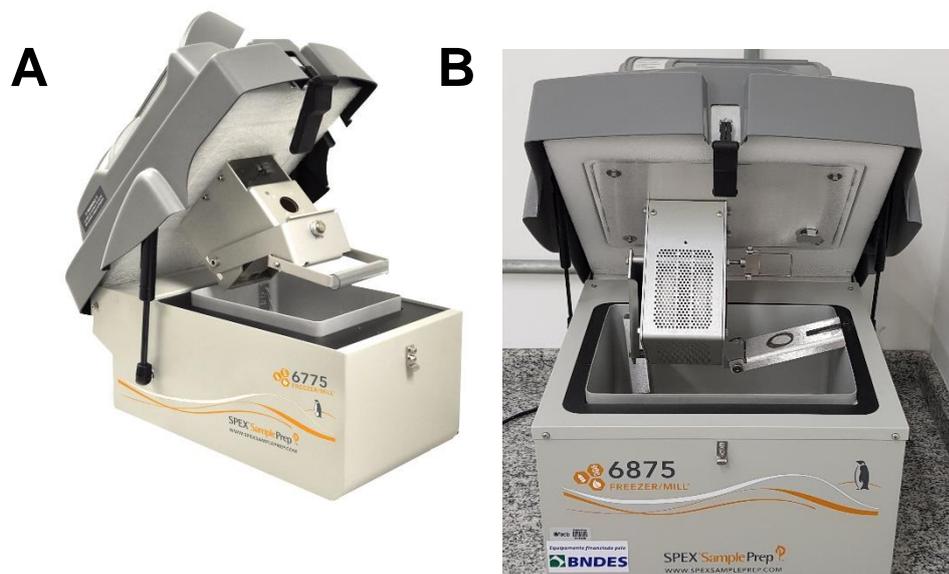


FIGURA 3.3. A) Moinho criogênico Freezer/Mill modelo 6775, da empresa Spex SamplePrep. B) Moinho criogênico Freezer/Mill modelo 6875, da empresa Spex SamplePrep.

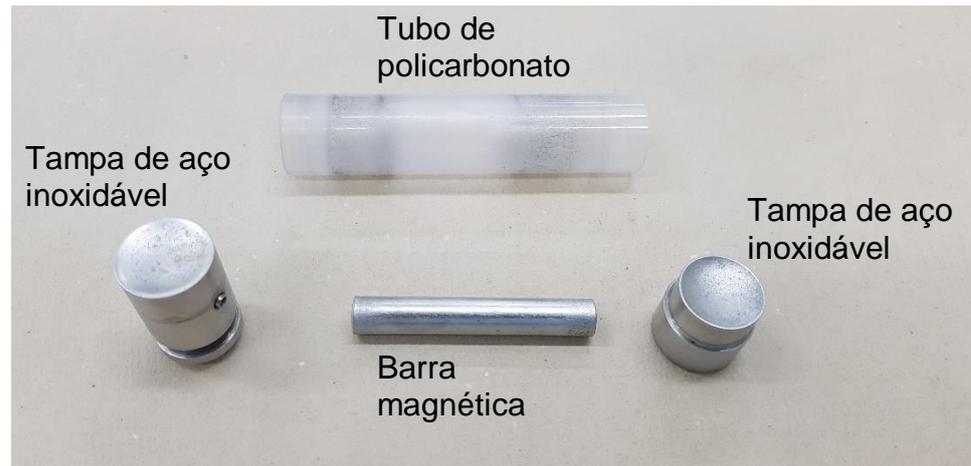


FIGURA 3.4. Conjunto de moagem utilizado no moinho criogênico.

3.2 – Homogeneização e Amostragem Representativa

Uma amostra é a representação de um todo, frequentemente denominado de universo, através de uma pequena fração. Essa fração deve ser capaz de reproduzir de maneira representativa as características do universo, sejam elas, teores dos elementos, constituintes mineralógicos, massa específica, distribuição granulométrica etc [14,15]. Devido à heterogeneidade presente no universo amostral, é necessário realizar uma série de operações a fim de se obter uma amostra representativa, as quais podem provocar alterações nas características de interesse, gerando erros associados ao preparo de amostra e à amostragem [17].

Na Figura 3.5, pode-se observar um esquema genérico para amostragem, onde a partir de um universo amostral são retiradas diversas porções de amostras, denominadas de incrementos, que comporão uma amostra primária. Para que se possa trabalhar com menores alíquotas de amostras, usualmente, a partir da amostra primária realiza-se uma etapa de preparo físico objetivando-se a redução do tamanho das partículas aplicando-se a moagem. Amostras com granulometria inferior a 0,150 mm apresentam estatisticamente, distribuição homogênea dos elementos, sendo comumente utilizadas para análises químicas. Sequencialmente, realiza-se uma operação denominada quarteamento, na qual o material é subdividido com o objetivo de reduzir a massa da amostra primária. Assim, alíquotas com menores massas são obtidas e, em seguida, retira-se a amostra final [17].

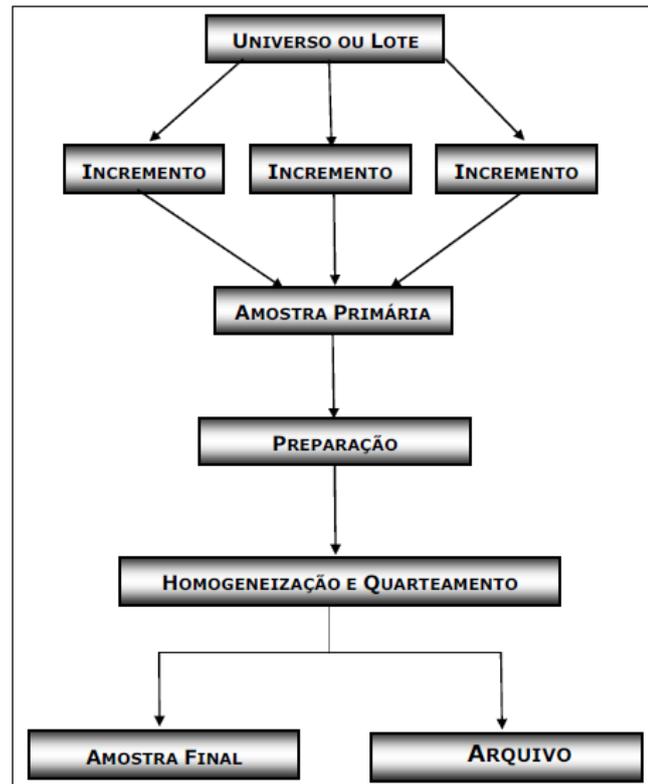


FIGURA 3.5. Esquema genérico para processo de amostragem. Fonte: Adaptado de INACIO et al. [15].

A técnica de homogeneização e amostragem por pilha cônica e pilha longitudinal e piramidal consiste em, quando possível, preencher o recipiente no qual a amostra está armazenada com ar e sacudi-lo para uma primeira homogeneização. Na sequência, a amostra é despejada em uma bancada, sobre uma lona quadrada ou folha de papel, formando uma pilha cônica. Os vértices da lona ou folha e papel passam a ser levantados de maneira alternada, isso provocará o deslocamento da amostra que está na base da pilha para o topo, promovendo uma homogeneização. Essa etapa de homogeneização pode também ser feita com o auxílio de uma pá, removendo a amostra da pilha com movimentos que se direcionam da base da pilha até o topo da mesma. Esse material removido é despejado ao lado, formando uma nova pilha. Esse processo é repetido até que todo o material da pilha 1 tenha sido transportado para a pilha 2. As Figuras 3.6 e 3.7 representam esquemas da construção e do manuseio da pilha cônica.

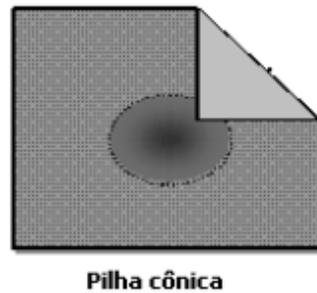


FIGURA 3.6. Esquema da construção e do manuseio de pilha cônica por meio de movimentos alternados dos vértices da lona ou folha de papel. Fonte: Adaptado de INACIO et al. [15].

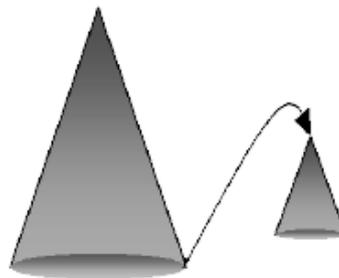


FIGURA 3.7. Esquema da construção e do manuseio de pilha cônica por meio de movimentos alternados dos vértices da lona ou folha de papel. Fonte: Adaptado de INACIO et al. [15].

Após a homogeneização por meio da pilha cônica, ainda com o auxílio de uma pá, o material é removido da pilha cônica, com movimentos iniciados na base e direcionados para o topo da pilha, e distribuídos de forma longitudinal sobre a bancada, da esquerda para a direita. A segunda fração deve ser distribuída da mesma maneira sobre a primeira, porém o movimento deve ser realizado da direita para a esquerda. É necessário atentar para que o material em cada fração possua quantidades semelhantes a fim de possibilitar a distribuição do mesmo ao longo de toda a pilha. Esse processo é repetido até que todo o material da pilha cônica esteja distribuído na pilha longitudinal. Na Figura 3.8 é apresentado um esquema de pilha longitudinal.

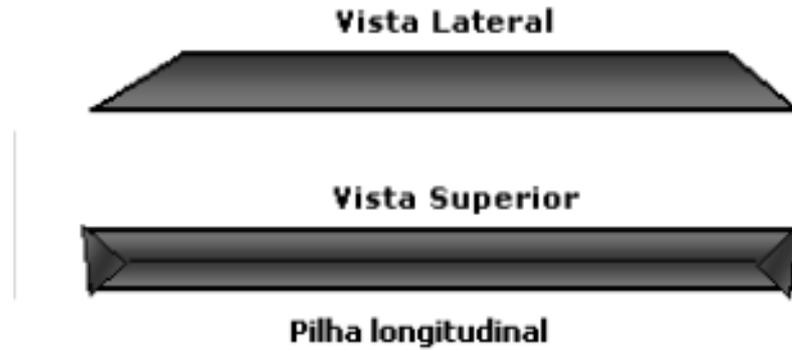


FIGURA 3.8. Esquema da construção de pilha longitudinal piramidal.
Fonte: Adaptado de INACIO et al. [15].

Tendo obtido a pilha longitudinal piramidal, as duas extremidades da pilha devem então ser removidas e distribuídas novamente sobre a pilha. Finalizando a distribuição do material na pilha longitudinal piramidal, pode-se determinar o comprimento L da pilha. Sabendo-se que material distribuído possui massa M , é possível determinar o comprimento l para obter a massa m desejada, demonstrada na equação 1.

$$l = m \cdot L / M \quad (1)$$

sendo:

l é o comprimento necessário para obter uma fração de massa m ;

m é a massa desejada na fração;

L é o comprimento total da pilha longitudinal piramidal;

M é a massa total da amostra distribuída na pilha longitudinal piramidal;

Já a técnica de homogeneização e amostragem utilizando quarteador mecânico, consiste de um sistema rotativo composto por 8 tubos de vidro para coleta e um silo de alimentação que possui sistema de vibração controlada.

Na Figura 3.9 é apresentado o equipamento de quarteamento mecânico Rotary Micro Riffler utilizado nos testes e na Figura 3.10 observa-se o sistema rotativo composto de 8 tubos de vidro.



FIGURA 3.9. Foto do equipamento quarteador mecânico Rotary Micro Riffler realizada no laboratório do Instituto Paulista de Tecnologia.



FIGURA 3.10. Foto do sistema rotativo com os 8 tubos de vidro preenchidos com amostras após quarteamento.

A amostra que se pretende quarterar é colocada no silo de alimentação formando uma pilha no centro, na sequência é iniciada a rotação do sistema rotativo composto pelos 8 tubos de vidro e, por fim, é acionada a vibração do silo de alimentação. Após toda amostra ser distribuída de maneira uniforme nos 8 tubos de vidro, é realizada uma combinação das massas coletadas em tubos opostos, obtendo-se 4 subamostras. Essas novas frações são submetidas ao mesmo procedimento sucessivas vezes até a obtenção de subamostras com a massa final desejada.

3.3 – Procedimento de Digestão Ácida

Para obter exatidão e precisão em um procedimento analítico é necessário planejamento e cuidados no preparo de amostras. O preparo de amostras é considerado a etapa mais crítica de um procedimento analítico [19,20].

Dada a grande diversidade de elementos constituintes das amostras de PCIs, tais como metais preciosos, metais de transição, materiais cerâmicos, polímeros, resinas e fibra de vidro, torna-se necessário o desenvolvimento de procedimentos de digestão ácida que possibilitem converter os elementos de interesse que estão presentes na amostra em uma solução que possa ser analisada pelo método instrumental selecionado, como por exemplo ICP OES [21].

