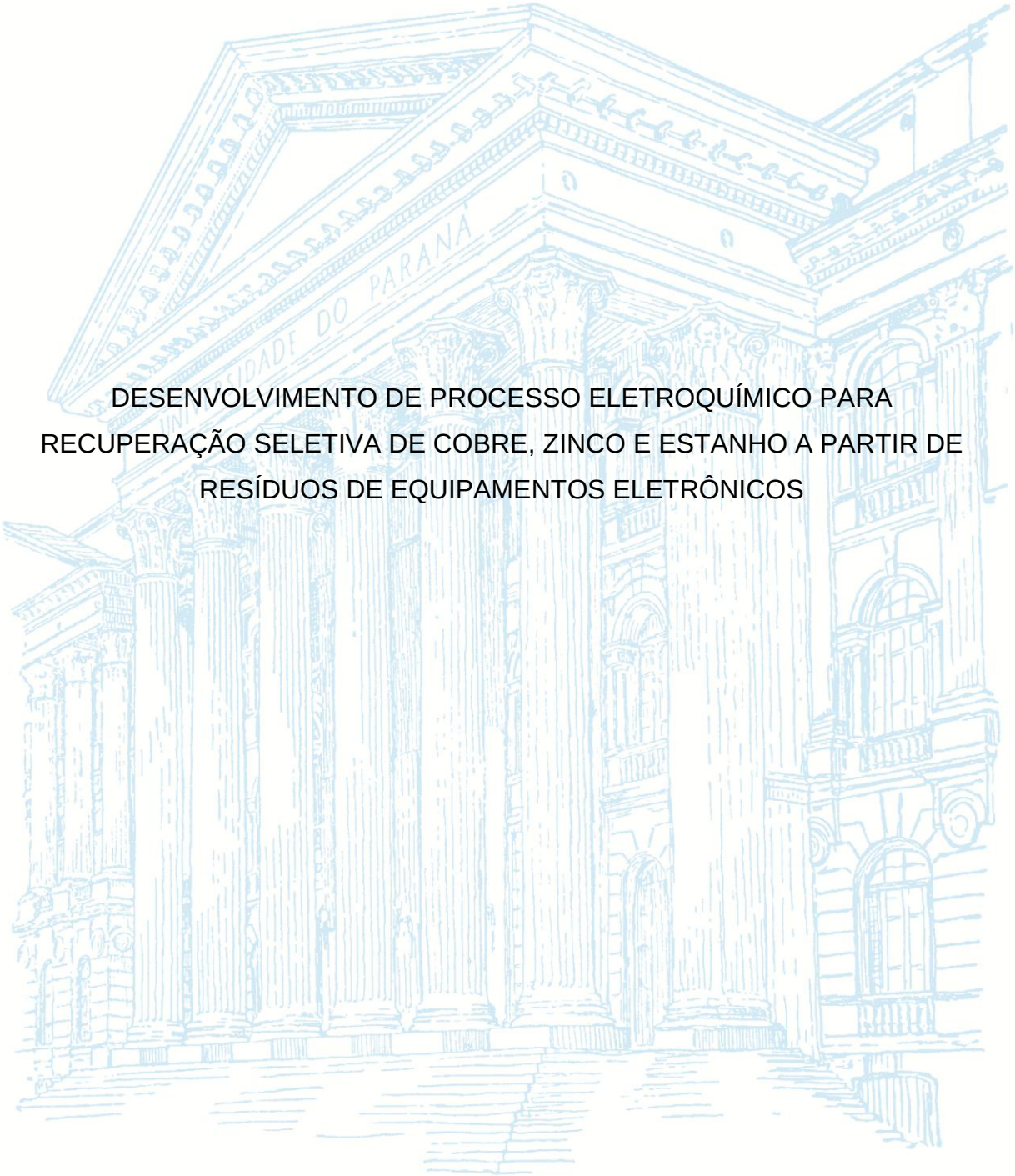
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THAIS FARIA ABREU



DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA RECUPERAÇÃO SELETIVA DE COBRE, ZINCO E ESTANHO A PARTIR DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETRÔNICOS

CURITIBA

2017

THAIS FARIA ABREU

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA RECUPERAÇÃO SELETIVA DE COBRE, ZINCO E ESTANHO A PARTIR DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETRÔNICOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Engenharia Mecânica, no Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração de Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2017

A161d Abreu, Thais Faria
Desenvolvimento de processo eletroquímico para recuperação seletiva de cobre, zinco e estanho a partir de resíduos de equipamentos eletrônicos / Thais Faria Abreu. – Curitiba, 2017.
87f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2017.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte
Bibliografia: p. 73-75

1. Reciclagem. 2. Resíduos sólidos (Placas de circuito impresso). 3. Eletrolixiviação. 4. Eletrodeposição. I. Universidade Federal do Paraná. II Ponte, Haroldo de Araújo III. Título.

CDD: 628.44

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA
Código CAPES: 40001016040P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **THAIS FARIA ABREU**, intitulada: "**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA RECUPERAÇÃO SELETIVA DE COBRE, ZINCO E ESTANHO A PARTIR DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETRÔNICOS**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

Curitiba, 29 de Maio de 2017.

HAROLDO DE ARAÚJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ANA CAROLINA TEDESCHI GOMES ABRANTES
Avaliador Externo (UNINTER)

MARIA JOSÉ JERONIMO DE SANTANA PONTE
Avaliador Interno (UFPR)

VSEVOLOD MYMRINE
Avaliador Externo (UTFPR)

A todos aqueles que de alguma
forma estiveram e estão próximos de mim,
fazendo esta vida valer cada vez mais.
Agradeço ao mundo por mudar as coisas,
por nunca fazê-las serem da mesma
forma, pois assim não teríamos o que
pesquisar, o que descobrir e o que fazer,
o que evoluir.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pelas oportunidades;

Aos meus pais: Thomaz e Marli, por sempre acreditarem em minha capacidade e confiarem em minhas decisões;

Aos professores Haroldo e Maria José, pela confiança e auxílio em meu trabalho;

À equipe do GEA, pelo suporte e amizade;

Aos meus amigos, pelos momentos bons e pelo ombro amigo sempre disponível;

UFPR, pela disponibilidade de realizar as análises quando precisei;

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR – UFPR), pelo excelente serviço prestado, sempre com qualidade;

À CAPES, pelo apoio financeiro;

Ao PG-Mec - UFPR, pela oportunidade.

Cada sonho que você deixa pra trás, é um pedaço do seu futuro que deixa de existir.

(Steve Jobs)

RESUMO

Foi desenvolvido neste trabalho um método para recuperação de metais mais abundantes contidos nos resíduos eletroeletrônicos provenientes de placas de circuito impresso que foram previamente cominuídas. O método utilizado para obtenção dos metais foi eletrolixiviação e eletrodeposição, inicialmente numa célula de Hull com solução de ácido sulfúrico, posteriormente numa nova célula denominada célula eletroquímica para eletrodos paralelos com anodos puros com ácido sulfúrico adicionando sulfato de cobre; e por fim uma célula de eletroremediação. Nas duas ultimas células os parâmetros utilizados foram selecionados de forma a utilizarem de forma apropriada os componenetes. Estes parâmetros englobam tensão aplicada, corrente e composição do eletrólito. Considerado em grande escala, este método é viável devido a seletividade, e os gastos e danos ao meio ambiente são quase nulos.

Palavras-chaves: Placas de circuito impresso. Eletrolixiviação. Eletrodeposição. Recuperação de metais.

ABSTRACT

In this work, a methodology was developed and adopted to selectively recover the most abundant metals contained in electronics residues from printed circuit boards previously mechanic treated. The applied methododology consider electroleaching and electrodeposition steps. It was initialy used a Hull cell configuration and a sulfuric acid solution. Them, a new cell called electrochemical cell for parallel electrodes with pure anodes with sulfuric acid adding copper sulphate; and finally an electroremediation cell. In the last two cells the parameters used were selected so as to make appropriate use of the components. These parameters include applied voltage, current and electrolyte composition. Considered on a large scale, this method is feasible due to selectivity, and the costs and damages to the environment are almost null.

Keywords: Printed circuit boards. Electroleaching. Electrodeposition. Metal recovery.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DISPOSIÇÃO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO 20
FIGURA 2 – SEQUÊNCIA DE REATIVIDADE DOS METAIS 22
FIGURA 3 – PLACA DE CIRCUITO IMPRESO APRESENTANDO DIVERSOS COMPONENTES E MATERIAIS.....23
FIGURA 4 – DETALHE DE MATERIAL METÁLICO RECUPERADO APÓS PROCESSO DE COMINUIÇÃO.....25
FIGURA 5 – DIAGRAMA DA CÉLULA DE HULL.....31
FIGURA 6 – LINHAS DE CORRENTE ELÉTRICA NA CÉLULA DE HULL 31
FIGURA 7 – ASPECTO MORFOLÓGICO DO MATERIAL DE REEE.....33
FIGURA 8 – CÉLULA DE HULL E FONTE UTILIZADA NOS PRIMEIROS EXPERIMENTOS.....34
FIGURA 9 – SETUP VOLTAMASTER CONECTADO A CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ELETRODO PLANO.....35
FIGURA 10 – CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO.....36
FIGURA 11 – DEPÓSITOS DOS DIFERENTES TESTES COM VARIAÇÃO DE TENSÃO. A) TESTE 1, B) TESTE 2, C) TESTE 3 39
FIGURA 12 – AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DOS EXPERIMENTOS NA CÉLULA DE HULL 39
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DO COBRE DEPOSITADO SOBRE O CATODO 40
FIGURA 14 – NA ESQUERDA A PLACA DE ZINCO CORROÍDA PELO ÁCIDO SULFÚRICO. NA DIREITA O ARAME DE DENORA MONTADO NA CÉLULA.....43
FIGURA 15 – NA DIREITA, ELETRODO AUXILIAR DE PB/SN, INDICADO PELA SETA AZUL A EXTREMIDADE UTILIZADA. NA ESQUERDA, CATODO DE INOX 304 COM O DEPÓSITO DE PB/SN APONTADO PELA FLECHA VERMELHA. 45
FIGURA 16 – NA ESQUERDA, RESULTADOS DOS DEPÓSITOS SEM $CuSO_4$. NA DIRETA, RESULTADOS DOS DEPÓSITOS COM $CuSO_4$.....47
FIGURA 17 – DA ESQUERDA PRA DIREITA OS DEPÓSITOS OBTIDOS DO PRIMEIRO EXPERIMENTO, DO SEGUNDO E DO TERCEIRO 52
FIGURA 18 – À ESQUERDA MATERIAL PURO, À DIREITA MATERIAL TRATADO NO BANHO DE ESTANHO 55

FIGURA 19 – À ESQUERDA MATERIAL PURO, À DIREITA MATERIAL TRATADO NO BANHO DE COBRE 59
FIGURA 20 – MEV E EDS DO FIO DE COBRE (MATERIAL COMINUIDO PURO) .59
FIGURA 21 – MEV E EDS DE ZINCO, COBRE, CHUMBO E ESTANHO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO) 61
FIGURA 22 – MEV DO DEPÓSITO PROVENIENTE DO BANHO DE ZINCO.....63
FIGURA 23 – EDS DO DEPÓSITO OBTIDO NO BANHO DE ZINCO.....63
FIGURA 24 – MEV E EDS DE ESTANHO, ALUMÍNIO, COBRE E CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ESTANHO) 65
FIGURA 25 – EDS DO DEPÓSITO OBTIDO NO BANHO DE ESTANHO.....67
FIGURA 26 – MEV E EDS DO COBRE E CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE COBRE).....68
FIGURA 27 – EDS DO DEPÓSITO PROVENIENTE DO BANHO DE COBRE 70

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR. 29
GRÁFICO 2 – COMPORTAMENTO DA CORRENTE X TEMPO NO EXPERIMENTO DO ZINCO 42
GRÁFICO 3 – COMPORTAMENTO DA CORRENTE X TEMPO NO EXPERIMENTO DO CHUMBO E ESTANHO 44
GRÁFICO 4 – ZOOM GRÁFICO 3 44
GRÁFICO 5 – COMPORTAMENTO POTENCIAL X TEMPO NO EXPERIMENTO DO COBRE -3mA 46
GRÁFICO 6 – ZOOM GRÁFICO 5 46
GRÁFICO 7 – GRÁFICO PRIMEIRO COMPORTAMENTO DO ZINCO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 49
GRÁFICO 8 – ZOOM GRÁFICO 7 49
GRÁFICO 9 – GRÁFICO SEGUNDO COMPORTAMENTO DO ZINCO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 50
GRÁFICO 10 – ZOOM GRÁFICO 9 50
GRÁFICO 11 – TERCEIRO COMPORTAMENTO DO ZINCO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 51
GRÁFICO 12 – ZOOM GRÁFICO 11 51
GRÁFICO 13 – PRIMEIRO COMPORTAMENTO DO ESTANHO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 53
GRÁFICO 14 – SEGUNDO COMPORTAMENTO DO ESTANHO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 54
GRÁFICO 15 – TERCEIRO COMPORTAMENTO DO ESTANHO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 54
GRÁFICO 16 – PRIMEIRO COMPORTAMENTO DO COBRE NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 56
GRÁFICO 17 – SEGUNDO COMPORTAMENTO DO COBRE NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 57
GRÁFICO 18 – SEGUNDO COMPORTAMENTO DO COBRE NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – TEOR MÉDIO DE DIVERSOS METAIS EM MINÉRIO E EM PCIs 23
TABELA 2 – DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE TEORES DE METAIS NAS PCIs 24
TABELA 3 – EQUAÇÕES DE EQUILIBRIO E RESPECTIVOS POTENCIAIS DE ELETRODO PADRÃO 28
TABELA 4 – RESULTADO DO ICP SOBRE AS AMOSTRAS DA CÉLULA DE HULL 40
TABELA 5 – DADOS DE SETUP DE ZINCO 42
TABELA 6 – DADOS DE SETUP CHUMBO E ESTANHO 43
TABELA 7 – DADOS DE SETUP COBRE COM CORRENTE -3mA 45
TABELA 8 – DADOS DE SETUP DO PRIMEIRO EXPERIMENTO DO ZINCO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 48
TABELA 9 – DADOS DE SETUP DO PRIMEIRO EXPERIMENTO DO ESTANHO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 53
TABELA 10 – DADOS DE SETUP DO PRIMEIRO EXPERIMENTO DO COBRE NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

REEE - Resíduos de Equipamentos Eletro-Eletrônicos

H_3O - Hidrônio

H - Hidrogênio

FR - Ignífugo (que evita fogo)

PCI - Placa de Circuito Impresso

Cu - Cobre

aq - Aquoso

s - Sólido

PVC - Policloreto de Polivinila

A - Ampere

Dm^2 - - Decímetro quadrado

K - Kelvin

MEV - Microscopia Eletrônica por Varredura

EDS - Energy-Disperse X-ray Spectroscopy (Espectrômetro de raios-X por Dispersão de Energia)

C - Celsius

DC - Direct Current (Corrente Concínua)

M - Mol

ICP-OES -Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometers (Espectrômetros de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplados)

H_2SO_4 - Ácido Sulfúrico

$CuSO_4$ - Sulfato de Cobre

KCl - - Cloreto de Potássio

Hg - Mercúrio

$ZnSO_4$ - Sulfato de Zinco

$ZnCl_3$ - Cloreto de Zinco

H_3BO_3 - Ácido Bórico

Pb - Chumbo

Sn - Estanho

ml - Mililitro

mA - Miliampere

sat. - Saturado

log	-	Logarítimo
E	-	Potencial
Ti	-	Titânio
cm^2	-	Centímetro quadrado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
1.1 JUSTIFICATIVA 18
1.2 OBJETIVOS 19
1.2.1 Objetivo Geral 19
1.2.2 Objetivos Específicos 19
2 REVISÃO DE LITERATURA 20
2.1 RECICLAGEM E RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS 20
2.2 REATIVIDADE DE METAIS COM ÁCIDOS 21
2.3 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO 22
2.4 MÉTODOS DE PROCESSAMENTO 24
2.4.1 Processos mecânicos 24
2.4.2 Processo pirometalúrgico 25
2.4.3 Processo hidrometalúrgico 26
2.4.4 Processo biometalúrgico 26
2.4.5 Processo eletrometalúrgico 26
2.4.6 Eletrorefino 27
2.4.7 Eletrolixiviação 27
2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS 28
2.5.1 VOLTAMETRIA 28
2.5.2 Voltametria de varredura linear 28
2.5.3 Cronoamperometria 29
2.5.4 Cronopotenciometria 30
2.5.5 CÉLULA DE HULL 30
3 MATERIAIS E MÉTODOS 32
3.1 METODOS ANALÍTICOS 32
3.1.1 ICP 32
3.1.2 MEV 32
3.1.3 EDS 32
3.2 MATERIAL E MÉTODOS – RESÍDUO ELETROELETRÔNICO 33
3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 33
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS 38
4.1 EXPERIMENTOS NA CÉLULA DE HULL 38

4.2 EXPERIMENTOS NA CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ELETRODOS PARALELOS 41
4.2.1 Etapa para depósito do zinco na célula eletroquímica para eletrodo plano .. 41
4.2.2 Etapa para depósito do estanho na célula eletroquímica para eletrodo plano 43
4.2.3 Etapa para depósito do cobre na célula eletroquímica para eletrodo plano . 45
4.3 EXPERIMENTOS NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO 48
4.3.1 Etapa para depósito do zinco na célula de eletroremediação 48
4.3.2 Etapa para depósito do estanho na célula de eletroremediação 52
4.3.3 Etapa para depósito do cobre na célula de eletroremediação 55
4.3.4 Resultados dos MEVs e EDSs 59
5 CONCLUSÃO 71
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 72
REFERÊNCIAS 73
ANEXO A – DADOS DE SETUP DE COBRE COM CORRENTE -4MA 76
ANEXO B – COMPORTAMENTO POTENCIAL X TEMPO NO EXPERIMENTO DO COBRE -4MA 76
ANEXO C – DADOS DE SETUP DE COBRE COM CORRENTE -5MA 76
ANEXO D – COMPORTAMENTO POTENCIAL X TEMPO NO EXPERIMENTO DO COBRE -5MA 77
ANEXO E – DADOS DE SETUP DE COBRE COM CORRENTE DE -6MA 77
ANEXO F – COMPORTAMENTO POTENCIAL X TEMPO NO EXPERIMENTO DO COBRE -6MA 77
ANEXO G – MEV E EDS DO ALUMÍNIO (MATERIAL COMINUIDO PURO) 78
ANEXO H – MEV E EDS DO CHUMBO E ESTANHO (MATERIAL COMINUIDO PURO) 79
ANEXO I – MEV E EDS DO ZINCO (MATERIAL COMINUIDO PURO) 80
ANEXO J – MEV E EDS DO FIO DE COBRE (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO) 80
ANEXO J – MEV E EDS DO ZINCO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO) 81
ANEXO K – MEV E EDS DO GRÃO DE CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO) 81

ANEXO K – MEV E EDS DO GRÃO DE CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO)....82
ANEXO L – MEV E EDS DO GRÃO DE CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO)....82
ANEXO M – MEV E EDS DO COBRE E CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ESTANHO)....83
ANEXO N – MEV E EDS DO CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ESTANHO)....84
ANEXO O – MEV E EDS DO COBRE E CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE COBRE)....85
ANEXO P – MEV E EDS DO ALUMÍNIO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE COBRE)....86

1 INTRODUÇÃO

As sucatas eletrônicas são resíduos sólidos provenientes do descarte de equipamentos eletroeletrônicos defeituosos ou obsoletos no mundo todo. Estes componentes necessitam ser dispostos de maneira adequada ou reciclados, para gerar o mínimo de impacto ao meio ambiente, bem como um melhor aproveitamento dos materiais envolvidos. Cada vez mais a reciclagem se mostra importante devido ao grande volume de equipamentos que são descartados com o avanço constante da tecnologia.

Os resíduos eletrônicos são constituídos por diversos metais que apresentam propriedades eletroquímicas distintas, desta forma a aplicação de condições especificas como potencial e pH favorecem a obtenção seletiva dos diversos materiais componentes do resíduo eletrônico. A montagem de uma célula eletroquímica instrumentada para aplicação de potencial constante bem como a seleção de solução especifica para grupos dos materiais constituintes poderá viabilizar o processo de remoção seletiva.

Neste trabalho foi utilizado componentes de placas de circuito impresso já moídos, de equipamentos eletrônicos. Posteriormente, este material foi caracterizado para referência da presença do cobre, zinco e estanho que compõem a amostra. Ao final foi feita uma avaliação do potencial econômico em materiais que estão sendo desperdiçado e propor um reaproveitamento visando sua reciclagem.

1.1 JUSTIFICATIVA

O desenvolviento de um processo que seja ambientalmente mais adequado possibilita a recuperação de diversos metais como cobre, zinco e estanho com sua reintegração à cadeia produtiva. Isto é, sustentabilidade aplicada ao setor de eletroeletrônicos. Desta forma, tem-se uma redução significativa no impacto ambiental bem como a preservação de reservas estratégicas de diversos materiais recuperados.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Obter metais, seletivamente, de Resíduos de Equipamentos Eletro-Eletrônicos (REEE) utilizando processos eletroquímicos.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

a) Obter uma caracterização dos componentes moídos das placas de circuito impresso a fim de determinar, dentre os elementos componentes, quais metais estariam mais aptos para o desenvolvimento do processo de separação seletiva.

b) Determinar os potenciais, correntes e eletrólitos para a eletrodeposição seletiva para os metais provenientes da dissolução eletrolítica dos REEE.

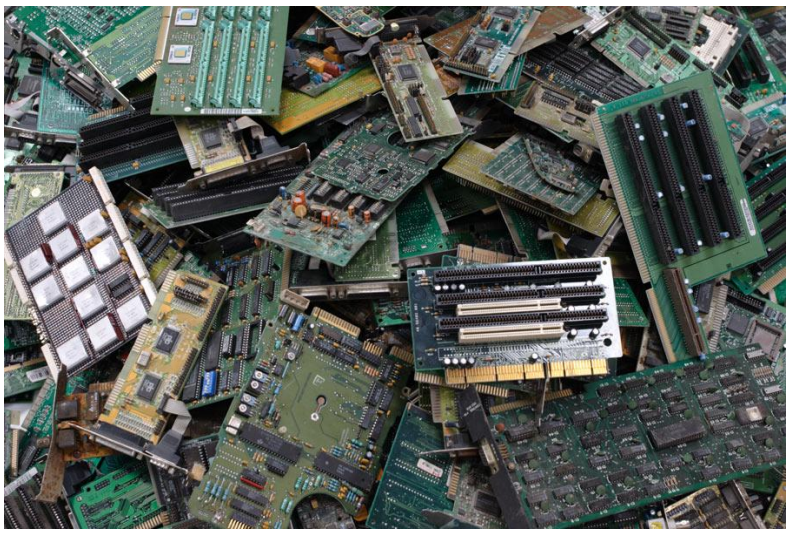
c) Aplicar a metodologia desenvolvida para o processamento eletrometalúrgico (*electrowining*) e avaliar a seletividade na recuperação de: cobre, zinco e estanho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 RECICLAGEM E RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS

Os equipamentos eletrônicos apresentam em sua composição várias frações de materiais valiosos, por isso a sua reciclagem é interessante e atrativa. Segundo (VEIT, 2005) a quantidade de metais nobres encontrados nesses materiais eletrônicos é superior à quantidade encontrada em minas de ouro. São soldados à superfície das placas de circuito interno componentes microeletrônicos que tem em sua composição resinas, fibra de vidro, cobre, níquel, ferro, alumínio e metais preciosos como ouro e prata. A figura 1 mostra a disposição de algumas placas de circuito em sua integridade estrutural. Pode-se perceber a variedade de componentes que a compõe.

FIGURA 1 – DISPOSIÇÃO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO



FONTE: TASKIMPEX (2017).

Na obtenção de materiais metálicos utilizados na confecção de dispositivos eletroeletrônicos, tem-se um alto gasto de energia devido à necessidade de processamento de matéria prima primária. Em contrapartida, usa-se menos energia quando a matéria prima é secundária. Isto ocorre pelo fato desta matéria prima secundária ser mais pura e mais concentrada que a primária e por já ter passado por algum tipo de processo de tratamento. Seguindo esse raciocínio, pode-se dizer que o processo utilizado para a obtenção de materiais a partir da matéria prima

secundária teria um custo menor, englobando proteção ao meio ambiente, diminuição da poluição e conservação de reservas naturais (MARQUES *et al*., 2013). A recuperação de metais a partir de Placas de Circuito Impresso - PCIs pode, portanto, mitigar potencialmente problemas ambientais e também fornecer a exploração eficaz dos recursos naturais de forma mais econômica (YAZICI *et al.,* 2010).

O sistema de gestão do lixo eletrônico, em todo o mundo, atualmente esta defasado. Não há coleta rigorosa, significativa, e seletiva para estes materiais, bem como pré-processamento para separação dos componentes. O financiamento é insuficiente para que haja um apoio de uma reciclagem refinada e sofisticada. Para este tipo de procedimento, um conhecimento prévio do funcionamento dos equipamentos e parâmetros necessários para o melhor processo durante a reciclagem destes resíduos é necessário, segundo (MATTOS *et al*., 2008).

Segundo (SMIESZEK, 2002), a viabilidade de um mercado para os materiais que são separados para reciclagem é um fator de muita influência para o avanço dos programas de reciclagem. Se o retorno econômico não compensar todo o processo, obviamente, a decisão será a mais barata, ou seja: depositá-los incorretamente em aterros ou queima-los com emissão de toxinas. Esta disposição indevida implica na poluição por contaminação do solo com elementos metálicos, além da perda do material metálico valioso que faz parte da composição, desperdiçando matéria prima.

