

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**RAFAELA ZAMPROGNO REBELLO**

**RECUPERAÇÃO DE OURO E PRATA DE LÂMPADAS DE LED  
INSERVÍVEIS POR LIXIVIAÇÃO EM TIOURÉIA**

**VITÓRIA  
2018**

RAFAELA ZAMPROGNO REBELLO

**RECUPERAÇÃO DE OURO E PRATA DE LÂMPADAS DE LED  
INSERVÍVEIS POR LIXIVIAÇÃO EM TIOUREIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luciana Harue Yamane

Coorientador: Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman

VITÓRIA  
2018

RAFAELA ZAMPROGNO REBELLO

**RECUPERAÇÃO DE OURO E PRATA DE LÂMPADAS DE LED  
INSERVÍVEIS POR LIXIVIAÇÃO EM TIOUREIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 07 de dezembro de 2018.

Banca examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luciana Harue Yamane

Orientadora

UFES

---

Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman

UFES

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima

UFES

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus, pois sem ele eu não teria forças para essa longa jornada.

À minha família, por sempre ter acreditado no meu potencial, me apoiando e me fazendo crescer.

Ao meu namorado Lucas Schuller, por toda compreensão e atenção durante todos esses anos.

À minha professora orientadora Luciana Harue Yamane pela paciência, incentivo e conselhos que fizeram este trabalho se tornar possível.

Ao meu coorientador, Renato Ribeiro Siman, pelos ensinamentos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) pelo financiamento da pesquisa (Processo nº68781369/2014).

Aos amigos que a Universidade me deu, por fazerem parte dessa longa jornada, sempre presentes nos momentos felizes e principalmente nos momentos em que mais precisei.

À professora Maria Tereza e à Luiza Vieira, pelo apoio e auxílio no LabPetro.

Ao grupo de pesquisa do Lacar, principalmente a Izabella Vicentin, por sempre comemorar minhas vitórias durante este percurso.

À professora Geilma Lima Vieira e aos funcionários do LEMAC, por toda ajuda e suporte.

À empresa CP+, pela flexibilidade na etapa de finalização deste trabalho.

E à todas as pessoas, que de alguma forma contribuíram nesses anos de pesquisa.

## RESUMO

As lâmpadas de LED (*Light Emitting Diode*) vêm gradualmente substituindo as lâmpadas fluorescentes (CFL) e incandescentes, pois consomem menos energia (economia de 85%) e tem vida útil 5 a 8 vezes maior, além disso, não contém mercúrio em sua composição. Devido ao seu potencial de reaproveitamento de metais, as lâmpadas de LED despertam interesse do ponto de vista da reciclagem. O presente trabalho trata da recuperação de ouro e prata de placas de circuito impresso de lâmpadas de LED inservíveis. Inicialmente foi realizada a caracterização do lote misto de lâmpadas de LED obtido. A partir de amostras cominuídas em moinhos de argolas, foram empregados processos de perda ao fogo para determinação da fração polimérica, bem como digestão em água-régia e ácido nítrico para a determinação das frações metálica e cerâmica, além da quantificação dos metais solubilizados. Para a recuperação de ouro e prata foi utilizada a tiouréia, um agente lixiviante alternativo ao cianeto, que é o mais utilizado tradicionalmente. Os parâmetros avaliados foram: tempo de digestão, temperatura da reação, concentração de tiouréia e porcentagem de íons férricos. Os resultados obtidos na caracterização mostraram que as lâmpadas de LED apresentavam 8 % e 14 % de cerâmicos, 34 % e 36 % de polímeros e 50 % e 58 % de metais quando digeridos em água-régia e ácido nítrico, respectivamente. O cálculo do balanço de massa mostrou que cobre e alumínio foram os metais com maior concentração por quilo de resíduos de lâmpadas de LED. O ouro apresentou concentração de 342,83 mg/kg e a prata apresentou 379,33 mg/kg. As condições ótimas para extração de 75 % da prata foram: 25 °C, tempo de digestão de 1 hora, concentração de tiouréia de 30 g/L e 0,4 % de íons férricos. Os resultados da recuperação do ouro não foram apresentados, pois o equipamento utilizado para detecção do metal apresentou problemas de funcionamento após a realização dos ensaios inviabilizando a leitura das amostras. Apesar disso, os resultados obtidos demonstraram o potencial de reciclagem das lâmpadas de LED inservíveis, a viabilidade técnica para recuperação de prata por tiouréia e a possibilidade de recuperação de ouro.

## ABSTRACT

LEDs (Light Emitting Diode) are gradually replacing incandescent and compact fluorescent lamps (CFL), as they consume less energy (85% saving), have a life time of 5 to 8 times longer, and does not contain mercury in its composition. Due to their potential for reuse of metals, LED lamps are of interest from the point of view of recycling. The present work deals with the recovery of gold and silver from printed circuit boards of wasteful LED lamps. Initially the characterization of a LED lamps mixed batch was performed. The samples passed through the comminution process and loss on ignition were used to determine the polymer fraction, as well as digestion in aquaregia and nitric acid for the determination of the metal and ceramic fractions, as well as the quantification of the solubilized metals. For the recovery of gold and silver was used thiourea, a cyanide alternative leach agent, which is the most traditionally used. The parameters evaluated were: digestion time, reaction temperature, thiourea concentration and percentage of ferric ions. The results obtained in the characterization showed that the LED lamps had 8% and 14% of ceramics, 34% and 36% of polymers and 50% and 58% of metals when digested in aquaregia and nitric acid, respectively. The mass balance showed that copper and aluminum were the metals with the highest concentration per kilo of wasteful LED lamps. Gold presented concentration of 342.83 mg/kg and silver presented 379.33 mg/kg. The optimal conditions for extraction of 75% of silver were: 25°C, digestion time of 1 hour, concentration of thiourea of 30 g/L and 0.4% of ferric ions. The results of the gold recovery were not presented, since the equipment used to detect the metal presented operation problems. In spite of this, the results obtained demonstrated the recycling potential of the wasted LED lamps, the technical viability for silver recovery by thiourea and the possibility of gold recovery.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Composição metálica das lâmpadas de LED.....	18
Figura 2: Modelos de lâmpadas de LED inservíveis utilizadas no estudo.....	27
Figura 3: Composição gravimétrica (%p/p) dos componentes das lâmpadas de LED inservíveis. ....	36
Figura 4: Composição das PCI e dos componentes eletrônicos de lâmpadas de LED inservíveis digeridos com água régia e ácido nítrico.....	40
Figura 6: Diagrama de Pareto dos efeitos em relação a recuperação da prata. ....	50
Figura 7: Superfície de resposta em função das variáveis tempo e temperatura para recuperação da prata.....	52
Figura 8: Gráfico de efeitos principais na recuperação da prata. ....	53
Figura 9: Extração de prata (%) em função do tempo de digestão e da temperatura. ....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros utilizados na análise quantitativa dos metais lixiviados em ácido nítrico e água régia por ICP OES. ....	31
Tabela 2: Variáveis independentes e seus respectivos valores para cada nível. ....	33
Tabela 3: Matriz de planejamento Box-Bhenken. ....	34
Tabela 4: Condições operacionais da análise quantitativa por F AAS da prata lixiviada por tiouréia. ....	35
Tabela 5: Concentração de metais (mg/kg) nas PCI e componentes eletrônicos das lâmpadas de LED. ....	43
Tabela 6: Concentração de metais (mg/kg) nas PCI e componentes eletrônicos em diferentes modelos de lâmpadas. ....	44
Tabela 7: Recuperação de Prata. ....	49
Tabela 8: Análise de variância (ANOVA) para recuperação da prata. ....	51
Tabela 9: Compilação de resultados para extração de cobre por tiouréia de resíduos eletroeletrônicos. ....	55



## LISTA DE SIGLAS

LED	<i>Light Emitting Diode</i>
CFL	<i>Compact Fluorescent Lamp</i>
EEE	Equipamentos Eletroeletrônicos
REEE	Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos
PCI	Placa de Circuito Impresso
BFR	Retardante de Chama Bromado
LEA	Laboratório de Espectrometria Atômica
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
F AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama
DBB	Delineamento Experimental Box-Behnken
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
ANOVA	Análise de Variância

# SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	<b>12</b>
<b>2. Objetivo</b> .....	<b>15</b>
2.1. Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
<b>3. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>16</b>
3.1 Lâmpadas de LED .....	16
3.2 Recuperação de metais de placas de circuito impresso.....	19
3.2.1 Processos mecânicos .....	19
3.2.2 Processos pirometalúrgicos.....	20
3.2.3 Processos hidrometalúrgicos.....	22
3.2.4 Processos eletrometalúrgicos.....	25
3.2.5 Processos biohidrometalúrgicos.....	26
<b>4. Materiais e Métodos</b> .....	<b>27</b>
4.1 Lâmpadas de LED inservíveis .....	27
4.2 Etapa 1: Composição gravimétrica de lâmpadas de LED inservíveis .....	28
4.3 Etapa 2: Caracterização das PCI e dos componentes eletrônicos de lâmpadas de LED inservíveis .....	28
4.3.1 Processamento mecânico das PCI e dos componentes eletrônicos .....	28
4.3.2 Digestão ácida das amostras .....	29
4.3.3 Ensaio de perda ao fogo.....	30
4.3.4 Procedimentos analíticos para determinação da concentração de metais nos extratos lixiviados .....	30
4.4 Etapa 3: Recuperação de ouro e prata por lixiviação em tiouréia .....	31
4.4.1 Ensaio de lixiviação de ouro e prata por tiouréia .....	31
4.4.2 Planejamento experimental .....	32
4.4.3 Procedimentos analíticos para determinação da concentração de prata nos extratos lixiviados.....	35
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	<b>36</b>
5.1 Etapa 1: Composição gravimétrica de lâmpadas de LED inservíveis .....	36
5.2 Etapa 2: Caracterização das placas de circuito impresso e dos componentes eletrônicos de lâmpadas de LED inservíveis.....	38
5.2.1 Processamento mecânico das PCI e dos componentes eletrônicos .....	39
5.2.2 Ensaios de digestão ácida e de perda ao fogo .....	40
5.2.3 Determinação da concentração de metais nos extratos lixiviados ....	42

5.3 Etapa 3: Recuperação de ouro e prata por lixiviação em tiouréia .....	49
5.3.2 Lixiviação de prata por tiouréia.....	54
<b>6. Considerações Finais .....</b>	<b>57</b>
<b>7. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>59</b>

## 1. Introdução

A indústria de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) cresceu exponencialmente, e com isso houve, conseqüentemente, o aumento na geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) (MAGALINI, KUEHR & BALDÉ, 2015). Estão inclusos na categoria de EEE uma ampla variedade de equipamentos com diferentes funcionalidades, como por exemplo: computadores, celulares, *tablets*, eletrodomésticos e lâmpadas de LED (PERKINS *et al.*, 2014; ZHAN *et al.*, 2015).

Um dos fatores que influenciam o aumento da geração de REEE é a obsolescência programada, na qual empresas que produzem produtos eletroeletrônicos concebem, desde a sua fabricação, um tempo de vida útil menor aos produtos, o que, aliado às constantes inovações de *design*, atua no mercado estimulando o consumismo (WIDMER *et al.*, 2005). Outro fator que também contribui com a crescente geração de REEE é a dependência tecnológica, a qual, produz equipamentos em larga escala com variadas utilidades e preços acessíveis à grande parte da população mundial (NATUME & SANTANNA, 2011). Apesar da conscientização crescente da população, a maioria dos REEE é descartada indevidamente ou enviada ilegalmente para outros países (CUCCHIELLA *et al.*, 2015). O transporte ilegal é um problema atualmente tratado a nível internacional pela Convenção da Basileia que proíbe a exportação de REEE para países pobres (ISILDAR, 2016).

Segundo Natume & Santanna (2011), o Brasil vem seguindo a tendência mundial de consumo de EEE. Porém ainda não possui implementado um sistema de gerenciamento de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. Apesar da manufatura reversa, a qual é responsável apenas pela desmontagem do REEE, estar prevista pela NBR 16.156/2013, efetivamente, o que está sendo realizado é a coleta, desmontagem e segregação dos componentes, e posterior envio do material com valor financeiro para usinas de reciclagem estrangeiras (NATUME & SANTANNA, 2011).

O REEE de interesse econômico contendo metais preciosos, por exemplo, acaba então sendo exportado devido à ausência de empresas recicladoras no país e, conseqüentemente, a falta de desenvolvimento de processos

tecnológicos capazes de recuperar os materiais valiosos (NATUME & SANTANNA, 2011).

A Lei nº12.305/2010 prevê o tratamento dos REEE e seus componentes mediante posterior regulamentação. No entanto, as lâmpadas de LED ainda não têm regulação específica de tratamento por terem chegado no mercado a menos de duas décadas (RODRIGUES *et al.*, 2015).

Atualmente, a reciclagem de lâmpadas fluorescentes de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista desperta interesse quando se leva em conta a quantidade comercializada e descartada a cada ano. Porém, com a evolução da tecnologia, há uma tendência das lâmpadas de LED em substituí-las gradualmente. Segundo Gil-de-Castro *et al.* (2017), iniciativas em diferentes países foram criadas a fim de reduzir o uso de lâmpadas incandescentes, podendo-se citar: União Européia (2009), Canadá (2015), Brasil (2015) e China (2016). Vale ressaltar que, no Brasil, a logística reversa de lâmpadas fluorescentes de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista ocorre separadamente dos REEE por meio de acordo setorial publicado em 2015 (MMA, 2015).

Comparando com as lâmpadas fluorescentes de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista, as lâmpadas de LED apresentam tempo de vida útil de 5 a 8 vezes maior, economizam até 85% no consumo de energia e não apresentam mercúrio em sua composição (INMETRO, 2015). A geração de resíduos provenientes da manufatura de lâmpadas de LED e seu descarte acompanha seu mercado de consumo que cresceu exponencialmente desde 2001 por apresentar uma variedade de aplicações (LIM *et al.*, 2011).

Em projeções feitas pela Secretaria de Eficiência Energética e Energia Renovável dos Estados Unidos, o mercado de lâmpadas de LED irá dominar o comércio de lâmpadas em 84% até 2030, reduzindo o consumo de energia por fontes de luz em até 40% (U.S. DOE, 2014).

Adicionalmente, além de sua inserção rápida no mercado, as lâmpadas de LED estão valorizadas no setor de reciclagem por conta de seu potencial de reaproveitamento de metais (ZHAN *et al.*, 2015). O ouro e a prata contidos nas lâmpadas de LED, metais que despertam maior interesse econômico, podem ser

recuperados por via hidrometalúrgica, processo este, que é atualmente aplicado em escala industrial (MURAKAMI *et al.*, 2015).

Entre os métodos utilizados para recuperação do ouro e prata, a lixiviação com cianeto é amplamente aplicada. Porém em função do risco à saúde humana e ambiental por conta da geração de efluentes tóxicos, existe o desenvolvimento de técnicas alternativas (ISILDAR, 2016). O tiosulfato é um reagente não tóxico e de baixo preço. Entretanto, para que atinja uma taxa de recuperação mais alta, uma elevada quantidade do agente lixiviante deve ser consumida, o que aumenta o custo do processo (PETTER *et al.*, 2015). Diante disso, a lixiviação de ouro por tiouréia foi levada em consideração devido à uma reação rápida com ouro, menos dispendiosa, bem como menor impacto ambiental, quando comparada à recuperação com o cianeto (JING-YING *et al.*, 2012).

Para todos os casos de recuperação de metais a partir de REEE, antes mesmo da avaliação em sistemas pilotos de fatores que influenciam em custos operacionais e de comercialização, conforme relatam Tuncuk *et al.* (2012), a velocidade com que novos EEE são colocados no mercado impõem estudos de caracterização afim de determinar o potencial de reciclagem dos mesmos.