A digestão ácida assistida por radiação micro-ondas apresenta diversas vantagens quando comparada com sistemas de digestão em frascos abertos. Entre essas vantagens pode-se destacar o reduzido tempo de digestão, elevadas temperaturas, menor volume de reagentes e, conseqüentemente, menor geração de resíduos, possibilidade de digerir diversas amostras simultaneamente, eliminação da perda de elementos voláteis e diminuição no nível de contaminação [14,19,20,22]. Por se tratar de um sistema fechado, pode-se trabalhar com ácidos diluídos, como o ácido nítrico, que em meio aquoso o oxigênio é regenerado no decorrer do processo devido ao gradiente de temperatura que se forma no interior do frasco [19,20]. Por outro lado, a quantidade de massa utilizada para a digestão pode ser um limitante do procedimento. De maneira geral utilizam-se massas inferiores a 1 g, pois a decomposição de elevada quantidade de matéria orgânica pode provocar aumento da pressão interna dos vasos, que pode provocar a ventilação do sistema e aumentar o risco de explosão [20].

Na Figura 3.11 é apresentado o equipamento digestor de amostras assistido por radiação micro-ondas, modelo Speedwave Four, do fabricante Berghof, utilizado nos experimentos.



FIGURA 3.11. Digestor de amostras assistido por radiação micro-ondas, Speedwave Four, do fabricante Berghof.

Em estudo realizado por ERNST et al. [21], compararam-se os métodos de preparo de amostras através de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, no qual utilizou-se em uma primeira etapa uma mistura ácida contendo HNO_3 , HBF_4 e H_2O_2 e, em uma segunda etapa, adicionou-se HCl com a extração usando água-régia para determinação dos elementos constituintes nas PCIs. Analisando-se os teores determinados de Ag, Au e Cu pode-se concluir que as duas estratégias de preparo de amostra foram eficientes.

3.4 – Método Instrumental de Caracterização – ICP OES

Em espectroscopia estuda-se a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Na espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), é necessário realizar a atomização do aerossol da solução contendo os analitos de interesse, ou seja, a mesma deve ser transformada em átomos ou íons gasosos [19,23]. O princípio desse método instrumental é a emissão de radiação eletromagnética nas regiões do visível e do ultravioleta por átomos neutros ou ionizados excitados [19,24].

O plasma acoplado indutivamente é um gás parcialmente ionizado, geralmente argônio, responsável por realizar a atomização da amostra. A energia do plasma formado é capaz de gerar altas temperaturas que dentre outros processos físico-químicos, é capaz de produzir a atomização, excitação e ionização de quase todos os elementos presentes na tabela periódica [19,23]. A excitação dos átomos e íons produz transições eletrônicas entre os níveis de energia do estado fundamental para o estado excitado. Ao sofrer decaimento energético, os átomos ou íons excitados emitem a energia absorvida, na forma de radiação ultravioleta ou visível, com comprimentos de onda específicos para cada elemento [19].

O plasma de argônio é ionizado através de um campo magnético que é gerado ao se aplicar corrente alternada através de uma bobina de radiofrequência que circunda a região superior da tocha de quartzo. A amostra líquida é nebulizada e o aerossol resultante é transportado por argônio em direção ao plasma, no qual ocorrerão processos de atomização-ionização-excitação e, conseqüentemente, a geração do espectro de emissão característico dos elementos presentes no plasma. A energia do plasma é fornecida por uma fonte de radiofrequência (27 ou 40 MHz) [19,23].

Na Figura 3.12 visualiza-se o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, modelo iCAP 7400 DUO, do fabricante Thermofischer utilizado nos experimentos.



FIGURA 3.12. Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, modelo iCAP 7400 DUO, do fabricante Thermofischer.

Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento analítico desenvolvido neste trabalho utilizou como amostras PCIs de computadores desktops, do tipo *motherboards*, previamente trituradas no laboratório com um moinho do tipo martelo, com características de granulometria inicial menor que 5,0 mm, e abordou quatro etapas: 1) homogeneização e amostragem; 2) cominuição; 3) digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e 4) caracterização multielementar usando ICP-OES.

Na Figura 4.1 é apresentada uma PCI, do tipo *motherboard*, utilizada no desenvolvimento do procedimento analítico, enquanto que na Figura 4.2 observa-se a amostra previamente triturada, apresentando granulometria menor que 5,0 mm.



FIGURA 4.1. PCI, do tipo *motherboard*, utilizada no desenvolvimento do procedimento analítico.



FIGURA 4.2. Amostra previamente triturada apresentando granulometria menor que 5,0 mm.

Na Figura 4.3 é apresentado um fluxograma com todas as etapas envolvidas no procedimento analítico desenvolvido.

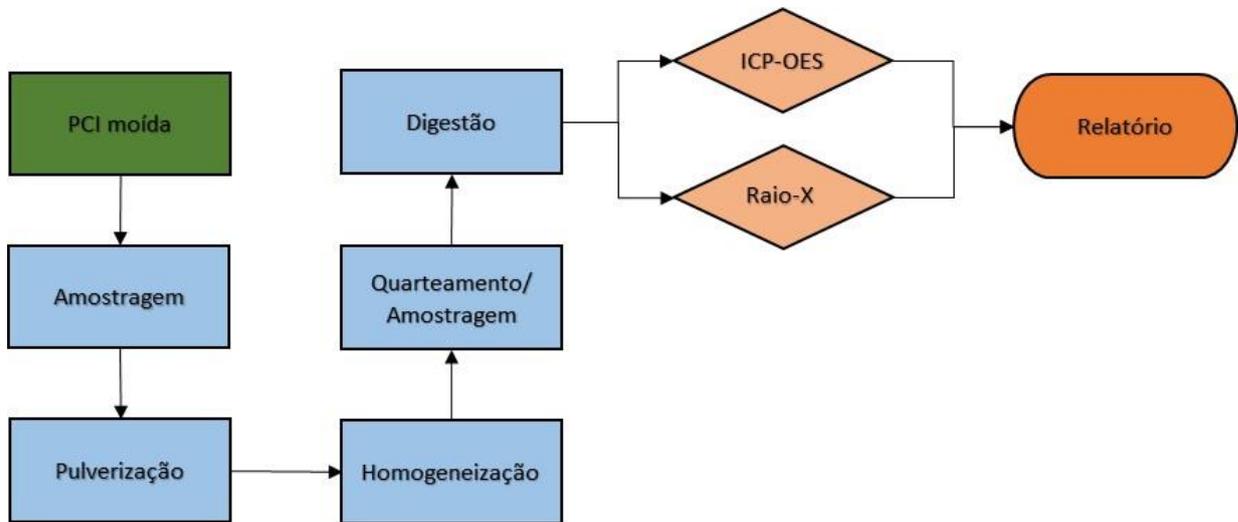


FIGURA 4.3. Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento analítico para caracterização dos resíduos eletrônicos.

4.1 – Cominuição

Os testes de cominuição foram compostos por três tipos diferentes de amostras denominadas de Am30, Am62 e C1. As amostras Am30 e Am62 são oriundas de uma etapa prévia de concentração por separação magnética, caracterizando-se por partículas com granulometria maior que 2,35 mm, sendo a Am30 composta principalmente de ligas metálicas Fe-C e a Am62 composta principalmente por ligas metálicas Fe-C e Cu-Zn-Ni. Já amostra C1 caracteriza-se por partículas com granulometria inferior a 5,0 mm, não tendo passado por nenhuma etapa prévia de separação e/ou concentração.

O objetivo dessa etapa é reduzir a granulometria das amostras atingindo partículas com granulometria menor ou igual a 0,150 mm, pois segundo DE GOÉS et al [17], para análises químicas o uso de amostras com essa granulometria possibilita distribuição homogênea para a maioria dos elementos, auxiliando no processo de amostragem.

Nos testes realizados nessa etapa foram utilizados os moinhos do tipo mecânico, os quais as amostras são reduzidas de tamanho pela força por impacto ou fricção contra uma superfície. Foram testados os seguintes moinhos:

- Moinho de recipiente vibratório Modelo Vibro-Mill-1 da empresa ASTECMA.
- Moinho de copo vibratório automático Pulverisette 9 (P9) da empresa FRITSCH
- Moinho de anel e disco ShatterBox modelo 8530 da empresa SPEX SamplePrep
- Moinho criogênico Freezer/Mill modelo 6875 da SPEX empresa SamplePrep
- Moinho criogênico Freezer/Mill modelo 6775 da empresa SPEX SamplePrep

Os moinhos modelo Vibro-Mill-1, Pulverisette 9 e ShatterBox são equipamentos do tipo moinhos de copo vibratório nos quais a moagem é promovida por movimentos orbitais do conjunto de moagem. O conjunto de moagem, também conhecido como panela de moagem, é composto por um recipiente com anel e disco, que moem a amostra através de pressão extremamente alta, impacto e fricção.

Já os moinhos criogênicos Freezer Mill são equipamentos que realizam moagem criogênica em recipiente de policarbonato envolto por uma bobina metálica no qual aplica-se uma corrente alternada. Nesse recipiente as amostras são resfriadas sob temperatura criogênicas. Ou seja, os recipientes contendo a amostra são imersos em nitrogênio líquido e a moagem é promovida por colisões provocados por um impactador que é colocado dentro dos recipientes e que, por indução magnética, realiza movimentos rápidos de um lado para o outro. Por ser um sistema fechado consegue-se manter a integridade da amostra, assim como evitar contaminação cruzada.

4.2 – Homogeneização e Amostragem Representativa

A homogeneização das amostras de PCIs pulverizadas é um desafio devido à diversidade de constituintes, principalmente quando se trabalha com pequenas massas.

Para minimizar esse efeito, melhorando a homogeneização da amostra e obtendo uma amostragem representativa, foram estudadas técnicas de

homogeneização e amostragem por pilhas cônicas, sistema rotativo com calha de vibração e sistema de quarteamento manual em pilhas longitudinal e piramidal.

Nesta etapa de preparo da amostra, busca-se obter uma pequena quantidade de amostra, a partir do material processado, que seja representativa e apresente elevada confiabilidade. Após a obtenção dessa amostra representativa, a mesma segue para a etapa de digestão ácida e, posteriormente, caracterização.

Para o desenvolvimento dos testes de homogeneização e amostragem representativa foram utilizadas amostras denominadas B, oriundas de uma etapa prévia de concentração por separação eletrostática, caracterizando-se por partículas com granulometria menor que 0,56 mm, além de embalagens de plástico transparente, folhas de papel pardo, trena com comprimento de 5 m, balança analítica da marca Ohaus, (capacidade de 210 g e resolução de 0,1 mg) e balança de precisão da marca Quimis (capacidade de 3200 g e resolução de 0,02 g), espátulas de aço inoxidável e alumínio, quarteador mecânico Rotary Micro Riffler da marca Quanta Chrome.

4.3 – Procedimento de Digestão Ácida

Para a decomposição das amostras pulverizadas de PCIs foram empregadas estratégias de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, utilizando misturas ácidas contendo ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl) em diferentes proporções.

Nessa etapa tem-se como objetivo disponibilizar para a solução os analitos de interesse presente na amostra, possibilitando a caracterização multielementar dos elementos de interesse por ICP OES.

Para os testes de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas utilizou-se o forno digestor SpeedWave Four, da marca Berghof, composto por um carrossel com oito frascos fechados de digestão modelo DAK-100, fabricados em TFM – PTFE, resistentes a alta pressão (até 100 bar) e temperatura (até 250 °C), e amostras do tipo C1, por ser a amostra que apresenta a maior heterogeneidade nos compostos e, portanto, um maior desafio para o desenvolvimento do procedimento de digestão ácida.

Os testes foram conduzidos de maneira a avaliar três quantidades diferentes de massas de amostra, misturas de reagentes e programa de aquecimento. As massas de amostra testadas foram 500, 750 e 1000 mg. Para os

programas de aquecimento foram avaliados o tempo de residência na temperatura selecionada, assim como o tempo de aquecimento até atingir essa temperatura. Utilizou-se a mistura ácida na proporção de três partes de ácido clorídrico (HCl) para uma parte de ácido nítrico (HNO₃), denominada “água régia”, concentrada e diluída 50% v/v em água desionizada; e, ainda, a mistura ácida denominada “água régia invertida” concentrada, sendo os ácidos adicionados na proporção invertida.

As misturas de reagentes testadas foram propostas com o intuito de decompor os componentes das amostras e disponibilizar em solução os analitos Au, Ag, Pd e Cu. Considerando-se que as PCIs contêm Si, torna-se inviável obter a digestão completa utilizando-se as misturas ácidas propostas. Visando avaliar os resíduos remanescentes após a filtração do digerido e comprovar que nenhuma quantidade significativa dos analitos esteja contida em fase sólida, os resíduos remanescentes foram analisados usando um espectrômetro de fluorescência de raios-X Fischerscope (FRX), marca Fischer, modelo XDV-SD.

Todas as amostras foram pesadas em balança analítica da marca Ohaus, os reagentes utilizados foram de grau analítico. Após o procedimento de digestão, todas as amostras foram filtradas. Todos os digeridos foram avolumados para 50 mL com água desionizada.

4. – Método Instrumental de Caracterização – ICP OES

A caracterização química tem como objetivo determinar os teores dos metais de interesse (Au, Ag, Pd e Cu) nas PCIs antes do processamento, e, posteriormente, em cada etapa do processo de recuperação desses metais usando ICP OES.

No desenvolvimento do método de caracterização foram avaliadas possíveis interferências espectrais decorrentes da complexidade da matriz, assim como, limites de detecção e quantificação dos metais de interesse, seletividade, sensibilidade e precisão do procedimento desenvolvido.

