VIVIANE TAVARES DE MORAES

RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DO PROCESSAMENTO
MECÂNICO E HIDROMETALURGICO DE PLACAS DE CIRCUITO
IMPRESSOS DE CELULARES OBSOLETOS

São Paulo
2011

VIVIANE TAVARES DE MORAES

RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DO PROCESSAMENTO
MECÂNICO E HIDROMETALÚRGICO DE PLACAS DE CIRCUITO
IMPRESSOS DE CELULARES OBSOLETOS

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

São Paulo

2011

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

São Paulo, 19 de janeiro de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Moraes, Viviane Tavares de

Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalurgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos/ V.T. de Moraes. -- São Paulo, 2010. 119 p.

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

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

Aos meus amores
Jefferson e Fabricinho

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof Dr Jorge Alberto Soares Tenório por ter me recebido no seu grupo de pesquisa e pela confiança depositada em mim, durante estes anos. É um orgulho fazer parte do Larex, pois são poucos os privilegiados que têm a oportunidade de conviver com uma pessoa com caráter, honestidade e perseverança como a sua.

Também agradeço imensamente a Profa Dra Denise Croce Romano Espinosa por sempre me ajudar a encontrar outros caminhos de pesquisa, através da sua dedicação e paixão pelo trabalho.

À Profa Dra Andrea Moura Bernardes por me receber em seu laboratório para que eu pudesse concluir este trabalho.

Aos meus amigos de laboratório Adriana, Beatriz, Denis, Eduardo, Girley, Hugo, Kameoka, Kellie e Luis por suportar meu mau humor, minhas reclamações, e brincadeiras durante tanto tempo. Em especial, agradeço aos meus superamigos Daniella, Flávia, Luciana e Victor Bridi por “quebrar galhos” e muitas vezes até “árvores” para me ajudar tanto no trabalho quanto no pessoal.

Aos meus pais José e Lourdes por sempre me apoiar e me ajudar no que eu precisasse para seguir o sonho de ser Doutora em Engenharia.

As minhas irmãs e agregados por sempre estarem presentes e me incentivarem. Ao meu afilhado Andrezinho por ser a minha inspiração nos meus momentos de fraqueza.

Ao meu marido Jefferson pelo amor, apoio e incentivo; por entender as minhas ausências e cansaço que foram muitos, durante estes anos de doutorado.

Ao meu filho Fabrício que está para chegar e que já tem que agüentar o que eu apronto com ele.

À minha enteada Isabella pela doçura da sua presença.

A Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a Capes pelo incentivo a pesquisa.

Agradeço também a todos que me ajudaram, pois sem eles a minha trajetória teria sido muito mais difícil.

“Não se pode ensinar tudo a alguém, pode-se
apenas ajudá-lo a encontrar por si mesmo
o caminho” (Galileu Galilei)

RESUMO

O avanço da tecnologia de aparelhos eletro-eletrônicos favorece a troca constante dos equipamentos. O freqüente descarte de aparelhos obsoletos se torna um problema de sustentabilidade e também um problema ambiental devido ao seu acúmulo em aterros. A solução para minimizar estes impactos é a reciclagem de seus componentes. Por esta razão, o principal objetivo deste trabalho é estudar o processamento das placas de circuito impresso de telefones celulares através de operações unitárias de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia a fim de se recuperar o cobre contido nas placas. Para isso, inicialmente, placas de circuito impresso foram processadas em moinho de martelos, a fim de liberar os materiais, em seguida foi feita a separação magnética do material cominuído. Com a fração não magnética foi feita a separação eletrostática e o material foi separado em: fração condutora, mista e não condutora, com cada fração foi feita a classificação granulométrica e, posteriormente, realizaram-se ensaios de caracterização como pirólise, digestão em água régia e análise química de espectroscopia de emissão óptica por indução de plasma. Os processos hidrometalúrgicos aplicados para a recuperação de cobre nas placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos envolvem etapas de lixiviação com ácido sulfúrico na ausência e na presença de peróxido de hidrogênio. Os resultados da caracterização mostraram que as placas de circuito impresso de celulares após a moagem possuem 24% de cerâmicas; 12,7% de polímeros e 63,3% de metais. Além disso, após a classificação granulométrica e a separação eletrostática os materiais não se concentraram em nenhuma fração específica, portanto o processamento mecânico visando a recuperação de metais deve contemplar a moagem e a separação magnética.

Palavras-chave: Reciclagem; placas de circuito impresso; hidrometalurgia.

ABSTRACT

The technology advancement of electro-electronics devices favors the constant equipment exchange. The frequent disposal of obsolete equipment becomes a sustainability problem and also an environmental problem due to their accumulation in landfills. One possible solution to minimize these impacts is the recycling of their components. For this reason the aim goal of this study is processing of printed circuit boards of mobile phones utilizing unit operation of ore treatment and hydrometallurgy to recover the copper contained in the printed. Therefore, initially printed circuit boards were processed on a hammer mill to release the materials, then it was made magnetic separation of comminuted material. With the non-magnetic fraction was made electrostatic separation in which the material was separated into: conductive, mixed and non-conductive fraction, with each fraction was made grain sized classification and then assays were performed analysis of characterize as pyrolysis, digestion in aqua regia and chemical analysis of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Hydrometallurgical processes applied to the copper recovery in printed circuit boards of obsolete mobile phones, involve steps leaching with sulfuric acid in the absence and presence of hydrogen peroxide. The characterization results showed that the printed circuit boards of mobile phones after grinding have ceramics 24%, polymers 12.7% and metals 63.3%. Moreover, after grain sized classification and electrostatic separation the materials didn't concentrate in no specific fraction, therefore the mechanical processing in order to recover metals should include grinding and magnetic separation.