Diante do exposto, a proposta deste trabalho é caracterizar as placas de circuito impresso (PCI) e os componentes eletrônicos das lâmpadas de LED, através da lixiviação ácida comparativa com água-régia e ácido nítrico e estudar o comportamento da tiouréia como lixiviante alternativo ao cianeto, otimizando condições experimentais para maior eficiência na recuperação de ouro e prata.

Ressalta-se, como fator inovador, que a pesquisa foi desenvolvida utilizando amostra mista de lâmpadas de LED descartadas, visto que poucos trabalhos encontrados na literatura, quando tratam de ensaios com lâmpadas de LED, foram realizados com amostras reais.

## **2. Objetivo**

### **2.1. Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é realizar a caracterização de lâmpadas de LED inservíveis e estudar o comportamento da tiouréia como lixiviante alternativo ao cianeto, visando recuperar ouro e prata contidos nas placas de circuito impresso das lâmpadas de LED.

### **2.2 Objetivos específicos**

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho tem-se os seguintes objetivos específicos:

- Determinar a composição gravimétrica das lâmpadas de LED inservíveis;
- Caracterizar, por via química, as placas de circuito impresso e componentes eletrônicos de lâmpadas de LED, quantificando os metais de interesse;
- Estudar o uso da tiouréia como agente lixiviante alternativo ao cianeto na extração do ouro e da prata contidos nas PCI e componentes eletrônicos de lâmpadas de LED;

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Lâmpadas de LED

As lâmpadas de LED surgiram na década de 90 e são formadas em sua maioria por diodos emissores de luz inorgânicos, que consistem em camadas sobrepostas de semicondutores dopados, formando uma junção pn (positiva-negativa), a qual emite fótons quando uma tensão é aplicada (MARWEDE, CHANCEREL & JORDAM, 2012).

A cor da luz é dada pela composição química do semicondutor, este pode ser composto por fosfetos ou arsinetos (MARWEDE, CHANCEREL & JORDAM, 2012). Há diversas combinações, as quais produzem diferentes quantidades de energia, por exemplo, a luz azul é gerada quando há um alto nível de energia sendo liberado e a luz vermelha quando o nível é baixo, porém a luz branca não segue esse conceito, sendo produzida de dois modos: o primeiro é feito a partir do LED azul com a adição de uma fina camada de fósforo e o segundo é feito da sobreposição de LEDs de cores diferentes, vermelhos, azuis e verdes (SCHOLAND & DILLON, 2012).

Nas últimas duas décadas, as lâmpadas de LED de luz branca têm sido cada vez mais utilizadas para iluminação. De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, essas fontes luminosas apresentaram entre 2014 e 2016, penetração no mercado de 12,6%, substituindo em todos os tipos de aplicação as lâmpadas convencionais, o que corrobora para o fato de que as lâmpadas de LED apresentam vantagens quando comparadas às lâmpadas fluorescentes e incandescentes (U.S. DOE, 2017).

Por exemplo, quando comparadas às lâmpadas convencionais, as lâmpadas de LED apresentam economia de energia de 70 a 85% devido à sua eficácia luminosa de 50-80 lm/W; emissão de luz de alta qualidade e espectro contínuo; longa vida útil, de até 50.000 horas; boa estabilidade e tempo de inicialização (período entre o início do fluxo de corrente através do LED e o alcance de sua intensidade máxima luminosa); e resistência a choques e vibrações (BUCHERT *et al.*, 2012)



Além de sua eficiência energética, seu pequeno *design* permite novas soluções para variados tipos de ambiente, permitindo uma ampla gama de aplicações, como na indústria automotiva. Com o aumento da eficiência luminosa e da capacidade de produção, atrelado a diminuição do custo, as lâmpadas de LED também são interessantes principalmente para a iluminação doméstica (BUCHERT *et al.*, 2012).

Esta evolução constante das fontes luminosas não abrange apenas o *design*, mas também sua composição material. O aumento do peso das lâmpadas, por exemplo, está relacionado com a carcaça externa de alumínio, a qual tem função de dissipar calor (LIM *et al.*, 2011). Adicionalmente, o aumento de sua eficiência também requer cada vez mais a utilização de metais preciosos como ouro e prata, onde são empregados, principalmente, em contatos, transistores, diodos e capacitores (MARWEDE, CHANCEREL & JORDAM, 2012). Este conjunto de metais apresentam significativa relevância econômica quando agregados ao paládio, platina e ródio, que embora usados em pequena quantidade, podem significar de 50 a 80% do valor do equipamento eletroeletrônico, segundo Hagelüken (2006).

Outro fator que tem provocado mudanças na composição de lâmpadas de LED é a preocupação ambiental. A diretiva RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances), por exemplo, proíbe a venda em todos os países da Europa de produtos que contenham quantidades de chumbo maiores que o estabelecido por lei, o que tendencia ao fim do uso de soldas que contenham este elemento, fazendo com que as mesmas sejam substituídas por outras ligas, principalmente compostas por prata (EUROPEAN COMMISSION DIRECTIVE – ROHS, 2003).

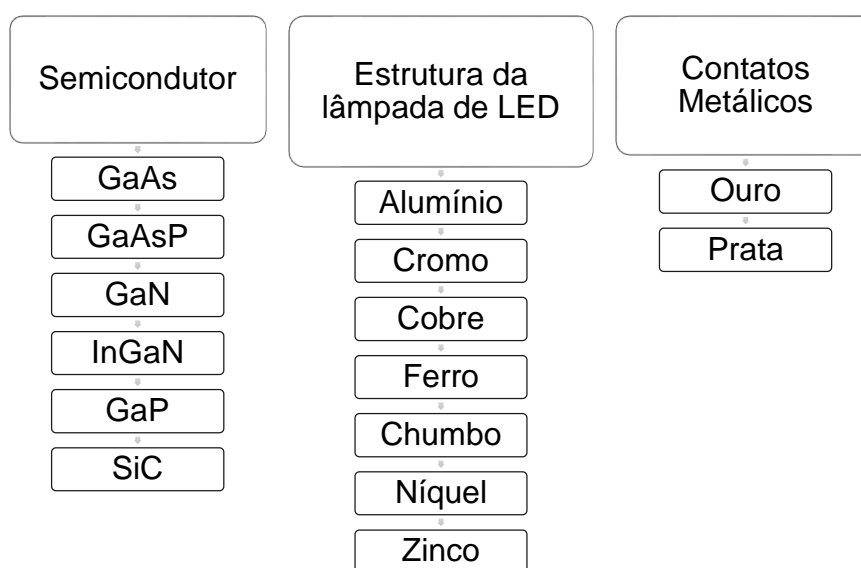
Apesar do surgimento de nova legislação, várias agências de proteção ambiental definiram as placas de circuito impresso, também contidas nas lâmpadas de LED, como resíduos perigosos, pois contém uma mistura de compostos como cobre, ferro, alumínio, cromo, níquel, zinco, arsênio e retardantes de chamas bromados (BFRs) (VEIT & BERNARDES, 2015).

Nas últimas décadas, o efeito de metais, danosos aos seres humanos e ao meio ambiente, tornou-se uma questão importante. Em sistemas biológicos, os íons metálicos reagem com componentes celulares e podem causar mudanças

estruturais (BALDISSARELLI *et al.*, 2009). Sendo assim o descarte inadequado de resíduos de LED tem um impacto adverso na saúde humana e no meio ambiente.

A partir do crescimento na produção e consumo, do aumento da eficiência luminosa e da preocupação com seu descarte correto, as lâmpadas de LED começaram a ser vistas como resíduos eletroeletrônicos com potencial de reciclagem (LIM *et al.*, 2011). Na Figura 1 está apresentada a composição metálica das lâmpadas de LED.

Figura 1: Composição metálica das lâmpadas de LED.



Fonte: Marwede, Chancerel & Jordam (2012).

Conforme pode ser visto na Figura 1, as lâmpadas de LED contém alumínio em sua composição, sendo este, o metal que se apresenta em maior quantidade, podendo chegar a até 50% de toda parte externa da lâmpada, o que torna sua reciclagem um processo mais fácil, quando comparado à maioria dos metais componentes dos REEE (MARWEDE, CHANCEREL & JORDAM, 2012). Além disso, os metais contidos nos diodos emissores de luz e placas de circuito impresso podem exercer a função de fonte alternativa quando submetidos à reciclagem, principalmente, para metais como ouro e prata, elementos de uso crescente na indústria eletrônica e que estão cada vez mais escassos em âmbito global (MARWEDE, CHANCEREL & JORDAM, 2012).

Estudo realizado por Cucchiella *et al.* (2015) mostrou que na lista *top ten materials*, o ouro está em primeiro lugar e representa 50,4% de potencial de lucro quando se trata da reciclagem de resíduos eletroeletrônicos. Já a prata está em quinto com 3,6%. Sendo assim, evidencia-se que, mesmo presentes em eletrônicos de baixo valor econômico, como as lâmpadas de LED, esses metais podem oferecer contribuições relevantes se disponíveis em quantidades consideráveis.

Mesmo com informações já retratadas pela bibliografia sobre a viabilidade econômica da recuperação de metais em placas de circuito impresso e com a criação da Diretiva 2012/19/UE, que inclui lâmpadas de LED, incentivando a busca de novas técnicas de reciclagem que diminuam o custo e aumente a eficiência de tratamento dos resíduos, processos de reciclagem exclusivos a lâmpadas de LED ainda são escassos.

### **3.2 Recuperação de metais de placas de circuito impresso**

Devido à pluralidade de materiais presentes nas lâmpadas de LED, o componente mais complexo, em termos de reciclagem, é a PCI. Se por um lado essa diversidade torna o processo de reciclagem complexo, por outro, a presença de metais de elevado valor econômico como ouro e prata, entre outros, torna a PCI uma matéria prima interessante para a reciclagem (PETRANIKOVA *et al.*, 2009).

Os principais processos utilizados na reciclagem de PCI são o processamento mecânico, a pirometalurgia, a hidrometalurgia, a eletrometalurgia e a biohidrometalurgia.

#### **3.2.1 Processos mecânicos**

O processamento mecânico é normalmente o primeiro passo na recuperação de metais dos REEE, que visa liberar e separar os elementos metálicos encapsulados por materiais polímeros e cerâmicos (RAO, 2006). Vários métodos de tratamento foram desenvolvidos com base nas diferenças físicas e químicas dos materiais incorporados nos REEE (VEIT *et al.*, 2001). Os pré-tratamentos

mais difundidos atualmente compreendem tecnologias como: unidades de desmontagem manual e semi-automática; cominuição e redução de tamanho; classificação granulométrica; separadores por gravidade; separadores magnéticos; separadores por densidade; e corrente de Foucault (ISILDAR, 2016).

Embora os tratamentos mecânicos de desmontagem sejam otimizados para recuperar materiais relevantes em massa, como ferro e cobre (VEIT *et al.*, 2001), eles não permitem uma recuperação eficiente de metais preciosos (CUI & ZHANG, 2008).

Em contrapartida, a cominuição tem como objetivo a liberação dos metais encapsulados por materiais poliméricos e cerâmicos para posterior tratamento secundário (ZHAN *et al.*, 2015). Neste processo usa-se a ação de uma força bruta para fragmentar a sucata a partir do movimento de martelos, esferas, facas ou argolas dentro de um compartimento fechado. O mecanismo utilizado pode ser pressão, impacto, abrasão ou corte, reduzindo assim o tamanho do resíduo (CUI & FROSSBERG, 2003).

A classificação granulométrica é realizada através de peneiras, onde as partículas menores que o diâmetro de abertura desta, tendem a passar através dessas perfurações, enquanto as partículas maiores permanecem acima da superfície vazada (LEE *et al.*, 2010). Esta técnica pode ser utilizada quando o tamanho da partícula é parâmetro que interfere no processo secundário de recuperação de metais em específico, sendo assim, este método é normalmente utilizado afim de homogeneizar o material a ser lixiviado retirando partículas que não são uniformes, quando comparadas ao material cominuído (KASPER, 2016).

### **3.2.2 Processos pirometalúrgicos**

Os processos pirometalúrgicos se baseiam na decomposição química de materiais orgânicos por aquecimento em uma atmosfera de pouco ou nenhum oxigênio, têm sido, nas últimas décadas, usados como principais métodos para recuperar metais não ferrosos e metais preciosos (CUI & ZHANG, 2008).

Esta técnica tem vantagens quando comparada a outras, pois não utiliza de lixivantes, os quais podem ter efeitos danosos ao ambiente. É também amplamente utilizada em indústrias de reciclagem de REEE, pois aceita a introdução de resíduos praticamente sem qualquer pré-processamento (KEYWORTH, 1983).

Em contrapartida, de acordo com Gu *et al.*, (2016), a pirólise não é o melhor método para o tratamento de resíduos com abundante variedade de materiais como nas PCI, pois contem quantidade significativa de componentes cerâmicos como a fibra de vidro, reduzindo assim a eficiência energética do processo.

Além disso, esta rota, normalmente, está associada com um elevado consumo energético e a possibilidade de geração de gases poluentes durante os processos, que quando não controlada, pode ocasionar problemas ao meio ambiente e a saúde humana, devido à formação de dioxinas e furanos provenientes de polímeros e outros materiais isolantes (KEYWORTH, 1983). Adicionalmente, também há a preocupação com a quantidade de bromo encontrada no subproduto do processo (cinzas), possivelmente devido ao conteúdo de retardantes de chama bromados (BFRs) provenientes do PCI descartado (KASPER, 2016).

Por necessitar também de investimento inicial de capital, quando comparada a outras técnicas, os processos pirometalúrgicos vem sendo gradualmente substituídos por técnicas economicamente viáveis como as hidrometalúrgicas.

### **3.2.3 Processos hidrometalúrgicos**

Os processos de recuperação de metais por via hidrometalúrgica envolvem a técnica de lixiviação, seguida por procedimentos de separação e purificação (ISILDAR, 2016).

A principais vantagens em relação à pirometalurgia são a menor geração de gases tóxicos; a maior facilidade de separação dos metais de interesse; e menores custos, devido ao baixo consumo de energia e a possibilidade da reciclagem de reagentes químicos (CUI & ZHANG, 2008). No entanto, esses processos ainda apresentam desvantagens consideráveis como a necessidade de pré-tratamento mecânico para diminuição do volume do resíduo e liberação de metais encapsulados por outros materiais; o uso de elevadas quantidades de reagentes, que podem ser corrosivos e/ou inflamáveis; e a geração de consideráveis volumes de efluentes e outros resíduos sólidos (TUNCUK *et al.*, 2012).

No processo de lixiviação ácida, os parâmetros que influenciam na solubilização dos metais de interesse são: a concentração e o tipo do lixiviante, o tempo de contato e a temperatura. O uso desta técnica, por sua eficácia na recuperação de metais a partir de resíduos de PCI, foi investigado utilizando uma vasta gama de lixiviantes, incluindo ácido clorídrico (JHA *et al.*, 2012), ácido sulfúrico (KUMAR *et al.*, 2012), ácido nítrico (BAS, DEVACI & YAZICI, 2014), hipoclorito de sódio (AKCIL *et al.*, 2015), tiosulfato (KASPER, 2016), tiouréia (JING-YING *et al.*, 2012) e haletos (SYED, 2012). Além destes, um lixiviante usado comumente para abertura das amostras é a água régia, mistura de três partes de ácido clorídrico e uma parte de ácido nítrico (PARK & FRAY, 2009). Esta combinação de lixiviantes age como solvente e solubiliza metais de grande interesse econômico como o ouro e prata.

#### **3.2.3.1 Recuperação de ouro e prata**

Existem variadas técnicas disponíveis para a recuperação de metais preciosos como o ouro. O uso de amalgamação por mercúrio (Hg), da cianetação e

digestão com água régia são os processos mais difundidos, porém apresentam desvantagens, que podem restringir seu uso (SYED, 2012).