Para a caracterização das amostras digeridas utilizou-se o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) iCAP 7400 DUO da marca ThermoScientific.

As condições operacionais do espectrômetro durante as análises foram:

- Potência aplicada de RF: 1,15 kW
- Vazão do gás do plasma: 12 L/min
- Vazão do gás de nebulização: 0,70 L/min
- Vazão do gás auxiliar: 0,5 L/min
- Câmara de nebulização: Ciclônica
- Nebulizador: Concêntrico

A Tabela 4.1 apresenta-se os comprimentos de onda avaliados para cada elemento durante os testes. Os comprimentos de onda foram selecionados com base nas linhas de emissão que apresentam maior intensidade relativa e menor possibilidade de interferentes relacionados com a matriz da amostra. Todas as medidas foram realizadas na configuração com visão radial.

TABELA 4.1 - Comprimentos de onda das linhas de emissão analisadas para cada elemento.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Linha
Au	242,795	I
	267,595	I
	208,209	II
Ag	328,215	I
	338,289	I
	243,779	II
Pd	340,458	I
	363,470	I
	324,270	I
Cu	324,754	I
	327,396	I
	224,700	II

I – Linha Atômica II – Linha Iônica

As curvas analíticas de calibração foram preparadas em concentrações crescentes dos analitos, sendo 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ para os elementos Ag, Au e Pd, e 0; 0,50; 1,0; 2,0; 10,0; 20,0; 50,0 e 100,0 mg L⁻¹ para o elemento Cu, a partir de soluções padrão da marca SpecSol, com concentração de 1000 mg L⁻¹ e rastreáveis ao *National Institute of Standards and Technology*.

Capítulo 5 – RESULTADOS e DISCUSSÃO

5 – RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 – Cominuição

A etapa de cominuição teve como objetivo reduzir o tamanho das partículas das PCIs para que os diferentes materiais presentes na amostra possam ser liberados e o processo de amostragem seja eficiente e representativo de todo o lote de amostra.

Nessa etapa, as amostras de PCIs previamente moídas apresentavam-se com tamanho de partículas menores que 5 mm. Utilizando-se essas amostras, foram realizados testes com diferentes técnicas de moagem objetivando obter partículas com granulometria inferior a 0,150 mm.

Vários fornecedores, bem como outras técnicas de moagem, foram consultados para teste. Porém, devido às características peculiares da amostra, que apresenta elevada heterogeneidade, sendo composta por plásticos, fibra de vidro, cobre, resinas, ligas metálicas, enfrentou-se extrema dificuldade para obtenção de fornecedores dispostos a testar a amostra. Houve declínio ao teste por muitos fornecedores e laboratórios proprietários de moinhos por receios de danificar e/ou contaminar os equipamentos.

Superadas essas dificuldades, foram testados os seguintes equipamentos:

- Moinho de recipiente vibratório Modelo Vibro-Mill-1 da ASTECMA.
- Moinho de copo vibratório automático Pulverisette 9 (P9) da FRITSCH
- Moinho de anel e disco ShatterBox modelo 8530 da SPEX SamplePrep
- Moinho criogênico Freezer/Mill modelo 6875 da SPEX SamplePrep
- Moinho criogênico Freezer/Mill modelo 6775 da SPEX SamplePrep

Os equipamentos citados foram testados com três diferentes tipos de amostras denominadas de Am30, Am62 e C1. As amostras foram enviadas para os laboratórios das empresas Astecma, Fritsch GMBH e Spex SamplePrep, fornecedoras dos equipamentos. Cada laboratório ficou responsável por estabelecer os melhores parâmetros dos equipamentos, em função das experiências prévias. Na empresa Astecma, os testes foram realizados no moinho pulverizador tipo disco vibratório com capacidade de 250 mL e recipiente de aço de alta dureza. A empresa

não dispunha de recipiente de carbeto de tungstênio para o teste. Os testes foram realizados apenas com as amostras Am30 e Am62.

Na empresa Fritsch os testes foram realizados no moinho Pulverisette 9 (P9), que a empresa julgou ser a melhor indicação considerando-se as características das amostras propostas para testes. Esse equipamento é um moinho de disco vibratório com capacidade de 50 mL. Os testes foram realizados em recipientes de moagem de aço temperado e aço temperado recoberto com carbeto de tungstênio sob velocidade de rotação de 1500 rotações/min. As amostras Am30 e Am62 foram testadas nos dois recipientes, durante 10 min e 20 min, respectivamente. Já a amostra C1 permaneceu em teste durante 30 min utilizando apenas o recipiente recoberto com carbeto de tungstênio.

Já na empresa Spex SamplePrep foram testados três tipos de moinho, sendo o moinho criogênico com recipiente de capacidade de 5 mL (6775 Freezer/Mill) com vial de policarbonato e impactador de aço inoxidável, o moinho criogênico com vial de policarbonato e impactador de aço inoxidável e recipiente de capacidade de 50 mL (6785 Freezer/Mill) e o moinho de disco vibratório com recipiente e corpo moedor recobertos com carbeto de tungstênio (ShatterBox). Nos testes realizados com o moinho criogênico modelo 6775 Freezer/Mill foram pulverizadas as 3 amostras, definindo 3 ciclos de moagem (com exceção da amostra Am30, para a qual foram usados 5 ciclos), tempo de pré-congelamento de 10 min, tempo de moagem de 2 min, tempo de congelamento entre moagem de 1 min e frequência de impacto de 10 cps. Nos testes usando o moinho criogênico modelo 6785 Freezer/Mill aplicaram-se 8 ciclos de moagem (com exceção da amostra Am30 para a qual foram usados 10 ciclos), tempo de pré-congelamento de 10 min (com exceção da amostra Am30 para a qual foram usados 15 min), tempo de moagem de 2 min, tempo de congelamento entre moagem de 1 min e frequência de impacto de 12 cps. As condições dos testes no moinho ShatterBox não foram repassadas pela empresa.

Após os ensaios de moagem nos laboratórios dos fornecedores, os materiais resultantes dos testes foram devolvidos para análise e caracterização granulométrica. Os ensaios de análises da distribuição granulométrica foram feitos seguindo a série de peneiras Tyler mesh (4,75 mm até 0,15 mm). O material foi pesado e na sequência passado nas peneiras manualmente. O produto retido em cada uma das peneiras foi pesado e com os dados obtidos foram geradas as curvas

de distribuição de tamanho de partículas, calculando-se a porcentagem de massa passante da peneira alvo (0,15 mm).

Na Figura 5.1 pode-se observar as curvas da distribuição granulométrica para cada material resultante dos diferentes equipamentos testados para a amostra Am30, composta principalmente de ligas metálicas de Fe-C.

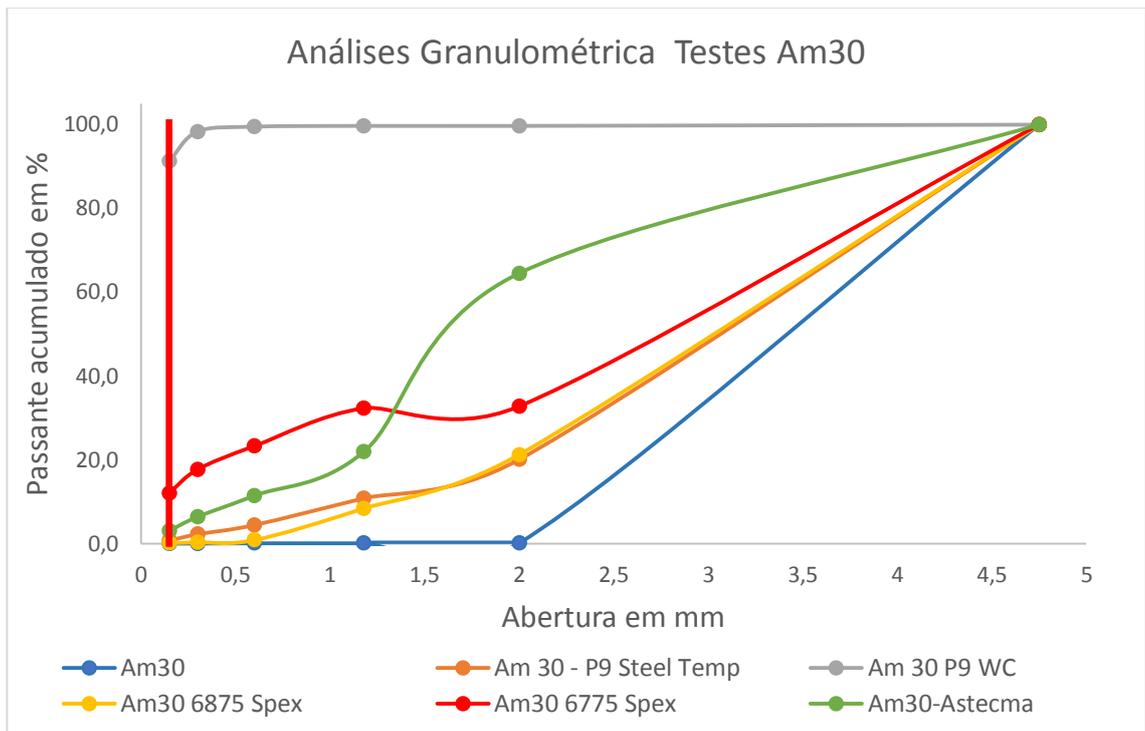


FIGURA 5.1. Distribuição granulométrica dos produtos dos testes de pulverização da amostra Am30: Amostra original (cor azul claro), teste no P9 no recipiente de carbeto de tungstênio - WC (cor cinza), teste no P9 no recipiente aço temperado (cor laranja), teste no freezer/mill 6775 (cor vermelho), teste no freezer/mil 6875 (cor amarelo) e teste no Vibro-Mill-1 da ASTECMA no recipiente de aço (cor verde).

O moinho Pulverisette 9 (P9) com recipiente de moagem em aço temperado recoberto com carbeto de tungstênio, foi o que apresentou o melhor resultado, sendo que mais de 90% da massa atingiu a granulometria desejada de 0,15 mm. Já o teste realizado com o mesmo equipamento, porém com recipiente de moagem em aço temperado, demonstrou-se incapaz de pulverizar a amostra. Apenas aproximadamente 3% da massa atingiu a granulometria desejada de 0,15 mm.

Os demais moinhos testados também não apresentaram resultados satisfatórios. O equipamento Vibro-Mill-1, conseguiu reduzir pela metade o tamanho inicial de aproximadamente 65% das partículas, porém apenas aproximadamente 5% das partículas conseguiram atingir granulometria inferior a 0,15 mm. O moinho criogênico Freezer/Mill 6875 apresentou resultados similares aos obtidos pelo moinho Pulverisette 9 (P9) com recipiente de moagem em aço temperado sem recobrimento de carbeto de tungstênio, enquanto que o modelo 6775 apresentou um resultado levemente superior, mas ainda insatisfatório, sendo que menos de 12% da massa atingiu a granulometria desejada. O modelo ShatterBox 8530 não foi capaz de moer as amostras.

Os testes realizados na amostra Am62, composta principalmente de ligas metálicas de Fe-C e Cu-Zn-Ni, apresentaram a distribuição granulométrica conforme apresentado na Figura 5.2.

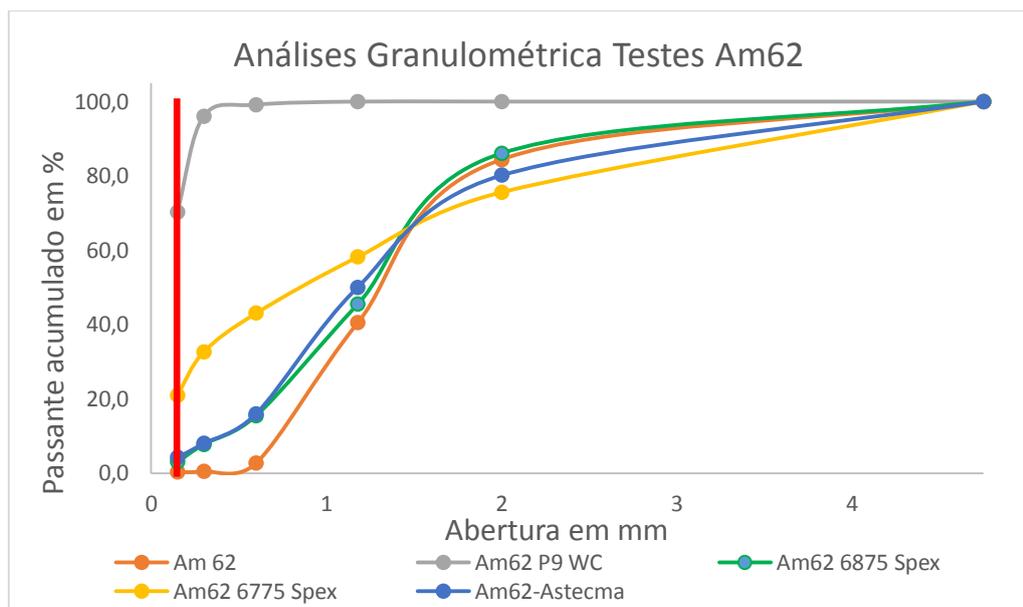


FIGURA 5.2. Distribuição granulométrica dos produtos dos testes de pulverização da amostra Am62: Amostra original (cor laranja), teste no P9 no recipiente de carbeto de tungstênio - WC (cor cinza), teste no freezer/mill 6775 (cor amarelo), teste no freezer/mill 6875 (cor verde) e teste no Vibro-Mill-1 da ASTECMA no recipiente de aço (cor azul).