Os conceitos reciclar, reusar e recuperar parecem ter a mesma aplicação, porém tem peculiaridades que diferenciam cada uma destas (PEIRCE *et al.*, 1998) define estes conceitos de maneira bem especifica e objetiva. Reciclar seria coletar um produto e retorná-lo ao processo industrial; reusar seria dar continuidade na utilização de um produto mesmo que ele não tenha sido projetado para tal aplicação; e recuperar sendo coletar um resíduo contendo vários produtos e separá-los antes de enviar para a indústria. (PIETRELLI, 1999) estudou as tecnologias de separação visando o ponto ambiental e econômico aumentando a reciclagem de materiais.

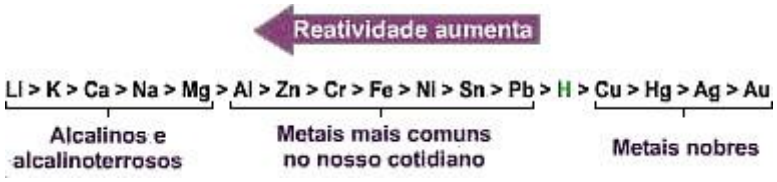
2.2 REATIVIDADE DE METAIS COM ÁCIDOS

Os metais apresentam uma sequência de reatividade em ácidos que está relacionada com a tendência em doar elétrons.

Na figura 2 é possível perceber que o hidrogênio está indicado mesmo não sendo um metal, pois aparece em determinadas substâncias, como ácidos, capaz de formar hidrônio H_3O^+ ou simplesmente H^+.

Percebe-se que há dois grupos de metais descrito: os a direita do hidrogênio e a esquerda do hidrogênio. Os metais a esquerda são os que reagem com substâncias de caráter ácido, pois são mais reativos que o hidrogênio. À direita tem-se alguns metais considerados nobres, os quais não reagem de forma espontânea em meio ácido.

FIGURA 2 – SEQUÊNCIA DE REATIVIDADE DOS METAIS

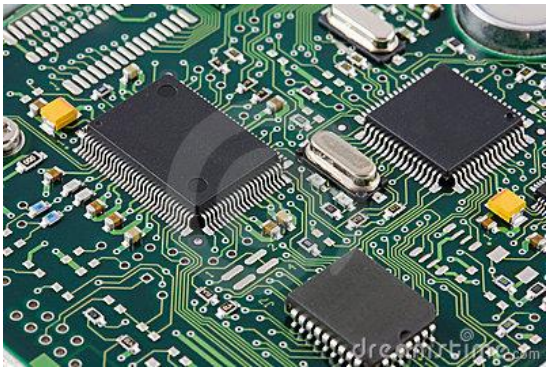


FONTE: TICIANELLI *et. al*. (2017).

2.3 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

As placas de circuito impresso são a base de fixação de quase todos os dispositivos eletroeletrônicos, podendo esta placa ser feita de fibra de vidro reforçado com resina epóxi, comercialmente conhecida com FR-4, ou papel de celulose reforçado com uma resina fenólica, conhecida com FR-2. Para fins de referência, o tipo FR-2 é utilizado em televisores e eletrodomésticos, enquanto que o tipo FR-4 é utilizado em computadores. Comumente na face superior das placas ficam os dispositivos eletroeletrônicos, conforme figura 3, e na face inferior o circuito formado por listras de cobre, as quais conduzem a energia elétrica no circuito. Os principais geradores de PCIs são os setores de informática, telecomunicações, automação, linha branca e automotiva. (ABRACI, 2015).

FIGURA 3 – PLACA DE CIRCUITO IMPRESO APRESENTANDO DIVERSOS COMPONENTES E MATERIAIS



FONTE: REMOVERMANCHAS (2017).

As PCIs são bem heterogêneas na sua composição, o que é um ponto negativo para a reciclagem uma vez que é necessário um trabalho mais detalhado para pré-separação dos componentes. Em contrapartida, a variedade torna a matéria prima atrativa. Estudos sobre a recuperação de cobre de sucatas de placas de circuito impresso por processamento mecânico e eletrometalurgia têm resultados de porcentagem dos metais da ordem de grandeza dos observados para os minérios (LEGARTH, 1997). A composição das placas de circuito impresso varia de acordo com o tipo e o ano de fabricação das placas (HOFFMANN, 1992).

Com relação ao cobre, pode ser observado na tabela 1 que a concentração média deste elemento nas placas de circuito impresso é superior à média encontrada no minério. A presença de metais com maior valor agregado nestas placas também está representada. (MATTOS *et al*., 2008).

TABELA 1 – TEOR MÉDIO DE DIVERSOS METAIS EM MINÉRIO E EM PCIs

Elemento	**% no minério**	**% médio na PCI**
Cobre	0,5-3,0	21,19
Zinco	1,7-6,4	0,17
Estanho	0,2-0,85	3,17
Chumbo	0,3-7,5	1,20
Ferro	30-60	1,31
Níquel	0,7-2,0	0,17
Alumínio	51-64	1,79

FONTE: VEIT (2005).

Numa análise mais detalhada dos percentuais de materiais diversos presentes nas PCIs, observa-se a presença de metais mais abundantes, como o

cobre, e metais nobres em menor percentual, porém com alto valor agregado. A tabela 2 também apresenta um percentual médio de outros componentes não metálicos existentes na composição geral de uma PCI.

TABELA 2 – DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE TEORES DE METAIS NAS PCIs

Componentes de uma PCI		**Quantidades médias**	
		Metais	Valores médios
Metais	28%	Cu	14%
		Fe	6%
		Ni	2%
		Zn	2%
		Sn	2%
		Ag	0,3%
		Au	0,04%
		Pd	0,02%
Plásticos		19%	
Bromo		4%	
Mat. cerâmicos, vidros e óxidos		49%	

FONTE: GERBASE *et al.* (2012).

2.4 MÉTODOS DE PROCESSAMENTO

2.4.1 Processos mecânicos

O processamento mecânico de resíduos de componenetes eletroeletrônico pode ser classificado como um pré-tratamento, isto é, uma preparação para as etapas seguintes na recuperação dos materiais. Fazem parte do processamento mecânico, operações como cominuição, que envolve a fragmentação do resíduo eletrônico por martelos ou facas dentro de um compartimento fechado, ou seja, uma trituração propriamente dita. Outra operação é a classificação granulométrica, feita com auxílio de peneiras, para separação dos materiais cominuídos. Este processo pode separar alguns fragmentos enriquecidos com determinado tipo de metal. A figura 4 apresenta uma série de componentes metálicos cominídos. Pode-se perceber a quantidade de materiais que compõe a amostra bem como a variedade de granulação.

FIGURA 4 – DETALHE DE MATERIAL METÁLICO RECUPERADO APÓS PROCESSO DE COMINUIÇÃO

FONTE: GERBASE *et al.* (2012).

A separação gravimétrica baseia-se na diferença de densidade dos grãos após a cominuição. Neste processo, faz-se uso de líquidos com densidades determinadas, onde um dos produtos afunda e o outro flutua.

A separação magnética parte da premissa que todo material é afetado de alguma forma quando há um campo magnético. Estes materiais podem ser divididos em materiais diamagnéticos, que são repelidos pelo campo, e materiais paramagnéticos, que são atraídos pelo campo.

Para caracterizar os materiais que são diamagnéticos ou paramagnéticos, são consideradas algumas características que os compõem, como: os elementos presentes, estado de ionização, concentração no sólido e estrutura cristalina do sólido.

A separação eletrostática pode ser feita utilizando forças que atuam em partículas polarizadas ou carregadas em um campo elétrico. Como cada material possui características elétricas distintas, resulta em movimentos distintos das partículas. As partículas podem obter carga superficial por contato elétrico, bombardeamento de íons e indução de condutividade (GOSH *et al.*, 2015).

2.4.2 Processo pirometalúrgico

Os processos pirometalúrgicos envolvem reações da fase gasosa em alta temperatura, incineração, pirólise, sintetização, fusão, entre outros processos, onde

se tem um processo de concentração dos metais em uma fase metálica e a rejeição em fase escória.

A incineração é um processo de queima do material em um forno para destruição dos polímeros presentes. Este é o método mais comum de separar inicialmente uma placa de circuito impresso montada, restando o metal. Com o calor, alguns metais podem formar um concentrado com ligas impuras, que podem ser separados eletroliticamente ou pirometalurgicamente (RIBEIRO *et al.*, 2012).

2.4.3 Processo hidrometalúrgico

São realizados vários ataques de soluções cáusticas ou ácidas para dissolução dos diversos metais e sua posteriormente separação em extração por solvente, precipitação, troca iônica, cementação, entre outros. Há vantagens no processo hidrometalúrgico comparado com o pirometalúrgico, como menor impacto de poluição atmosférica, processo mais barato, baixo consumo de energia, possibilidade de reciclagem dos reagentes químicos e separação facilitada dos principais componentes desejados da sucata (KASPER *et al*., 2011).

2.4.4 Processo biometalúrgico

No processamento biometalúrgico, são utilizadas bactérias na reciclagem de metais, com foco na reciclagem do ouro e digestão dos metais restantes presentes na sucata inicial. Este processo tem um baixo custo e a facilidade de operação é muito grande; em contrapartida, o tempo de ataque destas bactérias nos metais indesejados é muito grande, inviabilizando uma produção em escala com resultados mais imediatos (VEIT, 2005).

2.4.5 Processo eletrometalúrgico

Neste processo é realizada a separação dos metais que compõe a sucata inicial envolvendo, basicamente, dois conceitos: a) eletro-obtenção, quando se utiliza um eletrólito contendo íon metálico de interesse; e b) eletro-refino, quando o material é utilizado como um ânodo impuro, contendo elementos metálico de interesse além de outros componentes.

A eletro-obtenção é basicamente a eletrólise de uma solução aquosa de um sal de metal, como sulfato, cloreto, entre outros, com a utilização de um ânodo insolúvel, inerte. A solução é obtida por lixiviação ou extração por solvente do minério ou concentrado. É aplicada uma corrente elétrica na solução do íon metálico e ocorre a eletrodeposição do metal no cátodo. Em uma planta de eletrorefino de cobre é possível obter cobre com 99,98% de pureza. (RIBEIRO *et al.*, 2012).

2.4.6 Eletrorefino

No eletrorefino (VEIT, 2005), a célula eletrolítica utiliza como ânodo o metal a ser refinado, que ainda apresenta alto conteúdo de impurezas, e como cátodo um material com baixa aderência e reatividade ao material purificado. O cátodo pode ser de aço inox ou metal puro. O metal impuro é dissolvido como íons metálicos no anodo que passam através do eletrólito até serem reduzidos (depositados) no cátodo. Cobre, chumbo, estanho, zinco e ouro, por exemplo, são refinados desta forma.

2.4.7 Eletrolixiviação

A eletrolixiviação pode ser aplicada a diversos metais para sua recuperação e seletividade. Um exemplo é a eletrolixiviação do cobre onde ocorre a reação de oxidação com a consequente formação de íons. Os cátions Cu^{+2} reagem com os elétrons e ocorre a deposição de cobre metálico na superfície do cátodo.

$$\mathbf{Cu^{+2}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Cu^{0}(s)} \qquad \mathbf{E^{o} = + 0,34\ V}$$

As equações de equilíbrio de cada material juntamente com o potencial de eletrodo padrão de cada um, auxiliam na observação dos metais possíveis de serem eletrolixiviados ou passivados, dificultando sua dissolução. Conforme tabela 3, ouro e prata apresentam potenciais de redução mais positivos, dificultando a passivação, já os metais listados acima do cobre passivam de forma mais facilitada, oxidando.

TABELA 3 – EQUAÇÕES DE EQUILIBRIO E RESPECTIVOS POTENCIAIS DE ELETRODO PADRÃO

Metal	Equação de equilíbrio	Potencial de eletrodo padrão (V)
Alumínio	$Al^{+3}(aq) + 3e^- \Longleftrightarrow Al^0(s)$	-1,66
Zinco	$Zn^{+2}(aq) + 2e^- \Longleftrightarrow Zn^0(s)$	-0,76
Ferro	$Fe^{+2}(aq) + 2e^- \Longleftrightarrow Fe^0(s)$	-0,44
Níquel	$Ni^{+2}(aq) + 2e^- \Longleftrightarrow Ni^0(s)$	-0,25
Estanho	$Sn^{+2}(aq) + 2e^- \Longleftrightarrow Sn^0(s)$	-0,14
Chumbo	$Pb^{+2}(aq) + 2e^- \Longleftrightarrow Pb^0(s)$	-0,13
Cobre	$Cu^{+2}(aq) + 2e^- \Longleftrightarrow Cu^0(s)$	+0,34
Prata	$Ag^{+}(aq) + e^- \Longleftrightarrow Ag^0(s)$	+0,80
Ouro	$Au^{+3}(aq) + 3e^- \Longleftrightarrow Au^0(s)$	+1,50

FONTE: GUIMARAES (2014).

2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

2.5.1 VOLTAMETRIA

De acordo com (ALEIXO, 2003), a voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações quantitativas e qualitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente x potencial, feitas em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um eletrodo de trabalho e o outro um eletrodo de referência. A célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica, que é medida em função da aplicação de um potencial. As informações sobre o sistema metal/eletrólito são obtidas através da resposta da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho quando aplicado o potencial entre este e um eletrodo auxiliar.

2.5.2 Voltametria de varredura linear

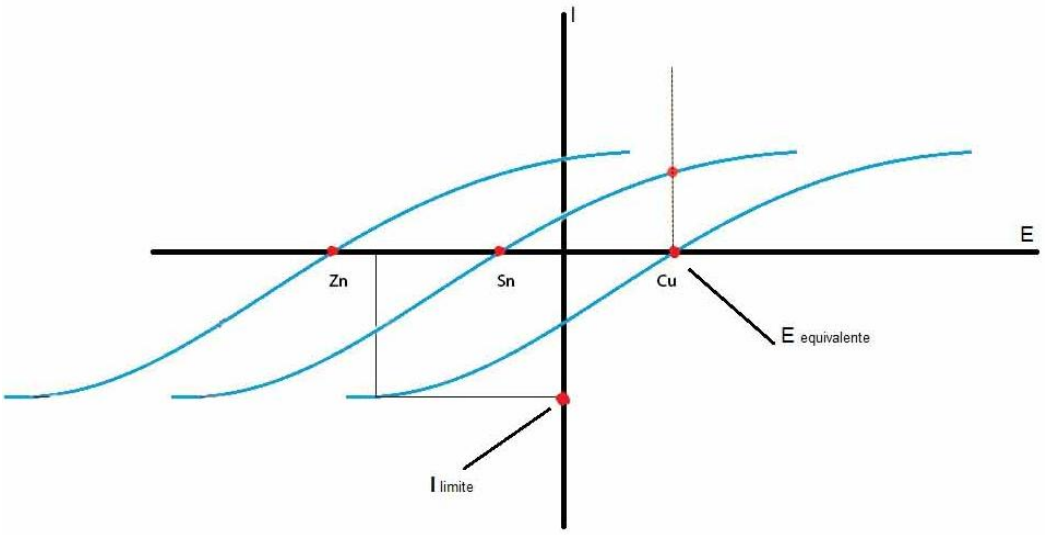
Neste tipo de voltametria, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia com o tempo linearmente. A voltametria é um método eletroquímico extremamente útil e versátil no estudo do comportamento eletroquímico de um metal ou liga (FONSECA *et al.*, 2015).

Utilizando esta técnica é possível obter os potencias de reação e correntes de reação de cada metal desejado, possibilitando a determinação de parâmetros para a seletividade nas reações. O gráfico 1 apresenta um exemplo típico de voltametria com indicação de corrente limite de reação devido a processo controlado por transporte de massa. Nele temos a representação do processo de depósito e de

solubilização de matriais, representado pela linha pontilhada do Cu, onde enquanto está sendo aplicado o potencial E para depósito de cobre, há a solubilização do Sn, representando assim, como ocorre a contaminação em processos de depósitos.

O I limite ajuda na análise do aspecto do depósito obtido, quanto mais próximo a corrente do processo estiver do I limite, o depósito se apresentará em forma dendrítico, quando a corrente passa o I limite, o depósito apresenta-se pulverulento, por isso é importante trabalhar com a corrente em uma faixa que seja adequada ao depósito desejado.

GRÁFICO 1 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR.



FONTE: A autora (2017).

2.5.3 Cronoamperometria

Esta técnica consiste na aplicação de um pulso de potencial com o registro da variação da corrente com o tempo. O monitoramento da corrente versus tempo é feito conforme equação (1).

$$\mathbf{I = f(E,t)} \qquad \mathbf{(1)}$$

Onde,

I= corrente total aplicada (A)

E= potencial (V)

t= tempo (s)

2.5.4 Cronopotenciometria

Esta técnica consiste na aplicação de uma corrente controlada durante todo o processo. Nesta técnica é feito o monitoramento do potencial versus tempo, representado pela equação (2).

$$\mathbf{E = f(I,t)} \qquad \mathbf{(2)}$$

2.5.5 CÉLULA DE HULL

A célula de Hull apresenta um formato que consiste em um recipiente de base trapezoidal. A capacidade volumétrica varia de acordo com a suas medidas geométricas, podendo variar de 267 a 1000 ml. O cátodo pode ser constituído de aço inox, cobre, latão ou outro material similar ao que se pretende depositar. A geometria da célula é de extrema importância, pois todos os cálculos referentes à distribuição de corrente estão baseados nelas (NORSE, 1966). Com a distância variada entre anodo e catodo e uma corrente fixa aplicada, obtém-se densidades de correntes variadas no sentido longitudinal do catodo.

Seu formato proporciona uma área de alta e baixa densidade de corrente, simulando o comportamento do depósito de forma industrial. Nela é possível avaliar os efeitos causados pela variação da concentração do eletrólito pela análise visual da camada aderida (ROMERO *et. al.*, 2014).

Hull desenvolveu uma função logarítmica que determina a densidade de corrente que atinge cada região do ânodo para determinada corrente aplicada conforme equação (3). A partir desta função, Hull criou escalas que, quando comparadas as placas eletrodepositadas, fornecem as densidades de corrente que atuaram sobre as regiões da placa. A figura 5 mostra um diagrama da estrutura de uma célula de Hull.

$$\mathbf{i = I\,(5{,}1 - 5{,}24 \log D)} \qquad \mathbf{(3)}$$

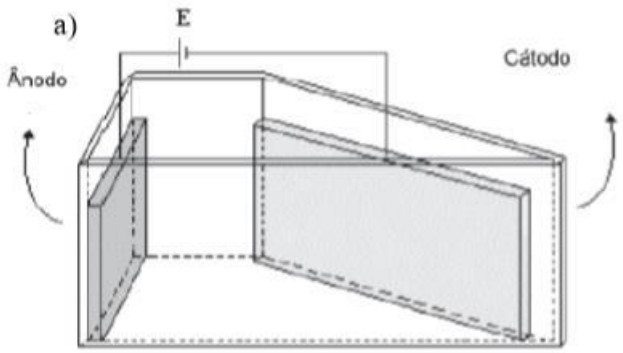
Onde,

i= densidade de corrente (A/dm^2)

I= corrente total aplicada (A)

D= distribuição do ânodo a partir da extremidade mais próxima do cátodo em cm.

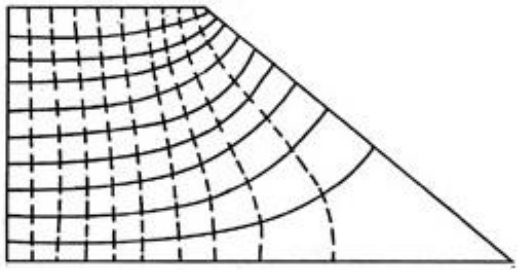
FIGURA 5 – DIAGRAMA DA CÉLULA DE HULL



FONTE: NORSE (1966).

A distribuição de corrente elétrica na célula, apresentada na figura 6, bem como a espessura resultante do depositado na superfície do cátodo, dependem do campo elétrico aplicado no processo (NMFRC, 2016).

FIGURA 6 – LINHAS DE CORRENTE ELÉTRICA NA CÉLULA DE HULL



FONTE: NMFRC (2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 METODOS ANALÍTICOS

Para o desenvolvimento deste projeto foram utilizados diversos métodos analíticos para a caracterização da composição dos depósitos obtidos.

3.1.1 ICP

ICP (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometers) é uma técnica analítica que quantifica elementos como metais e semimetais em diversos tipos de amostras. Esta técnica é baseada na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. O princípio fundamental da espectrometria de emissão atômica consiste na propriedade dos átomos emitirem radiação eletromagnética quando submetidos a condições específicas. O plasma pode ter a temperatura variando entre 7000 K e 10000 K, possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos existentes, possibilitando a quantificação de uma ampla faixa de analitos (CENTRAL ANALÍTICA, 2017).

3.1.2 MEV

O MEV (Microscopia Eletrônica por Varredura) é um aparelho que pode fornecer informações sobre a morfologia e, dependendo das sondas utilizadas, pode identificar a estrutura superficial de uma amostra sólida. É também um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a análise e observação de características microestruturais. Vale ressaltar que o MEV dá como resultados aparência tridimensional da imagem das amostras. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco (DEDAVID *et al*., 2007). Neste projeto foi utilizado um MEV Jeol modelo JSM – 6010 LA.

3.1.3 EDS

A análise por espectrômetro de raios-X por dispersão de energia ou *energy-disperse X-ray spectroscopy* - conforme a sigla em inglês (EDS) é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e

semicondutores, pois permite ao pesquisador que identifique a composição de uma amostra em pontos específicos qualitativamente (CRUZ *et al*., 2006).

3.2 MATERIAL E MÉTODOS – RESÍDUO ELETROELETRÔNICO

O material a ser utilizado como REEE é oriundo de processo de cominuição de placas de circuito impresso apresentando o aspecto conforme figura 7. Este material já foi fornecido ao laboratório separado de componenetes poliméricos, estando em sua totalidade em grãos metálicos.

FIGURA 7 – ASPECTO MORFOLÓGICO DO MATERIAL DE REEE

FONTE: A autora (2017).

Pode ser observada granulometria variada e cores que representam diversos materiais: cobre, latão, estanho, chumbo, alumínio, etc. A variação granulométrica apresenta influência no tempo de processo de dissolução do material metálico.

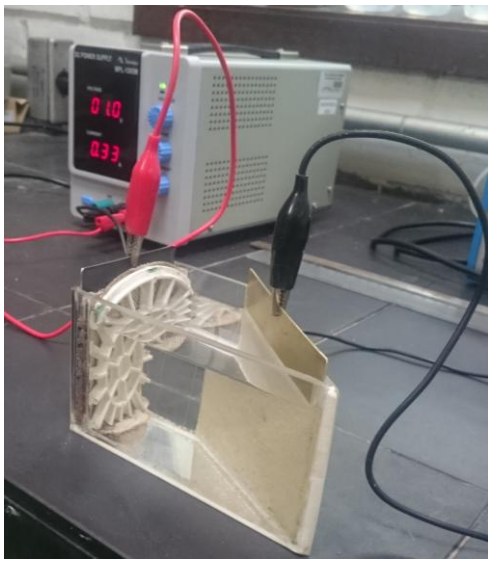
3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Inicialmente foram realizados teste em uma célula de Hull com aplicação de potencial para verificação do comportamento do sistema, em temperatura ambiente de 25° C, e posterior análise de variáveis envolvidas como: pH, temperatura, tensão, corrente. A partir desta análise, procedeu-se a definição das variáveis significativas na etapa de seleção dos materiais desejados contidos no REEE. A célula de Hull utilizada era composta por um ânodo inerte (Titânio platinizado Denora), em uma

cesta em contato com o material cominuído. O eletrólito selecionado foi composto por ácido sulfúrico 1M, devido a sua seletividade aos metais de interesse e a seu baixo custo, contribuindo para o meio ambiente (AGHAZADEH *et al*., 2011) e o cátodo foi uma chapa de latão.

Para a eletrorecuperação dos metais foi utilizada uma fonte com controle de corrente e potencial DC Power Supply MPL 1305M da Minipa. A figura 8 mostra a disposição da célula de Hull utilizada conectada à fonte. O cabo vermelho (positivo) conectado ao anodo, e o cabo preto (negativo) conectado ao catodo.

FIGURA 8 – CÉLULA DE HULL E FONTE UTILIZADA NOS PRIMEIROS EXPERIMENTOS



FONTE: A autora (2017).

A dissolução eletrolítica do material oriundo do REEE foi feita por meio de ataque ácido em sistema com controle de pH, utilizando um pHmetro modelo 826 pH mobile da Metrohm. Este sistema estava posicionado em capela com lavador de gases acoplado.

Foram testadas diversas composições de solução visando a dissolução seletiva de materiais componentes do REEE para aplicar os processos de precipitação seletiva para a separação de metais, na forma de íons, para sua posterior conversão em óxidos (ALEBRAHIM *et. al*., 2014).

Inicialmente utilizou-se o ácido sulfúrico 1M aplicado-se uma determinada tensão em tempo controlado. Houve significativo depósito ao catodo e conforme a solução ia mudando a coloração foi observada que a coloração do depósito

começou a mudar também, indicando que conforme a tensão aumentava, outros materiais estavam sendo depositados.

Foram realizados testes de ICP-OES, no aparelho 720-ES sobre estes depósitos obtidos para análise do material que estava sendo obtido.