O mercúrio e o cianeto são substâncias tóxicas quando comparados a outros lixivantes, implicando em dificuldade na manipulação e descarte de efluentes, além de que, sob exposição, podem causar danos à saúde humana (ANAND *et al.*, 2013). Com relação ao tratamento com água régia, esta é usada com frequência para processos de caracterização, devido ao poder acelerado de corrosão do lixivante; rápido tempo de reação, de até 24 horas; porém difícil descarte de efluentes ácidos (YAMANE *et al.*, 2011, PARK &FRAY, 2009).

Atualmente, em média e larga escala, o processo mais utilizado ainda é o da cianetação, porém dois métodos vêm sendo introduzidos como alternativos aos efeitos nocivos do cianeto: a reação com tiosulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) e a reação com tioureia ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) (KASPER, 2016; JING-YING *et al.*, 2012).

A lixiviação de ouro com tiosulfato de amônio pode ser considerada um processo não tóxico, onde sua taxa de solubilização pode ocorrer mais rapidamente, quando comparada a da cianetação convencional (ANAND *et al.*, 2013). Com o intuito de obter viabilidade econômica para o processo devido ao preço do tiosulfato, estuda-se a otimização dos principais parâmetros: a concentração do reagente, o meio alcalino (por exemplo: meio amoniacal), e os agentes catalizadores (por exemplo: íons cúpricos) (KASPER, 2016; PETTER *et al.*, 2015).

Como desvantagem principal no uso do tiosulfato, tem-se a perda da eficiência do lixivante, que entra em decomposição quando em contato com o cobre, metal abundante nos REEE. Embora uma taxa de recuperação mais alta possa ser alcançada na lixiviação de ouro com tiosulfato, uma considerável quantidade de reagentes deve ser consumida, resultando em um custo dispendioso quando comparado a outros métodos (AYLMORE & MUIR, 2001). Outro fator a considerar é a complexidade do processo por conta de sua instabilidade química, tornando-o inviável economicamente (ISILDAR, 2016).

A lixiviação de ouro pela tiouréia foi levada em consideração, pois gera menor impacto ambiental em comparação com o cianeto, apresenta taxas de

recuperação maiores que 80% e menor custo quando comparada ao tiosulfato (AYLMORE & MUIR, 2001; UBALDINI *et al.*, 1998; FICERIOVÁ *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2010; JING-YING *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2016). Na presença de condições ácidas, e de um oxidante como o íon férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ), a tiouréia é capaz de solubilizar o ouro, porém devido à sua instabilidade química, as condições experimentais devem ser estritamente controladas (TRINDADE, 1994).

Ubal dini *et al.* (1998) buscaram avaliar em escala laboratorial a influência da temperatura, concentração de tiouréia, densidade de polpa e tempo de digestão na solubilização do ouro a partir do minério proveniente de jazidas italianas para posterior recuperação do extrato lixiviado por absorção em carbono ativado e eletrodeposição. A partir do ciclo completo de tratamento foi obtida eficiência de 80% na extração do-ouro.

Ficeriová *et al.* (2008) analisaram a influência do tempo de reação na recuperação de ouro e prata por tiouréia a partir de resíduos eletroeletrônicos, de ourivesaria e de cerâmicas. Com relação aos REEE, obteve-se aproximadamente 95 % de recuperação para ouro e 83 % para prata.

Lee *et al.* (2010) adicionaram etapas de pré-processamento de peneiramento e separação magnética para obter maior eficiência, estudando o comportamento dos parâmetros temperatura, concentração de tiouréia, concentração de ácido sulfúrico, tempo de digestão e adição de íons férricos como oxidante. A partir deste estudo, uma eficiência de 100% na recuperação de ouro, prata e cobre de placas de circuito impresso foi obtida. Entretanto este resultado se apresentou para o experimento com tempo de digestão de 24 horas e concentração de tiouréia de 80g/L, o que tornou o processo desfavorável economicamente.

Jing Ying *et al.* (2012) obtiveram resultados satisfatórios a partir da análise dos parâmetros: tamanho da partícula, temperatura, concentração de tiouréia, porcentagem de íons férricos e tempo de digestão. A otimização dos parâmetros apresentou recuperação máxima de 80% de ouro e 50 % de prata, a partir de telefones celulares, para quantidades aproximadamente 3,5 vezes menores de reagente do que a usada por Lee *et al.* (2010).



Zhang *et al.* (2016) conduziram experimentos de solubilização do ouro de placas de circuitos impressos indicando a influência dos parâmetros temperatura, tempo e concentração do reagente, obtendo taxa de recuperação de 95,55%.

Dessa forma, comparado com os estudos realizados por Ubaldini *et al.* (1998) e Lee *et al.* (2010), os estudos de Jing Ying *et al.* (2012) e Zhang *et al.* (2016) utilizaram quantidades inferiores de reagentes para taxas de recuperação acima de 80% do ouro.

Entre os processos citados, o cianeto (BHAT, RAO & PATIL, 2012), a água régia (PARK & FRAY, 2009), o tiosulfato (PETTER *et al.*, 2015) e a tiouréia (JING YING *et al.*, 2012) também apresentam potencial solubilizador para a prata, o que torna o processo de recuperação desses metais em conjunto, ainda mais interessante.

Comumente, como etapa posterior aos processos hidrometalúrgicos, usa-se a técnica de precipitação eletroquímica para recuperação de metais (UBALDINI *et al.*, 1998; KASPER, 2016).

### **3.2.4 Processos eletrometalúrgicos**

A eletrometalurgia é um processo de obtenção de metais através da eletrólise. No âmbito de recuperação de metais preciosos de sucatas eletrônicas, os processos eletrometalúrgicos são passos de obtenção do metal puro na etapa final do ciclo de reciclagem (LISTER, T. E.; WANG, P. & ANDERKO, 2014).

Entre as técnicas existentes, a mais utilizada para a recuperação de metais em REEE é a de precipitação eletroquímica, na qual o processo de eletrólise extrai os metais de uma solução aquosa, que é usualmente resultado do resíduo submetido a um ou mais processos hidrometalúrgicos (SYED, 2012). A eletrólise ocorre quando o metal de interesse é revestido sobre o cátodo, enquanto que o ânodo é um condutor elétrico inerte (LISTER, T. E.; WANG, P. & ANDERKO, 2014).

Como principal vantagem deste processo está a possibilidade de obtenção de metais com alto grau de pureza (ISILDAR, 2016). Em contrapartida, esta rota têm a necessidade de elevado investimento inicial e considerável gasto energético, quando comparado a técnicas biohidrometalúrgicas por exemplo (EVANS, 2016).

### **3.2.5 Processos biohidrometalúrgicos**

Uma das tecnologias mais promissoras dos últimos tempos para a obtenção de metais é a biohidrometalurgia, a qual desperta grande interesse em empresas dos setores de mineralogia e metalurgia, pois pode ser aplicada a uma variedade de metais, tais como cobre, níquel, cobalto, zinco, ouro e prata (ISILDAR, 2016).

Processos biohidrometalúrgicos são baseados na capacidade de utilização de microrganismos como bactérias, arqueobactérias e fungos, para extração de metais. Nestes processos, a utilização de microrganismos é baseada em suas características intrínsecas, as quais produzem, quando em condições ótimas, lixiviantes capazes de solubilizar os metais (YAMANE, 2012).

As técnicas biohidrometalúrgicas são rotas que podem ser conduzidas sob condições amenas, sendo também uma alternativa econômica por ser um processo que requer menor investimento inicial e um baixo consumo energético, principalmente quando comparado a processos pirometalúrgicos (POURHOSSEIN & MOUSAVI, 2018). Consequentemente a aplicação da biohidrometalurgia na recuperação de metais a partir de resíduos tornou-se uma tecnologia *eco-friendly*, porém apesar disso possui algumas desvantagens como o tempo de duração e a dificuldade de controle de fatores essenciais às bactérias como pH, temperatura, pressão osmótica, disponibilidade de nutrientes, entre outros (ANJUMA, SHAHIDB & AKCILC, 2012).

## 4. Materiais e Métodos

A metodologia empregada neste trabalho envolveu 3 etapas, sendo a primeira etapa de determinação da composição gravimétrica das lâmpadas de LED coletadas, enquanto na segunda etapa foi realizada a caracterização das PCI e componentes eletrônicos removidos das lâmpadas de LED. A terceira etapa analisou o uso da tiouréia como agente lixiviante alternativo ao cianeto na extração da prata contidos nas PCI e componentes eletrônicos das lâmpadas de LED. A recuperação do ouro não foi possível, pois o equipamento utilizado para detecção do metal apresentou problemas de funcionamento após a realização dos ensaios inviabilizando a leitura das amostras.

### 4.1 Lâmpadas de LED inservíveis

A coleta de lâmpadas de LED inservíveis foi realizada no período de maio a julho de 2016, através da doação voluntária de empreendimentos comerciais localizados no estado do Espírito Santo (Brasil), tais como shoppings, empresas privadas e instituições de ensino. Foram coletados 11kg de lâmpadas de LED inservíveis, compondo um único lote amostral misto constituído de 16 modelos diferentes conforme ilustra a Figura 2. Devido ao fato das amostras terem sido coletadas em diferentes fontes, suas formas e tamanhos variaram conforme a funcionalidade (comercial, residencial, industrial) e o fabricante.

Figura 2: Modelos de lâmpadas de LED inservíveis utilizadas no estudo.



Fonte: Autoria Própria.

## **4.2 Etapa 1: Composição gravimétrica de lâmpadas de LED inservíveis**

Após avaliação da integridade dos componentes do lote amostral, as lâmpadas de LED inservíveis foram desmontadas manualmente. Para determinação da composição gravimétrica foram aferidos com balança semi-analítica (marca Marte, modelo M2K) os pesos das peças de metal, vidro, polímeros, PCI e componentes eletrônicos (como capacitores e resistores), além de baterias e cabos.

Posteriormente, todas as PCI juntamente com os componentes eletrônicos seguiram para etapa seguinte de caracterização, quando foram determinadas as frações polimérica, cerâmica e metálica.

## **4.3 Etapa 2: Caracterização das PCI e dos componentes eletrônicos de lâmpadas de LED inservíveis**

A etapa de caracterização das PCI e dos componentes eletrônicos envolveu os seguintes processos: processamento mecânico, ensaio de perda ao fogo, digestão em água régia e ácido nítrico, e determinação da concentração de metais nos extratos lixiviados, sendo detalhados a seguir.

### **4.3.1 Processamento mecânico das PCI e dos componentes eletrônicos**

O processamento mecânico das PCI e dos componentes eletrônicos foi realizado no Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção (LEMAC) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), e teve como objetivo aumentar a superfície de contato e expor os elementos metálicos ao ataque ácido. Inicialmente, as amostras foram trituradas com guilhotina manual de aço inox (marca Metalúrgica Schultz) reduzindo o tamanho para aproximadamente 1cm<sup>2</sup>. Posteriormente, as amostras cortadas foram cominuídas em moinho de argolas de ferro fundido e classificadas em peneira vibratória (Marca Granutest) com abertura de 1,29mm. O material passante seguiu para homogeneização e quarteamento, enquanto o retido na peneira retornou ao processo de moagem. Partículas de diâmetro superior à abertura da peneira que não puderam ser cominuídas foram removidas afim de assegurar a homogeneidade das amostras.

Ao final, foram obtidas 554 amostras homogêneas com aproximadamente 2,5 gramas de material cominuído com tamanho inferior a 1,29mm, que foram utilizadas nos ensaios de digestão ácida.

#### **4.3.2 Digestão ácida das amostras**

Para os ensaios de digestão ácida foram utilizadas 12 amostras homogêneas de PCI e de componentes eletrônicos cominuídos, as mesmas apresentaram massa de 2,5 g e foram digeridas empregando-se água-régia e ácido nítrico como lixiviante. O ácido nítrico foi utilizado pois, terras raras, como o cério, são solúveis apenas em ácidos minerais, tais como ácido nítrico ou sulfúrico (ROSENTAL, 2013).

Foram realizados dois ensaios em triplicata para cada agente lixiviante (água régia e ácido nítrico). Com o intuito de minimizar a contaminação de amostras, todas as vidrarias utilizadas, seja para o armazenamento das amostras ou para o preparo das soluções, foram previamente descontaminadas. A digestão em ácido nítrico foi empregada na concentração 2 mol/L à 40 °C, na proporção sólido/líquido 1:40 e tempo de reação de 1,5h seguindo metodologia proposta por Hu *et al.* (2015). A digestão em água-régia foi empregada à temperatura ambiente, o tempo de reação foi de 24 horas (YAMANE *et al.*, 2011), e a proporção sólido/líquido de 1:20 (PARK and FRAY, 2009). Todos os ácidos utilizados foram destilados em um destilador de ácidos *sub-boiling* (Marca Berghof, modelo DistillAcid BSB-939-IR).

Para ambos os casos, as amostras foram adicionadas diretamente ao lixiviante contidos em *Erlenmeyers* de 250 ml de capacidade nominal, dispostos em placa agitadora com aquecimento. Apenas a solução de ácido nítrico foi submetida a agitação a 200 rpm durante todo o experimento, para aumentar o contato entre o lixiviante não tão agressivo quando comparado a água régia.

Finalizado o tempo de reação para cada experimento, as suspensões resfriadas ao tempo foram então submetidas à filtração simples em papel de filtro 125 mm. Essa operação resultou, finalmente, em duas frações: a lixívia (composta pela solução ácida contendo os metais solubilizados) e a fração insolúvel retida no filtro (contendo sólidos não solúveis, polímeros e cerâmicos).

As lixívias foram avolumadas com água ultrapura tipo 1 em balões volumétricos de 250 ml de capacidade nominal, quando alíquotas de aproximadamente 50 ml foram retiradas para posterior análise quantitativa dos metais lixiviados. Os papéis de filtro contendo as frações insolúveis foram secados em estufa (Marca *Logen Scientific*) por aproximadamente 24 horas à temperatura de 50 °C. Apenas após a secagem do conteúdo insolúvel, que foram determinadas as massas dos papeis de filtro, seguindo assim para o ensaio de perda ao fogo.

#### **4.3.3 Ensaio de perda ao fogo**

Para determinação da fração polimérica e cerâmica, submeteu-se o material insolúvel seco retido no papel de filtro ao ensaio de perda ao fogo. Para tanto, as amostras contidas em cadinho de porcelanas previamente aferidos foram aquecidas em mufla (Marca *Linn Elektro Therm*, Modelo *IKK*) durante 1 hora à temperatura de 800°C. Nessa temperatura, o material polimérico composto basicamente de materiais orgânicos se volatizou enquanto restando apenas no cadinho o material cerâmico. Assim, por meio da diferença entre as massas aferidas utilizando balança analítica (Marca *Quimis*, Modelo *Q-500L210C*), pôde-se calcular a quantidade de cada fração: metálica, polimérica e cerâmica.

#### **4.3.4 Procedimentos analíticos para determinação da concentração de metais nos extratos lixiviados**

Os metais lixiviados (Al, Cu, Y, Ag, As, Au, Ce, Ga, Ni e Sb) presentes nas amostras solubilizadas foram analisados quantitativamente no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) da UFES pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), Marca *Perkin Elmer*, Modelo *Optima 7000-DV*, conforme procedimentos descritos na Tabela 1. Previamente às análises, as amostras lixiviadas em ácido nítrico foram diluídas 5 e 20 vezes, as amostras lixiviadas em água-régia foram diluídas 10 e 100 vezes de forma a não ultrapassar o limite de detecção do equipamento.

Tabela 1: Parâmetros utilizados na análise quantitativa dos metais lixiviados em ácido nítrico e água régia por ICP OES.