Assim como na amostra Am30, o moinho Pulverisette 9 (P9) com recipiente de moagem em aço temperado recoberto com carbeto de tungstênio foi o equipamento que apresentou o melhor resultado. Na Figura 5.2 podemos observar

que 96% das partículas atingiram a granulometria de 0,30 mm, enquanto que mais de 70% das partículas atingiram a granulometria desejada de 0,15 mm.

Motivado pela experiência anterior, o moinho Pulverisette 9 (P9) com recipiente de moagem em aço temperado sem recobrimento de carbeto de tungstênio, não foi testado.

Os outros três equipamentos de moagem testados apresentaram resultados similares aos observados para a amostra Am30. Entre 40% a 60% da massa inicial de amostra apresentou o tamanho de partícula reduzido em até 4 vezes o tamanho inicial. Porém, nenhum desses equipamentos conseguiu gerar uma quantidade satisfatória de partículas com a granulometria desejada. Apenas o moinho Freezer/Mill 6775 conseguiu gerar aproximadamente 21% de partículas com granulometria igual ou inferior a 0,15 mm. O moinho modelo ShatterBox 8530 não foi efetivo para moagem das amostras.

Para os testes com a amostra C1, que não passou por nenhuma etapa de separação e/ou concentração, foi construída a curva de distribuição granulométrica para os resultados obtidos pelos modelos Freezer/Mill 6875 e 6775, conforme observado na Figura 5.3.

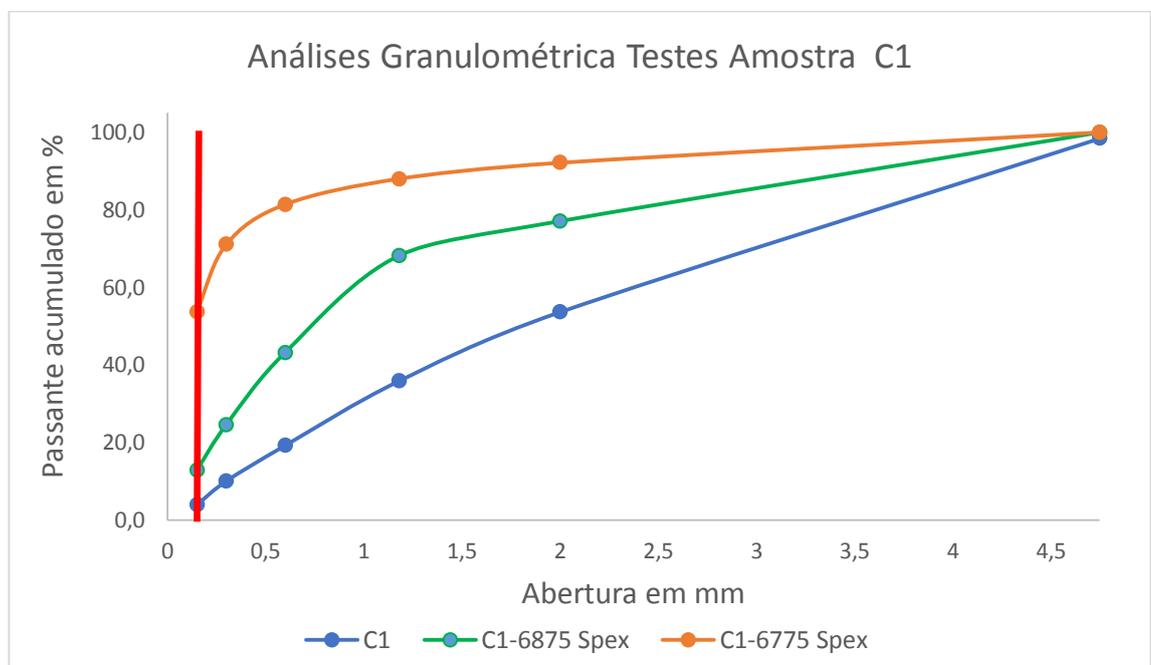


FIGURA 5.3. Distribuição granulométrica dos produtos dos testes de pulverização da Amostra C1: Amostra original (cor azul), teste no freezer/mill 6775 (cor laranja) e teste no freezer/mil 6875 (cor verde).

A amostra referente ao teste com o moinho Pulverisette 9 (P9) não retornou para o Brasil, não sendo possível realizar a análise granulométrica. Para esse caso específico, foram consideradas as observações relatadas pelo fabricante no relatório de acompanhamento dos testes. No relatório é mencionado que o equipamento conseguiu reduzir a amostra até partículas inferiores a 1 mm, porém ainda foi possível observar partículas metálicas com granulometria maior.

Conforme pode-se observar na Figura 5.3, o moinho Freezer/Mill 6775 apresentou os melhores resultados. Aproximadamente 54% da massa da amostra atingiu a granulometria de 0,15 mm, enquanto que no modelo 6875 aproximadamente 13% da massa foi capaz de atingir a mesma granulometria. No produto resultante dessas duas moagens foi possível observar a presença de partículas metálicas maiores que não puderam ser cominuídas.

Na Figura 5.4 é apresentada imagem da amostra C1 antes dos testes. Nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 são apresentadas as imagens dos produtos de moagem dos equipamentos Pulverisette 9 (P9), Freezer/Mill 6775 e 6875, respectivamente. Na Figura 5.5 nota-se a presença de pontos brilhantes, que são partículas metálicas com granulometria maior que 1 mm, as quais o moinho P9 não conseguiu cominuir. Na Figura 5.6 verifica-se maior homogeneidade das partículas após cominuição no equipamento Freezer Mill 6775, não se observando a presença de partículas metálicas de maior granulometria. Já na Figura 5.7 observa-se uma elevada quantidade de partículas com granulometria maior que 1 mm, indicando baixa eficiência para cominuição de amostras com essas características.



FIGURA 5.4. Imagem da amostra C1 antes do início dos ensaios de moagem.



FIGURA 5.5. Imagem da amostra C1 após ensaio de moagem no equipamento Pulverisette 9 (P9), extraviada no envio para o Brasil.

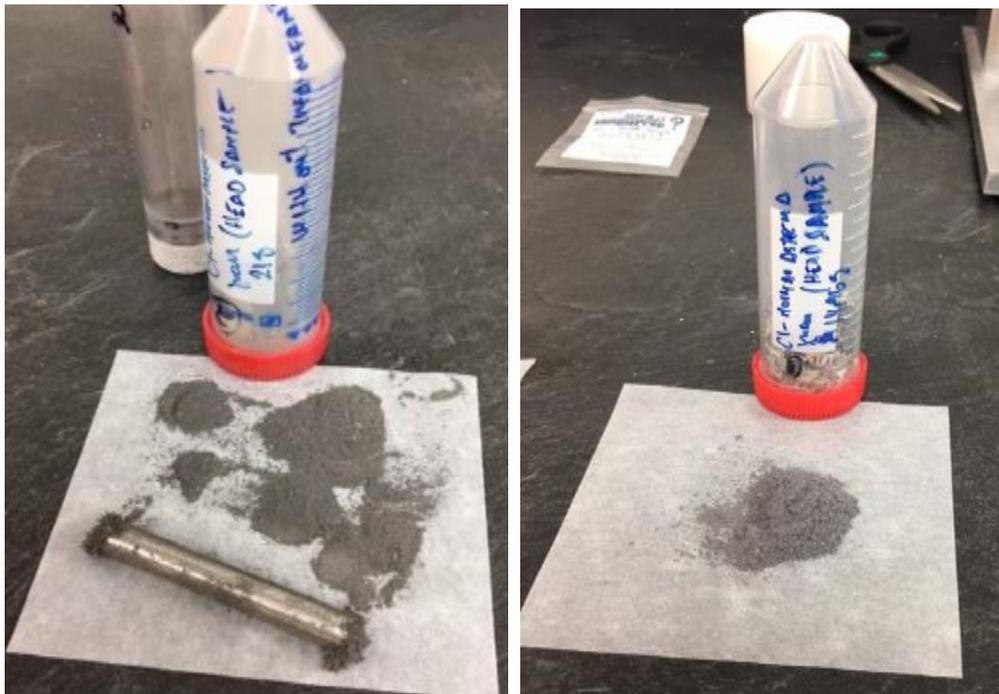


FIGURA 5.6. Imagem da amostra C1 após ensaio de moagem no equipamento Freezer/Mill 6775.

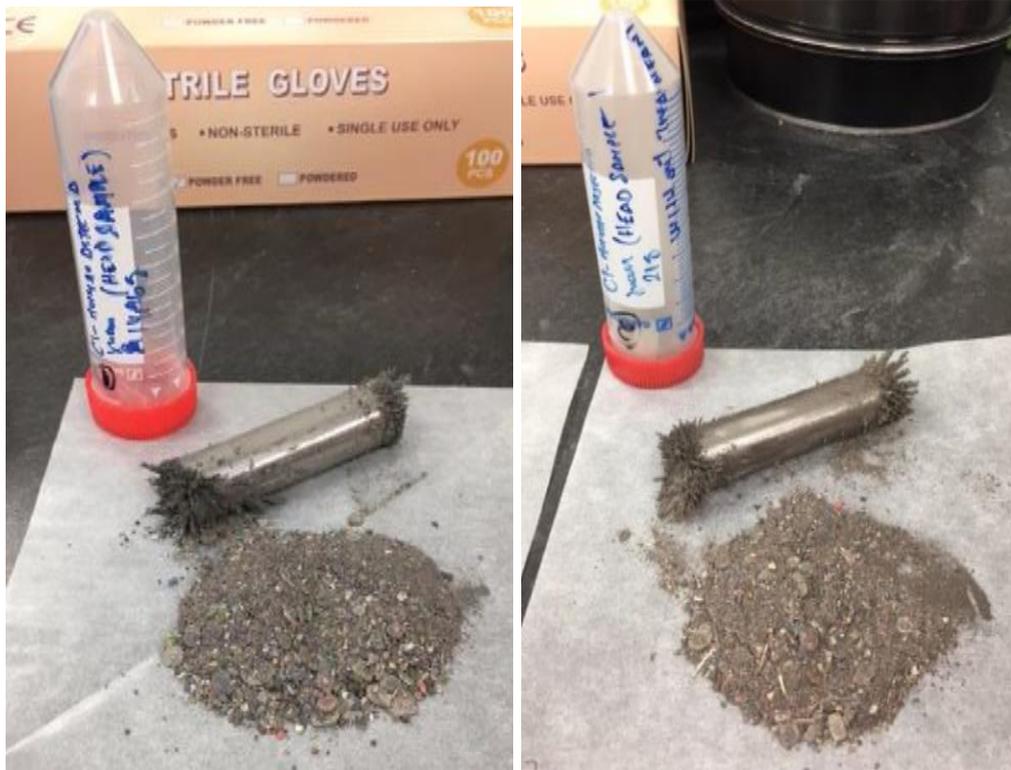


FIGURA 5.7. Imagem da amostra C1 após ensaio de moagem no equipamento Freezer/Mill 6875.

O moinho modelo ShatterBox 8530 não foi capaz de moer as amostras.

Amostras similares à amostra C1 apresentam grande dificuldade para o processo de cominuição, uma vez que são compostas por plásticos, fibra de vidro, cobre, resinas, ligas metálicas, apresentando elevada heterogeneidade. Para possibilitar a obtenção de resultados satisfatórios com amostras com características semelhantes, sugere-se uma combinação entre as duas técnicas de moagem, i.e. moagem criogênica e moinho com copo vibratório, que apresentaram os melhores resultados. Esses testes possibilitaram estabelecer as técnicas adequadas para pulverização desse tipo de amostra.

5.2 – Homogeneização e Amostragem

Devido à heterogeneidade dos componentes das PCIs torna-se desafiador obter uma amostra representativa com pequena quantidade de massa. Para minimizar esse efeito, melhorando a homogeneização da amostra e obtendo uma amostragem representativa, foram estudadas técnicas de homogeneização e amostragem por meio de pilhas cônicas, sistema de quarteamento manual em pilhas

longitudinal e piramidal e sistema rotativo com calha de vibração, além de amostragem aleatória.

Na Figura 5.8 é demonstrada a distribuição em pilha longitudinal piramidal de uma amostra denominada B, com massa inicial de 2,5 kg, que foi inicialmente homogeneizada em pilha cônica. A pilha foi toda dividida em frações de tamanho l para obtenção de subamostras de 100, 10 e 5 g.

Para estudo e análise da homogeneidade com relação à distribuição das massas, uma subamostra com massa de 5,25 g foi aleatoriamente selecionada e dividida em 7 subamostras representativas, usando a mesma estratégia de homogeneização e quarteamento em pilhas cônicas e longitudinais piramidais.

Na Figura 5.9 é apresentada a distribuição das massas nas 7 subamostras obtidas.



FIGURA 5.8. Distribuição de amostra de 2,5 kg em pilha longitudinal piramidal.