Após os resultados com a célula de Hull, foram realizados alguns testes em outra célula denominada célula eletroquímica para eletrodo plano, onde manteve-se a composição da solução aplicada na célula de Hull, 200ml 1M de H_2SO_4 para o estanho, para o cobre foi feito um teste com a mesma solução e posteriormente adicionado $CuSO_4$, enquanto que para o zinco foi necessário utilizar outra composição de banho, pois este metal reage expontâneamente em meio ácido, dificultando o controle de dissolução.

Esta célula foi montada de modo para trabalhar com anodos de cobre, zinco e estanho separadamente, para que os potenciais e correntes combinados com o banho definido trabalhassem em conjunto e o depósito ocorresse de maneira seletiva e controlada. Também fez parte deste novo arranjo um eletrodo de referência de calomelano saturado Hg/Hg_2Cl_2 (sat. KCl) e uma placa de latão como eletrodo de trabalho.

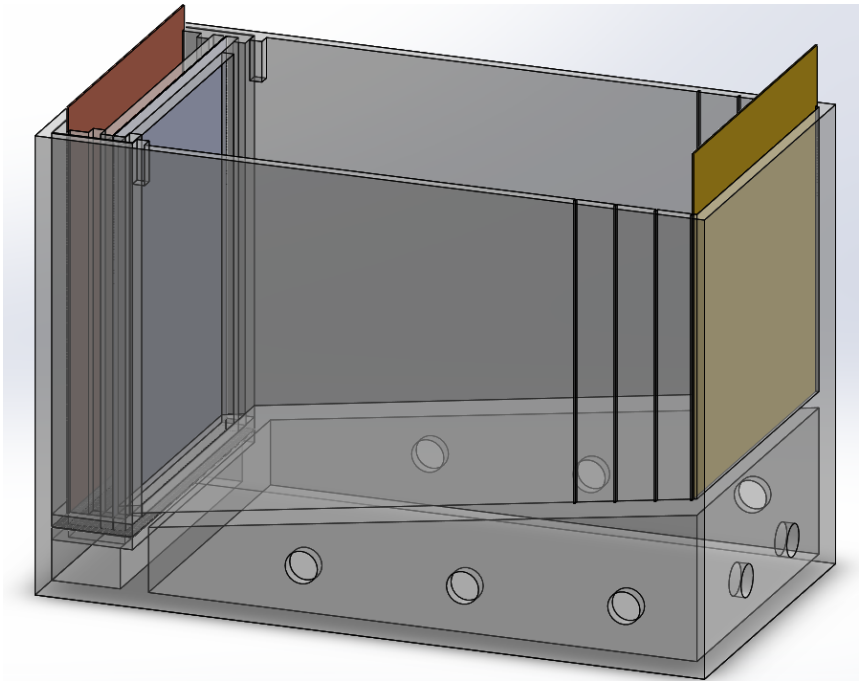
Foi utilizada a técnica de voltametria linear para a determinação dos potenciais de redução dos diversos metais individualmente. Os eletrodos estavam conectados a um Potenciostato/Galvanostato Voltalab PGZ 301 da Radiomether Analytical, figura 9, que possibilitava a aplicação de crono amperometria ou crono potenciometria, dois dos métodos utilizados para controle do processo.

FIGURA 9 – SETUP VOLTAMASTER CONECTADO A CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ELETRODO PLANO

FONTE: A autora (2017).

Com os resultados da célula de Hull e da célula eletroquímica para eletrodo plano, foi verificado que os métodos foram funcionais e, portanto, depois dos resultados experimentais foi modelada uma nova célula de eletrodeposição potenciostática denominada célula de eletroremediação, figura 10, para obtenção seletiva dos metais propostos. Com medida de 110x160x80, esta célula possui o catodo e anodo dispostos de forma paralela, o catodo podendo ser posicionado em três distancias diferentes indicados pelos canais a direita, o anodo composto por uma cesta onde o material inerte e o material cominuído estão em contato. Abaixo ao anodo há uma área onde a lama composta por metais nobres proveniente dos depósitos escoará devido a geometria ao longo da célula. Na região inferior da célula há uma parte vazada pelos furos da base com intuito de armazenar água quente para posterior controle por temperatura do eletrólito. Tempo e pH também foram variáveis controladas para o processo de deposição seletivos não envolvendo grandes gastos de energia.

FIGURA 10 – CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO



FONTE: A autora (2017).

Na célula de eletroremediação, o eletrodo auxiliar utilizado foi uma placa de Titânio platinizado fornecido pela Denora. Este eletrodo estava em contato com o material cominuído funcionando como um alimentador de corrente elétrica. Ambos

os materiais, placa de Ti-Paltinizado e material cominuído, estavam em um cesto contido por uma tela de material polimérico. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma placa de latão e o eletrodo de referência Hg/Hg_2Cl_2 (sat. KCl). O eletrodo auxiliar e o de trabalho estavam dispostos de forma paralela, a fim de evitar distribuição de corrente no depósito, pela distribuição das linhas de correntes.

Alguns banhos utilizados nesta etapa foram os mesmos da etapa anterior realizados na célula eletroquímica para eletrodo plano, 400ml de H_2SO_4 1M para o estanho; 400ml de H_2SO_4 com 0,25M de $CuSO_4$, e para o zinco foi utilizado um banho especifico, não foram considerados os aditivos para melhorar aparência de depósito, foram utilizados somente os componentes para o depósito em si, sendo estes 400ml de solução contendo $ZnSO_4$, $ZnCl_3$ e H_3BO_3. O pH para obtenção de maior eficiência do processo do zinco foi de valor 4. (GEDULD, 1988).

O tempo de duração dos testes para esta nova etapa somaram um total de 72 horas para cada material desejado, sendo interrompidos a cada 24 horas para verificar o aspecto da solução, do depósito e do eletrodo auxiliar.

Para cada etapa foram gerados gráficos do comportamento do potencial e/ou corrente utilizando um Voltalab.

Considerando os metais a serem depositados (zinco, estanho e cobre), após os ajustes dos parâmetros de processo para cada elemento e seu respectivo depósito, foram realizadas as análises de MEV e EDS, para cada amostra, sendo estas amostras o material REEE cominuido sem tratamento, os REEE tratados provenientes de cada um dos banhos realizados, bem como os respectivos depósitos. Todos estes materiais foram analisados por MEV e EDS de forma a se buscar uma caracterização do efeito das variáveis utilizadas no processo na dissolução seletiva e na deposição seletiva dos referidos materiais.

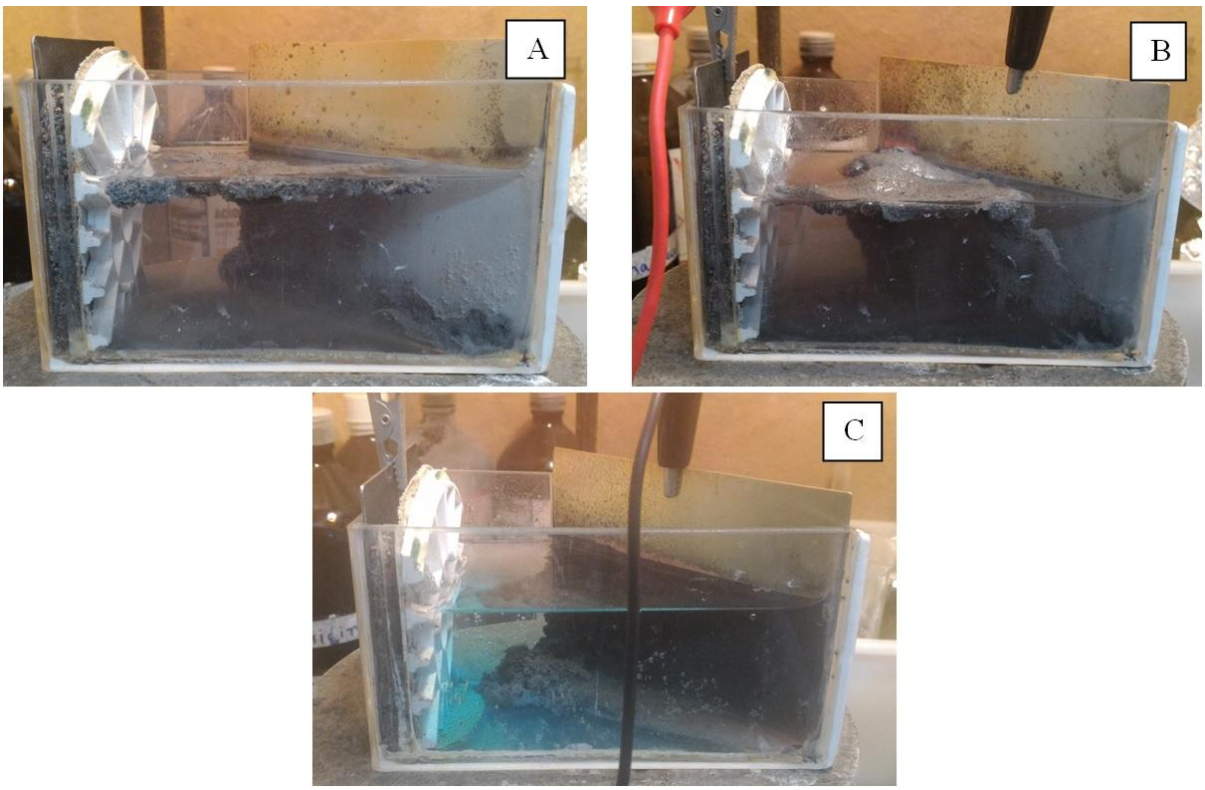
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 EXPERIMENTOS NA CÉLULA DE HULL

A primeira célula utilizada, a célula de Hull, permitiu avaliar a influência do desenvolvimento de um perfil de corrente no processo de eletrodeposição ao longo do cátodo. Foram realizados três testes. Foi verificado o comportamento do sistema com as variáveis: potencial, corrente, composição do eletrólito e materiais do ânodo e do cátodo. Utilizando ânodo de Ti-Platinizado em conjunto com o material cominuído, cátodo de latão e eletrólito composto por 1M de H_2SO_4, foi verificado em vários testes para um mesmo tempo de reação, que conforme aumentava-se o potencial aplicado à célula, a produção de hidrogênio era muito presente, o que caracteriza perda de energia. Mesmo com esta reação de evolução de hidrogênio, houve dissolução do REEE e deposição de material sobre o cátodo, e isto ocorreu nos potenciais utilizados de 1 volt até 3 volts. Foi observado também o aspecto do depósito com os diferentes potenciais. Nos testes com potencial de 1 volt, o depósito tinha coloração homogênea acinzentada e o depósito era constante até 1 hora e meia de trabalho; após este tempo a corrente caía, a produção de hidrogênio parava e não havia mais depósito. Com isso, um aumento do potencial para 1,5 volts (**Teste 1**) até 2 volts (**Teste 2**) foi aplicado e a produção de hidrogênio voltou a ocorrer, juntamente com depósito no cátodo, com coloração cinza escuro e de crescimento dendrítico muito rápido que foi necessário a retirada de material durante o procedimento para não fechar curto no sistema.

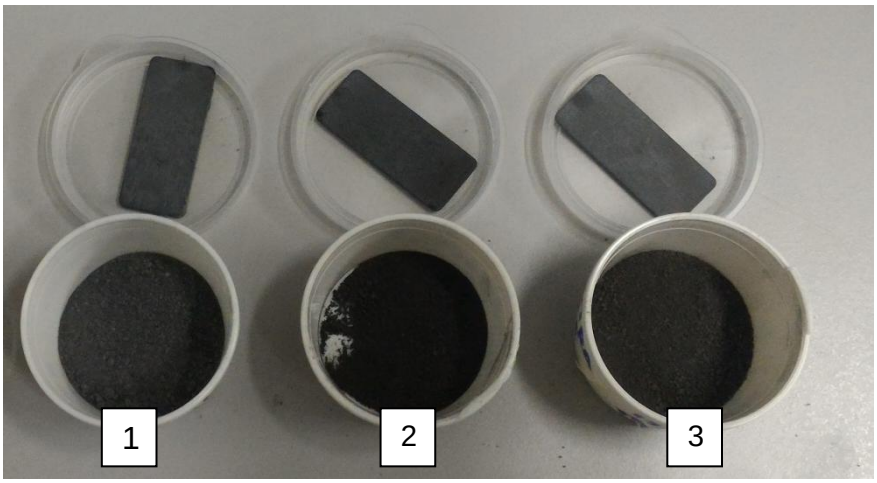
Aumentando o potencial para o valor máximo aplicado de 3 volts (**Teste 3**), foi verificado a deposição de material com coloração ainda cinza escuro, porém sem produção significativa de hidrogênio ou depósito dendrítico, neste caso a medida que aumentou o potencial diminuiu a evolução de hidrogênio. O aspecto morfológico dos depósitos, com os respectivos potenciais, está representado na figura 11. Na figura 12 têm-se os depósitos já secos provenientes dos depósitos representados na figura 11.

FIGURA 11 – DEPÓSITOS DOS DIFERENTES TESTES COM VARIAÇÃO DE TENSÃO. A) TESTE 1, B) TESTE 2, C) TESTE 3



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 12 – AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DOS EXPERIMENTOS NA CÉLULA DE HULL

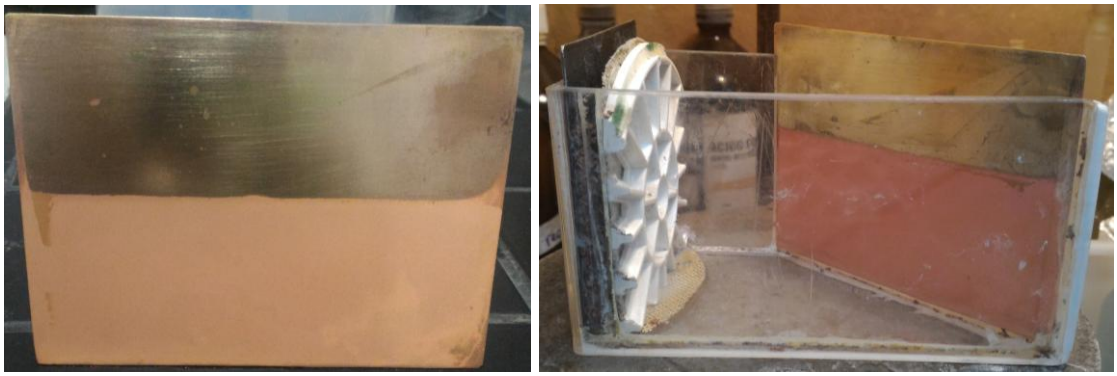


FONTE: A autora (2017).

A presença de hidrogênio não é desejada na aplicação deste procedimento, pois indica reação paralela com gasto adicional de energia. Notou-se que o potencial aplicado era muito alto devido à produção de hidrogênio e que o eletrólito deveria ser alterado para que houvesse depósito de cobre e o potencial pudesse ser menor,

uma vez que o cobre não reage expontâneamente em meio ácido. Foi adicionado sulfato de cobre 0,1M na solução de 250 ml de ácido sulfúrico. Aplicou-se um potencial de 0,4 volts pelo período de 2 horas. Não houve depósito significativo, então aumentou-se o potencial para 0,5 volts por 1 hora e meia, depositando uma fina camada de cobre sobre o catodo. Então por mais 1 hora trabalhou-se com potencial de 0,6 volts. O depósito resultante, indicado na placa de latão na figura 13, ficou com aspecto de uma fina película de cobre, porém não desplacou do latão, aderiu e não foi possível a retirada.

FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DO COBRE DEPOSITADO SOBRE O CATODO



FONTE: A autora (2017).

Todos os produtos de eletrodeposição obtidos nos testes realizados com as diferentes etapas separadas pela variação de potencial foram analisados por ICP para verificação da porcentagem de materiais que compunham a amostra. Na tabela 4 são apresentados os resultados do ICP feito nas amostras da figura 12 onde segue os depósitos dos materiais já secos. A etapa número 1 teve aproximadamente 15% de estanho, 50% de cobre e 35% outros materiais com predominância de zinco e chumbo; a etapa número 2 teve aproximadamente 92% de cobre e 8% de outros materiais como alumínio e zinco; e por fim a etapa número 3 teve aproximadamente 96% de cobre e 4% de outros materiais com predominância de alumínio e zinco. Estes valores foram calculados considerando que foi empregado 1 grama para cada extração.

TABELA 4 – RESULTADO DO ICP SOBRE AS AMOSTRAS DA CÉLULA DE HULL

(continua)

	Ni	**Sn**	**Zn**	**Pb**	**Cu**	**Ag**	**Co**	**Al**	**Cd**
Etapa 1	7,42	2344,95	1561,81	1522,74	7802,17	18,52	0,49	959,51	28,92

(conclusão)

%	0,05	15,39	10,25	9,99	51,21	0,12	0,00	6,30	0,19
Etapa 2	184,35	1465,08	4076,38	2393,32	207939,0	150,62	19,21	4919,04	19,09
%	0,08	0,65	1,80	1,06	91,96	0,07	0,01	2,18	0,01
Etapa 3	187,78	830,95	4370,55	817,28	338567	83,17	28,65	3763,37	2,10
%	0,05	0,24	1,24	0,23	96,06	0,02	0,01	1,07	0,00

FONTE: A autora (2017).

Como conclusão dos testes realizados na célula de Hull, verifica-se a possibilidade de remoção seletiva dos diversos materiais considerados neste trabalho. Entretanto, devido ao perfil característico da célula de Hull não possibilitar uma condição de corrente constante ao longo da superfície do eletrodo, bem como de potencial, decidiu-se utilizar outra configuração de célula eletroquímica do tipo eletrodos planos paralelos.

4.2 EXPERIMENTOS NA CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ELETRODOS PARALELOS

Com os resultados obtidos pelo uso da célula de Hull indicando possibilidade de processo seletivo, foram realizados novos testes na célula eletroquímica para eletrodos plano paralelos, onde no lugar do material cominuído como eletrodo auxiliar, foi utilizado barras puras de cobre, zinco e estanho com intuito de definir uma condição específica de potencial ou corrente para seletividade das reações, e verificar o depósito. Nesta etapa foi feito a individualização dos materiais de acordo com os parâmetros e condições trabalhados para cobre, estanho e zinco.

4.2.1 Etapa para depósito do zinco na célula eletroquímica para eletrodo plano

Inicialmente foi realizado o teste para o zinco. Dentro das características deste experimento pode-se destacar que foi utilizada a técnica de cronoamperometria, eletrodo de trabalho de aço INOX 304, referência de Hg/Hg_2Cl_2 (sat. KCl), auxiliar o Ti-Platinizado e uma solução de 200ml H_2SO_4 1M. Na tabela 5 estão presentes os dados de potencial entre o eletrodo de referência e o de trabalho, bem como o tempo de cada uma das etapas (tempo 1 e tempo 2). A placa designada para trabalhar como eletrodo auxiliar, quando em contato com a solução

de H_2SO_4, já se dissolvia, mesmo sem potencial aplicado, apresentando uma produção de hidrogênio muito intensa. Este comportamento impossibilitava o andamento e controle dos testes.

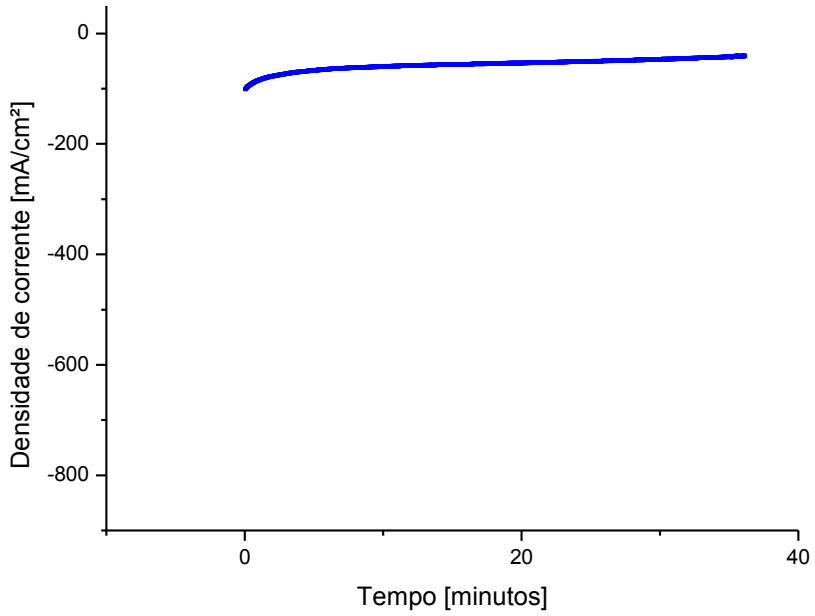
TABELA 5 – DADOS DE SETUP DE ZINCO

Potencial (mV)	Tempo 1	Tempo 2
-1050	1 minuto	5 horas

FONTE: A autora (2017).

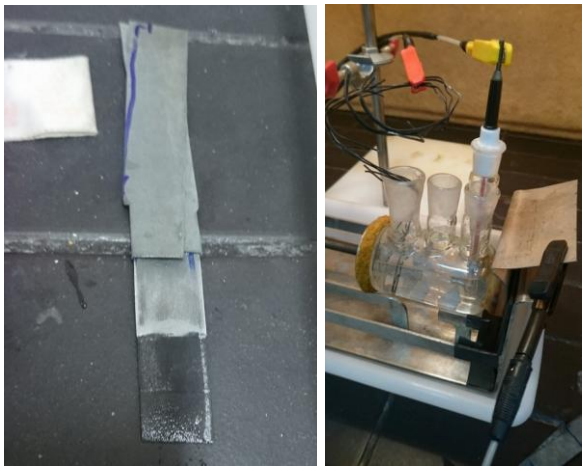
Foi utilizado então, um arame de Ti-Platinizado para trabalhar como eletrodo auxiliar, e zinco metálico foi adicionado ao eletrólito para produção de sulfato de zinco com intuito de estimular o depósito. No gráfico 2 está apresentado o comportamento da corrente em função do tempo, onde observa-se que houve saturação do sistema muito antes do esperado de 5 horas estipuladas. Na figura 14 observa-se a placa corroída e o sistema utilizado. Não houve depósito aparente. Portanto, devido a grande taxa de reação do zinco em meio ácido foi verificado que para o processo de deposição seria necessário a modificação do banho para um mais específico para este elemento, seguindo a premissa de não ser agressivo ambientalmente e não possuir alto custo.

GRÁFICO 2 – COMPORTAMENTO DA CORRENTE X TEMPO NO EXPERIMENTO DO ZINCO



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 14 – NA ESQUERDA A PLACA DE ZINCO CORROÍDA PELO ÁCIDO SULFÚRICO. NA DIREITA O ARAME DE DENORA MONTADO NA CÉLULA



FONTE: A autora (2017).

4.2.2 Etapa para depósito do estanho na célula eletroquímica para eletrodo plano

Para este processo de deposição do estanho foi utilizada a técnica de cronoamperometria, com eletrodo de trabalho de aço INOX 304, referência de calomelano saturado normal, auxiliar de liga de chumbo e estanho (70% Pb/ 30% Sn). A solução utilizada foi de 200ml 1M de H_2SO_4. Na tabela 6 seguem os dados de duração do experimento e o potencial aplicado.

TABELA 6 – DADOS DE SETUP CHUMBO E ESTANHO

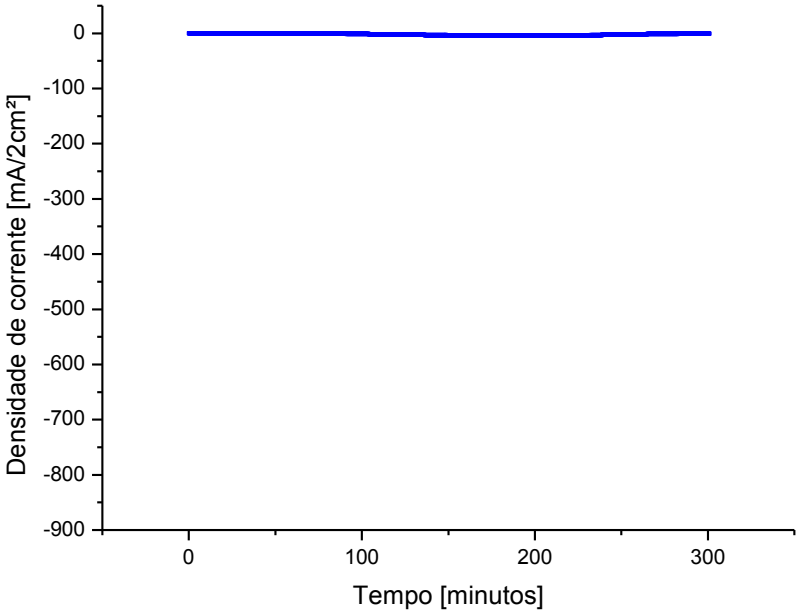
Potencial (mV)	**Tempo 1**	**Tempo 2**
-430	1 minuto	5 horas

FONTE: A autora (2017).