Parâmetro	Ácido nítrico 2M	Água régia
Potência da Radiofrequência (W)	1300	1100
Vazão do gás de nebulização (L.min <sup>-1</sup> )	0,8	0,8
Vazão do gás auxiliar (L.min <sup>-1</sup> )	0,2	0,2
Vazão do gás de plasma L.min <sup>-1</sup> )	15	15
Taxa de aspiração da amostra (L.min <sup>-1</sup> )	1,5	1,5
Configuração da tocha	Axial	Al, Cu e Y (Radial) Ag, As, Au, Ce, Ga, Ni e Sb (Axial)

Fonte: Autoria própria.

#### 4.4 Etapa 3: Recuperação de prata por lixiviação em tiouréia

Em alternativa ao cianeto, usualmente empregado como agente lixiviante, (ZHANG *et al.*, 2016; LEE *et al.*, 2010; JING-YING *et al.*, 2012), a tiouréia foi adotada para lixiviação de prata.

##### 4.4.1 Ensaio de lixiviação de prata por tiouréia

Para esta etapa foram lixiviadas amostras de aproximadamente 1,0g de PCI e componentes eletrônicos de lâmpadas de LED cominuídas. O procedimento experimental da lixiviação de prata por tiouréia foi adaptado segundo metodologia proposta por Jing-Ying *et al.* (2012).

Primeiramente, foram preparadas soluções ácidas de tiouréia em concentrações de 10, 20 e 30 g/L, todas avolumadas em balões volumétricos de 500 ml com água ultrapura tipo 1. Em um *Erlenmeyer* de 250 ml de capacidade nominal foi adicionada a solução de tiouréia na razão sólido/líquido de 1,0g de amostra para 80,0 ml de lixiviante (JING-YING *et al.*, 2012). Com agitação manual, afim de liberar a porcentagem de 0,2, 0,4 e 0,6 % m/v de íons férricos (Fe<sup>3+</sup>), as respectivas quantidades de sulfato de ferro III foram adicionadas.

Em seguida, a amostra de PCI cominuída foi adicionada ao *Erlenmeyer* e o pH foi ajustado para 1,0±0,3, de acordo com Trindade (1994), utilizando solução de ácido sulfúrico em concentração de 0,5 mol/L.

O sistema foi aquecido até as temperaturas experimentais desejadas (25, 30 e 35°C) em um *shaker* (Modelo *TE-4200*, Marca *Tecna*) sob agitação constante a 200 ± 2 rpm. Finalizado o tempo de reação para cada experimento, as amostras

foram posteriormente filtradas com papel de filtro 125 mm. A concentração de prata na solução de lixiviação foi determinada por espectroscopia de absorção atômica de chama (F AAS). A concentração de ouro não pode ser determinada devido à problemas no equipamento.

A fim de investigar o efeito da concentração de tiouréia, porcentagem de íons férricos, temperatura e diferentes tempos de digestão na solubilização da prata, os ensaios foram realizados de acordo com o método de planejamento experimental de Box-Bhenken.

#### **4.4.2 Planejamento experimental**

Atualmente, os estudos têm como objetivo a otimização de processos, visando aumentar sua eficiência, minimizando tempo e custo, o que levam a profissionais de diferentes áreas buscarem técnicas inovadoras de planejamento de experimentos, as quais visam a organização sistemática dos mesmos (SILVA *et al.*, 2008).

O processo de otimização tem como referência a melhora do desempenho de um sistema, este processo tem sido comumente empregado no planejamento experimental, com destaque aos experimentos de laboratório, que tem como intuito revelar condições em que a aplicação de um processo produz a melhor resposta possível (BEZERRA *et al.*, 2008).

Diante da literatura estudada, as variáveis: concentração de tiouréia, porcentagem de íons férricos, temperatura e tempo de digestão se destacam dentre os citados como interferentes no processo de recuperação de prata de sucatas eletrônicas, pois podem influenciar diretamente na eficiência e indiretamente nos custos do tratamento alternativo ao cianeto (JING-YING *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2016; LEE *et al.*, 2011).

À vista do exposto, estes parâmetros foram definidos como variáveis independentes para serem investigadas sobre o percentual de recuperação de prata através do delineamento experimental Box-Behnken (DBB) (BOX & BEHNKEN, 1960).



O planejamento Box-Behnken foi apresentado por Box e Behnken em 1960, sendo uma das mais conhecidas metodologias de superfícies de resposta (MSR). Esse tipo de planejamento é amplamente utilizado na química, principalmente, em química analítica, na otimização de processos envolvendo fatores experimentais, a fim de estabelecer as melhores condições para a análise. O Box-Behnken são planejamentos rotacionais onde cada variável apresenta três níveis e os pontos experimentais estão distribuídos de forma equidistantes do ponto central (BOX & BEHNKEN,1960). Essa classe de planejamento foi gerada a partir de uma combinação entre planejamentos fatoriais fracionários de três níveis. A partir do uso do DBB, os resultados obtidos durante a otimização foram analisados com o auxílio dos *softwares Minitab 18 e Statística 10*. Na Tabela 2, apresentam-se os valores codificados e não codificados dos níveis das variáveis independentes selecionadas.

Tabela 2: Variáveis independentes e seus respectivos valores para cada nível.

Variáveis	Níveis			
	Codificado	-1	0	+1
Concentração de Tiouréia (g/L)	10	20	30	30
Fe <sup>3+</sup> (%)	0,2	0,4	0,6	0,6
Temperatura (°C)	25	30	35	35
Tempo (h)	1	2	3	3

Fonte: Autoria própria.

Este modelo de planejamento experimental requer um número de experimentos de acordo com a Equação 1.

$$N = 2k(k-1) + PC \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde k representa o número de variáveis e PC o número de pontos centrais. Sendo assim, cada fator apresenta somente três níveis (-1, 0, +1) com distribuição equidistante entre cada nível. Dessa maneira, como foram selecionados quatro fatores e três repetições do ponto central para o presente planejamento, o mesmo resultou em um número total de vinte e sete experimentos.

Os experimentos de lixiviação de prata foram realizados com base na metodologia de planejamento de Box-Behnken (1960), onde cada fator é estudado em três níveis (+1, 0 e -1) com três réplicas no ponto central, totalizando 27 experimentos.

Tabela 3: Matriz de planejamento Box-Bhenken.

<b>Experimento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Concentração de Tiouréia (g/L)</b>	<b>Fe<sup>3+</sup> (%)</b>
7	30	2	10	0,6
1	25	1	20	0,4
6	30	2	30	0,2
2	35	1	20	0,4
4	35	3	20	0,4
8	30	2	30	0,6
3	25	3	20	0,4
9	30	2	20	0,4
5*	30	2	10	0,2
15	30	3	10	0,4
10	25	2	20	0,2
11*	35	2	20	0,2
14	30	1	10	0,4
16	30	1	30	0,4
13	35	2	20	0,6
18	30	2	20	0,4
12	25	2	20	0,6
17	30	3	30	0,4
20*	35	2	10	0,4
22	35	2	30	0,4
26	30	3	20	0,6
19	25	2	10	0,4
21	25	2	30	0,4
27	30	2	20	0,4
24*	30	3	20	0,2
25	30	1	20	0,6
23	30	1	20	0,2

Após obter os resultados gerados pela sequência de experimentos do DBB (Tabela 3), foram empregadas superfícies de respostas para otimização das variáveis mais significativas do sistema em estudo.

Neste sentido, o método de superfície de resposta é usado para descrever os modelos de regressão obtidos pelos resultados de um planejamento multivariado (BEZERRA *et al.*, 2008). Sendo assim, este método permite explorar, modelar ou deslocar o sistema em estudo para determinar os valores das variáveis que produzirão a melhor resposta, ou seja, encontrar a melhor região da superfície definida por essas variáveis (SILVA *et al.*, 2008).

As superfícies descrevem como a resposta de interesse varia em função de duas variáveis, das quatro propostas em estudo, permitindo avaliar e prever o que ocorre com as mesmas dentro de todo o domínio experimental (BEZERRA *et al.*, 2008). Desta forma, o planejamento multivariado utilizado, além de estimar os efeitos principais dos parâmetros e suas interações, informam o grau de curvatura, gerando uma superfície de resposta quadrática. (LOPES *et al.*, 2009).

O modelo matemático gerado por um planejamento multivariado deve apresentar boas estimativas para os coeficientes do modelo, fornecendo uma boa regressão e pouca falta de ajuste (TARLEY *et al.*, 2009). Neste sentido, a análise de variância (ANOVA) foi empregada para a validação desse modelo matemático, garantindo a adequação do mesmo às respostas obtidas experimentalmente, avaliando numericamente a qualidade do seu ajuste e estimando as interações das variáveis sobre o resultado final apresentado.

#### 4.4.3 Procedimentos analíticos para determinação da concentração de prata nos extratos lixiviados

O ouro contido nas soluções previamente preparadas não pode ser determinado devido à um problema no equipamento, porém a prata presente na lixívia foi determinada no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) da UFES pela técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama (F AAS), Marca *Analytik Jena Modelo Zeenit 700*, conforme parâmetros descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Condições operacionais da análise quantitativa por F AAS da prata lixiviada por tiouréia.

Espectrômetro	
Parâmetro	Condição
Comprimento de onda (nm)	328,1
Fenda (nm)	1,2
Tipo da lâmpada	HCL
Corrente da lâmpada (mA)	4,0
Modo de integração	Área de pico
Tempo de integração (s)	3,0
PMT (V)	214,0
Replicatas	4
Chama	
Parâmetro	Condição
Chama	C2H2/Ar
Fluxo do Combustível (L/h)	55,0
Tipo do queimador	100,0
Altura do queimador	6,0

Fonte: Autoria própria.

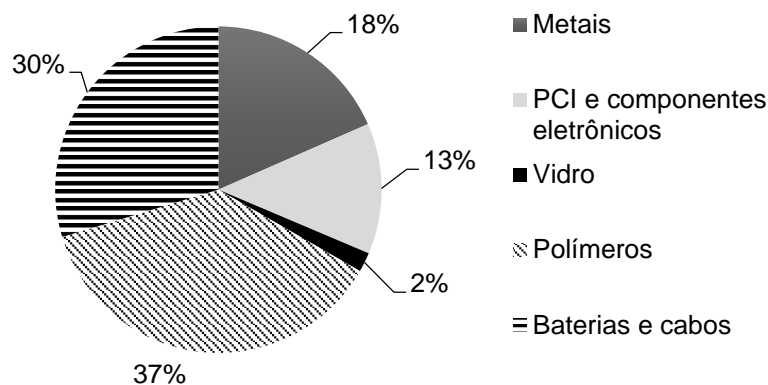
## 5. Resultados e Discussão

O potencial de reciclagem e/ou periculosidade das lâmpadas de LED inservíveis foi determinado a partir da análise de sua composição, que identificou a presença de materiais de interesse econômico e aqueles que conferem periculosidade ao resíduo sólido. Para tanto, são apresentados a seguir os resultados obtidos na composição gravimétrica das lâmpadas de LED inservíveis e na caracterização das PCI e dos componentes eletrônicos.

### 5.1 Etapa 1: Composição gravimétrica de lâmpadas de LED inservíveis

A determinação da composição gravimétrica (Figura 3) permitiu analisar a distribuição dos componentes com potencial de reciclagem e/ou periculosidade nas lâmpadas de LED inservíveis, além de definir a necessidade do pré-tratamento para concentrar os metais de interesse.

Figura 3: Composição gravimétrica (%p/p) dos componentes das lâmpadas de LED inservíveis.



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser verificado na Figura 3, os componentes que contém metais de interesse comercial, como PCI e componentes eletrônicos, representaram 13 % m/m, que somado a outros metais que compõem a carcaça metálica externa (18 % m/m), totalizaram 31% do peso total das lâmpadas de LED inservíveis avaliadas.

A recuperação de metais a partir de REEE tem sido extensivamente verificada por diferentes processos de reciclagem, em especial das PCI. A literatura

destaca a aplicação da combinação de processos, dentre os quais se destacam os mecânicos, pirometalúrgicos, eletrometalúrgicos, hidrometalúrgicos e biohidrometalúrgicos (GHOSH *et al.*, 2015; ZHANG & XU, 2016), sendo possíveis de serem aplicados também para recuperação de metais a partir de lâmpadas de LED.

Sangwan *et al.* (2014) realizaram a avaliação do ciclo de vida dos diferentes tipos de lâmpadas na Índia. Neste trabalho os autores reportaram composição gravimétrica das lâmpadas estudadas, encontrando para as lâmpadas de LED a seguinte composição em massa: 4 % de vidro, 34,7 % de polímeros, 11,9 % de alumínio, 1,7 % de cabos de cobre, 12,5 % de PCI e componentes eletrônicos e outros 35,2 % que compõem a fração atribuída a embalagem do produto. Percebe-se que os resultados apresentados nesta pesquisa foram similares ao apresentados por Sangwan *et al.* (2014).

No entanto, em estudo realizado pela Federação Empresarial Européia de Lâmpadas (ELC) em 2009, os resultados mostraram valores superiores para metais, vidro, PCI e componentes eletrônicos àqueles verificados no lote misto de lâmpadas de LED do presente estudo. ELC (2009) constatou composição em peso de 12,1% de vidro, 40,3% de metais, 21,7% de componentes eletrônicos e PCI, 23,4% de polímeros e 2,4% de outros materiais. Esta diferença pode ser atribuída aos diferentes modelos de lâmpada de LED disponíveis no mercado atualmente e à modernização dos mesmos.

Mesmo assim, uma vez que os polímeros das lâmpadas de LED puderam ser manualmente removidos, uma etapa de pré-tratamento pode ser vantajosa quando se deseja encaminhar esse material para o mercado de materiais recicláveis, além de implicar no enriquecimento da fração metálica a ser recuperada.

Devido à quantidade de lâmpadas de LED de emergência obtidas na etapa de coleta, comumente utilizadas em empreendimentos comerciais, verificou-se a presença das baterias neste estudo. De acordo com a NBR 10.898/1999, lâmpadas de LED de emergência precisam de avaliação anual, na qual as baterias são submetidas a testes de funcionamento por 12 horas sem contato elétrico (ABNT, 1999). Assim, quando as mesmas não funcionam por este

período, geralmente são substituídas, pois a troca da bateria ainda se apresenta inviável economicamente.

Para fins de comparação, dada a lacuna de estudos com lâmpadas de LED, uma diferença ainda maior pode ser notada quando são comparadas a outros tipos de lâmpadas. De acordo com Binnemans & Jones (2014), lâmpadas fluorescentes são compostas em massa por 88% de vidro, 5% de metal, 4% de polímeros, 3% de fósforos e 0,005% de mercúrio. Porém, percebe-se a evolução do mercado com a substituição de vidro pelos polímeros, os quais além de terem custo inferior, podem ser facilmente reaproveitados. Entretanto, a presença de mercúrio confere um potencial de periculosidade para essas lâmpadas.

De outro lado, Sangwan *et al.* (2014) apresentam a composição gravimétrica de 7,4% metais para lâmpadas incandescentes. Quando comparadas às lâmpadas de LED, verifica-se que esta característica as torna menos atrativas do ponto de vista da reciclagem.

A exemplo do que acontece com outros REEE, apesar da composição gravimétrica das lâmpadas de LED variarem em virtude da ampla variedade de seus modelos, tamanhos e aplicações, de modo geral as lâmpadas de LED contêm concentrações superiores de metais quando comparadas a lâmpadas incandescente e fluorescente. Adicionalmente, dentre as lâmpadas utilizadas comercialmente, as de LED possuem PCI rico em uma variedade de metais, o que infere quanto à presença de metais nobres. Dessa forma, torna-se necessário determinar a composição de metais nobres e terras raras em PCI e componentes eletrônicos de lâmpadas de LED.