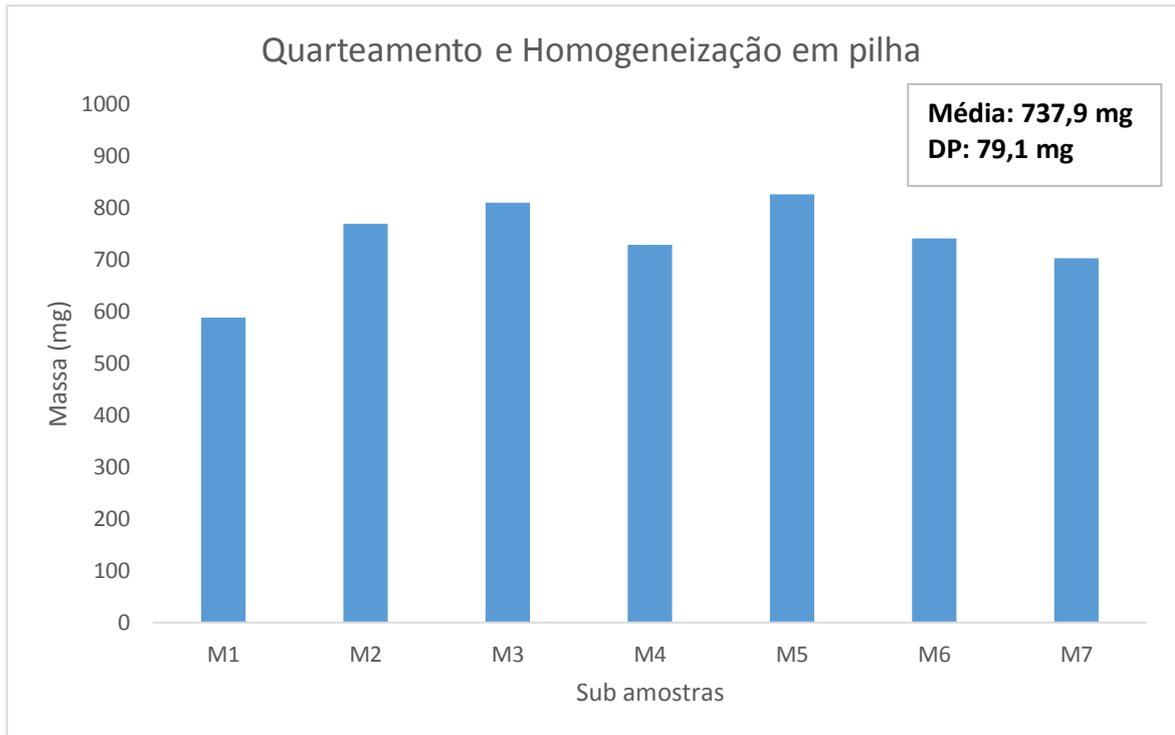


FIGURA 5.9. Histograma com a distribuição da massa nas 7 subamostras obtidas.

Observa-se que após o fracionamento, a massa média obtida em cada uma das 7 subamostras foi de 737,9 mg. O desvio padrão apresentado na distribuição da massa nas 7 subamostras foi de 79,1 mg, representando aproximadamente 11%.

Para o ensaio utilizando o quarteador mecânico Rotary Micro Riffler foi utilizada uma amostra denominada B, com massa inicial de 100,91 g, O sistema rotativo foi programado para 20 rotações/min.

Ao final do procedimento, o quarteamento da amostra gerou 128 subamostras com massa média de 790 mg e um desvio padrão de 31 mg. Do total de 128 subamostras geradas, foram aleatoriamente selecionadas 16 subamostras para análise da homogeneidade com relação à distribuição das massas. Na Figura 5.10 é apresentada a distribuição das massas das 16 subamostras selecionadas aleatoriamente após quarteamento mecânico da amostra com o quarteador Rotary Micro Riffler.

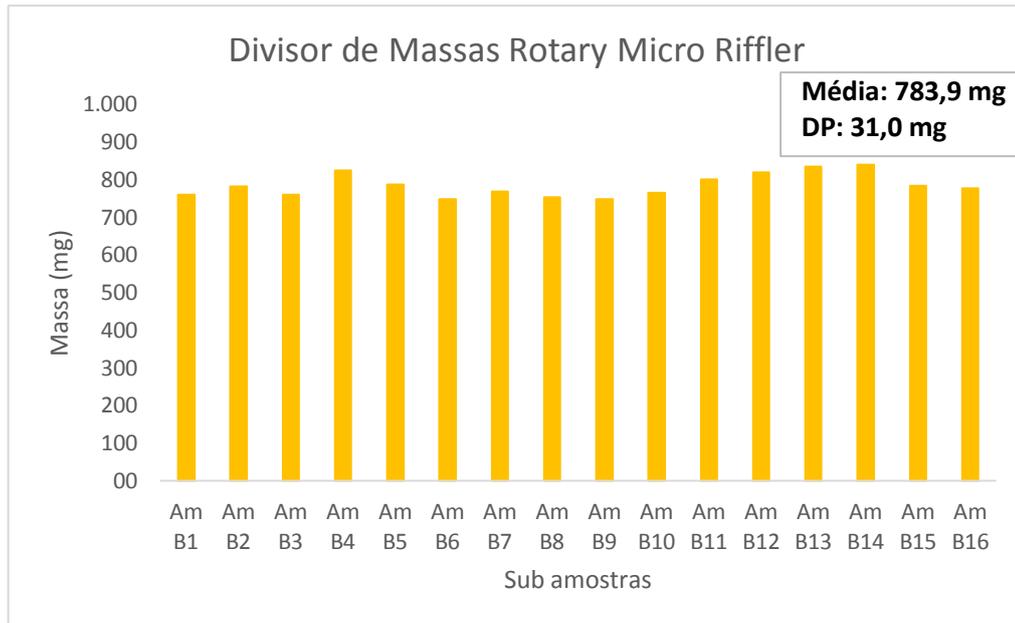


FIGURA 5.10. Histograma com a distribuição da massa nas 16 subamostras obtidas após quarteamento mecânico.

Observa-se que após o fracionamento, a massa média obtida em cada uma das 16 subamostras foi de 783,9 mg. O desvio padrão apresentado na distribuição da massa nas 16 subamostras foi de 31,0 mg, representando aproximadamente 4%.

Na Figura 5.11 observa-se que as duas técnicas de homogeneização e quarteamento mostraram-se eficazes para obtenção de subamostras e a distribuição uniforme em relação à massa da amostra. A técnica de homogeneização e quarteamento em pilhas apresentou um desvio padrão 2,5 vezes maior em relação à distribuição de massa nas subamostras, quando comparado com a técnica de quarteamento mecânico. Essa diferença observada entre as duas técnicas está relacionada com os erros implícitos ao técnico durante o manuseio da amostra no sistema de pilhas, uma vez que esse sistema é manual, sendo dependente das habilidades e acuidades do técnico executor. Já no sistema de quarteamento mecânico, os erros implícitos ao técnico executor são minimizados, pois o sistema é automático, dependendo do técnico apenas a alimentação do silo e a combinação das subamostras.

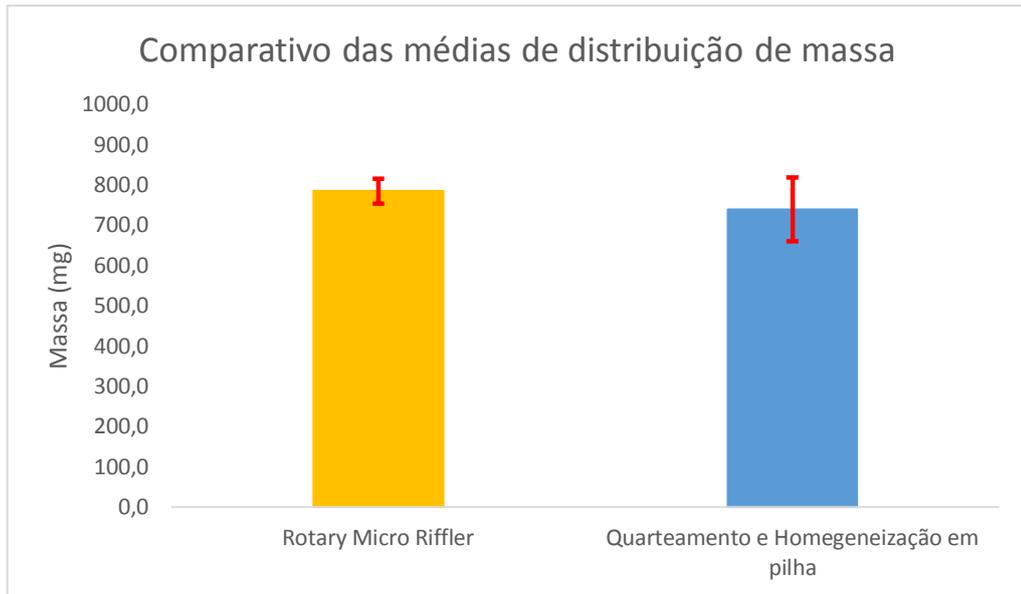


FIGURA 5.11. Comparativo da distribuição média das massas e seus respectivos desvios padrão, entre as técnicas de homogeneamento e amostragem por pilhas e por meio de quarteamento mecânico.

Além dos desvios padrão relacionados à distribuição das massas nas subamostras, foram analisados também, o desvio padrão relacionado às concentrações de Au, Ag, Pd e Cu em cada uma das 7 subamostras provenientes da homogeneização e quarteamento por pilhas e das 16 subamostras provenientes do quarteamento mecânico. Para a determinação dos teores dos metais, todas as subamostras foram digeridas em um digestor assistido por radiação micro-ondas, da marca Berghof. Utilizou-se 10 mL de mistura ácida de HNO_3 (P.A.) e HCl (P.A.), na proporção de 3:1 v/v, para cada digestão. Ao final da digestão, as soluções foram filtradas, diluídas adequadamente e analisadas usando ICP OES.

Para efeito de comparação dos desvios padrão associados às concentrações dos metais supramencionados, foram coletadas 4 amostras aleatórias com massa variando de 250 até 1000 mg, oriundas da mesma amostra denominada B. A embalagem plástica contendo a amostra foi preenchida com ar e agitada para homogeneização. Na sequência, com auxílio de uma espátula, as 6 amostras foram tomadas de maneira aleatória, passando pelo mesmo processo de digestão e determinação.

Nas Figuras 5.12 e 5.13 observa-se, respectivamente, a concentração média dos metais Cu, Au, Pd, e Ag divididos de acordo com a técnica de homogeneização e amostragem.

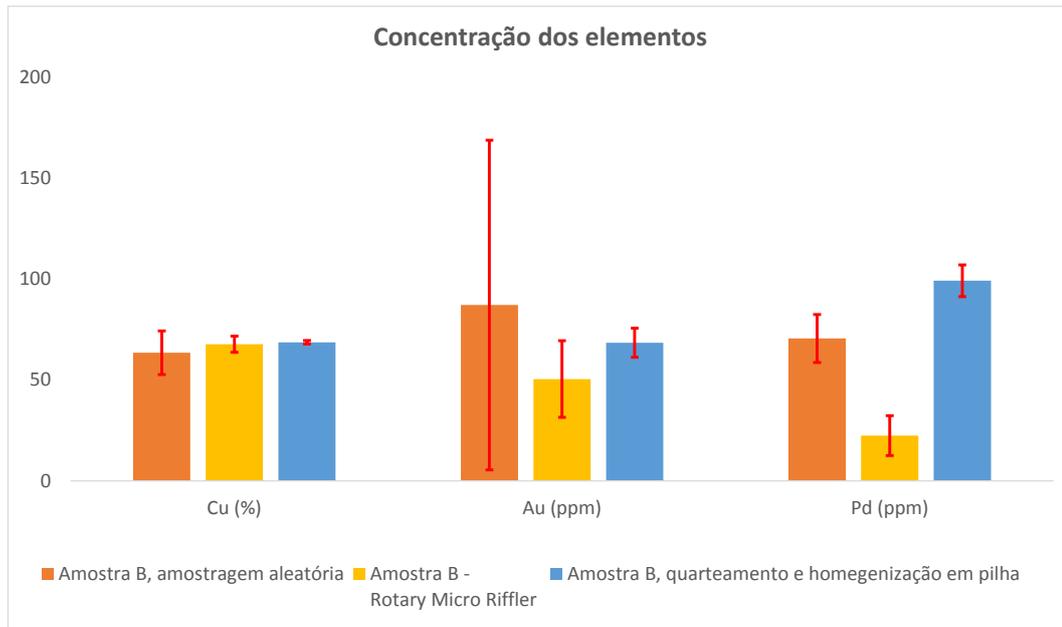


FIGURA 5.12. Comparação dos teores médios de Cu, Au e Pd obtidos de acordo com cada técnica de homogeneização e amostragem, bem como os respectivos desvios padrão (Amostragem aleatória $n = 4$, Rotary Micro Riffler $n = 6$ e Quarteamento e amostragem em pilha $n = 5$).