Keywords: Recycling; printed circuit board; hydrometallurgy.

SUMÁRIO

1.	Apresentação.....	1
2.	Objetivos.....	3
3.	Introdução teórica	4
3.1.	Resíduos eletro-eletrônicos.....	4
3.2.	Placas de circuito impresso.....	7
3.2.1.	Metais das placas de circuito impresso	10
3.3.	Processo de fabricação das placas de circuito impresso.....	14
3.4.	Métodos de tratamento de placas de circuito impresso	16
3.4.1.	Processamento mecânico	17
3.4.2.	Processamento pirometalúrgico	20
3.4.3.	Processamento hidrometalúrgico	21
3.5.	Legislação ambiental sobre resíduos eletro-eletrônicos	33
4.	Materiais e Métodos	37
4.1.	Processamento mecânico	37
4.1.1.	Moagem	38
4.1.2.	Separação magnética.....	39
4.1.3.	Separação eletrostática.....	40
4.1.4.	Classificação granulométrica.....	41
4.2.	Caracterização	44
4.2.1.	Pirólise.....	45
4.2.2.	Digestão em água régia	45
4.2.3.	Espectrometria de emissão óptica por indução de plasma ICP-OES.....	47
4.3.	Processamento hidrometalúrgico.....	48

4.3.1.	Lixiviação ácida	50
4.3.2.	Lixiviação ácida em meio oxidante	52
5.	Resultados e discussão	56
5.1.	Processamento mecânico	56
5.1.1.	Moagem	56
5.1.2.	Separação magnética.....	57
5.1.3.	Separação eletrostática.....	58
5.1.4.	Classificação granulométrica.....	58
5.2.	Caracterização	61
5.2.1.	Pirólise.....	61
5.2.2.	Digestão em água régia	65
5.2.3.	Espectrometria de emissão óptica por indução de plasma ICP-OES.....	72
5.3.	Processamento hidrometalúrgico.....	86
5.4.	Valor agregado dos metais presentes nas placas de circuito impresso.....	109
6.	Conclusões	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema da classificação das placas de circuito impresso.....	8
Figura 2 – Esquema de diagrama E/pH	22
Figura 3 – Diagrama E/pH do sistema cobre-água a 25°C	24
Figura 4 – Diagrama E/pH do sistema cobre-água a 50°C	25
Figura 5 – Diagrama E/pH do sistema cobre-água a 75°C	25
Figura 6 - Diagrama E/pH do sistema ferro-água a 25°C	26
Figura 7 – Placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos	37
Figura 8 – Moinho de martelos, modelo 18/18, marca Astecma	38
Figura 9 – Separador magnético, modelo HFP-RE 15x12, marca Inbrás	39
Figura 10 – Separador eletrostático de rolo, modelo ES14/01S, marca Inbrás.....	40
Figura 11 – Processamento mecânico e suas frações.....	42
Figura 12 – Fluxograma simplificado dos ensaios de caracterização	44
Figura 13 – Quarteador utilizado para fracionar o material não magnético para lixiviação ácida e lixiviação ácida em meio oxidante	49
Figura 14 – Esquema da aparelhagem utilizada no processo hidrometalúrgico	50
Figura 15 – Esquema simplificado da sequência da lixiviação ácida	51
Figura 16 – Exemplo simplificado da rota do resíduo de placa de circuito impresso da lixiviação ácida para a lixiviação ácida em meio oxidante	52
Figura 17 - Exemplo simplificado da rota do resíduo de placa de circuito impresso da lixiviação ácida em meio oxidante	53
Figura 18 – Fluxograma completo do processamento hidrometalúrgico	54
Figura 19 - Balanço de massa após a separação magnética.....	57
Figura 20 – Balanço de massa após a separação eletrostática	58
Figura 21 – Distribuição granulométrica após moagem	59
Figura 22 – Distribuição granulométrica do não magnético e magnético	60
Figura 23 – Distribuição granulométrica do material condutor, misto, não condutor.	60
Figura 24 – Porcentagem dos materiais provenientes da moagem e suas frações granulométricas após pirólise.....	61
Figura 25 – Porcentagem do material magnético e suas frações granulométricas após pirólise	62
Figura 26 – Porcentagem do material não magnético e suas frações granulométricas após pirólise	63

Figura 27 – Porcentagem do material condutor e suas frações granulométricas após pirólise	63
Figura 28 – Porcentagem do material misto e suas frações granulométricas após pirólise	64
Figura 29 – Porcentagem do material não condutor e suas frações granulométricas após pirólise	65
Figura 30 – Porcentagem do material proveniente da moagem e suas frações granulométricas após digestão em água régia.....	66
Figura 31 – Porcentagem do material magnético e suas frações granulométricas após digestão em água régia	67
Figura 32 – Porcentagem do material não magnético e suas frações granulométricas após digestão em água régia	68
Figura 33 – Porcentagem do material condutor e suas frações granulométricas após digestão em água régia.....	69
Figura 34 – Porcentagem do material misto e suas frações granulométricas após digestão em água régia.....	70
Figura 35 – Porcentagem do material não condutor e suas frações granulométricas após digestão em água régia	71
Figura 36 – Resultados de caracterização de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas.....	72
Figura 37 – Porcentagem de metais das placas após moagem e suas frações granulométricas	73
Figura 38 – Resultados de caracterização de material magnético de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas	74
Figura 39 – Porcentagem de metais no material magnético e suas frações granulométricas	75
Figura 40 – Resultados de caracterização de material não magnético de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas	77
Figura 41 – Porcentagem de metais no material não magnético e suas frações granulométricas	78
Figura 42 – Resultados de caracterização de material condutor de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas	79