O gráfico 3 apresenta o comportamento da corrente nas 5 horas de processo. O gráfico 4 foi dado zoom na faixa que houve variação, pois a escala do gráfico 3 impossibilita a visualização. Pode-se observar que houve depósito nos primeiros 150 minutos, onde há uma queda da densidade de corrente proveniente da presença de chumbo que não solubiliza em meio ácido. O aspecto do eletrodepósito e do anodo após a eletrodeposição pode ser melhor observada na figura 15 pela indicação das setas vermelha, do depósito correspondente, e azul, indicando a extremidade do eletrodo que estava imerso no eletrólito. Nesta etapa foi possível avaliar a influência

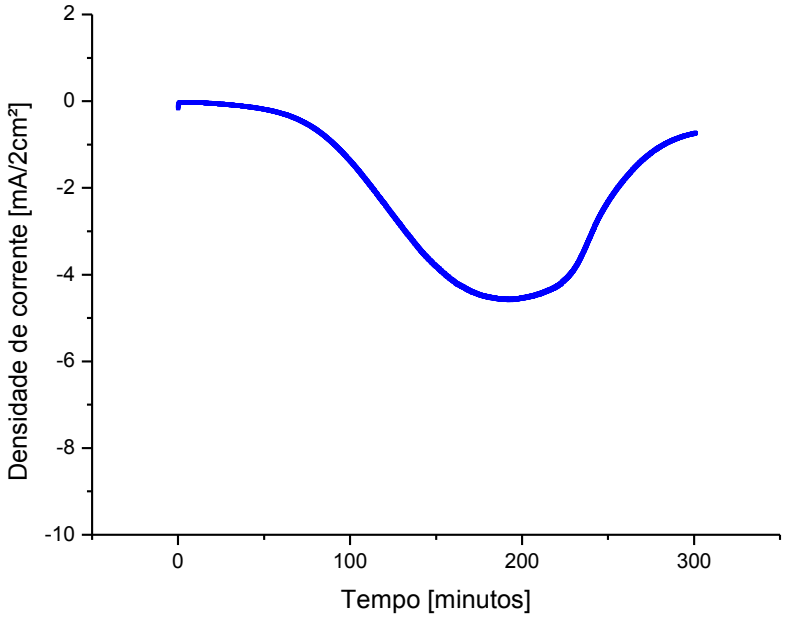
da presença de chumbo na deposição do estanho, uma vez que os potenciais de reação são bem próximos, respectivamente de -0,14V e de -0,13V, como apresentado anteriormente na tabela 3.

GRÁFICO 3 – COMPORTAMENTO DA CORRENTE X TEMPO NO EXPERIMENTO DO CHUMBO E ESTANHO



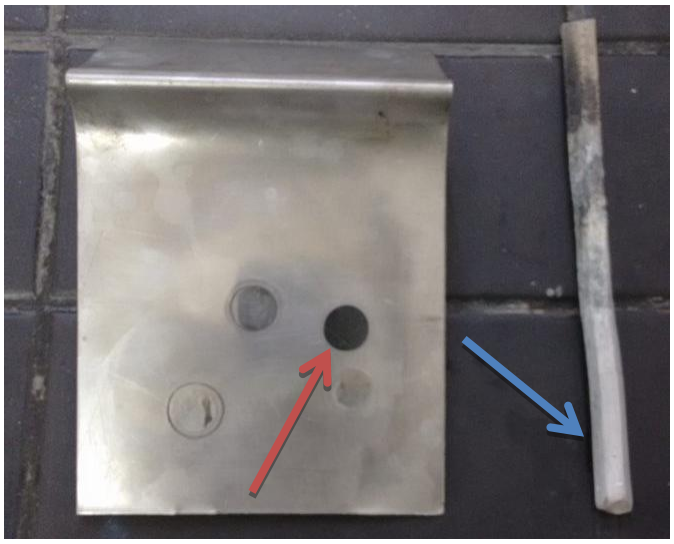
FONTE: A autora (2017).

GRÁFICO 4 – ZOOM GRÁFICO 3



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 15 – NA DIREITA, ELETRODO AUXILIAR DE PB/SN, INDICADO PELA SETA AZUL A EXTREMIDADE UTILIZADA. NA ESQUERDA, CATODO DE INOX 304 COM O DEPÓSITO DE PB/SN APONTADO PELA FLECHA VERMELHA.



FONTE: A autora (2017).

4.2.3 Etapa para depósito do cobre na célula eletroquímica para eletrodo plano

Para esta etapa, foram iniciados os testes na célula eletroquímica para eletrodo plano para o cobre. Na tabela 7 estão presentes os dados de corrente aplicada entre o eletrodo de referência e o de trabalho, bem como o tempo de cada uma das etapas (tempo 1 e tempo 2).

TABELA 7 – DADOS DE SETUP COBRE COM CORRENTE -3mA

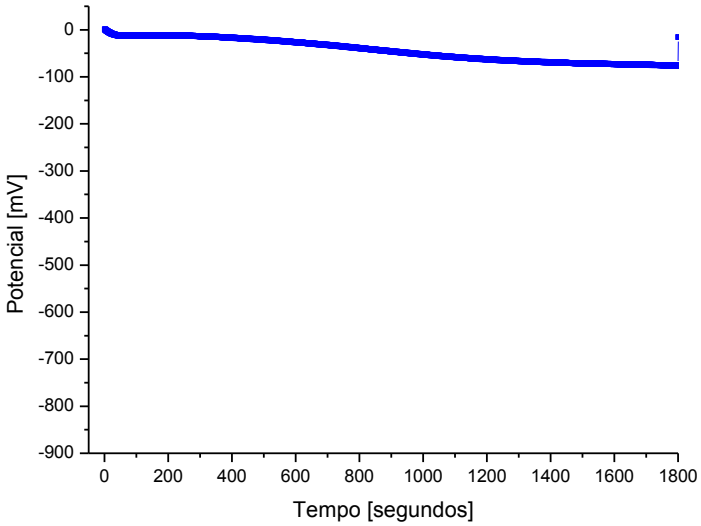
Corrente (mA)	**Tempo 1**	**Tempo 2**
-3	30 minutos	1 segundo

FONTE: A autora (2017).

Foram iniciados os testes para o cobre com o eletrodo auxiliar puro. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma placa de latão. Para os testes do cobre, foi utilizado um banho de ácido sulfúrico 1M adicionado sulfato de cobre 0,25M como inibidor de reações secundárias da reação. Anteriormente foram utilizadas as mesmas variáveis de processo sem a adição de sulfato de cobre, não havendo depósito aparente sobre o eletrodo de trabalho. Com o novo sistema, houve depósito de cobre com a aplicação de -3mA de corrente durante 30 minutos.

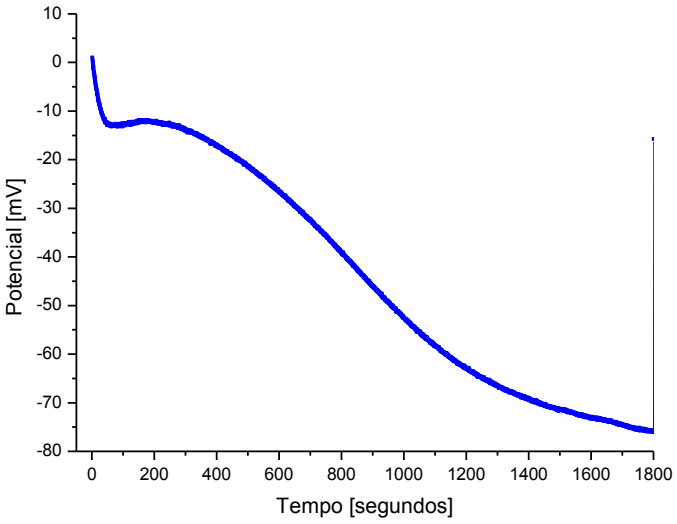
A corrente de reação para o cobre foi considerada 2A/dm². Esta corrente foi definida considerando a área disponível no eletrodo de trabalho medida em centímetros, portanto teria-se -2mA/cm². Abaixo, o gráfico 5 apresenta o comportamento do potencial pelo tempo. No gráfico 6 tem-se o zoom para melhor visualização da curva. Nota-se que houve depósito desde o início do processo devido a presença do sulfato de cobre no eletrólito, estabilizando em aproximadamente 100 segundos; de 400 segundos até 1200 segundos houve mais depósito tendendo a estabilizar nos minutos finais.

GRÁFICO 5 – COMPORTAMENTO POTENCIAL X TEMPO NO EXPERIMENTO DO COBRE -3mA



FONTE: A autora (2017).

GRÁFICO 6 – ZOOM GRÁFICO 5

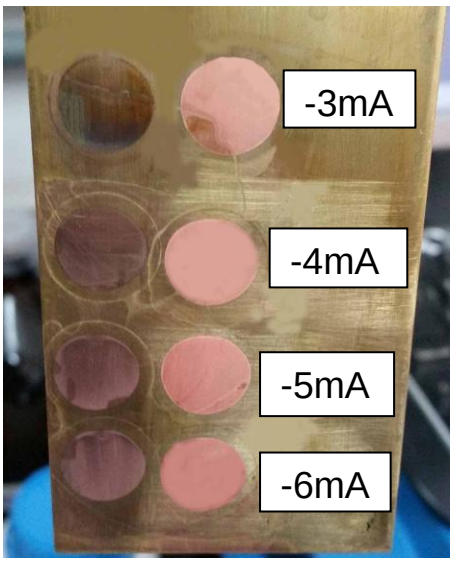


FONTE: A autora (2017).

Foram realizados mais 3 experimentos utilizando o mesmo banho, porém com valores de corrente de -4mA (ANEXO A); -5mA (ANEXO C) e -6mA (ANEXO E). Estes valores foram analisados para verificar o comportamento do sistema em condições próximas a pré-definida de -3mA e se o comportamento do potencial iria sofrer muita alteração nestas condições. Cada um dos 3 experimentos adicionais tiveram gráficos de comportamento gerados representados nos anexos B, D e F. Todos apresentaram nos primeiros 200 segundos curva de depósito diminuindo o potencial, e dos 250 segundos até o final a tendência do sistema estabilizou; havendo depósito até o final do processo.

Abaixo, apresentado na figura 16, estão as imagens de cada um dos depósitos provenientes dos testes para o eletrodo de cobre. A direita na foto estão os depósitos referentes aos testes descritos, e a esquerda os testes realizados sem a adição de sulfato de cobre à solução de ácido sulfúrico sob os mesmos parâmetros de corrente e tempo. Pode ser verificada a influência da presença do sulfato à solução, pois nos depósitos a esquerda não há cobre depositado devido ao metal não reagir expontâneamente em meio ácido, já com a presença de sulfato de cobre temos a inibição de reações secundárias as quais interferem na solubilização de cobre. Os valores representam a corrente ao lado de seu respectivo depósito. De cima para baixo, tem-se o de -3mA até -6mA.

FIGURA 16 – NA ESQUERDA, RESULTADOS DOS DEPÓSITOS SEM $CuSO_4$. NA DIRETA, RESULTADOS DOS DEPÓSITOS COM $CuSO_4$



FONTE: A autora (2017).

4.3 EXPERIMENTOS NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO

Numa terceira etapa dos experimentos, após avaliação dos resultados obtidos da célula eletroquímica para eletrodo plano, os parâmetros utilizados foram selecionados para o procedimento numa nova célula de trabalho. Nesta etapa o objetivo foi o de verificar a eficiência do processo numa nova configuração de célula com características de processo industrial. Nesta célula foram utilizados um eletrodo auxiliar, o material cominuido contendo 100 gramas, uma placa de latão como eletrodo de trabalho, eletrólito de 400 ml para cada banho, pHmetro e eletrodo de referência de calomelano saturado normal.

4.3.1 Etapa para depósito do zinco na célula de eletroremediação

Mantendo a ordem dos metais a serem recuperados, o primeiro foi o zinco. Na tabela 8 estão presentes os dados de potencial aplicado entre o eletrodo de referência e o de trabalho, bem como o tempo de cada uma das etapas (tempo 1 e tempo 2). O banho utilizado foi preparado previamente seguindo a literatura de referência mencionada no tópico de materiais e métodos (GEDULD, 1988).

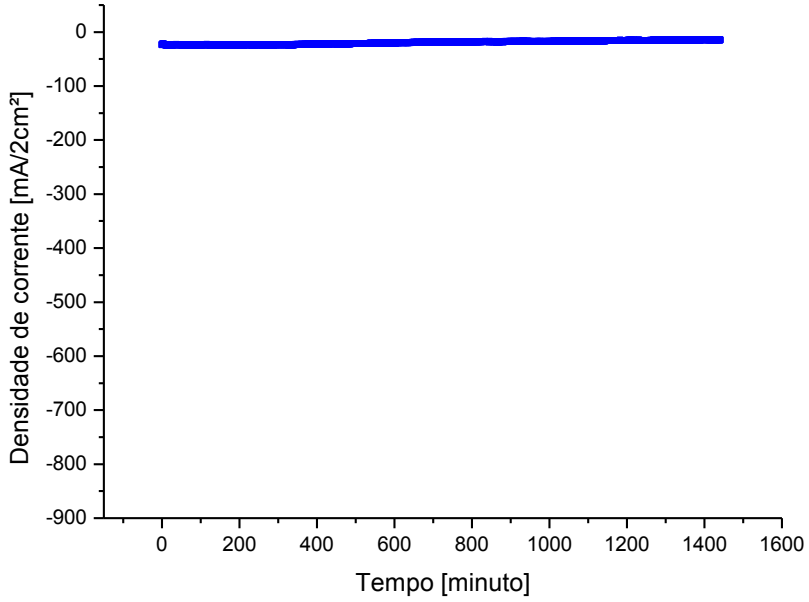
TABELA 8 – DADOS DE SETUP DO PRIMEIRO EXPERIMENTO DO ZINCO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO

Potencial (mV)	**Tempo 1**	**Tempo 2**
-1050	24 horas	1 minuto

FONTE: A autora (2017).

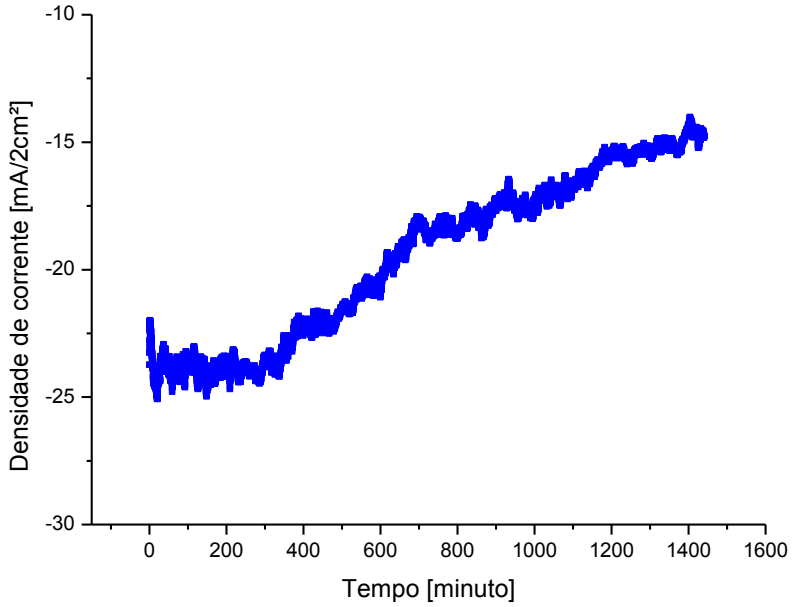
Durante todo o processo, foi controlado o pH adicionando HCl 10% para manter o valor pré-determinado. Foi utilizada a técnica de cronoamperometria. O gráfico 7 mostra o comportamento da corrente durante as primeiras 24 horas de experimento. Devido a escala foi dado zoom na zona de variação representada no gráfico 8. Pode ser observado o deslocamento gradativo da corrente para valores mais positivos ao longo do teste. Este comportamento esta associado à reação de redução dos íons zinco componentes da solução previamente formulada, bem como da diminuição de sua concentração com o tempo de processo. Com a evolução do processo e a dissolução de zinco a partir dos REEE, têm-se uma tendência de estabilização da taxa de redução.

GRÁFICO 7 – GRÁFICO PRIMEIRO COMPORTAMENTO DO ZINCO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO



FONTE: A autora (2017).

GRÁFICO 8 – ZOOM GRÁFICO 7

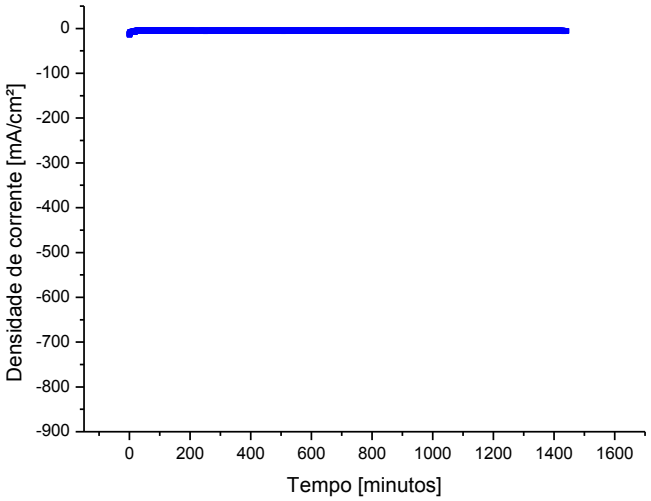


FONTE: A autora (2017).

Dando andamento aos testes de zinco, durante as segundas 24 horas foi mantido o valor do potencial aplicado, conforme apresenta tabela 8. O banho também foi mantido. O pH continuou sendo controlado a cada 2 horas, conforme a

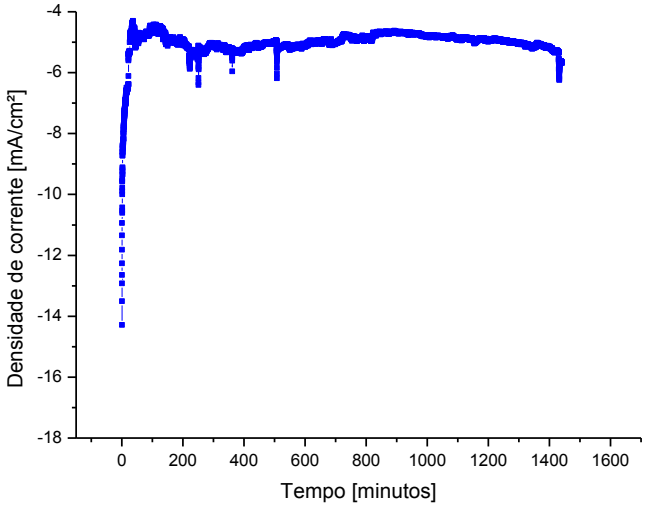
evolução do tempo do experimento e dissolução do anodo REEE a solução ficava mais alcalina. O gráfico 9 apresenta o comportamento da corrente para esta segunda etapa do experimento. O gráfico 10 apresenta zoom na área de variação onde nota-se estabilizade do sistema, pois já há zinco solubilizado no eletrólito proveniente do experimento anterior. O valor da densidade de corrente ficou em cerca de -5,0 mA/cm^2.

GRÁFICO 9 – GRÁFICO SEGUNDO COMPORTAMENTO DO ZINCO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO



FONTE: A autora (2017).

GRÁFICO 10 – ZOOM GRÁFICO 9

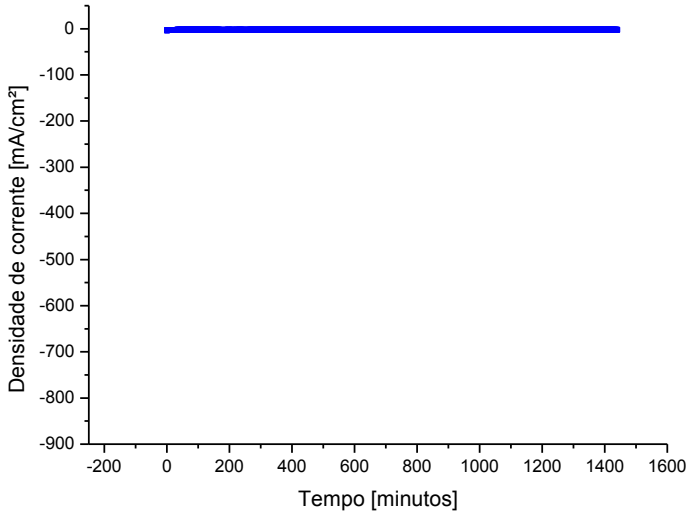


FONTE: A autora (2017).

O experimento final para o zinco foi realizado para completar as 72 horas. A tabela 8 anteriormente apresentada mostra parâmetros para esta etapa, que se

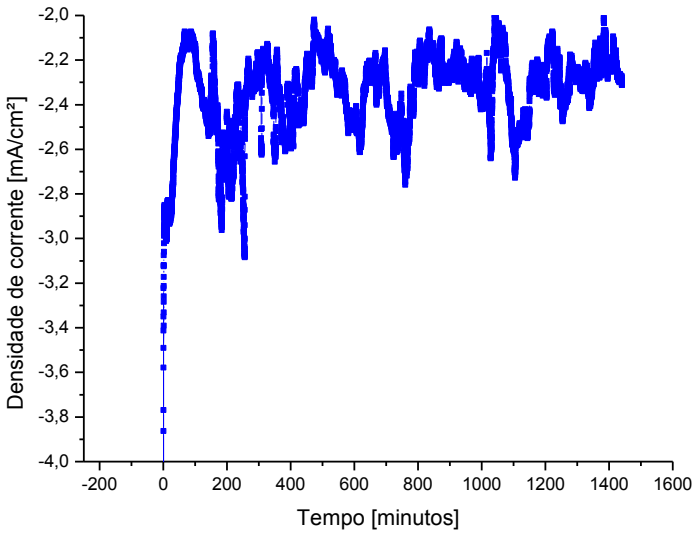
mantiveram os mesmos. O gráfico 11 apresenta o comportamento da corrente na terceira 24 horas. O gráfico 12 apresenta o zoom da variação obtida no experimento realizado. Pode ser observado que houve novamente certa manutenção da corrente de reação. O valor da densidade de corrente ficou em cerca de -2,25 mA/cm^2 apresentando comportamento indicativo de processo controlado por transporte de massa, onde há a solubilização do material do anodo e este percorre todo o eletrólito até ser depositado sobre o catodo (oscilações de corrente). Continuou a haver deposição de zinco originado da dissolução do anodo de REEE.

GRÁFICO 11 – TERCEIRO COMPORTAMENTO DO ZINCO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO



FONTE: A autora (2017).

GRÁFICO 12 – ZOOM GRÁFICO 11

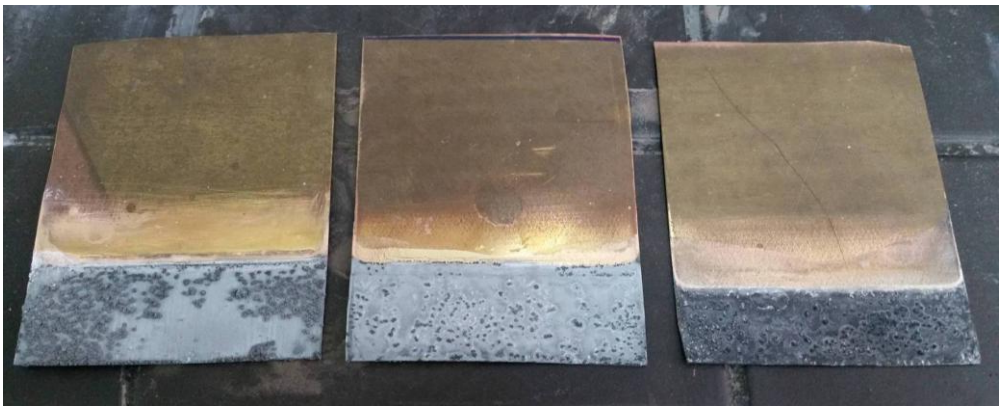


FONTE: A autora (2017).

4.3.1.1 Resultados dos depósitos de zinco na célula de eletroremediação

Todos os depósitos dos três testes na célula de eletroremediação foram registrados para comparação. Em cada etapa foi utilizado um eletrodo, no final tem-se três resultados provenientes dos respectivos testes. Abaixo na figura 17 estão apresentadas as amostras dos depósitos obtidos de cada etapa. Os depósitos tiveram aparência de pontos, caracterizando que a corrente do processo estava bem próxima ao I limite.

FIGURA 17 – DA ESQUERDA PRA DIREITA OS DEPÓSITOS OBTIDOS DO PRIMEIRO EXPERIMENTO, DO SEGUNDO E DO TERCEIRO



FONTE: A autora (2017).

4.3.2 Etapa para depósito do estanho na célula de eletroremediação

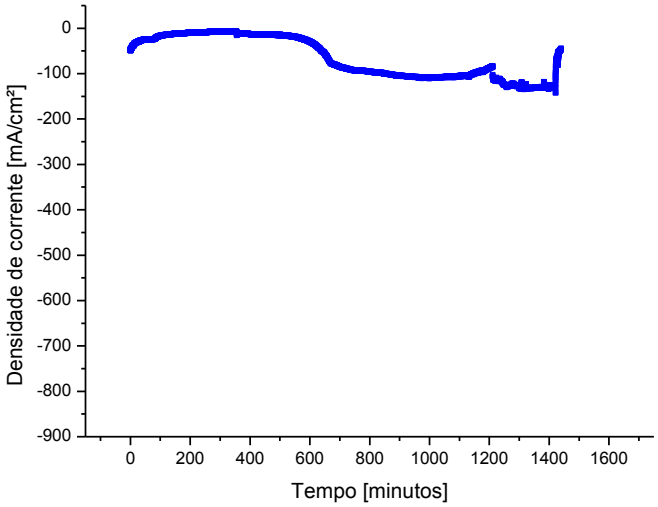
Para as 72 horas de experimento do estanho foram realizados os mesmos procedimentos do zinco: definido o banho, separado o material cominuído novo e preparados 3 eletrodos de trabalho, um para cada uma das 3 etapas de depósito.

Para este material foi utilizado a técnica de cronoamperometria, o banho utilizado foi composto por 400ml de H_2SO_4 de 1M, o anodo foi composto por uma placa titânio platinizado num cesto com material cominuído e o eletrodo de trabalho foi uma placa de latão.