## **5.2 Etapa 2: Caracterização das placas de circuito impresso e dos componentes eletrônicos de lâmpadas de LED inservíveis**

O processo de caracterização é comumente utilizado em REEE com o objetivo de determinar o potencial de recuperação de metais de interesse econômico, e pode ser realizado através de uma sequência de processos que separam as frações polimérica, metálica e cerâmica, permitindo posteriormente, a análise quantitativa dos metais presentes. Para aumentar a superfície de contato e expor

os metais ao agente lixiviante foi realizado o processamento mecânico das amostras.

### **5.2.1 Processamento mecânico das PCI e dos componentes eletrônicos**

Embora os metais sejam componentes de toda lâmpada de LED, os metais nobres estão comumente concentrados nas PCI, onde os elementos metálicos são acoplados a outros materiais, como polímeros e vidro. Por isso foi necessário realizar processos mecânicos de cominuição para liberar estes metais, tornando mais eficiente o processo de digestão ácida (ZHAN *et al.*, 2015). Durante o processamento mecânico houve aproximadamente 8,12% em peso de perdas de material, fracionadas nas seguintes etapas: 0,43% ao desmontar, 1,05% ao guilhotinar, 1,20% no processo de cominuição e 5,44% na classificação granulométrica.

As perdas na desmontagem manual ocorreram devido à dificuldade em coletar o material particulado gerado com o uso de ferramentas que auxiliaram o desmonte, enquanto que na cominuição, ocorreram devido às partículas menores serem expelidas no momento da remoção do material das paredes do moinho. Já ao guilhotinar, as perdas ocorreram devido ao impacto da guilhotina sob os materiais, os quais se fragmentavam e por vezes eram lançados para fora do recipiente de coleta. Por fim, a classificação granulométrica remove partículas de diâmetro superior à abertura da peneira que não foram cominuídas afim de assegurar a homogeneidade das amostras.

Embora Hagelüken (2006) sugira perdas durante o processamento mecânico de REEE inferiores a 20% para fins de reciclagem, Yamane (2012) verificou 29% de perdas utilizando moinho de martelos, enquanto que Veit *et al.* (2014) obtiveram perdas de aproximadamente 50% ao separar granulometricamente o REEE cominuído por densidade.

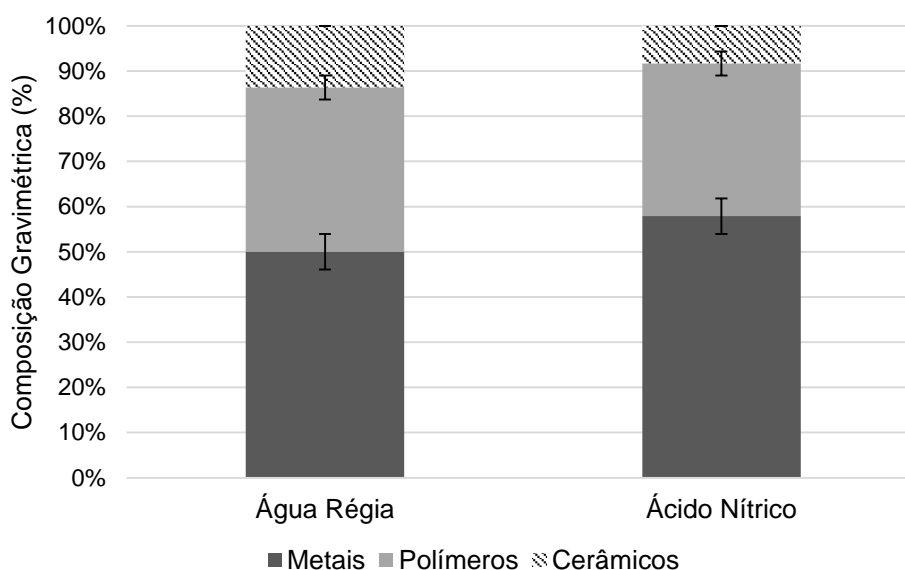
Uma vez que as perdas obtidas no presente estudo foram inferiores aos estudos reportados, percebe-se que estas diferenças podem ser atribuídas não só ao tipo de REEE, quanto ao equipamento de cominuição empregado (tipo, capacidade, modelo). Para reduzir perdas, deve-se sempre atentar para a vedação e abertura

interna do equipamento, as quais tem função de bloquear a perda de partículas para o ambiente.

### 5.2.2 Ensaios de digestão ácida e de perda ao fogo

Empregando-se ensaios de digestão ácida com a água régia e ácido nítrico, lixiviantes amplamente reportados na literatura (SHENG & ETSELL, 2007; PARK & FRAY, 2009; CYGANOWSKI *et al.* 2017, ELOMAA *et al.*, 2017), além dos ensaios de perda ao fogo, foi possível determinar a composição das PCI e dos componentes eletrônicos de lâmpadas de LED inservíveis. As concentrações de metais nos ensaios com água régia e ácido nítrico foram inferiores a 60%, embora a lixiviação em ácido nítrico tenha sido mais eficiente. A Figura 4 apresenta a composição utilizando água régia e ácido nítrico.

Figura 4: Composição das PCI e dos componentes eletrônicos de lâmpadas de LED inservíveis digeridos com água régia e ácido nítrico.



Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser observado na Figura 4, a fração metálica representou 50 % das PCI e dos componentes eletrônicos, corroborando com Virolainen (2013), que também verificou valores máximos de 60 % em PCI. Para garantir a solubilização dos metais neste estudo, a metodologia sugerida por Park & Fray (2009) foi modificada a partir de Yamane *et al.* (2011). Desta forma, enquanto foi



mantida a proporção sólido/líquido que demonstrou maior eficiência na lixiviação de 1:20, o tempo de reação foi aumentado de 3 horas para 24 horas.

Para fins de comparação e com intuito de abranger uma gama maior de metais solubilizados pela água régia, com foco especial nas terras raras, utilizou-se também o ácido nítrico.

Na Figura 4 pode-se observar que a fração metálica após a digestão com ácido nítrico representou 58 %. Em função do acréscimo na eficiência da lixiviação de metais proporcionada pelo uso do ácido nítrico, as frações das parcelas cerâmicas e poliméricas, responsáveis por encapsular os metais nas PCI, diminuíram de 50 % para 42 %. Adicionalmente, observa-se que a diferença entre a eficiência de lixiviação do ácido nítrico e água régia não é significativa e é dada pela diferença entre as metodologias adotadas.

A composição das PCI pode variar dependendo do tipo de equipamento, tempo de uso, tamanho, fabricante, dentre outros fatores. Por exemplo, placas de circuito impresso de telefones celulares possuem em massa 63 % de metais, 24 % de cerâmicos e 13 % de polímeros, enquanto que computadores pessoais contêm 45 % de metais, 27 % de polímeros e 28 % de cerâmicos (YAMANE *et al.*, 2011).

No entanto, PCI contendo 30 % de metais já são consideradas viáveis economicamente para reciclagem (KUMAR, HOLUSZKO & ESPINOSA, 2017), o que reforça o potencial das lâmpadas de LED para recuperação dos metais sob o ponto de vista econômico.

Nardelli *et al.* (2017) reportam que a tendência do mercado é substituir lâmpadas fluorescentes por LED, visto que o tempo de vida útil é maior, a qualidade de iluminação é melhor e a tecnologia do LED vem se desenvolvendo rapidamente com os anos.

Em locais que já utilizam lâmpadas de LED, De Santi *et al.* (2015) reportam como comum a reutilização de componentes de lâmpadas de LED, visto que seu tempo de vida útil depende mais da estabilidade de seu *drive* e dos elementos óticos, do que da degradação dos chips de LED em si.

Apesar disso, haverá um conseqüente aumento na geração desse tipo de REEE, o que também reforça a importância, sob o ponto de vista ambiental, de estudos tanto de caracterização quanto de reciclagem.

### **5.2.3 Determinação da concentração de metais nos extratos lixiviados**

Conforme mencionado, foi possível determinar o teor dos metais lixiviados a partir das placas de circuito impresso e dos componentes eletrônicos de lâmpadas de LED inservíveis (Tabela 5). Também estão apresentados na Tabela 6 a concentração de metais reportadas em diferentes estudos e com diferentes lâmpadas para fins de comparação.

Percebe-se que as concentrações dos metais quantificados por lixiviação em água régia foram superiores àqueles encontrados aplicando-se ácido nítrico. Estes resultados também contrastam com os apresentados na Figura 3, onde a fração metálica na digestão com ácido nítrico (58%) foi superior à da água régia (50%). Possivelmente esta diferença possa ser atribuída à metodologia adotada para as duas rotas de lixiviação.

Enquanto Graedel (2011) comenta que a composição de PCI pode incluir mais de 60 elementos diferentes, Isildar et al. (2018) descrevem a complexidade em conseguir lixiviar seletivamente todos os elementos presentes nesses equipamentos. Como se sabe, o emprego da água régia é reportado comumente para caracterização de metais de interesse econômico provenientes de REEE, tais quais ouro, prata, cobre e alumínio (SYED, 2012).

A digestão em ácido nítrico permitiu complementar a caracterização das lâmpadas de LED incluindo as terras raras, pois como pode ser observada na Tabela 5, para os metais alumínio, antimônio, níquel, cobre, ouro e prata, a água régia foi mais eficiente, corroborando sua escolha como lixiviante preferencial (SHENG & ETSELL, 2007; TUNCUK *et al.*, 2012). A diferença observada para o arsênio foi insignificante, podendo ser atribuída a margem de erro de leitura do equipamento.

Tabela 5: Concentração de metais (mg/kg) nas PCI e componentes eletrônicos das lâmpadas de LED.

	LED (Ácido nítrico*)	LED (Água régia*)
<b>Alumínio</b>	85.071,60 ± 4.888,01	110.923,00 ± 3.641,78
<b>Antimônio</b>	143,20 ± 15,83	212,50 ± 14,41
<b>Arsênio</b>	67,71 ± 3,20	66,00 ± 2,65
<b>Cério</b>	16,29 ± 0,48	ND
<b>Cobre</b>	83.379,54 ± 2.216,58	94.492,00 ± 6.255,39
<b>Gálio</b>	ND	ND
<b>Ítrio</b>	20,80 ± 0,07	ND
<b>Níquel</b>	851,44 ± 265,30	761,00 ± 425,54
<b>Ouro</b>	ND	348,50 ± 55,06
<b>Prata</b>	47,37 ± 35,60	384,00 ± 22,00

\* Resultados obtidos a partir da análise de 6 amostras.

Quando se observa a caracterização do grupo terras raras, percebe-se (Tabela 5) que o cério e o ítrio foram lixiviados apenas com o uso do ácido nítrico. Atualmente esses elementos apresentam elevados valores de mercado, uma vez que estão em escassez por conta do monopólio da China que possui 40% das reservas no mundo (ZEPF, 2013). Sendo assim, percebe-se que as lâmpadas de LED podem ser uma fonte alternativa para recuperação de cério e ítrio. Embora os resultados deste trabalho demonstrem que ambos os metais se encontrem em baixas concentrações percentuais nas PCI de REEE (0,0016% e 0,0021% para cério e ítrio, respectivamente), comparados aos encontrados em minérios como xenótimo e laterita (aproximadamente 3% para cério e 65% para o ítrio), devido ao fato de serem recursos esgotáveis e suas reservas serem de pequeno porte (GRANDELL *et al.*, 2016), suas demandas crescem com a diversidade de aplicações em EEE (ZHANG *et al.*, 2017).

Quando comparado a estudo realizado com lâmpadas fluorescentes (TUNSU *et al.*, 2014), as terras raras foram lixiviadas pela água-régia em função da temperatura utilizada ( $\pm 90^{\circ}\text{C}$ ), que elevou o coeficiente de solubilização. Ippolito *et al.* (2017) avaliaram a recuperação de cério e ítrio a partir de lâmpadas fluorescentes utilizando hidróxido de bário e ácido sulfúrico concentrado à temperaturas elevadas em reação por 3 horas. Neste estudo, os autores obtiveram recuperação de até 90% e 99,8% para o cério e ítrio, respectivamente. Entretanto, com o aquecimento dos lixivantes, também aumenta a liberação de gases perigosos, exigindo tratamento diferenciado.

Tabela 6: Concentração de metais (mg/kg) nas PCI e componentes eletrônicos em diferentes modelos de lâmpadas.

	LED (Ácido nítrico*)	LED (Água régia*)	LED <sup>1</sup>	Microled <sup>2</sup>	CFL <sup>3</sup>	CFL <sup>2</sup>
<b>Alumínio</b>	85.071,60 ± 4.888,01	110.923,00 ± 3.641,78	947.000,0 0	84,50	1.100,0 0	31.700,00
<b>Antimônio</b>	143,20 ± 15,83	212,50 ± 14,41	123,00	25,90	ND	117,00
<b>Arsênio</b>	67,71 ± 3,20	66,00 ± 2,65	ND	ND	ND	2,60
<b>Cério</b>	16,29 ± 0,48	ND	7,80	ND	400,00	9,60
<b>Cobre</b>	83.379,54 ± 2.216,58	94.492,00 ± 6.255,39	31.600,00	31,80	500,00	111.000,0 0
<b>Gálio</b>	ND	ND	108,00	3,80	ND	6,00
<b>Ítrio</b>	20,80 ± 0,07	ND	1,70	ND	680,00	2.540,00
<b>Níquel</b>	851,44 ± 265,30	761,00 ± 425,54	151,00	4.083,00	200,00	120,00
<b>Ouro</b>	ND	348,50 ± 55,06	2,20	115,90	ND	ND
<b>Prata</b>	47,37 ± 35,60	384,00 ± 22,00	159,00	520,00	ND	12,20

<sup>1</sup> Resultados obtidos por Lim *et al.* (2013). <sup>2</sup> Resultados obtidos por Lim *et al.* (2011).

<sup>3</sup> Resultados obtidos por Tunsu *et al.* (2014).

Legenda: CFL - *Compact Fluorescent Lamp*, LED – *Light Emitting Diode*

O cério e o ítrio também estão presentes em outros tipos de lâmpadas, mas nas fluorescentes é que sua concentração é mais elevada (TUNSU *et al.*, 2014; LIM *et al.*, 2013), despertando maior interesse do ponto de vista da reciclagem. Dessa forma, para a avaliação do emprego de ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico, bem como amônia na recuperação de terras raras a partir de lâmpadas fluorescentes, De Michelis *et al.* (2011) verificaram que a amônia não era adequada para recuperar o ítrio, o HNO<sub>3</sub> gerava vapores tóxicos, enquanto que o HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiveram a mesma taxa de solubilização do ítrio (aproximadamente 85%). Peelman *et al.* (2014) descreveram que os fósforos amarelos e aluminados são os que apresentam maior quantidade de cério, porém estes são resistentes ao ataque ácido.

Lim *et al.* (2013) reporta ainda a presença de gálio nas lâmpadas de LED. No entanto, não foi detectado gálio nas amostras analisadas, o que pode ser atribuído a interferências no método de detecção ou a diferença entre as amostras em virtude de modelos, fabricantes, tamanhos, etc. Por fim, apesar de não terem sido analisados no presente estudo, outros elementos ditos terras raras como o térbio e o európio também são comumente utilizados na fabricação industrial de lâmpadas fluorescentes (compactas e lineares) e de LED (CGEE, 2013).

Quando se observa a caracterização e presença de metais nobres, percebe-se nos resultados apresentados na Tabela 6 a presença desse grupo de metais apenas em lâmpadas de LED e MICROLED. A prata verificada também em outros tipos de lâmpadas aparece em concentrações inferiores (LIM *et al.*, 2011; LIM *et al.*, 2013). Os metais preciosos são sem dúvida os elementos que fomentam a reciclagem de REEE, e por isso, as PCI podem ser uma excelente fonte para a recuperação desses materiais (ZHANG *et al.*, 2017; VEIT *et al.*, 2014).