Figura 43 – Porcentagem de metais no material condutor e suas frações granulométricas.....	80
Figura 44 – Resultados de caracterização da fração mista obtida por separação eletrostática de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas	81
Figura 45 – Porcentagem de metais no material misto e suas frações granulométricas.....	82
Figura 46 – Resultados de caracterização de material não condutor de placas de circuito impresso moído e suas frações granulométricas.....	83
Figura 47 – Porcentagem de metais no material não condutor e suas frações granulométricas.....	84
Figura 48 - Diagrama E/pH do cobre - água a 25°C	87
Figura 49 - Diagrama E/pH do ferro - água a 25°C	88
Figura 50 - Diagrama E/pH do níquel - água a 25°C	89
Figura 51 - Diagrama E/pH do zinco - água a 25°C	90
Figura 52 - Diagrama E/pH do estanho - água a 25°C	90
Figura 53 - Diagrama E/pH do alumínio - água a 25°C	91
Figura 54 - Diagrama E/pH do prata - água a 25°C	92
Figura 55 - Diagrama E/pH do chumbo - água a 25°C	92
Figura 56 - Diagrama E/pH do bário - água a 25°C	93
Figura 57 - Diagrama E/pH do cálcio - água a 25°C	93
Figura 58 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida de pH 0,5 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo	95
Figura 59 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida de pH 1,0 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo	97
Figura 60 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida de pH 1,5 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo	98
Figura 61 – Diagrama E/pH do ferro - água a 75°C	100

Figura 62 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida em meio oxidante de pH 0,5 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo	101
Figura 63 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida em meio oxidante de pH 1,0 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo	102
Figura 64 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida em meio oxidante de pH 1,5 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo	104
Figura 65 – Esquema da concentração de metais considerando como variáveis a temperatura, pH e tempo	105
Figura 66 – Fluxograma do processamento mecânico e hidrometalúrgico como rota de recuperação de metais a partir de placas de circuito impresso de celulares	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos resíduos eletro-eletrônicos	6
Tabela 2 – Composição de placas de circuito impresso de computador, rádio, TV e vídeo	6
Tabela 3 – Composição de placas de circuito impresso de computadores, televisores e celulares	7
Tabela 4 – Comparação da caracterização das placas de circuito impresso.	10
Tabela 5 – Potenciais padrões de alguns metais	30
Tabela 6 – Parâmetros de regulação do separador eletrostático	41
Tabela 7 - Nomenclatura das frações que foram caracterizadas	43
Tabela 8 – Determinação dos materiais através dos ensaios de pirólise e digestão em água régia	46
Tabela 9 – Faixa de comprimento de onda de cada metal na preparação do padrão do ICP-OES.....	48
Tabela 10 – Porcentagem dos metais na placa após moagem (MM), no material magnético (MMA), não magnético (MNMA), condutor (MCD), misto (MMI) e não-condutor (MNC)	85
Tabela 11 – Porcentagem elementar do material não lixiviado pela solução oxidante, analisado por EDS	108
Tabela 12 – Valores dos metais em uma tonelada de placa de circuito impresso ..	109

1. Apresentação

Os resíduos eletro-eletrônicos são compostos de equipamentos ou parte deles, que são descartados por deixarem de funcionar ou por se tornarem obsoletos com relação à tecnologia.

Estes resíduos muitas vezes possuem metais, que podem ser prejudiciais à saúde, como o chumbo, ou são metais preciosos ou base que possuem valor agregado, como o ouro e o cobre, respectivamente.

As placas de circuito impresso de celulares usados são consideradas resíduos eletro-eletrônicos, que são compostas de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos.

Porém, a composição das placas pode variar de acordo com o modelo de equipamento, pois a placa pode ser fabricada em celulose ou fibra de vidro com resina epóxi ou fenólica e camadas de cobre que podem variar de uma a dezesseis camadas. A tecnologia também influencia na composição, pois os aparelhos mais antigos continham soldas com liga de estanho e chumbo, enquanto que atualmente observa-se uma tendência na substituição desta liga por estanho e prata e estanho bismuto, sendo estas consideradas “lead free”, isto é, isento de chumbo.

Esta composição heterogênea entre os tipos de placas dificulta os processos de reciclagem, pois a composição de metais pode variar de acordo com os modelos.

Devido a esta variação da composição das placas a etapa de caracterização dos materiais é essencial para se definir os processos mecânicos, hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos que podem ser utilizados isoladamente ou em conjunto visando à recuperação e reciclagem de materiais.

Os processos mecânicos podem envolver etapas de desmantelamento, moagem, separação magnética e eletrostática, classificação granulométrica, separação em meio denso, elutriação.

Já os processos hidrometalúrgicos podem ocorrer através de lixiviação química, extração por solvente, biolixiviação, precipitação química e eletro-obtenção.