Os dados de potencial aplicado entre o eletrodo de referência e o de trabalho, bem como o tempo de cada uma das etapas (tempo 1 e tempo 2) está representado na tabela 9. O pH para eficiência do processo era de valor 1,46 e durante todo o processo não houve variação. O gráfico 13 mostra o comportamento da corrente

durante as primeiras 24 horas de experimento. Durante os primeiros 400 minutos há um deslocamento progressivo da corrente para valores mais positivos. Após um período de tempo de cerca de 10 horas, em que a corrente se manteve numa faixa de -10 mA/cm^2, observou-se um deslocamento acentuado para valores mais negativos indicando significativo aumento da taxa de reação. A deposição do estanho foi acompanhada pela formação de estruturas em formas de dendritas, as quais serão apresentadas posteriormente.

GRÁFICO 13 – PRIMEIRO COMPORTAMENTO DO ESTANHO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO



FONTE: A autora (2017).

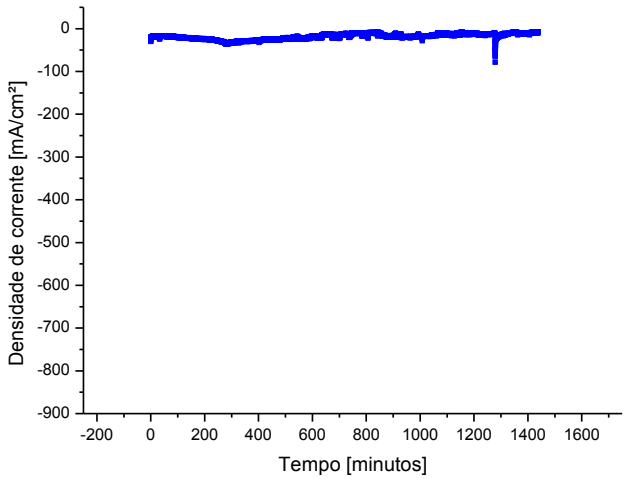
TABELA 9 – DADOS DE SETUP DO PRIMEIRO EXPERIMENTO DO ESTANHO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO

Potencial (mV)	**Tempo 1**	**Tempo 2**
-430	24 horas	1 minuto

FONTE: A autora (2017).

As segundas 24 horas para o processo de deposição do estanho, manteve-se o banho e o material do eletrodo auxiliar, trocando apenas a placa do eletrodo de trabalho para recolher o novo depósito correspondente. O gráfico 14 mostra que o comportamento da corrente correspondente a este teste, apresentou uma tendência de estabilização durante todo o tempo.

GRÁFICO 14 – SEGUNDO COMPORTAMENTO DO ESTANHO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO

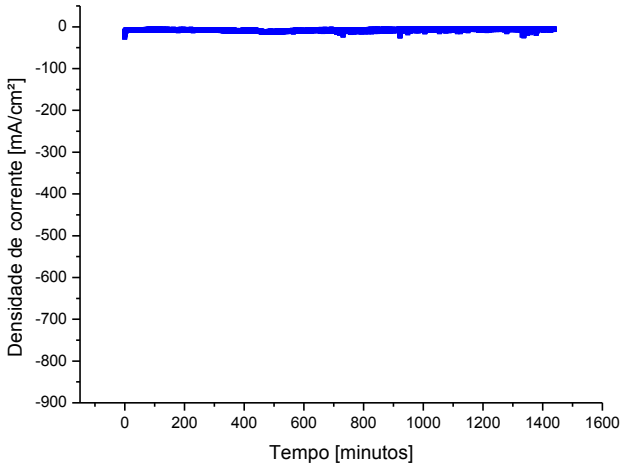


FONTE: A autora (2017).

Na terceira etapa do processo para a deposição de estanho, as últimas 24 horas foi iniciada logo após trocar a placa de latão do eletrodo de trabalho por um novo, para obter coletar o depósito correspondente.

Os parâmetros de potencial aplicado e tempo foram mantidos, o banho e o eletrodo auxiliar também foram mantidos. O gráfico 15 apresenta o comportamento da corrente, onde a mesma está bem estabilizada ao longo de todo o processo. É possível verificar que houve presença de estanho solubilizado no eletrólito possibilitando linearidade nos resultados. Durante a segunda etapa o valor de corrente ficou na faixa de 15 mA/cm^2 , na terceira etapa, este valor ficou em 7,5 mA/cm^2.

GRÁFICO 15 – TERCEIRO COMPORTAMENTO DO ESTANHO NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO

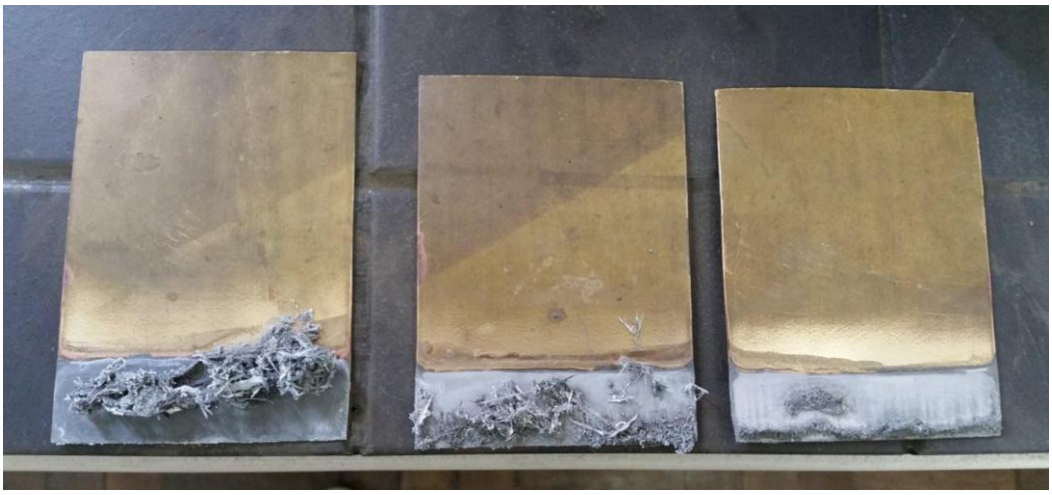


FONTE: A autora (2017).

4.3.2.1 Resultados dos depósitos de estanho na célula de eletroremediação

Abaixo a figura 19 apresenta os depósitos dos três experimentos realizados para o estanho. Da esquerda para a direita, primeiro teste, segundo teste e terceiro teste. Pode-se verificar a formação de dentritas bem grandes no primeiro depósito; proveniente do valor de corrente estar bem próximo ao I limite, e conforme o tempo passou elas diminuíram mas não sumiram. A coloração dos depósitos manteve-se homogênea, podendo indicar seletividade.

FIGURA 18 – À ESQUERDA MATERIAL PURO, À DIREITA MATERIAL TRATADO NO BANHO DE ESTANHO



FONTE: A autora (2017).

4.3.3 Etapa para depósito do cobre na célula de eletroremediação

Para o processo de deposição do cobre foi utilizado o mesmo procedimento que o adotado para o caso do zinco e estanho. Entretanto, não se utilizou o valor de potencial conforme obtido no experimento com anodo de cobre puro. A aplicação deste valor não resultou em deposição de cobre para o caso do anodo de REEE. Utilizou-se, para tanto, um valor de potencial correspondente ao potencial de equilíbrio do cobre.

Na tabela 10 estão presentes os dados de potencial aplicado entre o eletrodo de referência e o de trabalho, bem como o tempo de cada uma das etapas (tempo 1 e tempo 2). O gráfico 16 mostra o comportamento da corrente durante as primeiras 24 horas de experimento. Verifica-se uma pequena curvatura nas primeiras horas. Porem, ao longo do experimento a tendência foi de estabilização da corrente; com

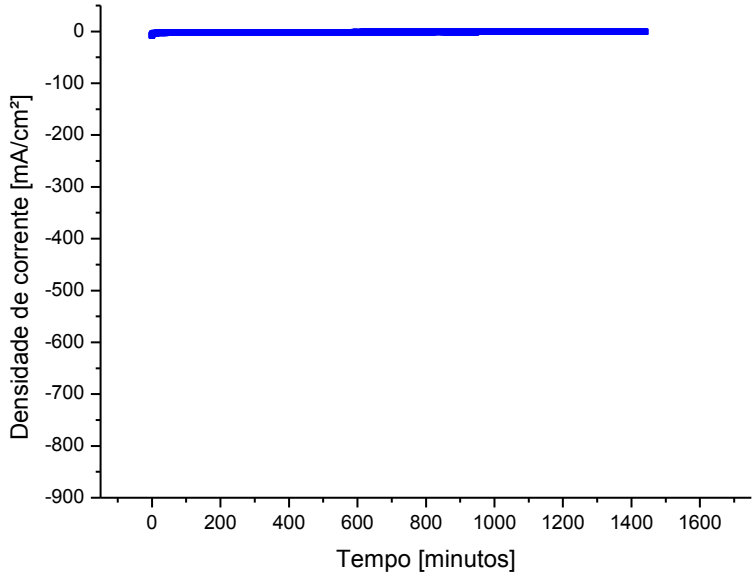
esta estabilização o depósito manteve-se constante já que o sulfato de cobre da solução auxiliou nainibição de reações secundárias, priorizando o depósito de cobre sobre o catodo.

TABELA 10 – DADOS DE SETUP DO PRIMEIRO EXPERIMENTO DO COBRE NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO

Potencial (mV)	Tempo 1	Tempo 2
-100	24 horas	1 minuto

FONTE: A autora (2017).

GRÁFICO 16 – PRIMEIRO COMPORTAMENTO DO COBRE NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO

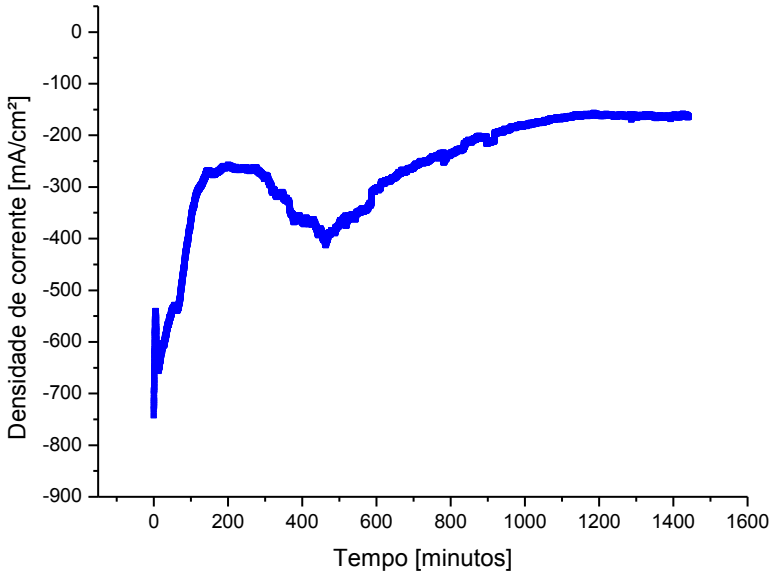


FONTE: A autora (2017).

Para a segunda etapa da recuperação do cobre, foi mantido o valor do potencial aplicado pelo mesmo período de 24 horas. O banho e o anodo mantiveram-se os mesmos. O eletrodo de trabalho foi trocado por uma nova placa de latão para verificar, individualmente, o novo depósito obtido. O gráfico 19 apresenta o comportamento da corrente para esta segunda etapa. Houve uma pequena variação nas primeiras horas de experimento e para o final a tendência da corrente foi de estabilizar. Nos primeiros 300 minutos houve depósito de acordo com a curva, de 300 a aproximadamente 450 minutos há uma queda da taxa de deposição devido ao difícil acesso ao cobre do anodo que já está sendo dissolvido, isto ocorre pela heterogeneidade do material cominuído e de o material mais

superficial do anodo ser removido primeiro, restando o cobre presente nos grãos mais ao centro do cesto que comporta o material.

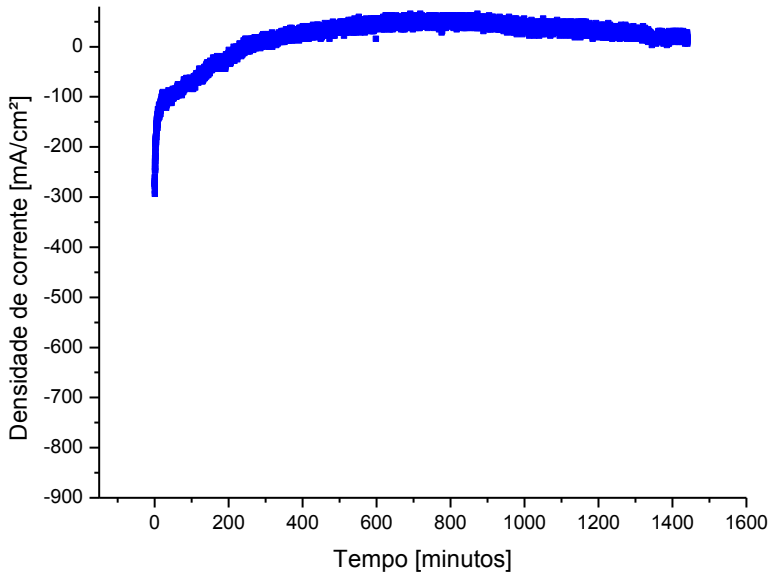
GRÁFICO 17 – SEGUNDO COMPORTAMENTO DO COBRE NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO



FONTE: A autora.

O terceiro e ultimo teste realizado nesta configuração de célula para o depósito de cobre apresenta os parâmetros indicados na tabela 10. Novamente o eletrodo de trabalho foi retirado e providenciado um novo para coletar o último depósito. Na terceira etapa foram mantidos o mesmo potencial e tempo dos outros dois experimentos, bem como o mesmo banho e mesmo material no anodo. O gráfico 18 apresenta o comportamento da corrente, há uma crescente da densidade de corrente nos primeiros 400 minutos, período em que ocorreu o transporte de massa até depositar o cobre no novo catodo; após este tempo houve estabilidade da dissolução do cobre. O baixo valor de corrente se deve ao potencial aplicado estar próximo ao potencial de equilíbrio do processo de deposição do cobre.

GRÁFICO 18 – SEGUNDO COMPORTAMENTO DO COBRE NA CÉLULA DE ELETROREMEDIAÇÃO

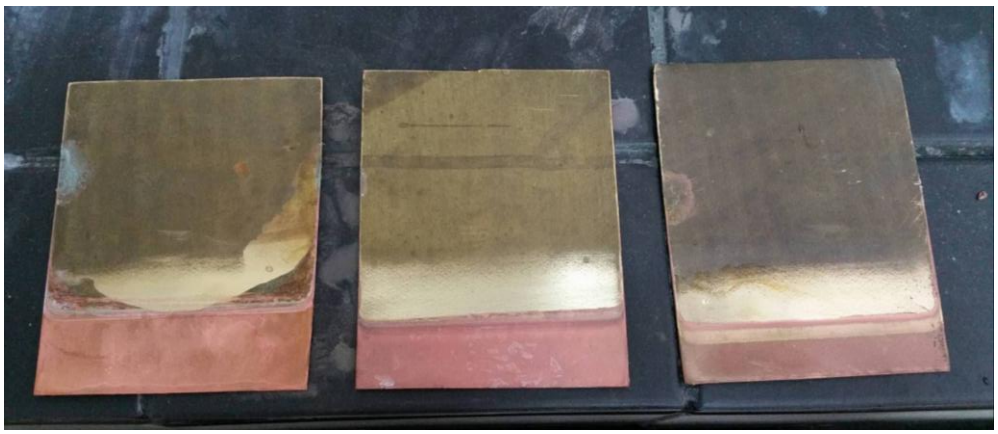


FONTE: A autora (2017).

4.3.3.1 Resultados dos depósitos de cobre na célula de eletroremediação

A figura 19 apresenta a evolução dos depósitos dos três experimentos realizados para o cobre. Da esquerda para a direita, primeiro teste, segundo teste e terceiro teste, para comparativo do resultado sobre os catodos. Tem-se os dados dos experimentos e no primeiro resultou na densidade de corrente em aproximadamente 0, para o segundo experimento teve-se o valor de aproximadamente -150 mA/cm² e para o último teve-se o valor novamente próximo a 0. No primeiro resultado boa parte do cobre depositado é proveniente do sulfato de cobre presente na solução; já para os outros dois testes este sulfato havia esgotado dando inicio ao depósito do cobre proveniente no anodo; como há heteregoneidade do material, o cobre pode estar puro como pode estar presente em ligas, de latão por exemplo, o que dificulta a dissolução.

FIGURA 19 – À ESQUERDA MATERIAL PURO, À DIREITA MATERIAL TRATADO NO BANHO DE COBRE



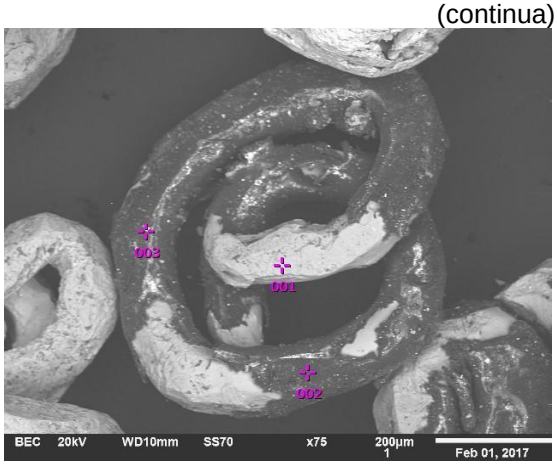
FONTE: A autora (2017).

4.3.4 Resultados dos MEVs e EDSs

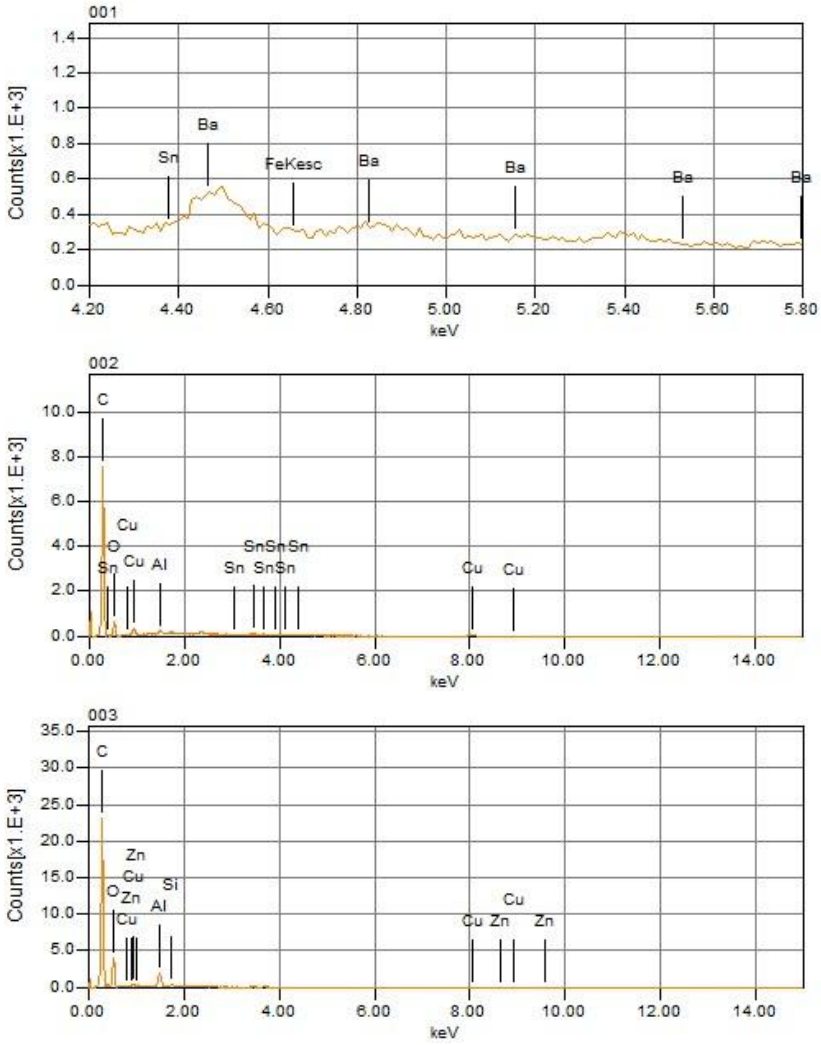
Foram realizados testes de MEV e EDS sobre os REEE utilizados nos experimentos. Primeiramente foi analisado do material sem processamento e posteriormente dos respectivos testes de zinco, chumbo e estanho.

A figura a seguir apresenta o aspecto morfológico de um dos grãos analisado presente no material REEE sem processamento. Na figura 20 pode-se observar um fio de cobre onde foram indicados 3 pontos. O ponto 001 posicionado sobre a superfície isenta de óxidos e os pontos 002 e 003 com uma camada de óxidos. Outros grãos também foram analisados e apresentados do material puro para verificar a presença dos mesmo e o aspecto superficial, como alumínio (ANEXO G); chumbo e estanho (ANEXO H); zinco (ANEXO I).

FIGURA 20 – MEV E EDS DO FIO DE COBRE (MATERIAL COMINUIDO PURO)
(continua)



(conclusão)



FONTE: A autora (2017).

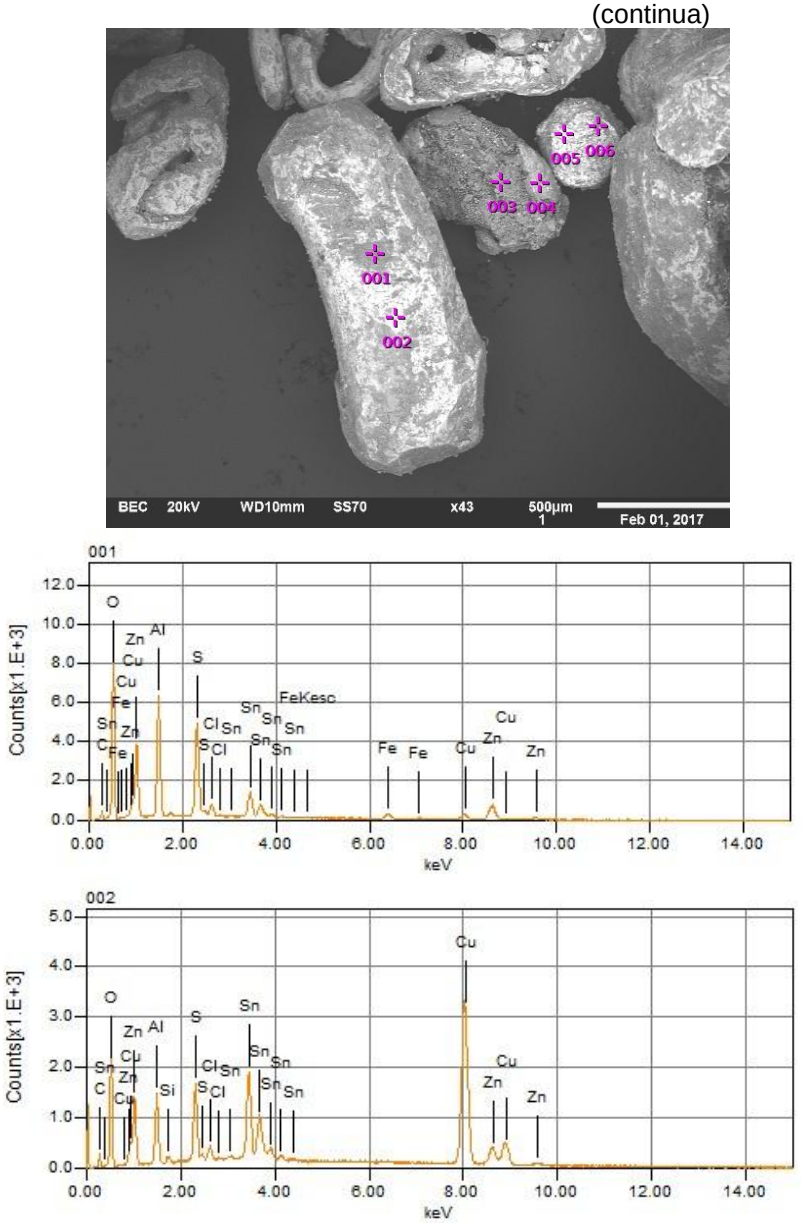
4.3.4.1 Resultados dos MEVs e EDSs dos depósitos do banho para eletrodeposição de zinco

A seguir têm-se os resultados de MEV e EDS do material REEE utilizado como anodo nos testes realizados para obter o depósito de zinco sobre o catodo de latão. Na figura a seguir estão apresentados alguns dos componentes do anodo do teste de zinco. Pode-se observar a presença de uma camada de zinco sobre todos os grãos provenientes dos componentes da solução que envolveu os materiais. Nos grãos de zinco nota-se que houve corrosão proveniente da reação. Na figura 21 tem-se três componentes analisados os quais 001 e 002 em um grão de latão contendo zinco e cobre; 003 e 004 indicam pontos de cobre; e os pontos 005 e 006 pontos de

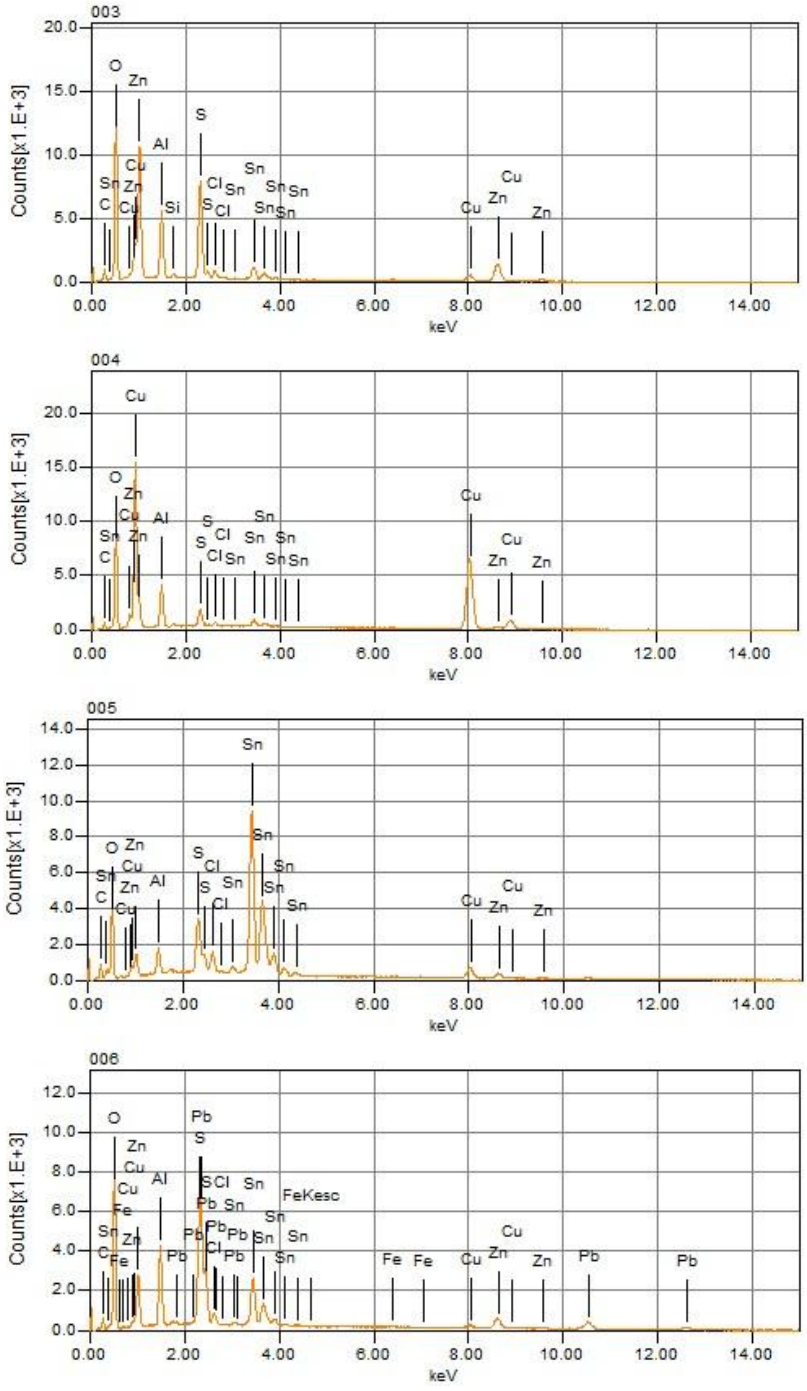
chumbo e estanho provenientes de solda da placa de circuiro. Mais grãos do material tratado pelo banho de zinco foram analisados, são eles fio de cobre (ANEXO J) e grão de chumbo (ANEXO K) e (ANEXO L).