Neste estudo, o ouro presente nas PCI e componentes eletrônicos das lâmpadas de LED foi lixiviado somente em água régia conforme esperado, enquanto que a prata foi lixiviada completamente em água régia e parcialmente em ácido nítrico nas condições experimentais adotadas. De acordo com Vogel (1981), somente a água régia é capaz de dissolver completamente o ouro, e por esta razão não foi detectado através da lixiviação em ácido nítrico. Segundo o mesmo autor, o ácido nítrico apenas apresenta maior potencial de lixiviação da prata para concentrações superiores à 8M, explicando o motivo deste metal ter sido melhor recuperado neste estudo com emprego de água régia.

Park & Fray (2009) verificaram que, embora a concentração do ouro e prata representam menos de 1% em massa das PCI de computadores, esses podem corresponder a aproximadamente 80% da recuperação financeira com a venda dos metais extraídos.

Por outro lado, comparando os resultados obtidos com lâmpadas fluorescentes e incandescentes é notável que as lâmpadas de LED possuem um potencial de reciclagem para ouro e prata superior, corroborando a favor da viabilidade financeira para recuperação destes metais (Lim *et al.*, 2013; Tunsu *et al.*, 2014). As concentrações de ouro e prata encontradas em PCI de lâmpadas de LED estudadas são equiparadas àquelas encontradas em celulares, computadores e *laptops* (SHENG & ETSELL, 2007; PARK & FRAY, 2009; YAMANE *et al.*, 2011; VATS & SINGH, 2015).

Apesar do ouro ser o metal de maior interesse econômico e mais explorado em estudos de recuperação de metais a partir de PCI, haja visto a quantidade de ouro extraído em 2014 (aproximadamente 300t) (USGS, 2014), apenas um

estudo foi encontrado tendo como foco as lâmpadas de LED. Murakami *et al.* (2015) lixiviaram o ouro com água-régia a 80°C, seguido de separação por troca de íons, usando a poliamina comercial permutadora de ânions de nome Diaion WA21J, a qual extraiu o ouro com 100% de pureza.

Juntos, os metais preciosos e as terras raras representam elementos críticos sob a perspectiva ambiental, devido à exaustão de reservas minerais, e sob a perspectiva econômica, visto que possuem elevado valor de mercado (GRAEDEL, 2011; CGEE, 2013). Dessa forma, os resultados obtidos demonstraram que a realização do processo de digestão com ambos lixiviantes é uma estratégia interessante na caracterização desses grupos de metais.

Apesar dos metais preciosos serem o principal foco da reciclagem de REEE, outros metais, tais como alumínio, cobre e metais considerados perigosos também merecem atenção, seja pela importância ambiental de serem reciclados quanto pela necessidade de tratamento afim de evitar a contaminação ambiental.

Nas amostras analisadas, o alumínio foi o metal mais abundante para os dois tipos de lixiviantes utilizados, sendo obtidas concentrações maiores ( $110.923\text{mg.kg}^{-1}$ ) para a água régia (Tabela 5). Este resultado já era esperado, e quando comparados a outros estudos, a presença de alumínio pode ser até 3 vezes maior em lâmpadas de LED, visto que o alumínio pode compor até 10% da fração metálica (LIM *et al.*, 2011; LIM *et al.*, 2013). Lembrando ainda, que no presente estudo, a carcaça metálica, que também pode ser composta por alumínio, não foi analisada quantitativamente.

Segundo Vogel (1981), o ácido mais indicado na lixiviação do alumínio é o clorídrico. No entanto, outros ácidos como sulfúrico e nítrico também podem ser utilizados, apesar do processo de solubilização torna-se mais lento. Mesmo tendo valor de mercado inferior aos daqueles preciosos, a quantidade encontrada nas lâmpadas de LED pode viabilizar sua recuperação.

Da mesma forma, o cobre foi o segundo metal encontrado em maior abundância nas lâmpadas de LED e fluorescentes (Tabela 6). Os dois agentes lixiviantes utilizados no estudo solubilizaram o cobre, observando-se maiores recuperações com uso de água régia, provavelmente em função da concentração utilizada de ácido nítrico (2N), assim como observado para a prata. A concentração de cobre

nas lâmpadas fluorescentes reportada por Lim *et al.* (2013) utilizando água régia é consideravelmente maior que do estudo realizado por Tunsu *et al.* (2014), em consonância com os resultados apresentados no presente estudo.

Estudos de recuperação de cobre a partir de REEE são abundantes na literatura. O cobre, que pode representar até 3% do minério, chega a representar até 21% da massa das PCI, representando assim uma alternativa viável de fonte secundária de metais, além de evitar que as reservas naturais dos metais sejam intensivamente exploradas (CUI & FORSSBERG, 2003; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017).

Para lâmpadas fluorescentes, o cobre pode ser recuperado usando ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico. Carolis *et al.* (2015) concluíram que o ácido clorídrico 12M obteve maior extração de cobre. Já para lâmpadas de LED não foram encontrados estudos na literatura.

Já o arsênio pode existir na natureza sob diferentes formas químicas sendo utilizado em aplicações industriais, como na manufatura de vidros, materiais semicondutores e fotocondutores (IARC, 2012). Este metal é considerado perigoso, visto que, a exposição a compostos inorgânicos de arsênio pode induzir doenças, tais como: conjuntivite, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele, entre outras (BALDISSARELLI *et al.*, 2009).

Neste estudo, percebeu-se que o arsênio foi detectado em pequenas concentrações (Tabela 5) em PCI de LED, da mesma forma como encontrado por Lim *et al.* (2013) para lâmpadas fluorescentes. Os autores destacam a necessidade de sua caracterização em lâmpadas de maneira geral pois sua presença pode ser preocupante sob o ponto de vista ambiental e de saúde pública. Tal fato alerta para o potencial de contaminação e consequente necessidade de tratamento das lâmpadas de LED, afim de evitar a contaminação ambiental, e para os cuidados que devem ser tomados em processos de reciclagem que envolvam a lixiviação do arsênio, ainda que visando a recuperação de outros metais.

Outro metal analisado foi o antimônio, que se destaca na indústria de semicondutores para a construção de diodos (BARBALACE, 1995). Neste

estudo, o metal foi encontrado nas PCI e componentes eletrônicos de lâmpadas de LED em maior concentração, quando comparado às lâmpadas fluorescente e incandescente (Tabela 6). Tal fato justifica-se, pois de acordo com Vogel (1981), o antimônio é lixiviado em ácido sulfúrico aquecido e em elevadas concentrações, e em ácido nítrico, o antimônio é oxidado formando um produto insolúvel.

A concentração de níquel foi similar utilizando os agentes lixiviantes estudados. Segundo Vogel (1981), o ácido nítrico, mesmo em baixa concentração tem potencial para solubilizar o níquel, justificando sua concentração quando comparado à lixiviação com água-régia.

Entretanto, ao comparar os resultados obtidos às concentrações reportadas em outros estudos houveram diferenças consideráveis, sendo que lâmpadas de MICROLED apresentaram concentração bem superior ( $4.083\text{mg.kg}^{-1}$ ), enquanto que nas lâmpadas fluorescentes e incandescentes, a concentração foi de no máximo  $200\text{mg.kg}^{-1}$ .

Por fim, comparando os resultados obtidos com o estudo realizado por Lim *et al.* (2013) com apenas um modelo de lâmpada de LED, as diferenças observadas podem ser atribuídas as amostras analisadas, visto que no presente estudo analisou-se um lote misto contendo 16 modelos diferentes de lâmpadas de LED.

De todas as formas, percebe-se a necessidade de estudos visando a reciclagem de metais a partir de lâmpadas de LED. Como a complexidade da composição das PCI de REEE reflete a funcionalidade prevista para seu uso, Isildar *et al.* (2017) reportam que novos métodos podem ser combinados com métodos convencionais, tais como a biohidrometalurgia, afim de criar novas tecnologias híbridas. Neste caminho, Hopf *et al.* (2017) recentemente descreveram a lixiviação biológica usando a cultura mista simbiótica Kombucha (constituída por leveduras e bactérias) para recuperação de 67,9% de ítrio a partir de lâmpadas fluorescentes, demonstrando assim novos caminhos que se desenham para a reciclagem de metais a partir de REEE com processos menos agressivos ao meio ambiente e à saúde do trabalhador.



### 5.3 Etapa 3: Recuperação de ouro e prata por lixiviação em tiouréia

Os experimentos foram realizados de acordo com a matriz de planejamento descrita na Tabela 7, em que são apresentadas as variáveis de entrada (temperatura, tempo, concentração de tiouréia e porcentagem de  $\text{Fe}^{+3}$ ) e a resposta (porcentagem recuperada de prata), correspondentes a cada ensaio. Para evitar resultados tendenciosos os experimentos foram realizados de forma aleatória.

Tabela 7: Recuperação de Prata.

<b>Experimento</b>	<b>Extração de Prata (%)</b>
7	30,92
1	69,58
6	17,05
2	30,54
4	15,39
8	52,68
3	16,98
9	32,29
5*	11,96
15	32,51
10	42,75
11*	11,96
14	66,85
16	75,11
13	24,56
18	38,50
12	39,56
17	49,26
20*	11,96
22	19,40
26	23,95
19	37,21
21	44,34
27	28,35
24*	11,96
25	42,44
23	39,11

\*Valores de concentração a baixo do limite de quantificação do método (0,158mg/L).

A partir dos dados apresentados na Tabela 7, a Figura 5 ilustra a solubilização de prata obtida nos ensaios comparadas aos resultados da concentração média anteriormente obtida na caracterização.

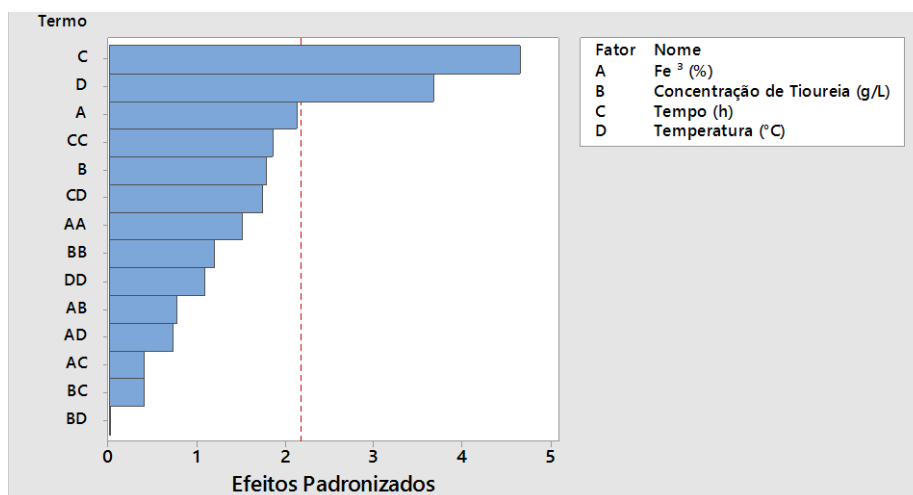
Observa-se na Tabela 8 que o valor máximo obtido para recuperação de prata foi de 75,11% sob as condições ótimas: temperatura de 30°C, tempo de digestão de 1 hora, concentração de toureia 30 g/L e 0,4% de íons férricos. Já os valores mínimos de recuperação se apresentaram nos experimentos 5, 11, 20 e 24, no qual foram considerados o limite de detecção do método de 0,158mg/L.

Partindo-se do pressuposto que a análise da influência dos parâmetros na recuperação da prata é essencial para a otimização do experimento, utilizou-se o diagrama de Pareto e a análise de variância (ANOVA).

Existem uma série de fatores que implicam em falhas na recuperação da prata em amostras reais como: a diferença da composição amostral, erros advindos do método de análise, condições dos ensaios e etc. Diante disso, para a análise dos dados fez-se necessária a consideração de um nível de 95% de confiança, ou seja, com probabilidade de significância  $\alpha = 0,05$ .

O Diagrama de Pareto (Figura 6) representa os efeitos estimados padronizados que cada variável exerce na resposta avaliada. A linha vertical pontilhada indica o nível de confiança, ou seja, o limite de rejeição da hipótese nula ( $\alpha = 0,05$ ), devendo assim ser considerado, para a avaliação da resposta, apenas os efeitos localizados a direita desta.

Figura 5: Diagrama de Pareto dos efeitos em relação a recuperação da prata.



Fonte: Autoria própria.

A análise do diagrama de Pareto (Figura 6) indica que as variáveis tempo e temperatura são significativas para a recuperação de prata de PCI de lâmpadas de LED, visto que estes fatores se apresentam a direita da linha pontilhada.

Para a confirmação da significância estatística dos efeitos das variáveis na recuperação de prata a partir de lâmpadas de LED, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) conforme apresentado na Tabela 8. Na ANOVA o Valor  $p$  indica a probabilidade que cada variável possui de não ser considerada estatisticamente significativa para a resposta, ou seja, de estar dentro da região de aceitação de hipótese nula.

Tabela 8: Análise de variância (ANOVA) para recuperação da prata.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados (Ajustada)	Quadrados Médios (Ajustada)	Valor F	Valor P
Temperatura (°C)	2	1692,71	846,36	8,02	0,003
Tempo (h)	2	2905,50	1452,75	13,77	0,000
Concentração de Tiouréia (g/L)	2	531,98	265,99	2,52	0,108
Fe <sup>3+</sup> (%)	2	785,30	392,65	3,72	0,044

Fonte: Statistica

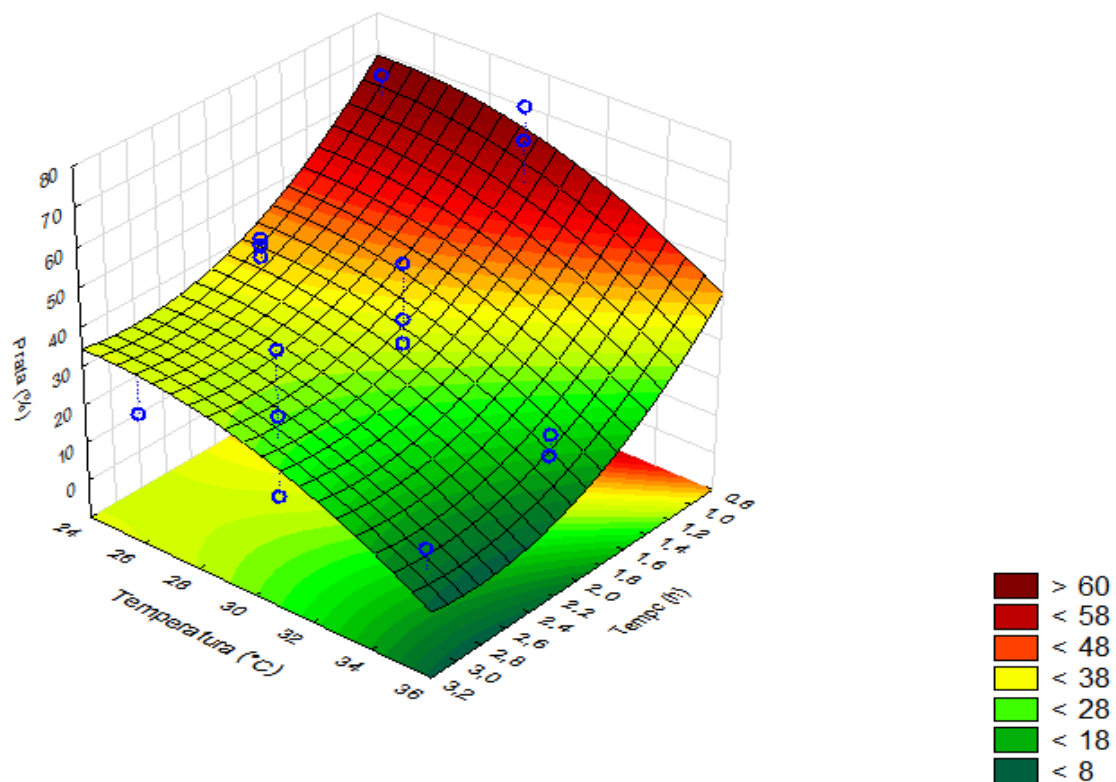
Para recuperação de prata (Tabela 8) verifica-se que as variáveis tempo, temperatura e porcentagem de Fe<sup>3+</sup> estão fora do limite de rejeição da hipótese nula, ou seja, são menores que 0,05 consolidando-se então como os parâmetros que apresentam maior efeito na lixiviação da prata. Estes resultados confirmam a análise do diagrama de Pareto (Figura 6). Destaca-se que, o modelo apresentou R<sup>2</sup> de 77,09%, demonstrando ajuste satisfatório.