Nos processos pirometalúrgicos o aquecimento das placas até a temperatura de degradação térmica dos polímeros pode ser utilizada a fim de se concentrar os metais, porém esta técnica não é muito interessante no ponto de vista ambiental,

pois os polímeros presentes nas placas possuem compostos orgânicos a base de bromo e cloro, conhecidos como antichama, que ao serem queimados formam substâncias tóxicas como os organoclorados.

O tratamento das emissões gasosas contendo bromo e organoclorados inviabiliza o processo de reciclagem, devido ao alto custo de manutenção e ao risco ambiental.

Contudo os processos mecânicos, hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos têm como objetivo principal a reciclagem de materiais com valor agregado, favorecendo com isso a minimização do consumo de recursos naturais, além de aumentar a vida útil de aterros, pois os materiais reciclados não seriam mais descartados.

2. Objetivos

Realizar processamento mecânico das placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos, através de operações unitárias de Tratamento de Minérios, visando à liberação e concentração de materiais.

- Avaliar a concentração de materiais do processo de moagem através da comparação das placas cominuídas em moinho de martelos com grelha de 6mm, 4mm e 2mm.
- Avaliar a separação dos materiais magnéticos e não magnéticos do processo de separação magnética e dos materiais condutores e não condutores do processo de separação eletrostática através das análises de caracterização.
- Avaliar a concentração de materiais em faixas granulométricas específicas após a moagem, separação magnética e eletrostática.

Caracterizar as placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos a fim de se determinar a composição das placas.

- Realizar pirólise e digestão em água régia do material cominuído; magnético, não magnético, condutor, misto e não condutor, assim como suas frações granulométricas, a fim de se quantificar a massa de material polimérico, cerâmico e metálico presente nas placas de circuito impresso de celulares obsoletos.
- Realizar análise química para identificar e quantificar os metais presentes nos *liquores* de lixiviação provenientes da digestão em água régia.

Desenvolver metodologia de processamento hidrometalúrgico visando à recuperação de cobre.

- Avaliar a dissolução de metais em solução de lixiviação ácida e de lixiviação ácida em meio oxidante, controlando as variáveis: pH, temperatura e tempo evidenciando este processo com análise dos liquores por cromatografia iônica.

3. Introdução teórica

3.1. Resíduos eletro-eletrônicos

Os resíduos eletro-eletrônicos são conhecidos como qualquer componente, periférico e equipamentos eletrônicos como refrigeradores, fornos elétricos, televisores, calculadoras, aparelhos de DVD, rádio, MP3, aparelhos de telefonia celular, computadores e peças de reposição destes equipamentos que não tenham mais utilidade em sua forma original ^{(1) (2)}.

Cada avanço que surge a favor do desenvolvimento tecnológico de produtos eletrônicos é um incentivo para a troca de equipamentos que muitas vezes não se esgotaram, mas sim se tornam ultrapassados. Um exemplo claro deste avanço tecnológico são os equipamentos de som que até a década de 80 era comum os encontrar na forma de discos de vinil, enquanto que atualmente se passa pela transição de mídias de CD e aparelhos de MP3, outro exemplo é o aparelho de vídeo cassete que foi substituído por equipamentos de DVD; televisores de tubo de raio catódico por telas de cristal líquido e plasma ⁽³⁾.

Os equipamentos eletro-eletrônicos são segregados em dois grandes grupos: a chamada linha branca composto de geladeiras, fogões, microondas e lavadoras e a linha marrom constituído por televisores, aparelhos de DVD e som. Porém, dentro desta classificação, não se encontram as pilhas, as baterias, as lâmpadas e os aparelhos de telefonia celular que são produtos eletrônicos de fácil acesso a população e conseqüentemente com maior descarte quando comparados às linhas branca e marrom ⁽⁴⁾.

A preocupação ambiental que permeia estes resíduos está relacionada à quantidade de metais existentes nestes equipamentos e à disposição final destes aparelhos. Os equipamentos eletro-eletrônicos de uso doméstico acabam em aterros sanitários onde os metais presentes nos aparelhos sofrem um processo de lixiviação provocado pelos ácidos orgânicos provenientes da degradação anaeróbia da matéria orgânica ⁽⁵⁾.

O resíduo eletro-eletrônico apresenta mais de 1000 substâncias diferentes, muitas delas tóxicas, tais como mercúrio, chumbo, arsênio, cádmio, selênio, cromo hexavalente, e retardantes de chama que geram emissões de dioxinas quando

queimados. Cerca de 70% dos metais pesados presentes nos aterros sanitários dos EUA são provenientes do resíduo eletro-eletrônico ⁽¹⁾.

Estima-se que a produção global de resíduos eletro-eletrônicos está em torno de 20 a 25 milhões de toneladas por ano, sendo que a maioria é produzida na Europa, EUA e Austrália. Estima-se que a China, a Europa Oriental e a América Latina se tornarão os maiores produtores de resíduos eletrônicos nos próximos 10 anos ⁽⁶⁾.

Em 1994, foi estimado que aproximadamente 7 milhões de toneladas de computadores se tornaram obsoletos em todo o mundo, enquanto que em 2004 foi estimada uma quantidade equivalente a 35 milhões de toneladas. Este aumento pode estar associado ao tempo de duração de um computador, pois em 1994 a durabilidade de um computador estava em torno de 5 anos enquanto que atualmente dura 2 ou 3 anos, além da popularização deste tipo de equipamento e diminuição do preço ⁽¹⁾.