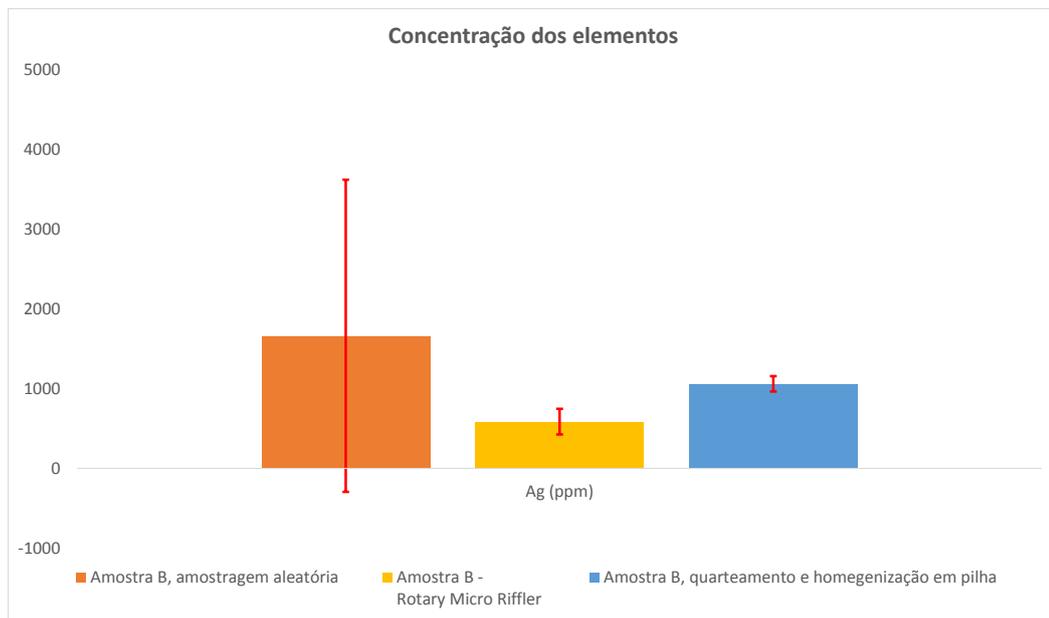


FIGURA 5.13. Comparação dos teores médios de Ag obtidos de acordo com cada técnica de homogeneização e amostragem, bem como os respectivos desvios padrão (Amostragem aleatória $n = 4$, Rotary Micro Riffler $n = 6$ e Quarteamento e amostragem em pilha $n = 5$).

É possível observar uma redução drástica nos desvios padrão apresentados dependendo das técnicas de homogeneização e amostragem. Ao

comparar o desvio padrão relacionado com a distribuição de massa com o desvio padrão relacionado aos teores dos metais nota-se que, embora a técnica que quarteamento mecânico apresente um desvio padrão em relação a massa 2,5 vezes menor do que a técnica de homogeneização e quarteamento em pilha, ao analisarmos o desvio padrão relacionado aos teores dos metais Cu, Au, Ag e Pd, essa mesma técnica apresentou valores 9; 6,7; 1,3; e 2,1 vezes maiores, respectivamente.

Quando comparamos a técnica de homogeneização e quarteamento por pilhas, que apresentou os menores desvios padrão, com a amostragem aleatória, observamos reduções nos desvios padrão na ordem de 12; 11,5; 20,4; e 1,5 vezes, respectivamente.

A técnica de homogeneização e amostragem por sistemas de pilhas cônicas e longitudinais piramidais se mostrou mais eficiente e adequada para obtenção de amostras representativas para posterior análise elementar.

5.3 – Procedimento de Digestão Ácida

Para o desenvolvimento do procedimento de digestão após as etapas de cominuição, homogeneização e amostragem, selecionou-se o procedimento de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. Essa estratégia consiste em disponibilizar para a solução todos os analitos de interesse presentes na amostra, possibilitando assim a caracterização dos teores dos analitos por via úmida.

Podem-se destacar como vantagens na utilização dessa técnica de decomposição a utilização de uma quantidade menor de massa da amostra pulverizada, menor volume das misturas ácidas e, conseqüentemente, menor geração de resíduos quando comparada com a digestão convencional em chapa e/ou manta de aquecimento. Por ser tratar de um sistema fechado de decomposição de amostras, é possível sob temperaturas elevadas (220 – 230 °C) sem que ocorram perdas de componentes voláteis da amostra.

Durante o estudo realizou-se um planejamento fatorial completo 3^3 , avaliando-se a utilização de diferentes misturas ácidas contendo HNO_3 e HCl em diferentes proporções, diferentes quantidades de amostras do tipo C1 cominuídas para digestão, e diferentes programas de aquecimento. Os testes foram realizados em duplicata, totalizando 54 experimentos.

Na Tabela 5.1 é apresentada a matriz de experimentos utilizada no planejamento experimental, enquanto que na Tabela 5.2 são apresentadas as condições experimentais testadas.

TABELA 5.1 - Matriz de experimentos utilizada no planejamento.

Experimento	Programa de aquecimento	Amostra		Massa (g)		Reagente
1		17	21	0,50	0,50	Água régia
2		18	22	0,50	0,50	Água régia diluída (50% v/v)
3		19	23	0,50	0,50	Água régia invertida
4	Rampa de 8 min até 230 °C e permanência por 30 min (-1)	20	24	0,75	0,75	Água régia
5		49	50	0,75	0,75	Água régia diluída (50% v/v)
6		7	8	0,75	0,75	Água régia invertida
7		1	4	1,00	1,00	Água régia
8		2	5	1,00	1,00	Água régia diluída (50% v/v)
9		3	6	1,00	1,00	Água régia invertida
10		25	29	0,50	0,50	Água régia
11		26	30	0,50	0,50	Água régia diluída (50% v/v)
12		27	31	0,50	0,50	Água régia invertida
13	Rampa de 8 min até 230 °C e permanência por 15 min (0)	28	32	0,75	0,75	Água régia
14		51	52	0,75	0,75	Água régia diluída (50% v/v)
15		15	16	0,75	0,75	Água régia invertida
16		9	12	1,00	1,00	Água régia
17		10	13	1,00	1,00	Água régia diluída (50% v/v)
18		11	14	1,00	1,00	Água régia invertida
19		33	37	0,50	0,50	Água régia
20	Step 1: Rampa de 6 min até 160 °C e permanência por 10 min	34	38	0,50	0,50	Água régia diluída (50% v/v)
21		35	39	0,50	0,50	Água régia invertida
22		36	40	0,75	0,75	Água régia
23	Step 2: Rampa de 4 min até 230 °C e permanência por 20 min	53	54	0,75	0,75	Água régia diluída (50% v/v)
24		41	45	0,75	0,75	Água régia invertida
25		42	46	1,00	1,00	Água régia
26	(+1)	43	47	1,00	1,00	Água régia diluída (50% v/v)
27		44	48	1,00	1,00	Água régia invertida

TABELA 5.2 - Variáveis testadas no desenvolvimento do procedimento de preparo de amostras.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Programa de aquecimento	1	2	3
Massa (g)	0,50	0,75	1,00
Reagentes	1	2	3

Legenda	1	2	3
Programa de aquecimento	rampa de 8 min até 230 °C e permanência por 30 min	rampa de 8 min até 230 °C e permanência por 15 min	Step 1: rampa de 6 min até 160 °C e permanência por 10 min; Step 2: rampa 4 minutos até 230 °C e permanência por 20 min
Reagentes	Água régia	Água régia diluída (50% v/v)	Água régia invertida

Os resultados dos experimentos realizados no planejamento após determinação dos analitos de interesse por ICP OES estão representados na Tabela 5.3 usando-se a média dos sinais calculada entre as réplicas e seus respectivos desvios padrão. Os resultados foram utilizados para o cálculo dos efeitos de cada variável estudada e suas interações, sendo apresentados na Figura 5.14.

TABELA 5.3 - Resultados dos experimentos apresentados usando-se a média dos sinais das réplicas e seus respectivos desvios padrão.

Experimentos	Au (CPS)		Pd (CPS)		Ag (CPS)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1	126,0	9,9	71,0	5,7	2752,50	145,0
2	134,0	0,0	75,5	2,1	2677,50	236,9
3	156,0	8,5	76,0	7,1	239,50	10,6
4	267,0	60,8	93,0	2,8	4030,00	50,9
5	202,5	85,6	164,5	6,4	3391,00	236,2
6	157,0	63,6	90,0	2,8	0,00	0,0
7	266,5	77,1	108,0	4,2	5026,00	479,4
8	244,5	16,3	100,0	1,4	2743,50	238,3
9	308,5	24,7	108,0	1,4	0,00	0,0
10	134,5	7,8	73,5	3,5	2961,00	134,4
11	113,0	0,0	70,5	0,7	3011,00	58,0
12	147,5	12,0	71,5	0,7	213,50	6,4
13	183,0	60,8	82,5	2,1	4173,50	139,3
14	204,0	56,6	159,5	7,8	3431,00	164,0
15	198,0	49,5	129,5	54,4	83,00	117,4
16	328,0	17,0	103,0	5,7	5448,50	286,4
17	234,5	2,1	105,0	4,2	2286,50	183,1
18	236,0	72,1	93,5	0,7	0,00	0,0
19	148,0	24,0	68,5	2,1	2772,00	131,5
20	122,5	0,7	67,0	1,4	2952,50	154,9
21	145,5	12,0	73,0	5,7	295,00	5,7
22	166,0	43,8	81,5	0,7	4178,00	173,9
23	215,0	42,4	167,5	3,5	3720,00	31,1
24	246,0	1,4	186,0	7,1	30,50	21,9
25	302,5	38,9	212,5	10,6	5005,50	235,5
26	173,0	244,7	210,5	4,9	2454,00	352,1
27	318,5	21,9	206,5	10,6	11,00	15,6

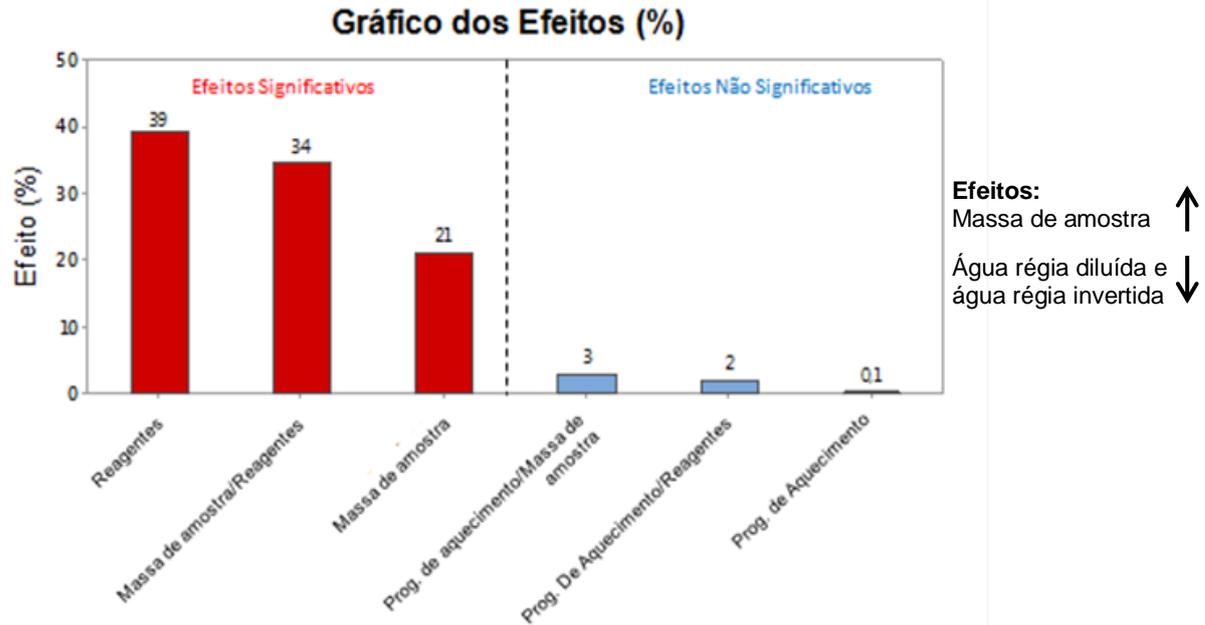
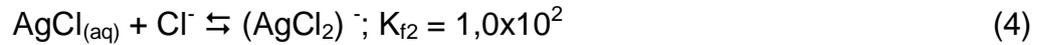
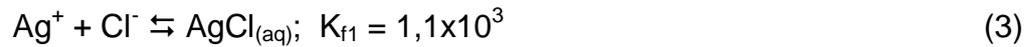
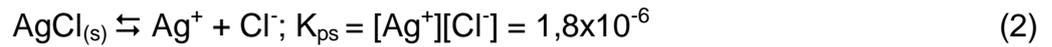


FIGURA 5.14. Gráfico dos efeitos de cada variável e suas interações.

A partir da análise dos resultados conclui-se que a massa de amostra e os reagentes exerceram efeitos significativos sobre a eficiência da digestão das amostras, enquanto que o programa de aquecimento não apresentou influência significativa quanto à eficiência na digestão das amostras de placas eletrônicas, uma vez que a temperatura selecionada de 230 °C é alta o suficiente para a digestão dos analitos. Como esperado, ao aumentar a massa da amostra observa-se um efeito positivo nas intensidades dos sinais gerados para os analitos, porém quanto maior a quantidade de amostra, maior será a quantidade de resíduo não digerido, pois o procedimento desenvolvido não contempla digestão completa da amostra. Por outro lado, ao utilizar os reagentes água régia diluída e água régia invertida observa-se um efeito negativo nas intensidades dos sinais gerados para os analitos.