Ainda utilizando a ANOVA para demonstrar que o modelo matemático é estatisticamente significativo, foi realizada a análise do Valor F (F calculado e F crítico). Se o F calculado é maior que o F crítico, segundo Box, Hunter e Hunter (1978), não há falta de ajuste para o modelo proposto. Então, foi determinado F calculado e crítico para as variáveis que apresentam efeito significativo na recuperação da prata (Tabela 8). A partir da análise dos resultados, o valor de F calculado (13,77) para o parâmetro tempo é maior que o valor de F crítico (3,03), o que também ocorre para a variável temperatura, onde o valor de F calculado é 8,02 e o de F crítico é 3,03.

Outra maneira de demonstrar se o modelo é estatisticamente significativo, é a partir da medida descritiva da qualidade do ajuste ( $R^2$ ). No DBB para recuperação de prata, o  $R^2$  foi igual a 83,35 %. Dessa forma, com base apenas no valor de  $R^2$ , o DBB pode ser utilizado como um modelo preditivo para a modelagem matemática de recuperação de prata.

A fim de uma melhor visualização das interações entre as variáveis significativas e do ponto ótimo de operação do experimento para recuperação de prata em lâmpadas de LED, a representação gráfica a seguir demonstra a superfície de resposta em função das variáveis analisadas.

Figura 6: Superfície de resposta em função das variáveis tempo e temperatura para recuperação da prata.



Fonte: Statistica 10.

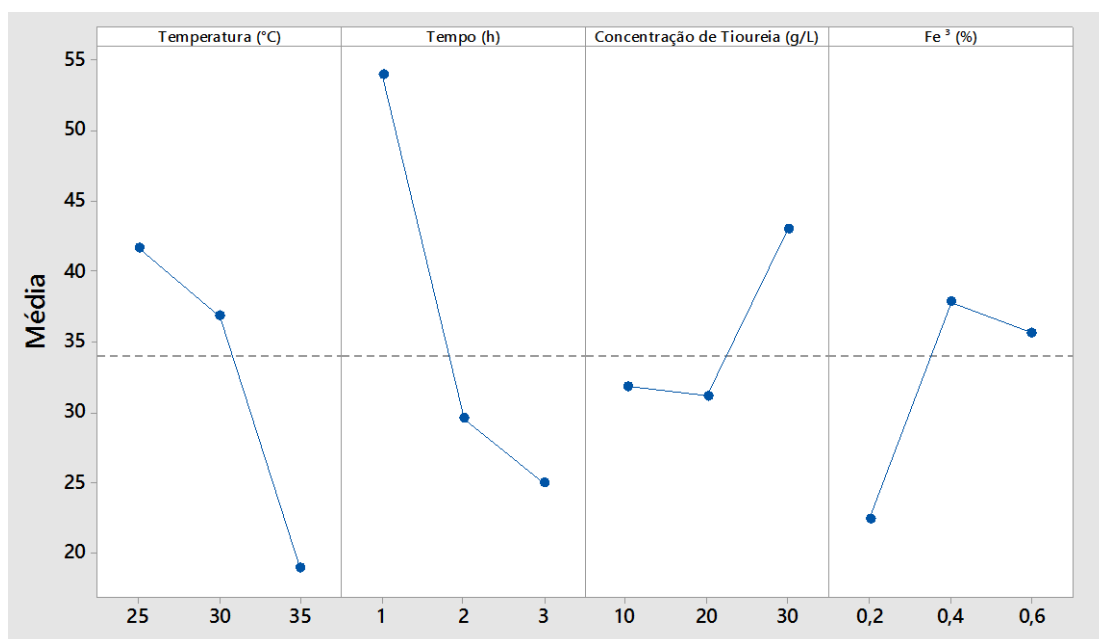
A superfície de resposta (Figura 7) foi determinada em função das variáveis tempo e temperatura, pois foram significativas ao processo de recuperação da prata. Analisando em conjunto todas as variáveis otimizadas, pode-se trabalhar com valores mínimos de 10g/L para concentração de tiouréia, visto que o parâmetro não tem influência significativa na recuperação da prata. Os valores

de porcentagem de  $\text{Fe}^{3+}$  se estabeleceram em 0,4%, pois é o valor médio entre os analisados.

Observa-se que a área de cor vermelha no gráfico apresentado na Figura 7 mostra que para obter melhores resultados para lixiviação de prata o experimento deve ser conduzido a temperaturas menores que  $25^{\circ}\text{C}$  e tempos de reação menores que uma hora. As respostas de recuperação de prata para tempos de digestão maiores que 2 horas foram geralmente menores que 30%, isso se deve a precipitação do elemento quando exposto a essa condição.

Afim de estabelecer a máxima eficiência, foi definida a partir do gráfico de efeitos principais (Figura 8), a combinação dos parâmetros tempo, temperatura, concentração de tiouréia e porcentagem de íons férricos em que é possível obter os melhores resultados de lixiviação de prata.

Figura 7: Gráfico de efeitos principais na recuperação da prata.



Fonte: Minitab 18.

Diante da análise da Figura 8, estima-se que para temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , tempo de digestão de 1 hora, concentração de tiouréia de 30g/L e porcentagem de íons férricos de 0,4%, é possível obter a maior eficiência de solubilização da prata, superior a 75%.



Na pesquisa bibliográfica realizada, apenas três estudos utilizando a tiouréia como lixiviante foram encontrados para recuperação de prata a partir de REEE, sendo sumarizados na Tabela 9.

Tabela 9: Compilação de resultados para extração de cobre por tiouréia de resíduos eletroeletrônicos.

Referência	REEE	Condições ótimas	Extração da prata (%)
<b>Ficeriová et al. (2008)</b>	PCI de eletrônicos variados	20°C; 2h; 10 g/L CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ;	83,0
<b>Lee et al. (2010)</b>	PCI de computador	Temperatura ambiente; 7h; 5 g/L CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 0,7% Fe <sup>3+</sup>	100,0
<b>Jing-Ying et al. (2012)</b>	PCI de celular	25°C; 2h; 24 g/L CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 0,6% Fe <sup>3</sup>	50,0
<b>Estudo atual</b>	PCI de lâmpadas de LED	30°C; 1h; 30 g/L CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 0,4% Fe <sup>3</sup>	75,0

Legenda: PCI – Placas de circuito impresso

De acordo com a Tabela 9, Ficeriová *et al.* (2008) recuperou 83% de prata a partir de resíduos eletroeletrônicos, lixiviando com tiouréia em concentração igual a 10g/L. Já para concentração de 24g/L, Jing-Ying *et al.* (2012) recuperaram apenas 50% da prata. Lee *et al.* (2010) lixiviou em concentração de 5g/L 100% da prata contida em PCI.

Observa-se na Tabela 9 que diferentes concentrações do lixiviante foram utilizadas, corroborando com o fato de que a heterogeneidade dos REEE é fator determinante na solubilização de metais preciosos. Em comparação a este estudo, os parâmetros de Jing-Ying *et al.* (2012) são próximos aos otimizados, visto que para a concentração de 30g/L foi apresentada eficiência de extração de 75,11%.

De acordo com a Tabela 9, Jing-Ying *et al.* (2012), ao estudarem os parâmetros que influenciam a lixiviação de prata com tiouréia, concluíram que a temperatura ideal foi de cerca de 25°C para lixiviação em 2 horas. Já Lee *et al.* (2010) chegaram a parâmetros ótimos para a reação aquecendo a amostra em 27°C para tempo de reação de 7 horas. Ficeriová *et al.* (2008) determinaram temperatura de 20°C para recuperação de 83% da prata presente em PCI, porém o tempo de reação se estabeleceu em 2 horas.

Embora a temperatura proposta por Jing-Ying *et al.* (2012) seja similar a utilizada neste trabalho, o tempo de reação foi superior ao otimizado de 1 hora. Diante dos resultados obtidos e dos estudos apresentados na Tabela 9 nota-se que

para tempos de reação inferiores a 2 horas foram obtidas maiores eficiências na recuperação de prata, isso se explica, pois em longos tempos de reação a prata tende a precipitar quando em contato com o lixiviante. Outro fator importante é que a temperatura não deve ultrapassar 30°C, pois de acordo com Trindade (1994), a tiouréia é um composto termicamente instável, o qual perde seu poder de solubilização em altas temperaturas.

Apesar dos íons férricos se apresentarem como bons oxidantes, reduzindo o consumo da tiouréia (TRINDADE, 1994), apenas Lee *et al.* (2010) e Jing-Ying *et al.* (2012) adicionaram o sulfato férrico na reação de lixiviação de prata a partir de REEE. As concentrações de Fe<sup>3+</sup> utilizadas foram de 0,7% e 0,6%, respectivamente, sendo essas superiores a definida neste trabalho, de 0,4%. Ficeriová *et al.* (2008) não adicionaram íons férricos ao sistema e obtiveram 83% de recuperação de prata, demonstrando que são necessários mais estudos envolvendo o uso desta substância oxidante, visando determinar a quantidade ideal a ser utilizada na recuperação de prata.

Diante da bibliografia supracitada, na qual não foi encontrada nenhum estudo para recuperação de prata de lâmpadas de LED e dos resultados obtidos, ainda que os resultados para lixiviação do ouro não tenham sido apresentados, observou-se a necessidade de estudos nesta área, além de sua viabilidade econômica.

Para recuperação de ouro apenas um estudo para lâmpadas de LED foi encontrado, sendo realizado por Murakami *et al.* (2015). Os autores obtiveram 100% de recuperação do ouro a partir do ciclo experimental composto por lixiviação em água régia; adsorção em poliamina comercial usando tiouréia como eluente; e precipitação a partir da adição de boro-hidreto de sódio.

Uma avaliação econômica da reciclagem de REEE foi realizada por Cucchiella *et al.* (2015) que elaboraram uma lista dos dez materiais com maior potencial de lucro (ouro, cobre, paládio, plásticos, prata, alumínio, estanho, bário, platina e cobalto), onde somente o ouro representa 50,4% de potencial de lucro da reciclagem, demonstrando o potencial econômico da reciclagem das lâmpadas de LED.



## 6. Considerações Finais

Na composição gravimétrica, os polímeros representaram a maior fração (37%) do lote misto de lâmpadas de LED estudadas, no entanto, as placas de circuito impresso, juntamente com os componentes eletrônicos, representaram 13%, podendo chegar a 21% conforme relatado em outros estudos, demonstrando o potencial de reciclagem de metais a partir de lâmpadas de LED inservíveis.

Os resultados de caracterização permitiram identificar a presença de metais valiosos, como os metais preciosos e as terras raras, que podem ser recuperados a partir das placas de circuito impresso e dos componentes eletrônicos de lâmpadas de LED inservíveis. Complementar o processo de caracterização de REEE, realizado comumente com água régia, com a digestão em paralelo com ácido nítrico demonstrou ser vantajoso para identificar a presença de elementos terras raras, que juntamente com os metais preciosos, são considerados metais críticos, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico.

Comparado a outros trabalhos reportados na literatura com lâmpadas fluorescentes e incandescentes, o ouro só foi encontrado em lâmpadas de LED, o que reforça seu respectivo potencial econômico.

Também foi identificada a presença de arsênio nas lâmpadas de LED, o que demonstra que além do potencial de reciclagem também há o potencial de contaminação ambiental, o que exige cuidados no gerenciamento.

Em função da tendência de uso e substituição por lâmpadas de LED devido à durabilidade e economia de energia, a reciclagem é, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, necessária. Para isso foram realizados ensaios de recuperação de ouro e prata por tiouréia, que quando comparada a cianetação, têm vantagens como: maior velocidade da reação associada a menor toxicidade e custo com eficiência acima de 75%.

Os parâmetros: concentrações de tiouréia, porcentagem de íons férricos, tempo de digestão e temperatura, foram avaliados e o tempo de digestão da amostra e a temperatura da solução apresentaram maior influência sobre a lixiviação de prata quando comparados aos outros parâmetros. A solução contendo 30g/L de tiouréia e 0,4% de  $\text{Fe}^{3+}$  mostrou-se a mais eficiente para a lixiviação da prata.

Sob essa condição, 75,11% da prata foi extraído das PCI de lâmpadas de LED em 2h e à 30°C. A extração de ouro não pode ser determinada devido à problemas com o equipamento de análise.

Os resultados obtidos no presente estudo demonstraram o elevado potencial de reciclagem das lâmpadas de LED inservíveis, a viabilidade técnica para recuperação de prata por tiouréia e a possibilidade de recuperação de ouro.

## 7. Referências Bibliográficas

1. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.898: Sistema de iluminação de emergência. 1999.
2. —. NBR 16.156: Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos - Requisitos para a Atividade de Manufatura Reversa. 2013.
3. AKCIL, A., ERUST, C., GAHAN, C.S., OZGUN, M., SAHIN, M., TUNCUK, A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants - A review. *Waste Management*. v. 45, p. 258–271, 2015.
4. ANAND, K., JHA, M. K., KUMAR, V., SAHU, R. Recycling of Precious Metal Gold from Waste Electrical and Electronic Equipments (WEEE): A review. *Proceedings of XIII International Seminar on Mineral Processing Technology*. p. 916-923. 2015.
5. ANJUMA, F.; SHAHIDB, M. & AKCILC A. Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale. *Hydrometallurgy*, v. 117–118, p. 1–12, 2012.
6. AYLMORE, M.G., MUIR D.M, Thiosulfate leaching of gold—A review. *Minerals Engineering*, v. 14 (2), p. 135-174, 2001.
7. BALDISSARELLI, L.A., CAPIOTTI, K.M., GHISLENI, G.C., BOGO, M.R., BONAN, C.D. Efeitos do Arsênio Sobre a Atividade das Nucleotidases em Sistema Nervoso Central de Peixe Zebra (*Danio Rerio*). *Anais do IX Mostra de Pesquisa da Pós Graduação PUCRS, Brasil*. p. 3. 2009.
8. BARBALACE. K. Periodic Table of Elements - Antimony - Sb. Disponível em: <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Sb.html>. Acessado em: 30 de setembro de 2018.
9. BAS, A. D.; DEVECI, H.; YAZICI, E. Y. Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. *Separation and Purification Technology*, v. 130, p.151–159, 2014.
10. BEZERRA, M. A., SANTELLI, R. E., OLIVEIRA, E. P., VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.
11. BHAT, V., RAO, P., PATIL, Y. Development of an Integrated Model to Recover Precious Metals from Electronic Scrap - A Novel Strategy for E-