A vida útil de um telefone celular é de aproximadamente um ano e estima-se que cerca de 100 milhões de aparelhos de telefonia celular são descartados anualmente no mundo devido ao não funcionamento ou porque aparelhos com novos recursos foram lançados no mercado ^(7; 8).

Supondo-se que a massa de um telefone celular está em torno de 100g, pode-se concluir que cerca de 10.000t destes aparelhos são descartados em aterros ⁽⁹⁾.

Além de possuírem resíduos tóxicos estes equipamentos ocupam espaço em aterros, que muitas vezes estão esgotando sua capacidade de disposição de resíduos.

Esta forma de disposição não trata e nem recupera materiais passíveis de reciclagem.

Para se viabilizar o processo de reciclagem de resíduos eletrônicos é importante conhecer os materiais que os compõem a fim de se direcionar tecnologias para conseguir a recuperação destes materiais.

A composição dos resíduos eletro-eletrônicos são listados com suas respectivas porcentagens na Tabela 1 ⁽¹⁾.

Tabela 1 – Composição dos resíduos eletro-eletrônicos ⁽¹⁾

Composição	% em peso
Ferro e aço	47,9
Plástico sem retardante de chama	15,3
Cobre	7,0
Vidro	5,4
Plástico com retardante de chama	5,3
Alumínio	4,7
Placas de circuito impresso	3,1
Outros	4,6
Madeira	2,6
Cerâmica	2,0
Outros metais não ferrosos	1,0
Borracha	0,9

Esta composição é dividida em telas de cristal líquido, tubos de raios catódicos, baterias e cabos elétricos, linha branca e linha marrom, contudo a porcentagem em peso ainda pode variar de acordo com o equipamento ⁽¹⁾.

Por esta razão é interessante separar os resíduos eletrônicos pelo tipo de equipamento para se determinar a composição dos resíduos eletrônicos em materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos de equipamentos específicos ⁽¹⁰⁾, conforme apresentado na Tabela 2, no qual são consideradas placas de circuito impresso de computador, rádio, TV e vídeo.

Tabela 2 – Composição de placas de circuito impresso de computador, rádio, TV e vídeo ⁽¹⁰⁾

Materiais	% média
Óxidos	39,1
Metais	23,4
Plásticos	37,5

Dentro desta classificação dos metais presentes nestas placas tem-se ainda a denominação de metais ferrosos, cerca de 11,4% e não ferrosos aproximadamente

89,6%, isto é, do total de metais (23,4%) somente 2,7% é de metais ferrosos e 20,4% é de metais não ferrosos ^(1; 10).

Outra forma de minimizar a variação da composição entre os equipamentos eletrônicos é segregar os materiais dos equipamentos conforme suas características, por exemplo, segregar dos equipamentos pilhas e baterias ou ainda remover os tubos de raios catódicos e telas de cristal líquido; as carcaças metálicas e plásticas, os cabos elétricos e as placas de circuito impresso ^(11; 12).

A maioria dos produtos eletroeletrônicos possui placas de circuito impresso em seu interior que podem chegar a representar até 30% em massa do peso do produto e a presença de metais é essencial para o funcionamento desta tecnologia. Por esta razão, cada vez mais estudos visando à recuperação de metais das placas de circuito impresso estão sendo realizados ^(13; 14; 15; 16).

Considerando que um resíduo eletrônico tenha sido segregado de acordo com o tipo de equipamento e com a sua característica, tem-se um estudo comparativo da composição das placas de circuito impresso de aparelhos de televisão, computadores e celulares, conforme apresenta a Tabela 3.

Tabela 3 – Composição de placas de circuito impresso de computadores, televisores e celulares ⁽¹²⁾

	Computadores	Televisores	Celulares
	% em peso	% em peso	% em peso
Metais e fibras de vidro	32,0	32,1	83,1
Orgânico	68,0	67,9	16,9

A variação entre a composição de metais e fibras de vidro de computadores e televisores está associada à composição das placas que difere para cada equipamento, isto é, nos computadores e televisores as placas são face simples ou dupla (possuem uma ou duas películas de cobre) enquanto que os celulares são produzidos com placas multicamadas (que possuem pelo menos quatro camadas de cobre entre as fibras de vidro) ^(17; 18).

3.2. Placas de circuito impresso

As placas de circuito impresso podem ser classificadas quanto a sua tecnologia, isto é, são utilizadas placas de face simples (somente uma face da placa é revestida com cobre), face dupla (os dois lados da placa são revestidos de cobre) e multicamadas (de 4 a 16 camadas de cobre entre as camadas de fibra de vidro), conforme Figura 1 ^(17; 18).

Figura 1- Esquema da classificação das placas de circuito impresso

A classificação ainda pode ser associada ao tipo de material ou laminado, denominados FR-1, FR-2, FR-4 (FR significa retardante de chama), teflon, espessuras críticas, CEM-1 ⁽¹⁷⁾.

O FR-1 e o FR-2 são fabricadas em celulose impregnada com resina fenólica recoberta com folha de cobre, porém absorvem mais água que as FR-4. As FR-4 são compostas de fibra de vidro com resina epóxi e as CEM-1 são formadas por materiais compósitos como fibras de vidro e celulose com resina epóxi ⁽¹⁹⁾.

Os laminados utilizados em aparelhos de televisão são os FR-2, que são formados de uma camada simples enquanto que as placas de celulares são compostas de multicamadas ^(19; 17).