FIGURA 21 – MEV E EDS DE ZINCO, COBRE, CHUMBO E ESTANHO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO)

(continua)



(conclusão)

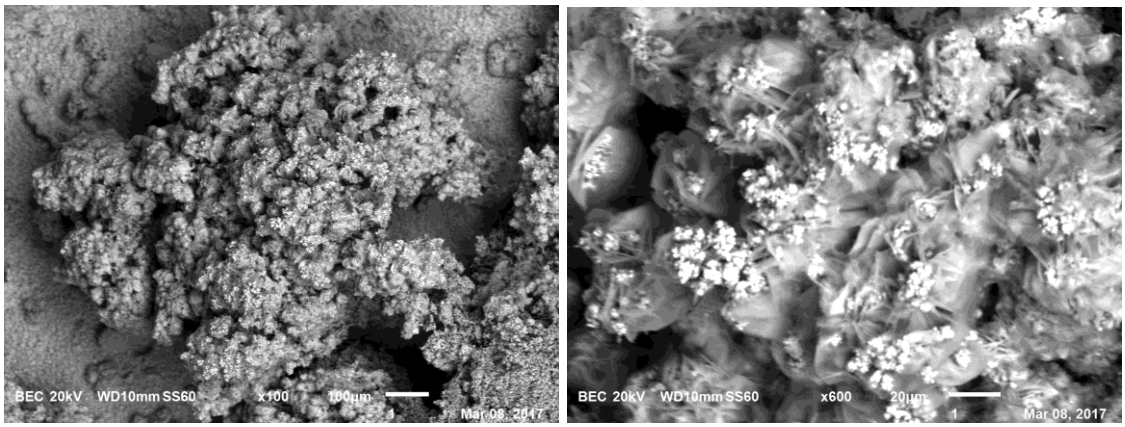


FONTE: A autora (2017).

O depósito proveniente do experimento de zinco foi analisado. A figura 22 apresenta a análise do depósito. Pode-se observar bem a estrutura formada por pequenas dendritas que a olho nu aparentam pequenos grãos, mas com a ampliação da imagem pode-se notar o que aparenta ser um véu devido ao grau de dispersão. Há um crescimento do depósito do metal sob controle de transporte de

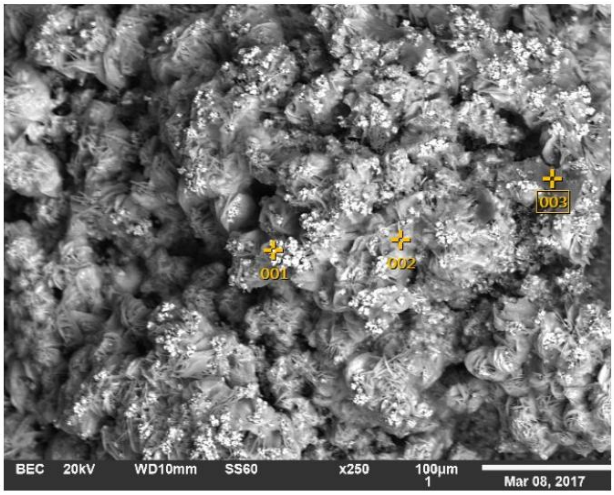
massa numa região de maior gradiente de concentração das espécies depositadas (PONTE, 2003). A composição do material obtido foi a esperada conforme segue no EDS da figura 23, confirmando a eficiência do processo de obtenção seletiva de elementos do REEE. Pode-se observar a ausência de chumbo no depósito e presença de pequenas quantidades de cobre. O estanho apresenta um maior teor no zinco. Estes elementos, entretanto, que podem ser considerados como contaminantes, poderiam ser removidos posteriormente num processo de eletrorefino.

FIGURA 22 – MEV DO DEPÓSITO PROVENIENTE DO BANHO DE ZINCO

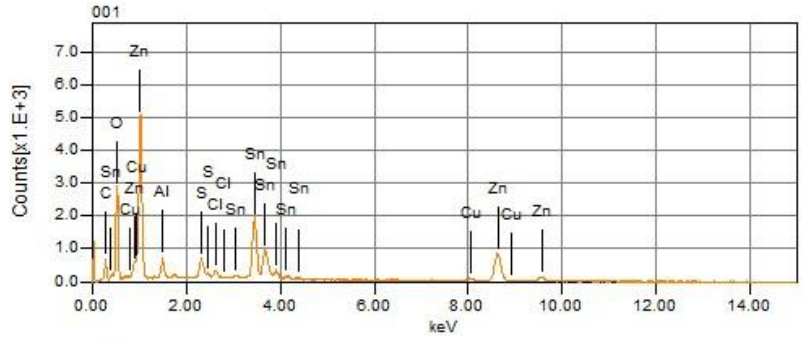


FONTE: A autora (2017).

FIGURA 23 – EDS DO DEPÓSITO OBTIDO NO BANHO DE ZINCO
(continua)



(conclusão)



	O	C	Al	S	Cl	Cu	Zn	Sn
001	32.20	14.65	1.89	1.49	0.71	1.87	24.82	22.37
002	6.73	0.89	0.38	1.69	0.26	1.03	86.56	2.45
003	30.00	61.63	0.26	1.36			6.14	0.61

FONTE: A autora (2017).

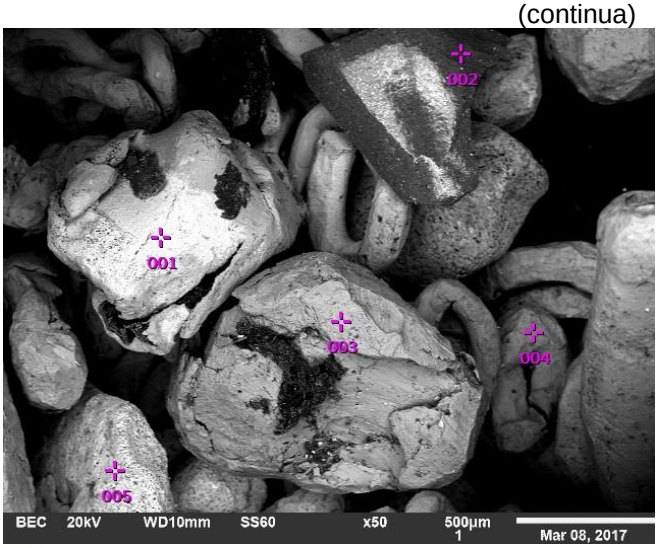
4.3.4.2 Resultados dos MEVs e EDSs dos depósitos do banho para eletrodeposição de estanho

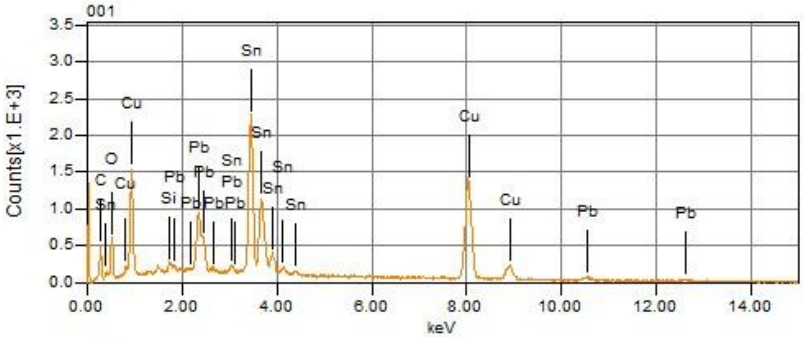
Para a análise do eletrodepósito de estanho, primeiramente, foi observado o aspecto do material cominuído após o banho utilizado para o processo. A figura seguinte apresenta o aspecto de algumas das partículas de REEE analisadas. Observa-se que os materiais de estanho e chumbo apresentam corrosão, isto devido a etapa em questão e também pelo potencial de reação serem muito próximos conforme tabela 3, reagindo com ambos. A figura número 24 tem-se um grão de

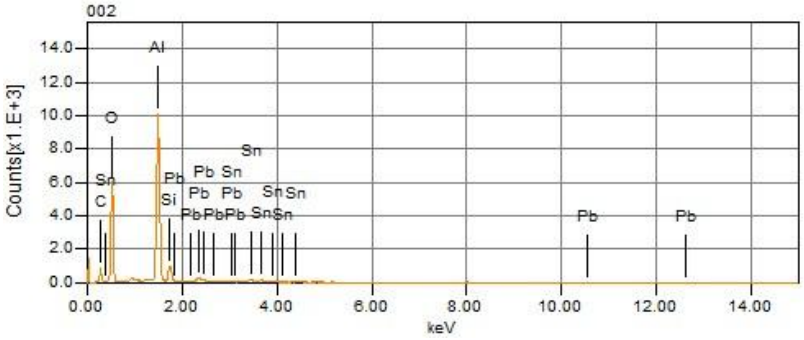
estanho indicado pelo ponto 001, alumínio no ponto 002, cobre no ponto 003 e 004, e chumbo no ponto 005. Outros grãos adicionais foram analisados em pontos específicos para detecção da presença de materiais, estes materiais foram cobre e chumbo (ANEXO M) e (ANEXO N).

FIGURA 24 – MEV E EDS DE ESTANHO, ALUMÍNIO, COBRE E CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ESTANHO)

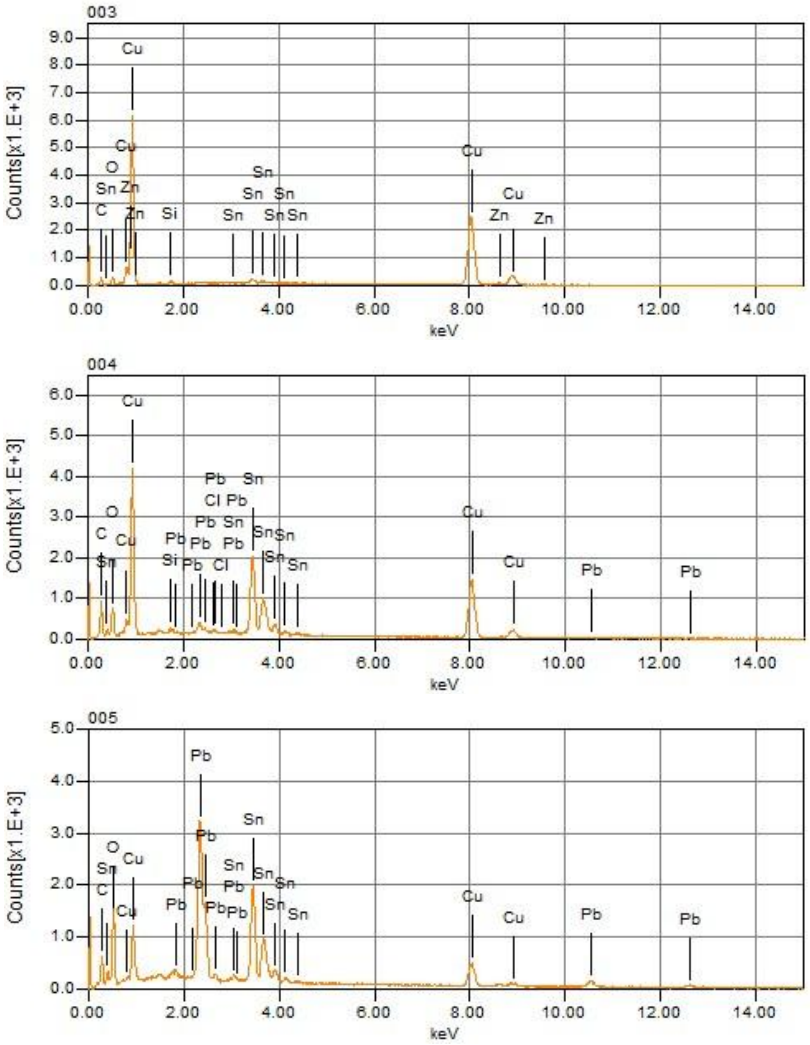
(continua)







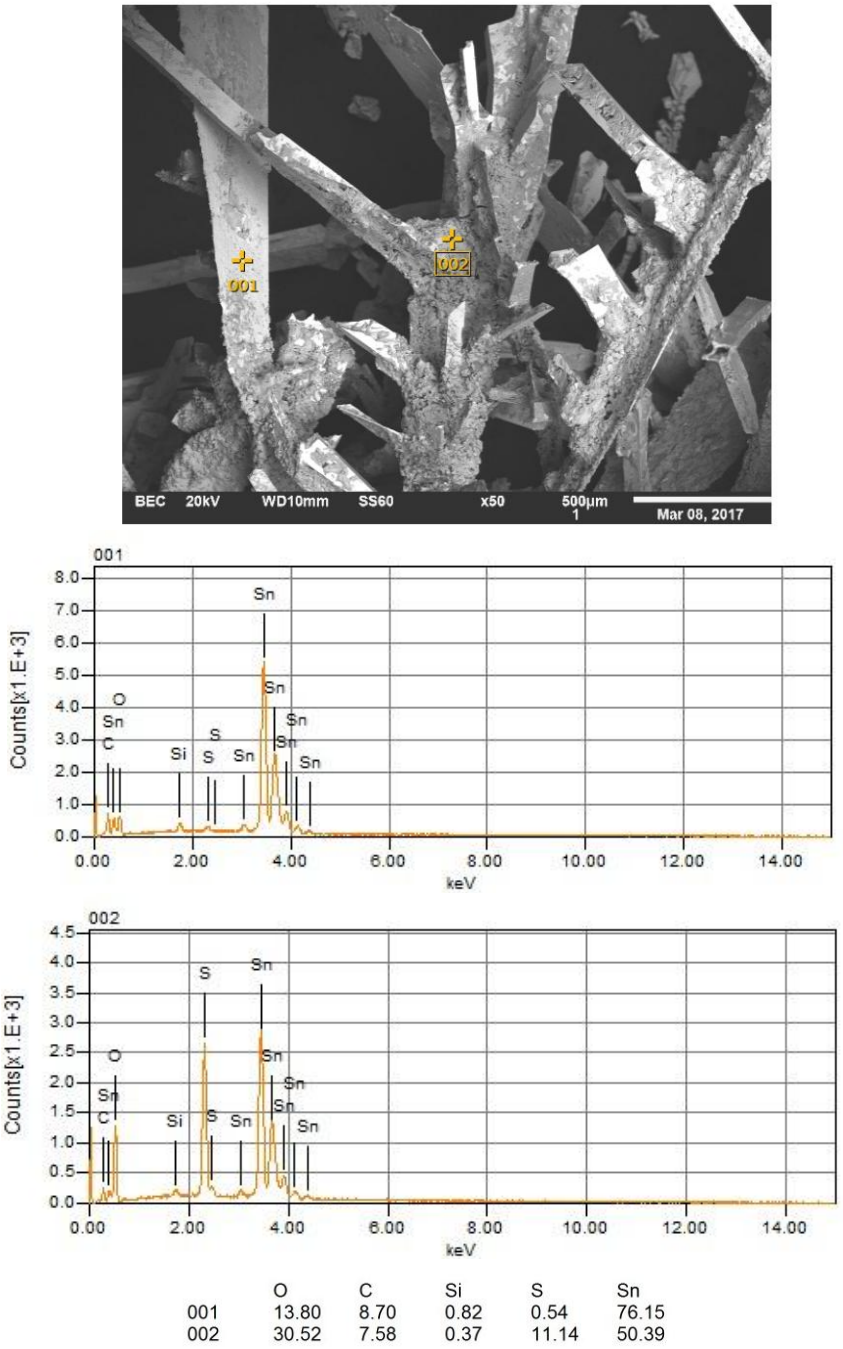
(conclusão)



FONTE: A autora (2017).

O depósito obtido para a recuperação do estanho foi analisado. Pode-se observar a estrutura de dendritas bem definidas conforme segue na figura 25. A formação destas estruturas dendríticas estão relacionadas à formação de um campo difusional, que favorece o processo de amplificação de superfícies por mecanismos de controle por transporte de massa. (PONTE, 2003). Tem-se também a informação do componente do depósito sendo composto, basicamente por estanho, comprovando a obtenção seletiva eficiente para o processo. Não foi observada a presença de chumbo no depósito.

FIGURA 25 – EDS DO DEPÓSITO OBTIDO NO BANHO DE ESTANHO



	O	C	Si	S	Sn
001	13.80	8.70	0.82	0.54	76.15
002	30.52	7.58	0.37	11.14	50.39

FONTE: A autora (2017).

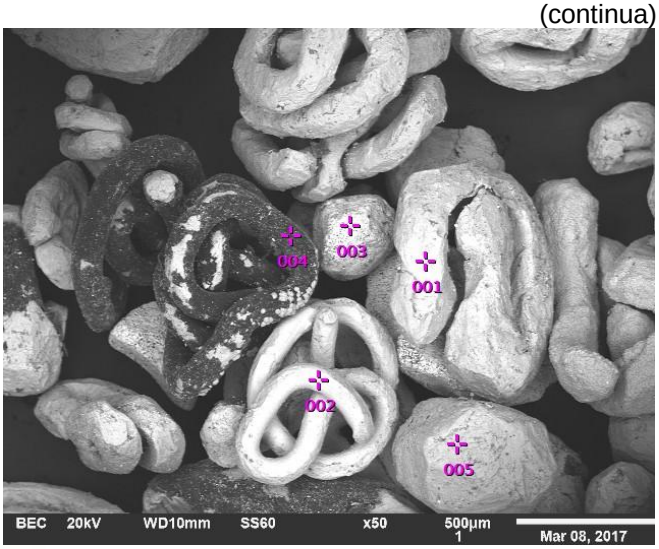
4.3.4.3 Resultados dos MEVs e EDSs dos depósitos do banho para eletrodeposição de cobre

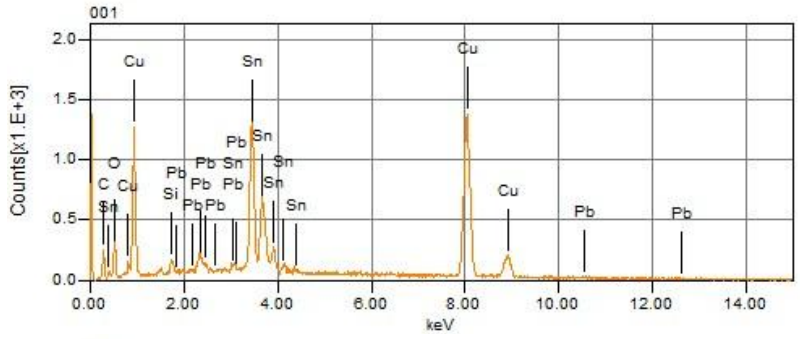
Por fim, tem-se os resultados dos MEV e EDS realizados sobre o material cominuído do banho para remoção de cobre, bem como o depósito proveniente do

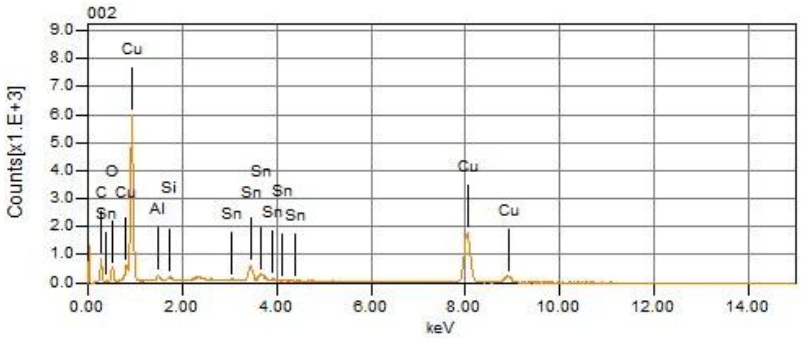
experimento. Há presença de corrosão nos grãos de cobre nesta etapa. As figuras seguintes apresentam o MEV e EDS do material que trabalhou como anodo onde tem-se a figura número 26 contendo cobre, chumbo e estanho indicado no ponto 001, 002 e 005, chumbo no ponto 003 e no ponto 004. Alguns outros grãos foram detectados para analise do material presente, estes foram cobre e chumbo (ANEXO O) e alumínio (ANEXO P).