A utilização de água régia invertida foi ineficiente para a dissolução da Ag contida na amostra, possivelmente porque durante o processo de digestão ocorre a precipitação de AgCl, que apresenta baixa solubilidade em meio com baixa concentração de íons cloreto, devido ao efeito do íon comum Cl^- . Ao utilizar água régia tem-se o aumento da concentração de íons cloreto no meio que atua como complexante dos íons Ag(I) formando complexos solúveis e, conseqüentemente, aumenta a solubilidade da prata, conforme observado nas equações 2, 3 e 4 [14]:



A ineficiência dessa mistura ácida pôde ser comprovada pela análise qualitativa do resíduo sólido resultante da digestão ácida por espectrometria de fluorescência de raio-x (XRF). Na Figura 5.15 é apresentado o resíduo sólido resultante após processo de filtração do digerido, assim como o equipamento de XRF utilizado para análise. A Figura 5.16 apresenta o espectro obtido na análise qualitativa podendo-se identificar a presença de prata.

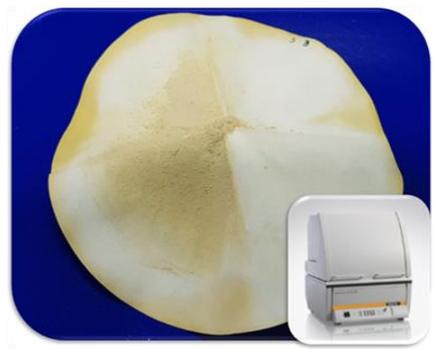


FIGURA 5.15. Resíduo sólido resultante após processo de filtração do digerido e espectrômetro de fluorescência de raio-x, modelo XDV-SD, do fabricante Fischer.

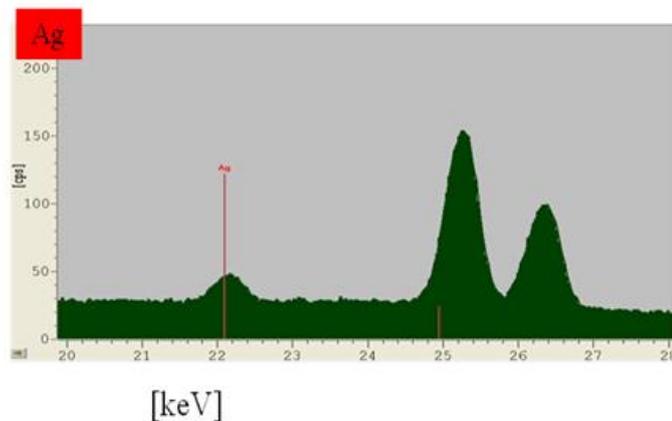


FIGURA 5.16. Espectro do resíduo sólido resultante do processo de filtração do digerido obtido na análise qualitativa por XRF.

Com base nos experimentos realizados, a condição experimental que possibilitou obter melhores resultados, considerando-se a eficiência no processo de digestão das amostras, com foco nos metais de interesse, e a menor quantidade de resíduo não digerido, foi a utilização de 10 mL de água régia, 750 mg de amostra e programa de aquecimento com rampa de 8 min até atingir 230 °C e permanência nessa temperatura durante 30 min.

5.4 – Método Instrumental de Caracterização – ICP OES

Para determinar a linha de emissão ideal para cada elemento durante a caracterização por ICP OES, considerou-se a intensidade relativa de emissão, assim como os possíveis elementos que pudessem causar interferência espectral com base na composição majoritária da matriz. Na Tabela 5.4 observam-se as três linhas de emissão com maiores intensidades relativas para cada um dos quatro elementos.

TABELA 5.4 – Intensidades relativas das três principais linhas de emissão dos elementos Cu, Au, Ag e Pd.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Linha	Intensidade Relativa
Cu	324,754	I	5000000
	327,396	I	3000000
	224,700	II	1000000
Au	242,795	I	1200000
	267,595	I	750000
	208,209	II	200000
Ag	328,068	I	1500000
	338,289	I	900000
	243,779	II	30000
Pd	340,458	I	400000
	363,470	I	200000
	324,270	I	200000

Priorizou-se a seleção das linhas de emissão com maiores intensidades relativas a fim de obter melhores sensibilidades. As linhas de emissão com comprimento de onda em 324,754 nm, 242,795 nm e 328,068 nm, referentes aos elementos Cu, Au e Ag, respectivamente, não foram afetadas por interferências espectrais. Ao analisar a possibilidade de interferência espectral causada por elementos majoritários presentes na matriz observou-se que para o paládio a linha de emissão com maior intensidade relativa poderia ser afetada por interferência

causada por ferro. O ferro apresenta uma linha de emissão em 340,436 nm, muito próximo à linha de emissão do paládio em 340,458 nm. Embora a intensidade relativa da linha de emissão do ferro em 340,436 nm seja 400 vezes menor que a intensidade relativa da linha de emissão do paládio, o teor de ferro presente na amostra é elevado, impossibilitando a determinação de paládio nessa linha de emissão. Na Figura 5.17 apresenta-se o sinal de emissão de Pd em uma amostra de e-lixo. Observa-se a interferência espectral causada pelo ferro presente na amostra na região de emissão em 340,436 nm.

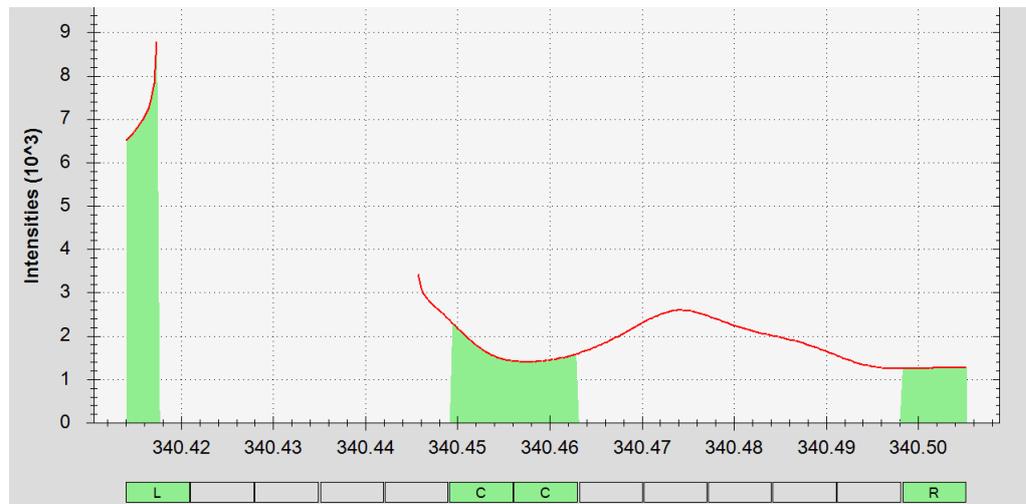


FIGURA 5.17. Detalhe da interferência espectral causada pelo Fe presente em amostra de e-lixo durante análise de Pd.

Considerando-se a segunda linha de emissão com maior intensidade relativa do Pd, 363,470 nm, observa-se uma possível interferência espectral dos elementos Au e Ar. Embora a intensidade relativa da linha do Ar seja aproximadamente 57 vezes inferior à intensidade relativa dessa linha de emissão do paládio, a quantidade de átomos de argônio presente no plasma é extremamente maior quando comparada com a concentração esperada de paládio. Assim, como o Ar está presente de forma majoritária, observa-se uma interferência espectral causada pela linha de emissão do Ar em 363,446 nm, quando se determinam baixas concentrações de paládio, tipicamente menores que 10 mg L^{-1} . Essa interferência espectral causada pelo argônio é observada na Figura 5.18, na qual são apresentados sinais de soluções de calibração de Pd, com concentrações variando entre 0 a $10,00 \text{ mg L}^{-1}$.

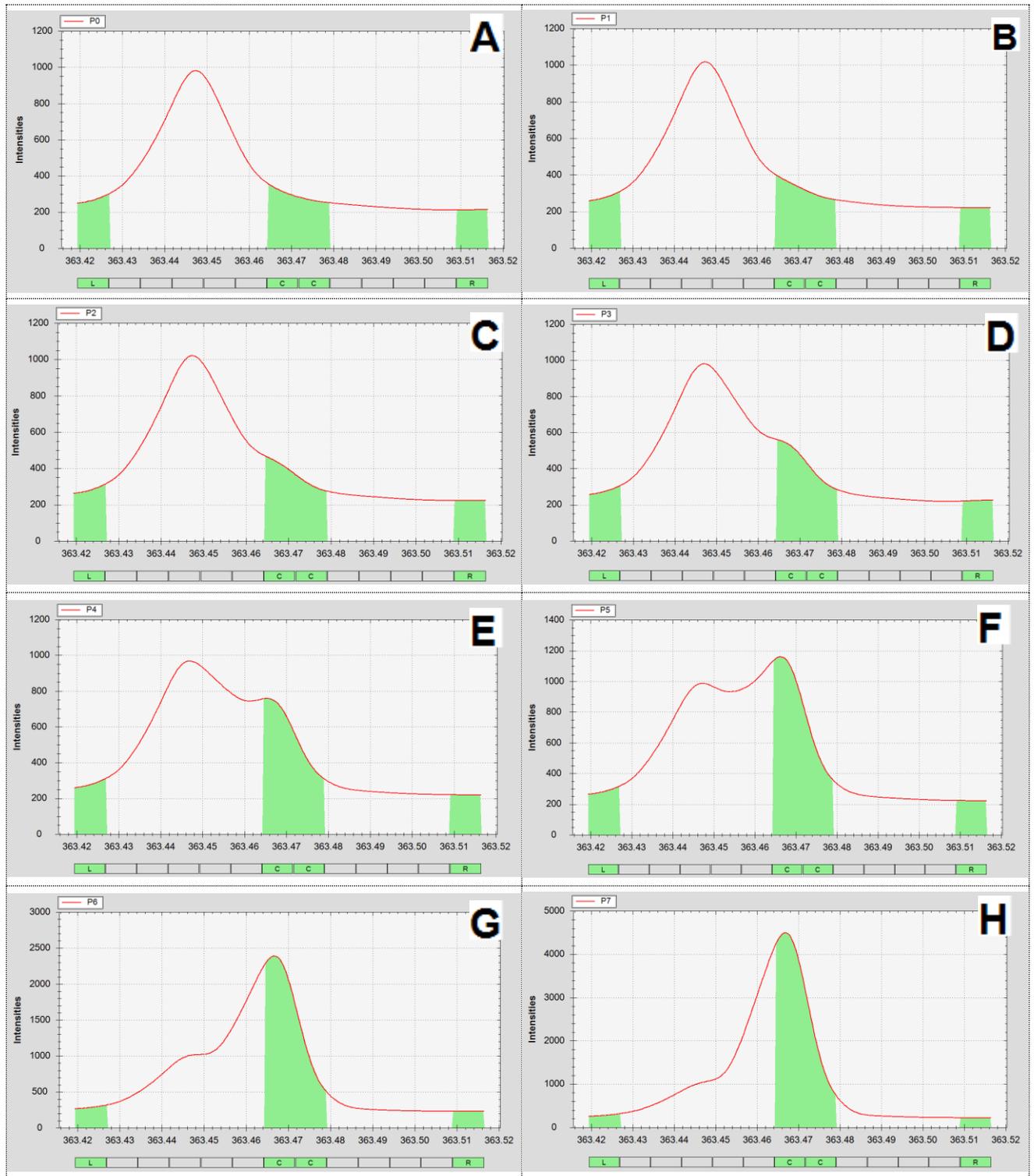


FIGURA 5.18. Interferência espectral causada pelo Ar em soluções analíticas de calibração contendo 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ Pd, correspondendo respectivamente as imagens A, B, C, D, E, F, G, H.

O procedimento analítico desenvolvido foi aplicado para caracterização de amostras do tipo C1, de PCs de computadores, do tipo desktop, previamente

cominuídas em moinho do tipo martelo, até atingirem partículas com tamanhos inferiores a 5,0 mm.

As amostras foram homogeneizadas em pilhas cônicas e quarteadas utilizando a técnica de pilha longitudinal piramidal. Em seguida, foram retirados sete frações de aproximadamente 60 mL. Os incrementos retirados da pilha longitudinal piramidal foram pulverizados no moinho de disco vibratório (P9) até que 80% da amostra apresentasse granulometria inferior a 0,15 mm.

Após a pulverização, cada amostra foi homogeneizada em pilha cônica e quarteada em pilha longitudinal piramidal para retirada de três frações de aproximadamente 1 g. Duas frações foram separadas para digestão e posterior análise por ICP OES. A terceira fração foi guardada para fins de rastreabilidade, em caso de necessidade de repetição de alguma amostra.

Todas as 14 frações de aproximadamente 1 g foram digeridas no digestor assistido por radiação micro-ondas com frascos fechados, conforme descrito na parte experimental, utilizando uma mistura ácida de 10 mL de água régia. Após digestão, as soluções resultantes foram filtradas e avolumadas para 50 mL com água destilada-desionizada em tubos tipo “falcon”.