As placas que compõem os computadores em geral são feitas com os laminados FR-1, FR-2 e CEM-1 enquanto que os telefones celulares são de fibras de vidro reforçadas com resina epóxi, denominada FR-4. Já as placas de televisores são compostas por celulose reforçada com resina fenólica, conhecidas como FR-2 ^(2; 11; 12).

O laminado FR-4 de aparelhos celulares pode variar de 4 a 16 camadas de fibra de vidro com resina epóxi (0,075mm a 3,2mm) intercaladas com microfilmes de cobre, que podem variar de 0,018mm a 0,070mm, resistente a água e bloqueadora de ultravioleta, enquanto que as FR-1 e FR-2 (computadores e TVs) são exclusivamente face simples ou dupla ^(17; 19).

As placas de circuito impresso são compostas de resinas fenólicas e epóxi com retardante de chama. Estas resinas com o retardante de chama podem ser fabricadas com poliimidas, polietileno tereftalato ou naftalato de polietileno, incluindo bisfenol A, resinas contendo fenol, cresol e ésteres de cianato, assim como resinas termofixas como a dicianodiamida, 4,4 sulfona diaminodifenil e 4,4 diaminodifenil metano ⁽¹²⁾.

Os materiais orgânicos normalmente encontrados nas placas são derivados destes polímeros e papel. Os principais metais que compõem as placas de circuito impresso são: cobre, ferro, alumínio, estanho, tântalo, gálio, ouro, prata, cromo, mercúrio, cádmio, zinco, níquel e chumbo. Os materiais cerâmicos normalmente encontrados nestas placas são a sílica, alumina, mica e titanato de bário ⁽²⁰⁾.

Diversos estudos foram feitos sobre as placas de circuito impresso e parte destes estudos envolve a caracterização das placas. Os resultados diferem, pois as origens das placas são de diferentes produtos ^(21; 22; 23; 24; 25). Os estudos de caracterização foram realizados através de análises de espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES), após a digestão das placas em água régia, conforme Tabela 4.

Tabela 4 – Comparação da caracterização das placas de circuito impresso.

Elementos	% em peso (23; 25)	% em peso ⁽²²⁾	% em peso ⁽²⁴⁾	% em peso ⁽²¹⁾
Ag	0,06	0,5	0,003	0,02
Al	3,2	18,1	0,71	-
Au	-	-	-	0,01
Cu	26,0	0,24	8,5	96,9
Fe	3,40	14,8	8,3	-
Ni	1,50	1,1	2,0	0,01
Pb	3,0	12,7	3,2	1,3
Sn	4,9	16,0	0,0007	1,7
Zn	2,6	2,7	8,0	-

Pode-se notar (Tabela 4) que de maneira geral, os resultados diferem um dos outros, o motivo para isso está na heterogeneidade e a diferença de origem das placas.

Basicamente as placas de circuito impresso são compostas de três partes: camada não condutora (também chamada de substrato), circuitos impressos condutores e componentes elétricos.

3.2.1. Metais das placas de circuito impresso

Estima-se que 50.000 toneladas de placas de circuito impresso são geradas todos os anos no Reino Unido e na União Européia, 300.000 toneladas ⁽²⁶⁾.

Cada placa de circuito impresso (excluindo os componentes como resistor, capacitor, diodo e transistor) possui uma quantidade de metal de aproximadamente 30% em peso ^(21; 27). Os metais presentes em grande parte das placas de circuito impresso podem ser divididos em metais preciosos, metais base e metais tóxicos ⁽²⁸⁾:

- Metais preciosos: ouro, prata, paládio e platina;
- Metais base: cobre, alumínio, níquel, estanho, zinco e ferro;
- Metais tóxicos: mercúrio, berílio, índio, chumbo, cádmio, arsênio, antimônio.

Os metais preciosos contidos nas placas de circuito impresso correspondem a 80% do valor intrínseco, porém não chegam a 1% do peso total ⁽²⁶⁾. Atualmente, a maioria dos processos foca na recuperação de metais preciosos como ouro e prata ⁽²¹⁾.

Alguns estudos mostraram que o valor do equipamento é proporcional ao valor dos metais preciosos. Os metais preciosos compreendem 70% do valor total das placas de TV e 40% do valor das placas de circuito impresso de aparelhos de DVD ⁽²⁹⁾. Os metais preciosos são os principais impulsionadores do mercado de reciclagem de eletroeletrônicos, seguidos do cobre e zinco ⁽³⁰⁾.

Com a crescente produção e consumo de equipamentos o descarte de resíduos eletro-eletrônicos se torna um problema ambiental e cada vez mais estudos com este tipo de resíduo estão sendo desenvolvidos.

No Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo existe um grupo de pesquisa coordenado pelos Professores Jorge Alberto Soares Tenório e Denise Crocce Romano Espinosa que desde 1995 apresentam estudos com relação à recuperação de materiais a partir de resíduos eletro-eletrônicos.