FIGURA 26 – MEV E EDS DO COBRE E CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE COBRE)

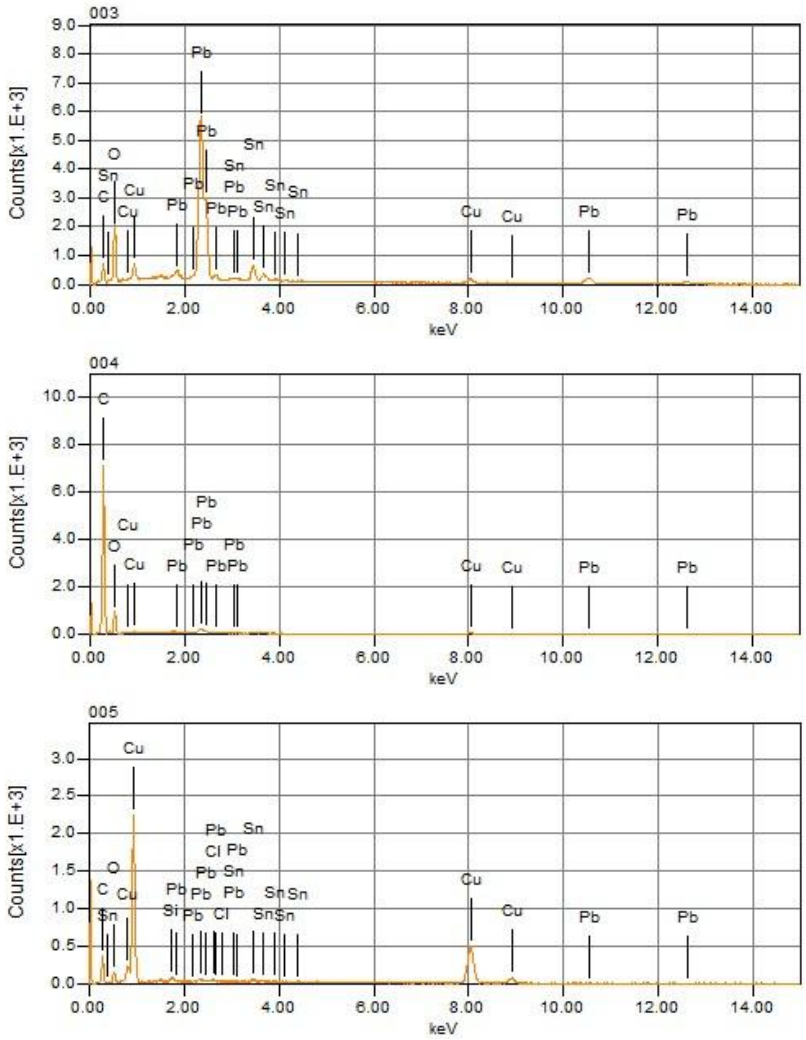
(continua)







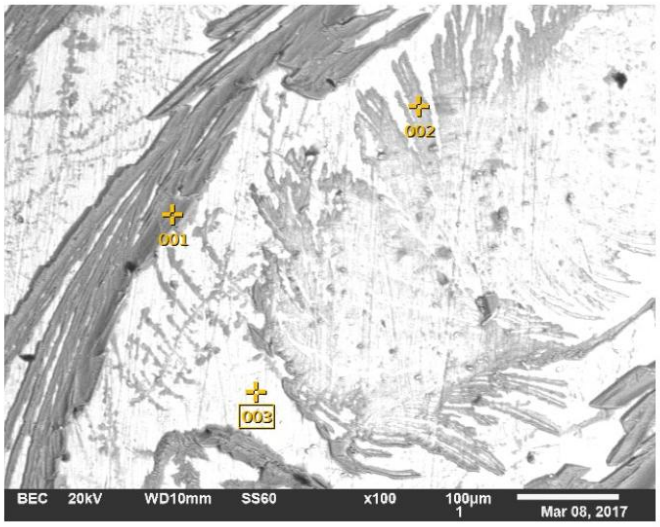
(conclusão)

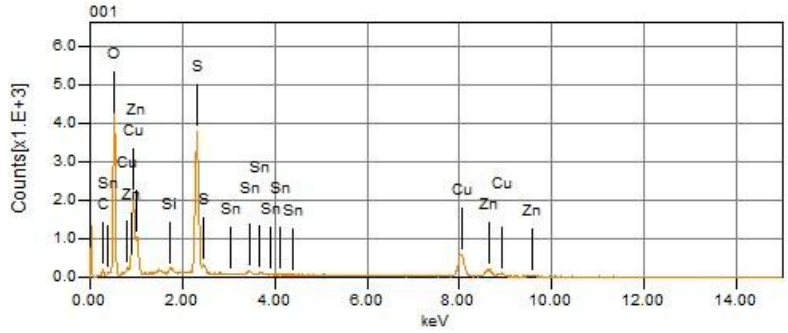


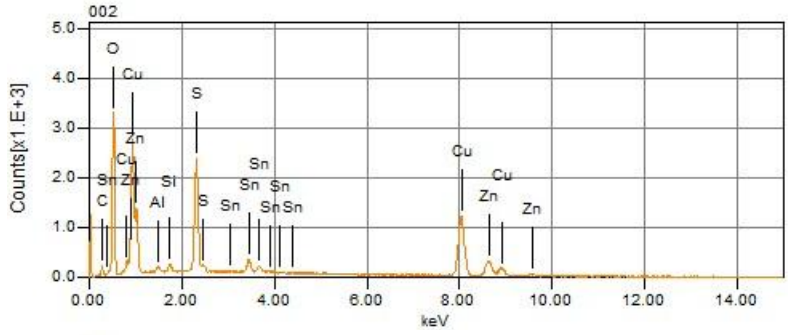
FONTE: A autora (2017).

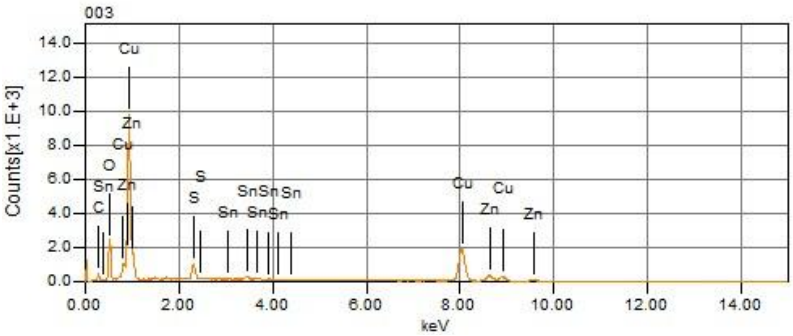
O depósito obtido após os banhos para depósito de cobre foi analisado. O depósito obtido foi uma camada de cobre sobre o latão, como obseva-se na figura 27. Com o auxilio do equipamento para análise pode-se verificar o aspecto desta camada sobre o catodo. Tem-se também a informação do componente do depósito, comprovando a obtenção seletiva. Pode-se notar a presença de zinco, podendo ser proveniente do eletrodo de trabalho (placa de latão) e não do depósito em si. Não há presença de chumbo no depósito. O estanho está presente como contaminante podendo ser removido em etapa posterior de eletrorefino.

FIGURA 27 – EDS DO DEPÓSITO PROVENIENTE DO BANHO DE COBRE









	O	C	Al	Si	S	Cu	Zn	Sn
001	44.39	10.73		0.53	14.91	20.45	7.31	1.68
002	31.59	9.25	0.46	0.57	8.95	35.02	10.32	3.84
003	20.45	14.19			3.49	49.67	9.84	2.35

FONTE: A autora (2017).

5 CONCLUSÃO

A utilização de banhos com ácido sulfúrico para recuperação de metais seletivamente é possível e viável conforme resultados obtidos nas análises realizadas.

Em cada etapa experimental foi possível observar as alterações que ocorrem principalmente em relação ao eletrólito utilizado. Observou-se que mesmo para os metais utilizados como anodo, que passivam, há uma parte da massa dos mesmos que passa para o eletrólito na forma de íons, causando contaminações no eletrodepósito. Este fator influencia no comportamento das reações ao longo do tempo, conforme se pode acompanhar nos gráficos obtidos e nos depósitos.

Cada material possui uma faixa de potencial em que é possível trabalhar com maior seletividade de eletrodeposição. As técnicas utilizadas favoreceram a implementação destas faixas de potencial de trabalho, bem como todo equipamento envolvido para observar as variações e controle do processo de recuperação de metais de REEE.

Conforme obtido nos EDS, foi comprovado a eficácia dos procedimentos adotados para cada recuperação seletiva dos metais propostos. Porém mesmo havendo certo grau de contaminação na amostra, há a possibilidade de sua purificação posterior em processo típico de eletrorefino. Existe a possibilidade de adicionar outras etapas de separação para recuperar o cobre, o zinco e o estanho. Estas etapas deverão ser estudadas para viabilidade de implementação em uma configuração de processo de tratamento de REEE não agressivo ao meio ambiente.

Os testes realizados neste trabalho foram todos considerados em temperatura ambiente de 25°C, sem agitação ou aquecimento. Sabe-se da literatura que tais fatores influenciam no depósito de materiais, porém o propósito foi de estudar e identificar as melhores condições de processo para a obtenção seletiva, que foi concluída. Com base na seletividade obtida nos ultimos experimentos para o cobre, zinco e estanho, foi elaborado uma sequência de processos com objetivo de otimizar os depósitos e procedimentos.

Primeiramente utiliza-se o banho para remoção seletiva do estanho, onde apresenta uma boa seletividade. Posteriormente, passa-se para a etapa de adequação do banho para remoção de cobre, onde é utilizado o mesmo banho para remoção do estanho com adição de um inibidor de reações secundárias (sulfato de

cobre). A presença do catalisador a base de $CuSO_4$ contribui para a reação seletiva de redução do cobre. Por fim, é removido a solução dos processos anteriores e utilizado um banho específico para a remoção de zinco composto por 400 ml de $ZnSO_4$, $ZnCl_3$ e H_3BO_3, finalizando o processo.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos e observações realizadas sobre todo o processo foi possível listar algumas recomendações para as próximas etapas do andamento da pesquisa de recuperação de metais de resíduos eletrônicos, sendo:

Caracterização completa do material cominuído;

Avaliar a eficiência energética do processo – Lei de Faraday;

Avaliação da variação do aumento de temperatura no processo de depósito de cobre, zinco e estanho;

Avaliação do efeito de agitação no catodo na morfologia do depósito;

Testar outros banhos similares para comparar resultados de depósito;

Utilizar os banhos propostos para cada etapa num tempo máximo com intuito de verificar a remoção seletiva máxima dos metais desejados.

REFERÊNCIAS

ABRACI – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIRCUITOS IMPRESSOS. Disponível em: < http://www.abraci.org.br/>. Acesso em: 12 set. 2015.

AGHAZADEH, M.; ZAKERI, A.; BAFGHI, M.S. **Modeling and optimization of surface quality of copper deposits recovered from brass scrap by direct electrowinning**, Hydrometallurgy, Tehran, p. 103 – 108, 03 nov. 2011.

ALEBRAHIM, M. F.; KHATTAB, I. A.; SHARIF, A.O. **Electrodeposition of copper from a copper sulfate solution using a packed-bed continuous-recirculation flow reactor at high applied electric current**, Egyptian Journal of Petroleum, Cairo, p. 325 – 331, 22 jun. 2014.

ALEIXO L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. p. 8 – 18, mar. 2003. Disponível em: <www.chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>. Acesso em: 06 jul. 2015.

CENTRAL ANALÍTICA. Instituto de química - USP. Disponível em: <http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=13>. Acesso em: 27 de abr. 2017.

CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ A.; HERRERA, M.; JUAREZ J. **Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis 60 method.** Journal of Materials Processing Technology, v 178, n 1-3, p. 128-134, 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura – Aplicações e preparação de amostras**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. p. 9, 2007.

FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. **A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caraterização de processos de corrosão**, v. 34, n. 1, Lisboa, p. 12 – 21, 2015.

GEDULD, H. Zinc Plating. Univerdidade de Michigan. Editora Finishing Publications, 1988. P. 110 – 131.

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. **Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química**, v. 35, n. 7, Porto Alegre, Brasil, p. 1486 – 1492, 2012.

GHOSH, B; GHOSH, M.K.; PARHI, P.; MUKHERJEE, P.S.; MISHRA, B.K. **Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status**. Cleaner Production, Reino Unido, p. 5 – 19, 01 mai. 2015.

GUIMARAES, Y. F.; SANTOS, I. D.; DUTRA, A. J. B. **Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous**

electroleaching–electrodeposition process, Hydrometallurgy, Rio de Janeiro, p. 63 – 70, 19 jun. 2014.

HOFFMANN, J.E., **Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap**. Journal of Metals, v. 44, p. 43 – 48, 1992.

KASPER, A.C.; BERSELLI, G.B.T.; FREITAS, B.D.; TENORIO, J.A.S.; BERNANRDES, A.M.; VEIT, H.M. **Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper**, Waste Management, São Paulo, p. 2536 – 2545, 08 ago. 2011.

LEGARTH, J. B., **Environmental decision making for recycling options**. Resources, Conservation and Recycling, v. 19, p. 109-135, 1997.

MARQUES, A. C., CABRERA, J. M., MALFATTI, C. F., **Printed Circuit Boards: A Review on the Perspective of Sustainability**, Journal of Environmental Management , v. 131, p. 298-306, 2013.

MATTOS, Karen M. C; MATTOS, Katty Maria da Costa; PERALES, Wattson José Saenz. **Os impactos ambientais causados pelo lixo eletrônico e o uso da logística reversa para minimizar os efeitos causados ao meio ambiente**. In: XXVIII Encontro Nacional de Engenharia da Produção, ENEGEP, p. 2, 2008.

NMFRC – National Metal Finishing Resource Center. Disponível em: <http://www.nmfrc.org/subs/history/apr1954b.cfm>. Acesso em: 20 Fev. 2016.

NORSE, W.; **The Hull Cell**. Teddington: Robert Draper, 1966.

PEIRCE, J. J., WEINER, R. F., VESILIND, P. A. **Environmental polution and control**. 4 ed. Capitulo 14. p. 177 – 191. 1998.

PIETRELLI, Loris. **Separation Technologies: tools to improve the sustainable development**. In: Rewas, San Sebastian, Espanha, p. 223 – 229. Set. 1999.

PONTE, Haroldo de Araujo. **Fundamentos da Eletrodeposição**. TQ-417. Departamento de Engenharia Química. UFPR. 2003.

Portal dos Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.portalresiduossolidos.com/residuos-de-equipamentos-eletro-eletronicosreee/ >. Acesso em 10 set. 2016.

REMOVERMANCHAS. Disponível em: <http://www.removermanchas.net/tag/limpeza-de-circuitos-eletronicos/>. Acesso em: 21 mar. 2017.

RIBEIRO, P. P. M., GUIMARÃES, Y. F., SANTOS, I. D., DUTRA, A. J. B., **Concentração de Metais Contidos em Placas de Circuito Impresso**. 67TH Abm International Congress, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

ROMERO, F. B., ARAÚJO, M. A., VIEIRA, L. H. S., GOMES, R. A., MESQUITA, F. J. M., **UTILIZAÇÃO DA CÉLULA DE HULL PARA O ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NAOH E DOS ADITIVOS INDUSTRIAIS EM ELETRODEPÓSITOS DE ZINCO**. Química: ciência, tecnologia e sociedade. Vol. 3, N° 2, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Fortaleza, 2014.

SMIESZEK, Z., et al. **Utilisation of wates and secondary materials from non-ferrous industry for comercial product manufacture**. Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technical and economic aspects, p. 16 – 20, Junho, Lulea, Suécia, 2002.

SOUSA, D.; MACHADO, A. S.; AVACA, L. A. **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos**. Química Nova, v. 26, n. 7, p. 81-89, 2003.

TASKIMPEX. Disponível em: <http://www.taskimpex.com.br/placas-de-computador-e-circuitos-impressos.asp>. Acesso em: 21 mar. 2017.

TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica. Princípios e Aplicações.** Editora da USP – EDUSP. 1998. São Paulo – SP.

VEIT, Hugo Marcelo**. Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS, 2005.

VIDOTTI, Marcio. Métodos Eletroquímicos – Cronométodos e Voltametria Cíclica. 2011. 22. **CQ 049** - UFPR, 2011. Disponível em: <http://www.quimica.ufpr.br/mvidotti/cq049-aula07.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2017.

YAZICI, E. Y., DEVECI, H., ALP, I., AKCIL, A., YAZICI, R., **Characterization of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies**, In: International Mineral Processing Congress v. 25, Brisbane, Australia, p. 4009-4015, 2010.

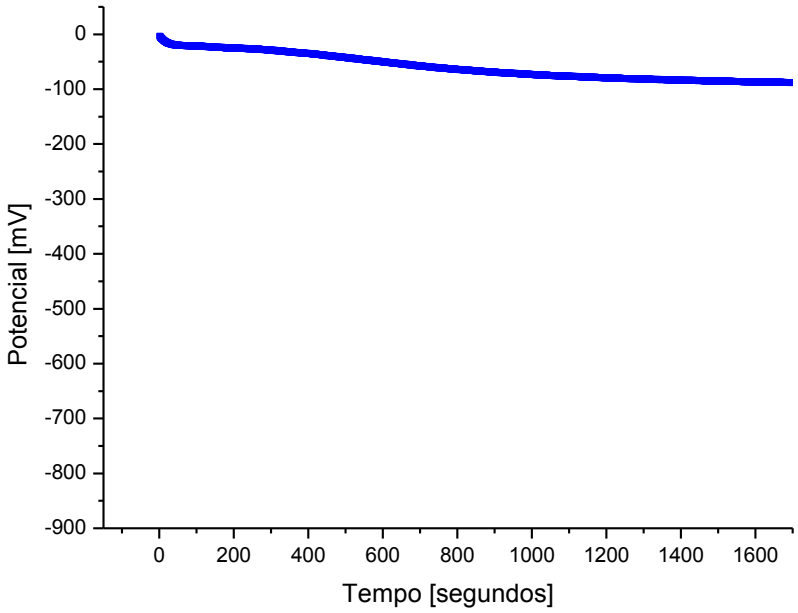
ZENG, X., ZHENG, L., XIE, H., LU, B., XIA, K., CHAO, K., LI, W., YANG, J., LIN, S., LI, J., **Current Status and Future Perspective of waste Printed Circuit Boards Recycling**, Procedia Environmental Sciences v. 16, China, p. 590-597, 2012.

ANEXO A – DADOS DE SETUP DE COBRE COM CORRENTE -4MA

Corrente (mA)	Tempo 1	Tempo 2
-4	30 minutos	1 segundo

FONTE: A autora (2017).

ANEXO B – COMPORTAMENTO POTENCIAL X TEMPO NO EXPERIMENTO DO COBRE -4MA



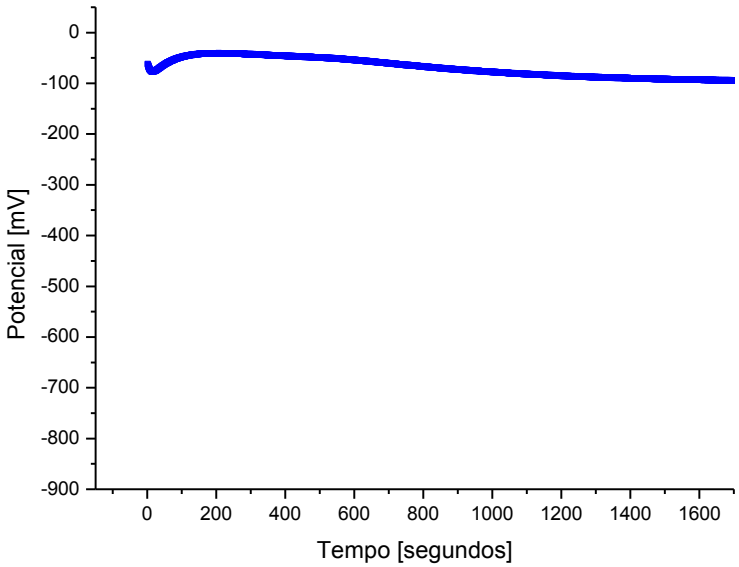
FONTE: A autora (2017).

ANEXO C – DADOS DE SETUP DE COBRE COM CORRENTE -5MA

Corrente (mA)	Tempo 1	Tempo 2
-5	30 minutos	1 segundo

FONTE: A autora (2017).

ANEXO D – COMPORTAMENTO POTENCIAL X TEMPO NO EXPERIMENTO DO COBRE -5MA



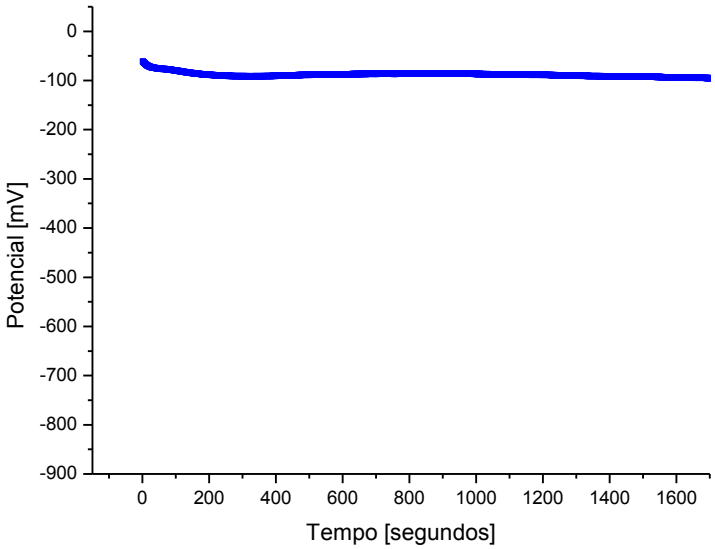
FONTE: A autora (2017).

ANEXO E – DADOS DE SETUP DE COBRE COM CORRENTE DE -6MA

Corrente (mA)	Tempo 1	Tempo 2
-6	30 minutos	1 segundo

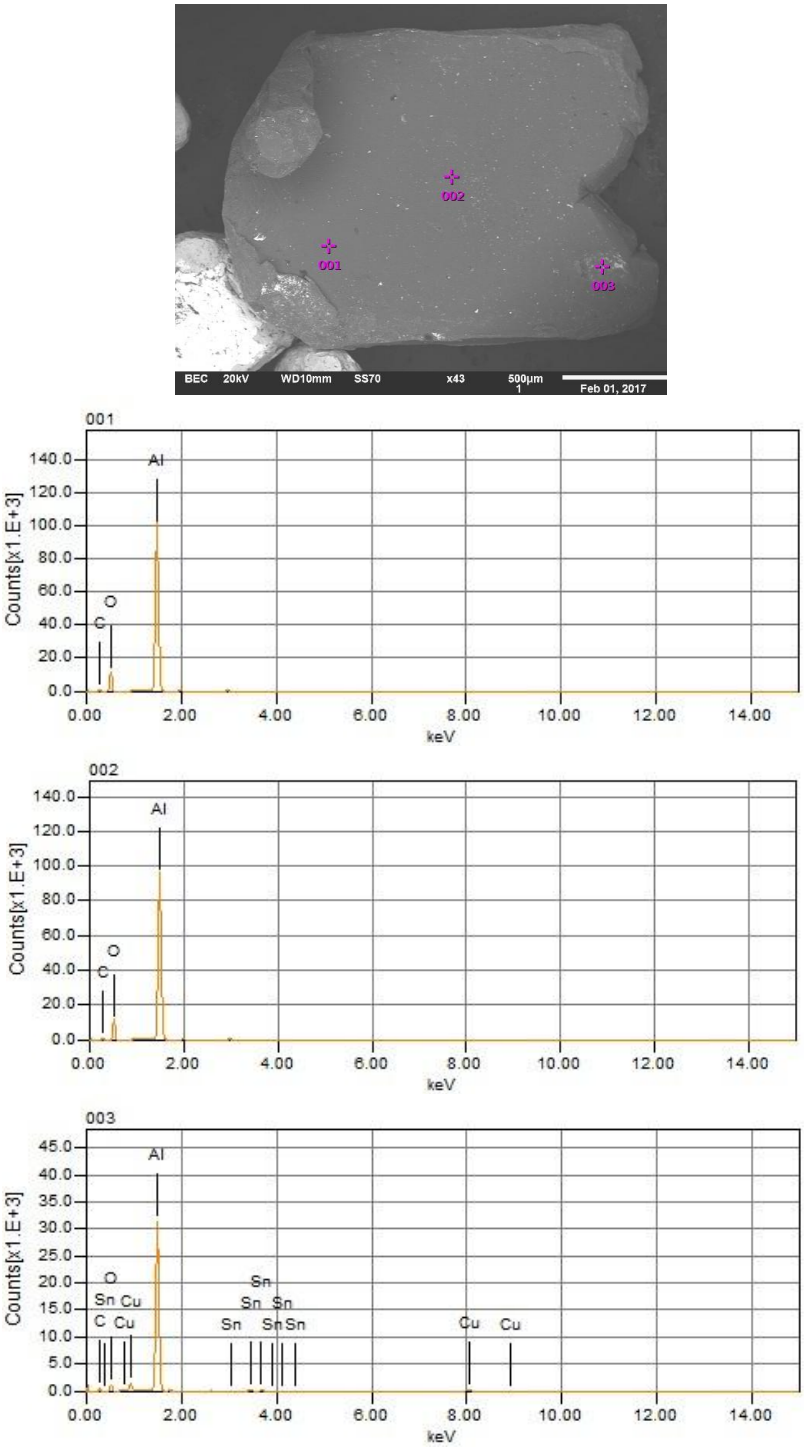
FONTE: A autora (2017).

ANEXO F – COMPORTAMENTO POTENCIAL X TEMPO NO EXPERIMENTO DO COBRE -6MA



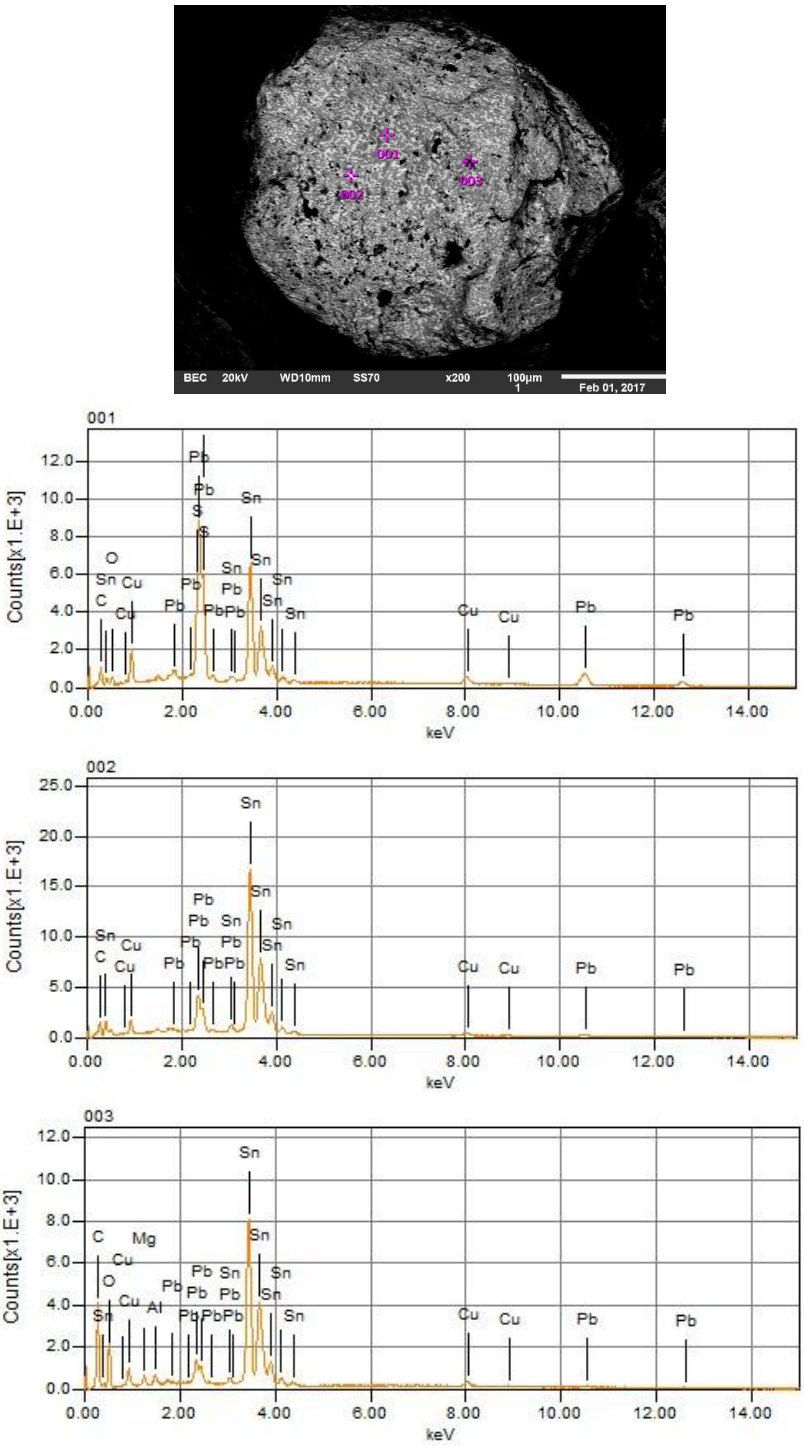
FONTE: A autora (2017).