- Waste Management. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, v. 37, p. 397-406. 2012.
12. BINNEMANS, K., JONES, P.T.P. Perspective for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps. *Journal of Rare Earths*, v. 32, p. 195. 2014.
  13. BOX, G. E. P. & BEHNKEN, D. W. Simplex-Sum Designs: A Class of Second Order Rotatable Designs Derivable From Those of First Order. *Ann. Math. Statist.* v. 4, p. 838-864. 1960.
  14. BOX, G.E.P., HUNTER W.G. & HUNTER J.S. *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*. John Wiley and Sons Inc., New York, USA. p. 653. 1978.
  15. BUCHERT, M., MANHART, A., BLEHER, D., PINGEL, D. Recycling critical raw materials from waste electronic equipment. *Oeko-Institut e.V.* p. 88, 2012.
  16. CAROLIS, R., FONTANA, D., PIETRANTONIO, M., PUCCIAMARTI, S., TORELLI, G.N. A Hydrometallurgical Process for Recovering Rare Earths and Metals from Spent Fluorescent Lamps. *Environmental Engineering and Management Journal*, v. 14 (7), p. 1603-1609. 2015.
  17. CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. *Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030*. Brasília, 254p. 2013.
  18. CHING-HWA, L., LI-WEN, T., SRINIVASA, R. P. A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. *Waste Management & Research*. v. 29 (7), p. 677-685, 2011.
  19. CUCCHIELLA, F., D'ADAMO, I., KOH, S.C.L., ROSA, P. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p. 263–272. 2015.
  20. CUI, J., ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 228–256. 2008.
  21. CUI, J., FORSSBERG, E., Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 99, p. 243-263, 2003.
  22. CYGANOWSKI, P., GARBERA, K., LÉSNIOWICZ, A., WOLSKA, J., POHL, P., JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK, D. The recovery of gold from

- the aqua regia leachate of electronic parts using a core-shell type anion exchange resin. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 21, p. 741-750. 2017.
23. DE MICHELIS, I., FERELLA, F., FIORAVANTE, E., VARELLI, VEGLIO, F., Treatment of Exhaust Fluorescent Lamps to Recover Yttrium: Experimental and Process Analyses. *Waste Management*, v. 31, p. 2559 - 2568. 2011.
24. DE SANTI, C., DAL LAGO, M., BUFFOLO, M., MONTI, D., MENEGHINI, M., MENEGHESSO, G., ZANONI, E. Failure Causes and Mechanisms of Retrofit LED Lamps. *Microelectronics Reliability*, v. 55, p. 1765-1759. 2015.
25. ELC - European Lamp Companies Federation. *Environmental Aspects of Lamps. Second Edition*. 17p. 2009.
26. ELOMAA, H., SEISKO, S., JUNNILA, T., SIRVIÖ, T., WILSON, B.P., AROMAA, J., LUNDSTRÖM, M. The Effect of the Redox Potential of Aqua Regia and Temperature on the Au, Cu, and Fe Dissolution from WPCBs. *Recycling*, v. 2 (3), p. 14. 2017.
27. European Commission Directive - RoHS. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the Restriction of the Use of 116 Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. Brussels, Belgium: European Commission. 2003.
28. EVANS, J.W. Introduction and the Significance of Electrometallurgy. Reference Module. *Materials Science and Materials Engineering*. p. 9. 2016.
29. FICERIOVÁ, J., BALÁZ, P., DUTKOVÁ, E., EBERHARD, G., Leaching of Gold and Silver from Crushed Au-Ag Wastes. *The Open Chemical Engineering Journal*, v. 2, p. 6-9. 2008.
30. GHOSH, B., GHOSH, M. K., PARHI, P., MUKHERJEE, P. S., MISHRA, B. K., Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*, v. 94, p. 5-19. 2015.
31. GIL-DE-CASTRO, A., RÖNNBERG, S.K., BOLLEN, M.H.J. Light intensity variation (flicker) and harmonic emission related to LED lamps. *Electric Power Systems Research*, v. 146, p. 107–114. 2017.

32. GRAEDEL, T.E. Metal Stocks & Recycling Rates Recycling Rates of Metals: A Status Report. United Nations Environmental Programme (UNEP), Nairobi, Kenya, 46p. 2011.
33. GRANDELL, L., LETHILA, A., KIVINEN, M., KOLJONEN, T., KIHLMAN, S., LAURI, L. S. Role of Critical Metals in the Future Markets of Clean energy technologies. *Renewable Energy*, v. 95, p. 53-62. 2016.
34. GU, Y., WU, Y., XU, M., MU, X., ZUO, T. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) recycling for a sustainable resource supply in the electronics industry in China. *Journal of Cleaner Production*. v. 127, p. 331-338, 2016.
35. HAGELÜKEN, C. Improving Metal Returns and Eco-Efficiency in Electronics Recycling - A Holistic Approach for Interface Optimisation between Pre-Processing and Integrated Metals Smelting and Refining. IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, Scottsdale, AZ, USA, p. 8-11. 2006.
36. HOPF, S., FLEMMING, K., LEHMANN, F., MOECKEL, R., KUTSCHKE, A., POLLMANN, K. Leaching of Rare Earth Elements from Fluorescent Powder Using the Tea Fungus Kombucha. *Waste Management*, v. 62, p. 211-221. 2017.
37. HU, S.H., XIE, M.Y., HSIEH, Y.M., LIOU, Y.S., CHEN, W.S. Resource recycling of gallium arsenide scrap using leaching-selective precipitation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 34, p. 471–475. 2015.
38. IARC - International Agency for Research on Cancer. Monographs: Review of Human Carcinogens, v. 100, 2012.
39. INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, 2015. Portaria nº 144, de 13 de março de 2015.
40. IPPOLITO, N.M., INNOCENZI, V., DE MICHELIS, I., MEDICI, F., VEGLIO, F. Rare Earth Elements Recovery from Fluorescent Lamps: A New Thermal Pretreatment to Improve the Efficiency of The Hydrometallurgical Process. *Journal of Cleaner Production*, v. 153, p. 287-298. 2017.
41. ISILDAR, A. Biological versus chemical leaching of electronic waste for copper and gold recovery. *Environmental Engineering*. Université Paris-Est, Tese de Doutorado. 2016.

42. ISILDAR, A., RENE, E.R., HULLEBUSCH, E.D.V., LENS, P.N.L.,  
Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management  
and recovery Technologies. *Resources, Conservation & Recycling*, v.135,  
p.296-312, 2017.
43. JHA, M.K., CHOUBEY, P.K., JHA, A.K., KUMARI, A., LEE, J. CHUN,  
KUMAR, V., JEONG, J. Leaching studies for tin recovery from waste e-  
scrap. *Waste Management*, v.32, p.1919-1925, 2012.
44. JING-YING, L., XIU-LI, X., WEN-QUAN, L. Thiourea leaching gold and  
silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste  
Management*, v. 32, p. 1209-1212, 2012.
45. KASPER, A. C. Utilização de técnicas hidrometalúrgicas e  
eletrometalúrgicas na recuperação de ouro proveniente de sucatas de  
telefones celulares (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul. p. 153, 2016.
46. KEYWORTH., B. The role of pyrometallurgy in the recovery of precious  
metals from secondary materials. *Precious Metals*. p. 509–537. 1983.
47. KUMAR, A., HOLUSZKO, M., ESPINOSA, D.C.R. E-waste: An overview  
on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources,  
Conservation and Recycling*, v. 122, p. 32-42. 2017.
48. KUMAR, M., LEE, J., KIM, M., JEONG, J., YOO, K. Leaching of metals  
from waste printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric acid and nitric  
acid. *Environmental. Engineering. Management*. 2012.
49. LIM, S., KANG, D., OGUNSEITAN, O.A., SCHOENUNG, J.M. Potential  
Environmental Impacts from the Metals in Incandescent, Compact  
Fluorescent Lamp (CFL), and Light-Emitting Diode (LED) Bulbs.  
*Environmental Science Technology*, v. 47, p. 1440-1447. 2013.
50. LIM, S.; KANG, D.; OGUNSEITAN, O. A. & SCHOENUNG, J. M. Potential  
Environmental Impacts of Light-Emitting Diodes (LEDs): Metallic  
Resources, Toxicity, and Hazardous Waste Classification. *Environmental  
Science and Technology*, v. 45, p. 320-327, 2011.
51. LISTER, T. E.; WANG, P.; ANDERKO, A. Recovery of critical and value  
metals from mobile electronics enabled by electrochemical processing.  
*Hydrometallurgy*, v.149, p. 228–237, 2014.

52. LOPES, W. L., SANTELLI, R. E., OLIVEIRA, E. P., CARVALHO, M. F. B., BEZERRA, M. A. Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyzer as a hydride generator. *Talanta*, v. 79, p. 1276–1282, 2009.
53. MAGALINI, F., KUEHR, R., BALDÉ, C.P. E-Waste in Latin America: Statistical analysis and policy recommendation. United Nations University – Institute for the Advanced Study of Sustainability. 36p. 2015
54. MARWEDE, M.; CHANCEREL, P.; DEUBZER, O. & JORDAM, R. C. Mass flows of selected target materials in LED products. Conference: Electronics Goes Green. Berlim, Alemanha. 9-12 de Setembro de 2012.
55. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Acordo setorial de lâmpadas de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista. Disponível em <http://www.sinir.gov.br/web/guest/acordo-setorial-de-lampadas-fluorescentes-de-vapor-de-sodio-e-mercurio-e-de-luz-mista>. Acesso em: 20/09/2018.
56. MURAKAMI, H., NISHIHAMA, S., YOSHIZUKA, K., Separation and recovery of gold from waste led using ion exchange method. *Hydrometallurgy*, v. 157, p. 194-198, 2015.
57. NARDELLI, A., DEUSCHLE, E., DE AZEVEDO, L.D., PESSOA, J.L.P., GHISI, E. Assessment of Light Emitting Diodes Technology for General Lighting: A Critical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 75, p. 268-379. 2017.
58. NATUME, R. Y.; SANTANNA, F. S. P. Resíduos Eletroeletrônicos: Um Desafio Para o Desenvolvimento Sustentável e a Nova Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos. In: Anais do 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, SP. p. 1-9 , 2011.
59. PARK, Y. J. & FRAY D. J. Recovery of High Purity Precious Metals from Printed Circuit Boards. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p.1152-1158, 2009.



60. PEELMAN, S., SUN, Z.H., SIETSMA, J., YANG, Y., Leaching of Rare Earth Elements: Past and Present. Proceedings of 1<sup>st</sup> European Rare Earth Resources Conference, ERES2014, Milos, p. 446–456. 2014.
61. PERKINS, D.N., DRISSE, M.B., NXELE, T., SLY, P.D. E-waste: A Global Hazard. *Annals of Global Health*, v. 80, p. 286-295. 2014.
62. PETRANIKOVA, M., ORAC, C., MISKUFOVA, A., HAVLIK, T. Hydrometallurgical Treatment of Printed wiring boards from used Computers after Pyrolytic Treatment. European Metallurgical Conference. Innsbruck, Austria. 2009.
63. PETTER, P. M. H., VEIT, H. M., BERNARDES, A. M. Leaching of gold and silver from printed circuit board of mobile phones. *Rev. Esc. Minas*. v. 68, n. 1, p. 61-68, 2015.
64. POURHOSSEIN, F., MOUSAVI, S. M., Enhancement of copper, nickel, and gallium recovery from LED waste by adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste Management*, v. 79, p. 98-108. 2018.
65. RAO, S.R. Chapter 7: Recycling Metal. In: RAO, S.R. (Editor). *Waste Management Series, vol. 7 – Resources Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. p. 514. 2006.
66. RODRIGUES, A. C.; BOSCOV, M. E. G. & GUNTHER W. M. R. Estimativa da geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos de origem domiciliar: proposição de método e aplicação ao município de São Paulo, São Paulo, Brasil. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 20, p.437-447, 2015.
67. ROSENTAL, S., Capítulo 36 – Terras Raras. LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, R. L. C. (Ed.) *O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 216p. 2013.
68. SANGWAN, K.S., BHAKARA, V., NALIKA, S. , ANDRATB, S.N. Life Cycle Assessment of Incandescent, Fluorescent, Compact Fluorescent and Light Emitting Diode Lamps in an Indian Scenario. *Procedia CIRP*, v. 15, p. 467 – 472. 2014.

69. SCHOLAND., MI. J. & DILLON, H. E. Life-Cycle Assessment of Energy and Environmental Impacts of LED Lighting Products. 71p.U.S. Department of Energy. 2012.
70. SHENG, P.P., ETSELL, T.H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Management & Research*, v. 25 (4), p. 380-383. 2007.
71. SILVA, J. A.; DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, F. L. H.; MADRUGA, M. S.; SANTANA, D. P. Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica. *Química Nova.*, v. 31, p.1073, 2008.
72. SYED, S. Recovery of gold from secondary sources—A review. *Hydrometallurgy*. v. 115, p. 30–51, 2012.
73. TARLEY, C. R. T., SILVEIRA, G., DOS SANTOS, W. N. L., MATOS, G. D., DA SILVA, E. G. P., BEZERRA, M. A., MIRÓ, M., FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchimie Journal.*, v. 92, p. 58–67, 2009.
74. TRINDADE, R. DE B. E. Tiouréia e bromo como lixiviantes alternativos à cianetação de ouro. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
75. TUNCUK, A., STAZI, V., AKCIL, A., YAZICI, E.Y., DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap. *Hydrometallurgy in recycling. Minerals Engineering*, v. 25, p. 28–37. 2012.
76. TUNSU, C., EKBERG, C., RETEGAN. T. Characterization and Leaching of Real Fluorescent Lamp Waste for the Recovery of Rare Earth Metals and Mercury. *Hydrometallurgy*, v. 144-145, p. 91-98. 2014.
77. U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (U.S. DOE). Energy Savings Forecast of Solid-State Lighting in General Illumination Applications. Navigant Consulting, Inc., Building Technologies Program. n. 68. 2014.
78. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Adoption of light-emitting diodes in common lighting applications. *Solid-State Lighting Program*. p. 67, 2017.

79. UBALDINI, S., FORNARI, P., MASSIDDA, R., ABBRUZZESE, C., An innovative thiourea gold leaching process. *Hidrometallurgy*, v. 48, p. 113-124, 1998
80. USGS - United States Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries* 2014. p. 196. 2014.
81. VATS, M.C., SINGH, S.K. Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs): Original article. *Waste Management*, v. 45, p. 280–288. 2015.
82. VEIT, H.M. Emprego do processamento mecânico na reciclagem de sucatas de placas de circuito impresso (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, p. 110, 2001.
83. Veit, H.M., Bernardes, A.M. *Electronic Waste: Recycling Techniques*. Springer. p.158. 2015.
84. VEIT, M.H., JUCHNESKI, F.C.N., SCHERER, J. Use of gravity separation in metals concentration from printed circuit board scraps. *Revista Escola de Minas*, v. 67 (1), p. 73-79. 2014.
85. VIROLANIEN, S. *Hydrometallurgical Recovery of Valuable Metals from Secondary Raw Materials*. Doctoral Thesis. Lappeenranta University of Technology, Finlândia, 93p. 2013.
86. VOGEL, A., *Química Analítica e Qualitativa*. 5ª Ed. Editora Mestre Jou. São Paulo. 665p. 1981.
87. WIDMER, R.; OSWALD-KRAPF, H. & SINHA-KHETRIWAL D. Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment*, v. 25, p.436–458. 2005.
88. YAMANE, L. H.; DE MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R. & TENÓRIO, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management*, v. 31, p. 2553-2558, 2011.
89. YAMANE, L.H., *Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico* (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo, Brasil, 142p. 2012.

90. ZEPF, V. Rare Earth Elements What and Where They Are. Springer Thesis Book Series, cap.2, p.11-39. 2013.
91. ZHAN, L., XIA, F., YE, Q., XIANG, X., XIE, B. Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes. Journal of Hazardous Materials, v. 299, p. 388-394, 2015.
92. ZHAN, L., XIA, F.; YE, Q.; XIANG, X. & XIE, B. Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes. Journal of Hazardous Materials, v. 299, p.388-394. 2015.
93. ZHANG, S., DING, Y., LIU, B., CHANG, C. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. Waste Management, v. 65, p. 113–127. 2017.
94. ZHANG, W., REN, J., LIU, S., YUAN, Z. Mechanism and clean procedure to extract gold from printed circuit board. The Tenth International Conference on Waste Management and Technology (ICWMT). Procedia Environmental Sciences, v. 31, p. 171-177. 2016.