Este grupo de pesquisa desenvolve trabalhos sobre caracterização ^(31; 32), processamento mecânico ^(33; 34), pirometalúrgico ^(35; 36) e hidrometalúrgico ⁽³⁷⁾ (precipitação seletiva ^(38; 39), lixiviação ácida ⁽⁴⁰⁾, biolixiviação, eletrorefino ⁽³³⁾ e extração por solvente) de resíduos eletro-eletrônicos visando à recuperação de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos ^(41; 42; 43) (metais preciosos ⁽⁴⁴⁾ como o ouro e a prata; metais base como o cobre, alumínio, zinco e manganês ^(45; 46)) de baterias de íons de lítio ⁽⁴⁷⁾, níquel metal hidreto ⁽⁴⁸⁾ e níquel cádmio ^(49; 50; 51; 52), pilhas alcalinas ⁽⁵³⁾; fios e cabos elétricos ^(54; 55); telas de cristal líquido ⁽³⁾ e placas de circuito impresso ^(56; 57).

A quantidade de cada metal pode ser diferente conforme o tipo de equipamento e tecnologia ⁽⁵⁸⁾.

O chumbo tem destaque nas placas, principalmente devido a seu uso como liga de estanho e chumbo da solda dos componentes. Entretanto, com a adoção da

normativa europeia (RoHS- Restriction of Certain Hazardous Substances), novas tecnologias de soldas isentas de chumbo foram incentivadas. As soldas sem chumbo utilizam principalmente estanho, cobre, prata, bismuto, índio, zinco e antimônio, porém são baseadas principalmente em estanho, prata e cobre ⁽⁵⁹⁾.

3.2.1.1. Cobre

Atualmente, o cobre e suas ligas são um dos metais comerciais mais importantes, tornando-se o terceiro metal mais produzido e consumido, atrás apenas de ferro/aço e alumínio. Seu uso se deve à boa condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão e boa resistência mecânica e à fadiga ⁽⁶⁰⁾.

O cobre é utilizado em cabos e fios, contatos elétricos, e outros usos que exigem passagem de corrente elétrica ⁽⁶⁰⁾.

O cobre é encontrado principalmente na forma de minério de sulfeto de cobre e ferro (calcopirita, bornita e calcocita) ou em minérios oxidados.

Os minérios de cobre normalmente possuem cerca de 1 a 2% de cobre em minas profundas. Outras fontes de cobre são as sucatas contendo cobre e ligas de cobre ⁽⁶⁰⁾.

As principais formas de extração de cobre de minério são através dos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

Para o processo de recuperação de cobre a partir de resíduos eletroeletrônicos pode-se utilizar das mesmas técnicas de extração de cobre a partir do minério (pirometalúrgico e hidrometalúrgico). Porém para se definir uma rota de recuperação é importante conhecer o fluxo de material que originou a sucata (resíduos eletro-eletrônicos) ⁽⁶¹⁾:

As sucatas contendo cobre podem ser divididas nas categorias: gerada na fonte, nova e velha ⁽⁶¹⁾.

A sucata gerada na fonte é aquela gerada na própria produção primária, englobam anodos, catodos, barras e vigas que estão fora de especificação. Normalmente os produtos fora de especificação retornam ao conversor e novamente passam por refino eletrolítico, ou no caso de barras e vigas são refundidos e refeitos ⁽⁶¹⁾.

A sucata nova é aquela gerada na manufatura do produto. A principal diferença deste para a sucata gerada na fonte é que ela é gerada na preparação de

uma liga, ou por aplicações de revestimentos. O caminho da reciclagem depende muito da composição química e o quanto se misturou com outros materiais. O volume de metais contidos em produtos obsoletos e que teoricamente torna-se disponível para reciclagem pode ser conhecido como sucata velha, que pode ser dividida em cinco categorias ⁽⁶²⁾:

- Produtos elétricos e eletrônicos;
- Setor de construção civil;
- Equipamentos e maquinário industrial;
- Equipamentos de transporte;
- Produtos de consumo geral;

Estima-se que no ano de 2004, os cinco setores geraram aproximadamente 1,92 milhões de toneladas de cobre nos Estados Unidos. Os equipamentos elétricos e eletrônicos correspondem à geração de aproximadamente 532.000 toneladas de cobre, sendo menor somente que o do setor de construção civil que produziu 563.000 toneladas ⁽⁶²⁾.

Em 2004, foram recuperados cerca de 772.000 toneladas de cobre nos Estado Unidos, o que corresponde a aproximadamente 40% do total de cobre das sucatas velhas ⁽⁶²⁾.

As principais dificuldades em reciclar as sucatas velhas são ⁽⁶¹⁾:

- O cobre presente nas sucatas sempre está misturado com outros materiais;
- Imprevisibilidade (a entrega de materiais e objetos depende da origem, data de fabricação dos produtos obsoletos e tecnologia dos aparelhos, o que pode dificultar o processo de recuperação);

Cerca de 2/3 dos componentes eletrônicos utilizam cobre como metal base. Se não forem considerados os metais preciosos, o cobre se torna o metal com maior interesse econômico para recuperação, pois sua quantidade encontrada nos resíduos é maior que dos minérios e também devido ao seu valor econômico ⁽⁶³⁾.

Antigamente as minas de cobre economicamente interessantes para exploração tinham cerca de 4% de cobre, atualmente tem somente 1%, isto é a cada tonelada de minério somente 10kg são de cobre ^(64; 65).

Nas placas de circuito impresso de aparelhos de telefonia celular o metal em maior concentração é o cobre, que pode chegar em torno de 33% em massa, isto é, em 1 tonelada de resíduos de PCI de celular tem-se cerca de 330kg de cobre ⁽⁶⁶⁾.