ANEXO G – MEV E EDS DO ALUMÍNIO (MATERIAL COMINUIDO PURO)



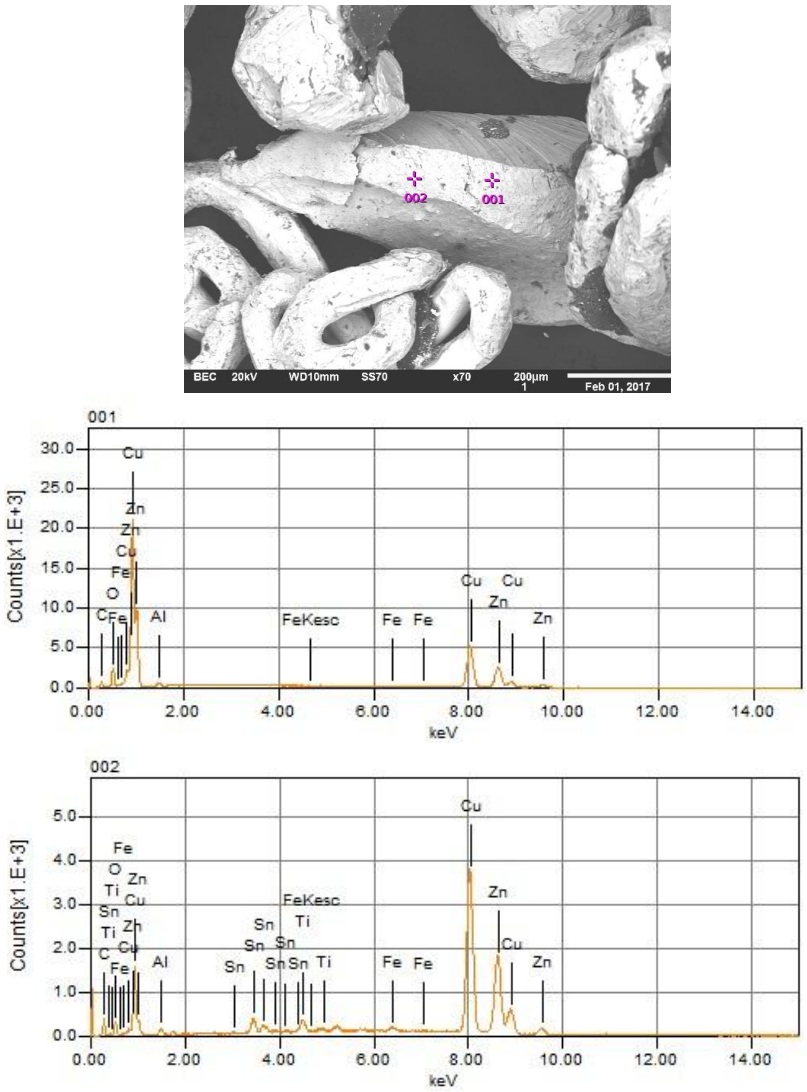
FONTE: A autora (2017).

ANEXO H – MEV E EDS DO CHUMBO E ESTANHO (MATERIAL COMINUIDO PURO)



FONTE: A autora (2017).

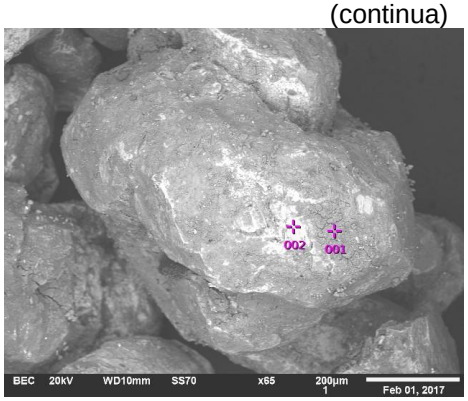
ANEXO I – MEV E EDS DO ZINCO (MATERIAL COMINUIDO PURO)



FONTE: A autora (2017).

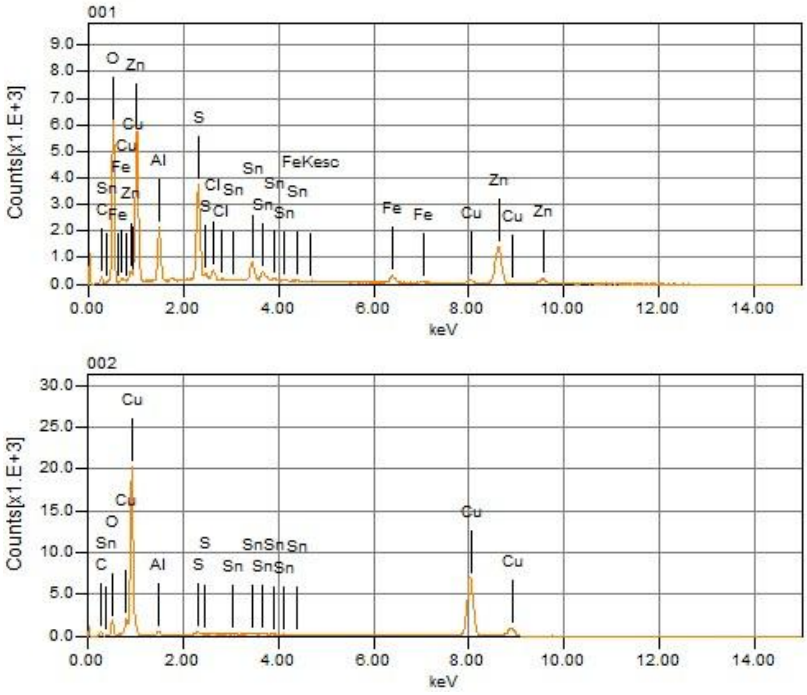
ANEXO J – MEV E EDS DO FIO DE COBRE (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO)

(continua)



ANEXO J – MEV E EDS DO ZINCO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO)

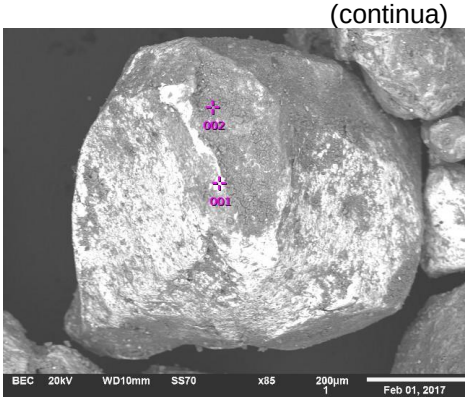
(conclusão)



FONTE: A autora (2017).

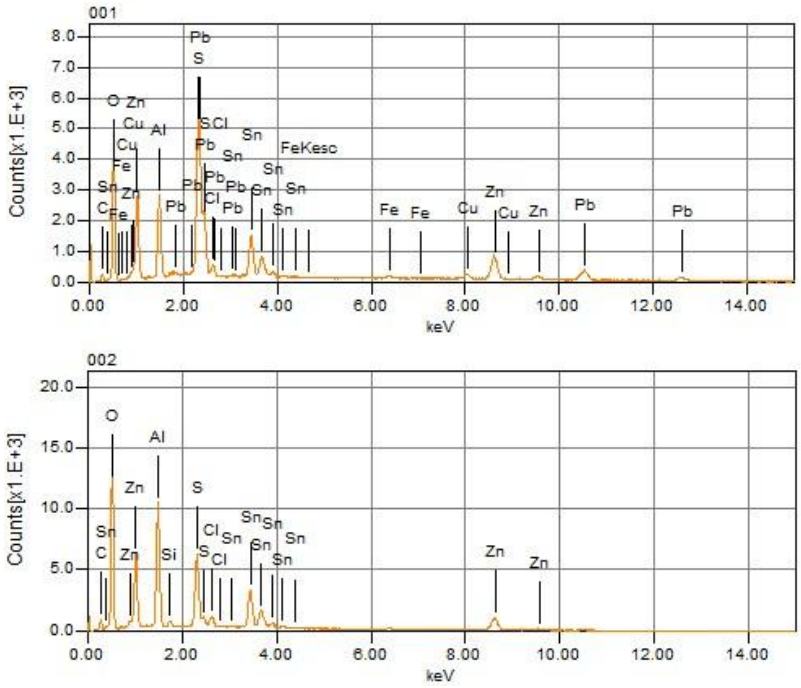
ANEXO K – MEV E EDS DO GRÃO DE CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO)

(continua)



ANEXO K – MEV E EDS DO GRÃO DE CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO)

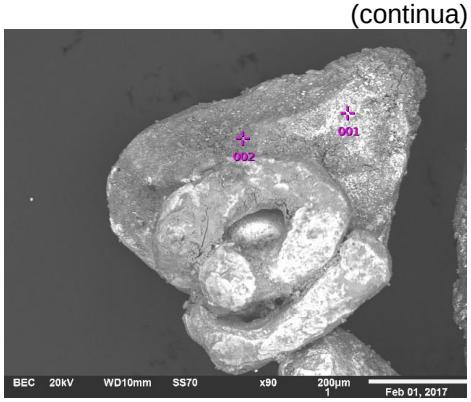
(conclusão)

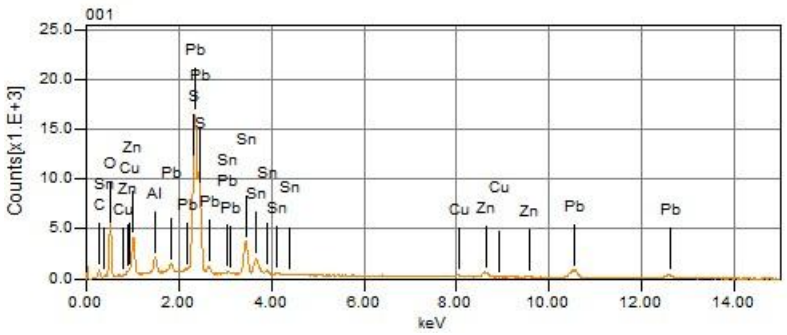


FONTE: A autora (2017).

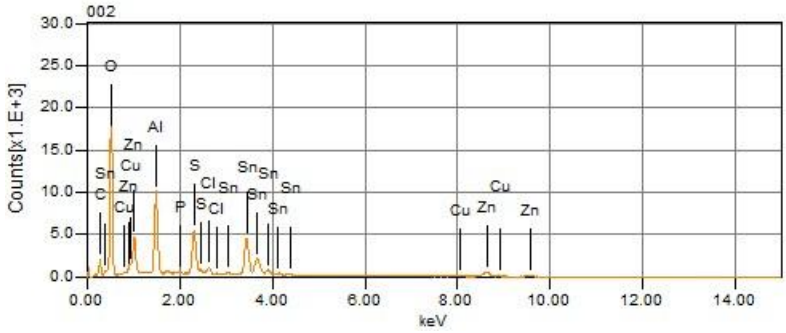
ANEXO L – MEV E EDS DO GRÃO DE CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ZINCO)

(continua)





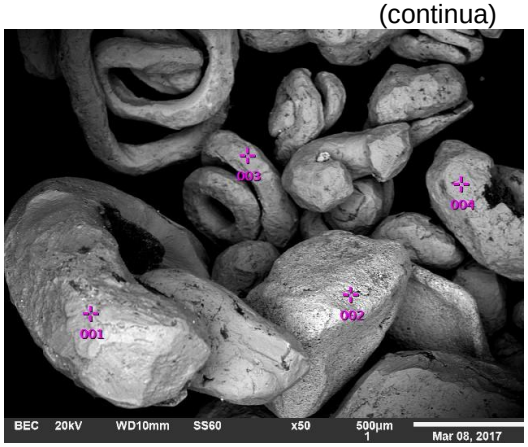
(conclusão)

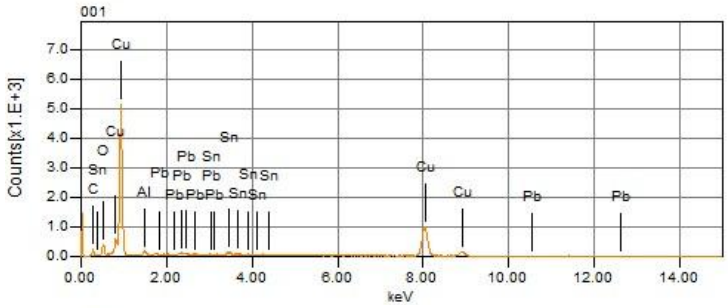


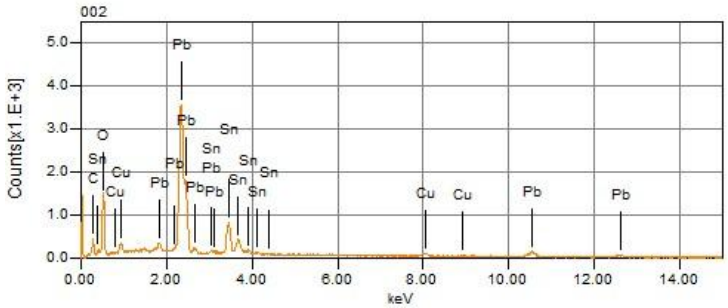
FONTE: A autora (2017).

ANEXO M – MEV E EDS DO COBRE E CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ESTANHO)

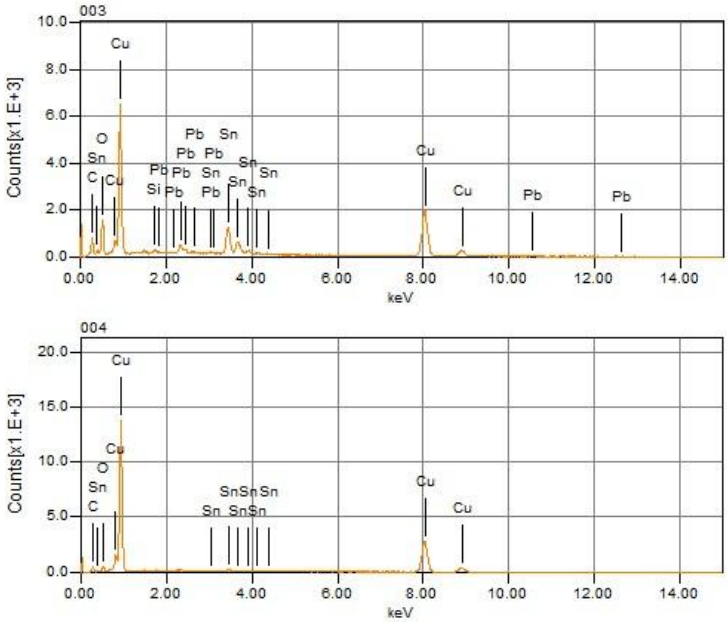
(continua)







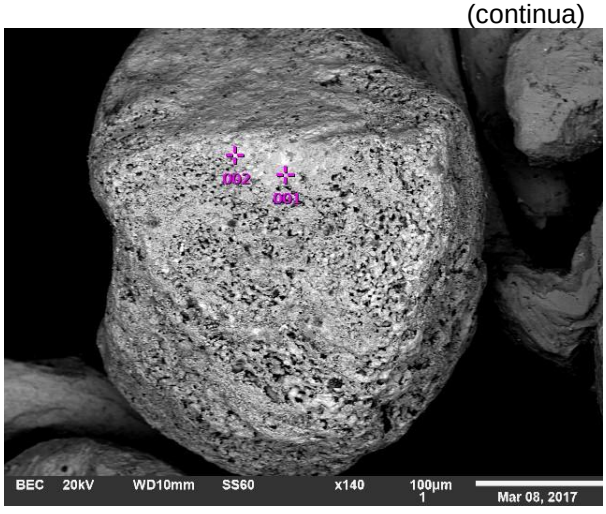
(conclusão)



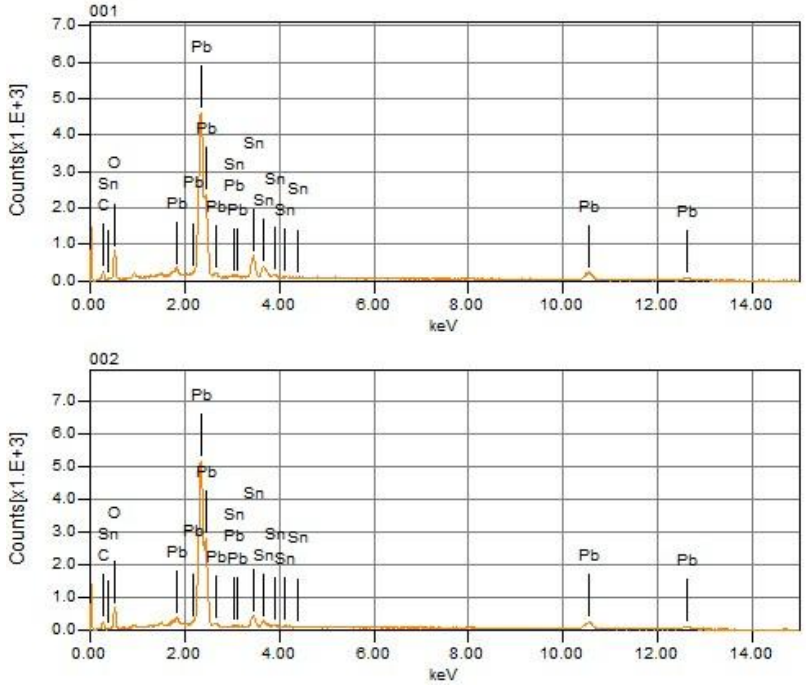
FONTE: A autora (2017).

ANEXO N – MEV E EDS DO CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE ESTANHO)

(continua)



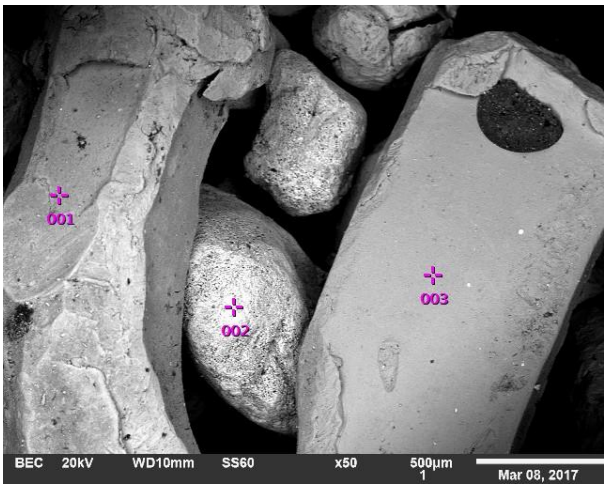
(conclusão)



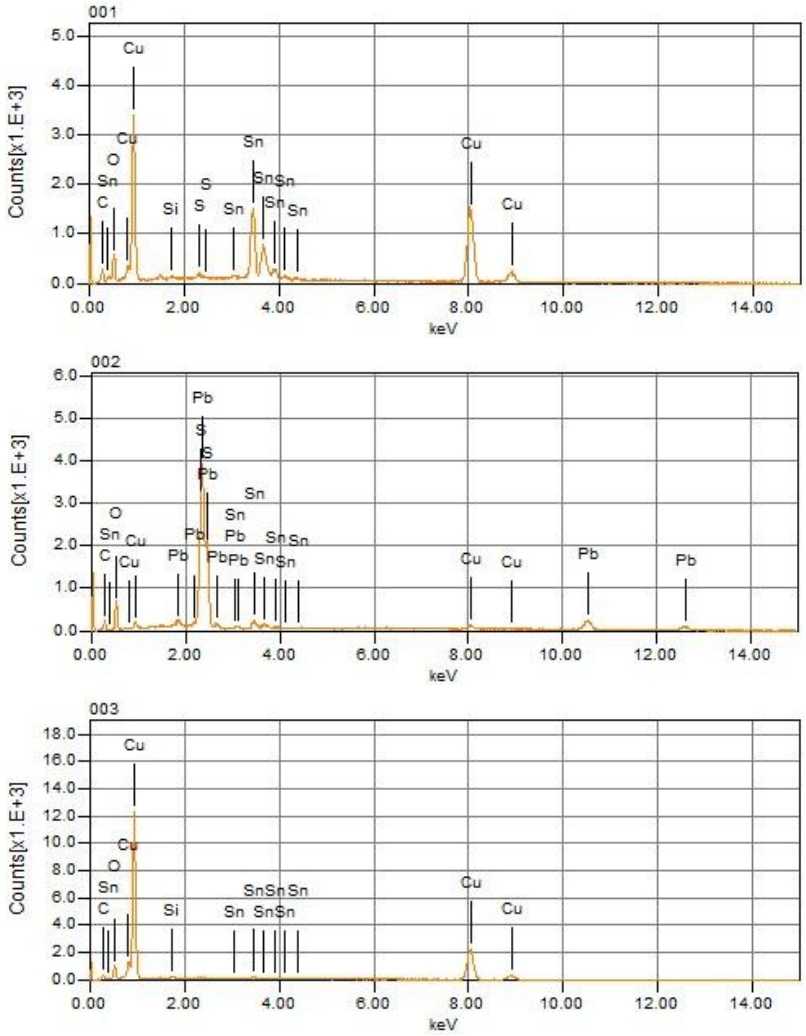
FONTE: A autora (2017).

ANEXO O – MEV E EDS DO COBRE E CHUMBO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE COBRE)

(continua)



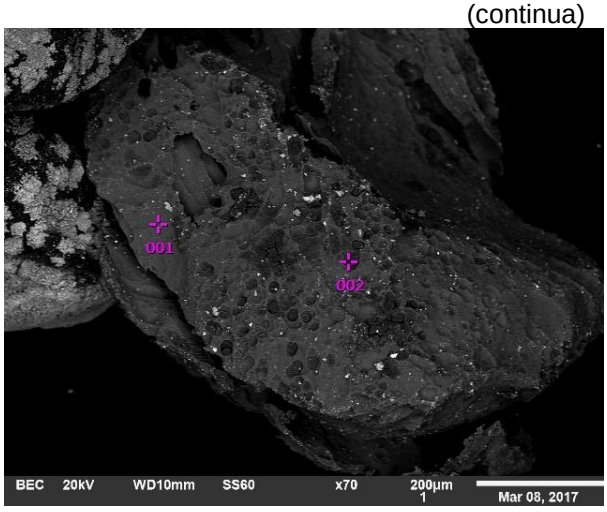
(conclusão)



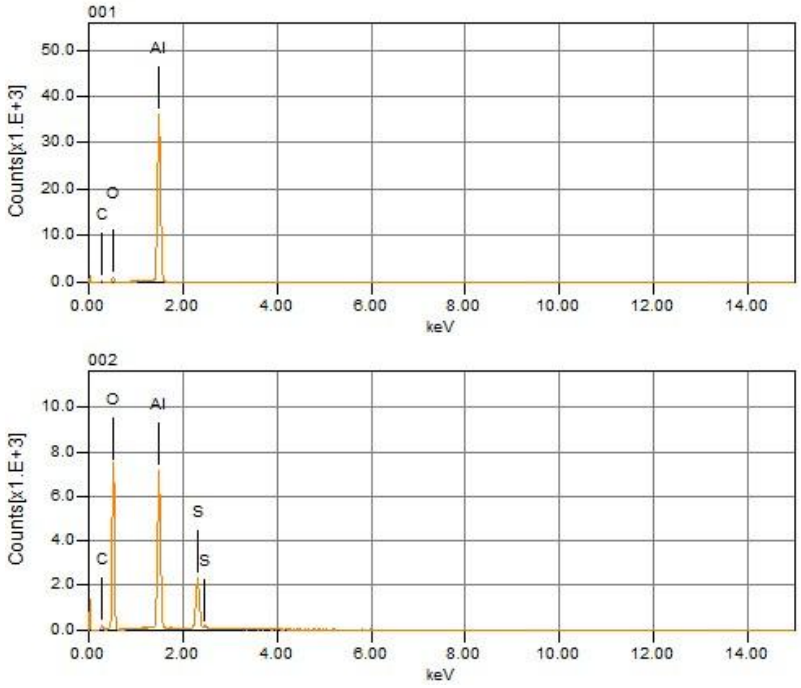
FONTE: A autora (2017).

ANEXO P – MEV E EDS DO ALUMÍNIO (MATERIAL TRATADO APÓS BANHO DE COBRE)

(continua)



(conclusão)



FONTE: A autora (2017).