Para a caracterização dos digeridos por ICP-OES foi necessário diluir as amostras 200X para determinação do teor de Cu e 2X para a determinação dos teores de Ag e Au.

As sensibilidades, linearidades e os limites de detecção calculados a partir de três vezes o desvio padrão do respectivo branco analítico dividido pela respectiva sensibilidade, são apresentados na Tabela 5.5

TABELA 5.5 – Sensibilidade, linearidade e limite de detecção para os elementos Cu, Ag e Au

	Cu	Ag	Au
Sensibilidade	226,3558	1865,0900	241,1204
R ²	0,9999	0,9999	0,9999
LOD (mg kg ⁻¹)	0,0017	0,0035	0,0288

Na Tabela 5.6 são apresentadas as massas de cada fração que foi digerida e as concentrações de Cu, Ag e Au em cada amostra, já corrigidos pelo branco analítico e pelos fatores de diluição, média das 14 amostras e desvios

padrão observados. Nas Figuras 5.19 e 5.20 são apresentados os gráficos com os teores dos metais Cu, Ag e Au, respectivamente.

TABELA 5.6 – Massa da amostra pulverizada utilizada para digestão assistida por radiação micro-ondas e concentração final dos metais, em porcentagem, presentes em cada uma das 14 amostras analisadas, referentes às PCIs de computadores *desktop*.

Amostra de Placas de Circuito Impresso de Computadores, do tipo Desktop				
Código	Massa (g)	Cu %	Ag %	Au %
B1	0,9752	16,78	0,031	0,0112
B2	0,9431	18,62	0,024	0,0073
B3	0,911	18,10	0,031	0,0092
B4	0,9135	18,52	0,031	0,0094
B5	0,9501	19,20	0,033	0,0098
B6	0,9882	18,42	0,024	0,0085
B7	1,0329	17,67	0,028	0,0093
B8	0,9803	17,97	0,031	0,0110
B9	0,9774	18,78	0,025	0,0070
B10	1,0963	18,02	0,033	0,0089
B11	0,9954	15,83	0,028	0,0079
B12	1,0277	19,35	0,040	0,0086
B13	0,9312	18,82	0,024	0,0087
B14	1,0125	15,76	0,029	0,0097
Média		17,99	0,029	0,0090
DP		1,13	0,005	0,0012
CV		6,30	17,24	13,51

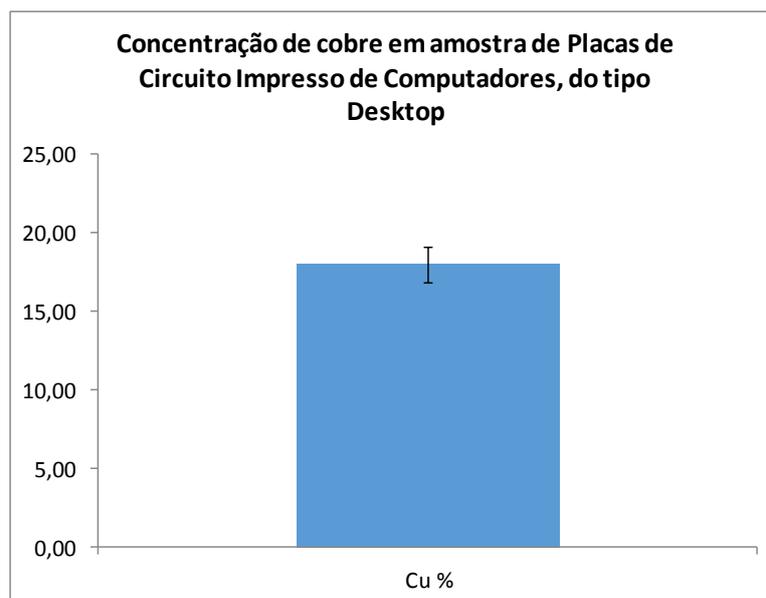


FIGURA 5.19. Teor médio de Cu obtido após aplicação do procedimento analítico desenvolvido e desvio padrão (n = 14).

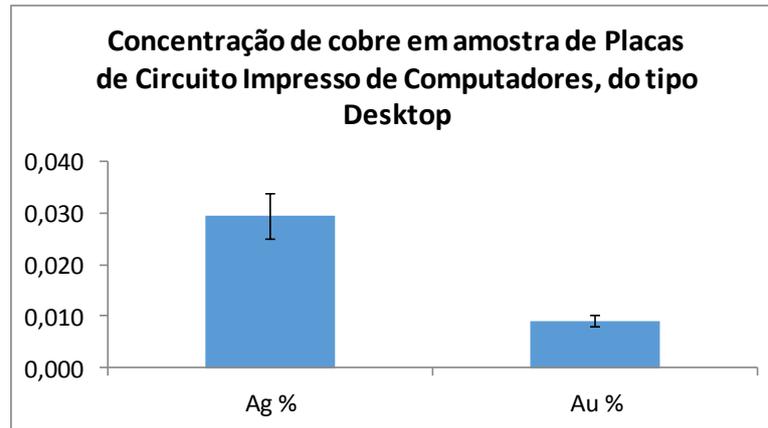


FIGURA 5.20. Teores médios de Ag e Au obtidos após aplicação do procedimento analítico desenvolvido e desvios padrão (n = 14).

Avaliando os desvios padrão calculados a partir da análise das 14 amostras, observa-se que os resultados apresentam baixa dispersão dos dados, indicando boa precisão do procedimento. A falta de materiais de referência para a matriz da amostra torna difícil a análise da exatidão. Como alternativa para avaliação da exatidão, o procedimento desenvolvido foi aplicado em um programa de comparação interlaboratorial organizado por pesquisadores do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA), Universidade Federal de São Carlos, em amostras de referências desenvolvidas para a mesma matriz analisada. O programa de comparação interlaboratorial ainda encontra-se em andamento, impossibilitando concluir sobre a exatidão do procedimento desenvolvido.

Comparando os resultados das análises com os resultados apresentados por AKCIL et al. [2] também referentes a placas de computadores, nota-se uma diminuição nos teores dos metais, principalmente para Ag e Au. Essa diferença possivelmente está associada ao desenvolvimento das tecnologias de fabricação das placas de circuito impresso que estão diminuindo as quantidades de metais preciosos utilizados. No trabalho mencionado não está claro quais os tipos de PCIs avaliados.

Capítulo 6 - CONCLUSÃO

6 – CONCLUSÃO

O trabalho proposto possibilitou o desenvolvimento de um procedimento analítico para a determinação dos teores dos metais Au, Ag e Cu em resíduos provenientes de e-lixo. Devido à complexidade das PCIs e à elevada heterogeneidade de seus constituintes, a pulverização das amostras, sem nenhuma etapa de pré-concentração, a partir da combinação de moinho criogênico e moinho de copo vibratório se mostrou eficiente para obtenção de partículas com granulometria $\leq 0,150$ mm, permitindo a liberação das diferentes partes constituintes da amostra, assim como uma boa homogeneização das partículas. Já para as amostras pré-concentradas em frações ricas em partículas metálicas, o moinho de copo vibratório se mostrou a melhor estratégia para a pulverização e para a obtenção de partículas homogêneas.

A técnica de homogeneização por pilhas cônicas e amostragem usando pilhas longitudinais piramidais apresentou resultados satisfatórios quando comparada com os resultados obtidos com a amostragem usando equipamento rotativo com calha vibratória. Quando se compara a homogeneidade na distribuição das massas entre as duas técnicas, observa-se um desvio 2 vezes maior apresentado pela técnica de homogeneização e amostragem por pilhas. Embora apresente um desvio padrão maior em relação à distribuição das massas, essa técnica apresenta desvios padrão inferiores com relação aos teores dos metais de interesse.

A aplicação da digestão ácida assistida por radiação micro-ondas usando-se água régia concentrada e massas de amostra da ordem de 750 mg mostrou-se adequada para a determinação dos metais Ag, Au e Cu contidos nos resíduos de e-lixo.

O uso de ICP OES foi efetivo para determinação de Ag, Au e Cu em amostras de resíduos de e-lixo. Por outro lado, para a determinação de Pd ocorreu interferência espectral nas duas principais linhas de emissão desse elemento. Para a linha de emissão 340,458 nm (I) ocorreu interferência espectral causada por Fe (linha de emissão 340,436 (I)), contido na matriz da amostra. Enquanto que para a linha de emissão 363,470 nm (I), o Ar presente no plasma causou interferência espectral na linha 363,446 nm (I) para soluções analíticas de calibração de Pd com concentrações inferiores a 10 mg L^{-1} .

O procedimento analítico desenvolvido foi adequado e atendeu ao objetivo do projeto, subsidiando a definição da melhor rota para o processo de recuperação dos metais de interesse. As faixas de concentrações obtidas na determinação dos metais em PCIs de computador do tipo *desktop* foram: Ag – 290 mg kg⁻¹; Au – 90 mg kg⁻¹ e Cu – 18 %. Uma vez que os teores dos metais determinados nas PCIs são comparáveis aos teores encontrados em minérios, a recuperação dos metais provenientes das PCIs de e-lixo se torna uma fonte secundária de matéria-prima, sendo atrativa economicamente. Do ponto de vista ambiental, possibilitará a minimizar os impactos ambientais causados pela extração de metais em reservas de minérios, como também diminuir a quantidade de resíduos enviados para aterros sanitários.

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANSANELLI, S. L. de M. Os Impactos das Exigências Ambientais Europeias para Equipamentos eletrônicos sobre o Brasil. Campinas, Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas. 2008. Tese de doutorado, 221 p.
- [2] AKCIL, A.; ERUST, C.; GAHAN, C. S.; OZGUN, M.; SAHIN, M.; TUNCUK, A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants - A review. *Waste Management*, v. 45, p. 258–271, 2015.
- [3] YAMANE, L. H.; DE MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management*, v. 31, n. 12, p. 2553–2558, 2011.
- [4] OLIVEIRA, R. da S.; GOMES, E. S.; AFONSO, J. C. O Lixo Eletroeletrônico: Uma Abordagem para o Ensino Fundamental e Médio. *Química Nova na Escola*, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 240, 2010.
- [5] SZALATKIEWICZ J. Metals Content in Printed Circuit Board Waste. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 23, n. 6, p. 2365–2369, 2014.
- [6] PARK, Y. J.; FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2–3, p. 1152–1158, 2009.
- [7] ALZATE, A.; LÓPEZ, M. E.; SERNA, C. Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate. *Waste Management*, v. 57, p. 113-120, 2015.
- [8] VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; TENÓRIO, J. A. S.; MALFATTI, C. de F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 3, p. 1704–1709, 2006.
- [9] BIRLOAGA, I.; COMAN, V.; KOPACEK, B.; VEGLIÒ, F. An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management*, v. 34, n. 12, p. 2581–2586, 2014.
- [10] TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, v. 25, n. 1, p. 28–37, 2012.
- [11] GUO, J.; GUO, J.; XU, Z. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2–3, p. 567–590, 2009.
- [12] CUI, J.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 99, n. 3, p. 243–263, 2003.
- [13] 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.
- [14] KRUG, F.J., ed., Métodos de Preparo de Amostras Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 1. ed, Piracicaba, 2010.
- [15] INÁCIO, L., ANTÔNIO, L., ELIAS, R. Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais, CETEM-MCT, Rio de Janeiro, 2007.
- [16] GUO, C.; WANG, H.; LIANG, W.; FU, J.; YI, X. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). *Waste Management*, v. 31,

- n. 9–10, p. 2161–2166, 2011.
- [17] DE GÓES, M. A. C.; DA LUZ, ADÃO BENVINDO; POSSA, M. V. Amostragem. In: DA LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed.). Tratamento de Minérios. 5a Edição ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 965.
- [18] WANG, H.; GU, G. H.; QI, Y. F. Crushing performance and resource characteristic of printed circuit board scrap. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, v. 12, n. 5, p. 552–555, 2005.
- [19] LIBERATO, C. G. Desenvolvimento de Procedimentos Analíticos para a Avaliação de Nanosuspensões de Fertilizantes e Efeitos Sobre a Produtividade de Culturas Agrícolas. São Carlos, Programa de pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2016. Dissertação de Mestrado, 198 p.
- [20] AMARAL, C. D. B.; FIALHO, L. L.; CAMARGO, F. P. R.; PIROLA, C.; NÓBREGA, J. A. Investigation of analyte losses using microwave-assisted sample digestion and closed vessels with venting. *Talanta*, v. 160, p. 354–359, 2016
- [21] ERNST, T.; POPP, R.; WOLF, M.; VAN ELDIK, R. Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP-AES and EDXRF. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 375, n. 6, p. 805–814, 2003.
- [22] PINHEIRO, F.C., Determinação de Arsênio Total e Inorgânico em Sucos de Frutas e Arroz por ICP-MS. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2016. Dissertação de mestrado, 65 p.
- [23] VIEIRA, E.C., Avaliação de potencialidades e aplicações de espectrômetros com plasma acoplado indutivamente em análises químicas. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2007. Tese de doutorado, 112 p.
- [24] PETRY, C.F., Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES. Porto Alegre, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. Dissertação de mestrado, 73 p.