A maioria dos produtos eletroeletrônicos possui placas de circuito impresso em seu interior que podem chegar a representar até 30% em massa do peso do produto. Por esta razão cada vez mais estudos visando a recuperação de metais das placas de circuito impresso estão sendo pesquisados ^(14; 15; 16; 67).

As pesquisas relacionadas à recuperação de materiais de produtos eletroeletrônicos envolvem em geral a recuperação destes materiais através de processamento mecânico, pirometalúrgico e hidrometalúrgico ^(11; 12).

3.3. Processo de fabricação das placas de circuito impresso.

Existem dois processos mais comuns de fabricação de placas de circuito impresso: o processo subtrativo e o processo aditivo ^(17; 18).

O processo aditivo se baseia na eletrodeposição das trilhas de cobre sob a chapa de base sem cobre na superfície. Este processo tem a vantagem de consumir menos cobre do que o processo subtrativo, que utiliza de chapa recoberta de uma fina camada de cobre em uma ou em ambas as faces, sob as quais transfere-se uma imagem do circuito por processo serigráfico ou por laminação de filmes, e através da corrosão química retira-se o excesso de cobre da chapa a fim de se formar a trilha.

Apesar do processo subtrativo consumir mais cobre do que o processo aditivo, ele ainda é o processo mais utilizado para a fabricação de placas de circuito impresso pois pode ser aplicado a qualquer número de camadas, que são formadas de um conjunto de placas dupla face e duas placas de face simples externas ⁽¹⁸⁾.

As principais etapas que envolvem o processo subtrativo de fabricação de placas de circuito impresso são:

a) Prensagem das camadas: as fibras de celulose ou fibras de vidro ou substrato são dispostas na forma de uma folha recobertas com resina fenólica ou

epóxi, ainda entre as laminas são prensadas lâminas de cobre. As placas são aquecidas e prensadas ^(18; 19).

b) Adição dos furos posicionadores: são feitos furos fora da área útil das placas para servir de coordenadas de calibração dos painéis nas etapas seguintes ⁽¹⁸⁾.

c) Banho de desengraxe: a placa passa por um banho de desengraxe para remover impurezas da superfície do cobre. Esta camada acaba se tornando áspera para facilitar a adesão do filme fotossensível.

d) Sensibilização e revelação do traçado: a placa é exposta a luz branca para sensibilizar o filme fotossensível. Em seguida se aplica um revelador, faz-se um banho de limpeza e aplica-se um fixador.

e) Primeira decapagem: nesta etapa é retirada a película de filme das trilhas e ilhas.

f) Deposição de estanho e chumbo: é feita a deposição da liga de estanho e chumbo sobre as trilhas, permitindo o isolamento delas para o segundo processo de decapagem.

g) Segunda decapagem: esta etapa remove o filme fotossensível do restante da placa, onde o cobre fica exposto novamente.

h) Corrosão: a placa recebe jatos de amônia líquida que corrói o cobre, assim somente as trilhas protegidas com ligas de estanho e chumbo sobre o cobre permanecem na placa. O excesso da amônia é retirado com água.

i) Decapagem do estanho e chumbo: através de processo químico a camada de estanho e chumbo é removida para expor o cobre das trilhas.

j) Deposição de cobre: é feita a deposição de cobre para regularizar o cobre das trilhas. Este processo é feito através de eletrodeposição química de cobre.

k) Montagem das camadas: as placas são montadas externamente com duas placas de face simples e os laminados são colocados entre as placas externas, sendo posicionadas conforme a furação realizada no início do processo de fabricação das placas. Assim é feita a compressão em prensas até a espessura desejada. Esta placa é considerada como laminado dupla face.

l) Furação: são feito furos nas placas onde serão posicionados os componentes do circuito impresso.

m) Metalização dos furos: é feita a deposição química do cobre nos furos.

n) Aplicação da máscara de solda: aplica-se um verniz fotossensível em seguida é feito o processo de revelação e limpeza para revelar as trilhas.

o) Deposição de estanho e chumbo nos furos: as placas são mergulhadas em banho com liga de estanho e chumbo fundida. Quando a placa é retirada do banho é passado ar quente para remover o excesso de estanho e chumbo da placa.

p) Adição do silkscreen: é feita a aplicação de um processo serigráfico simples.

q) Colocação dos componentes: são instalados os componentes dos circuitos em seguida são soldados com liga de estanho e chumbo ⁽¹⁸⁾.

No processo aditivo as principais etapas são:

a) Seleção de chapa com superfície aderente: deve ser uma chapa com superfície rugosa que permita a eletrodeposição química do cobre.

b) Furação e acabamento de superfície : semelhantes aos itens “b” e “c” do processo subtrativo.

c) Transferência da imagem das trilhas: a imagem das trilhas é transferida por um processo serigráfico, no qual somente as regiões que o cobre será depositado fica exposto.

d) Deposição eletrolítica de cobre: depositada nas trilhas isenta de tinta serigráfica através de eletrodeposição.

e) Transferência da imagem da máscara de solda: é a aplicação de tinta onde será feita a solda.

f) Aplicação de liga de estanho/chumbo: semelhante ao item “o” do processo subtrativo.

3.4. Métodos de tratamento de placas de circuito impresso

O métodos de tratamento de placas de circuito impresso envolvem a reciclagem de materiais que podem ser resumidos em 3 estágios: pré-tratamento, separação/concentração e refino mecânico/químico. O pré-tratamento é composto basicamente pela análise e separação dos componentes passíveis de recuperação ou dos metais tóxicos ⁽²⁰⁾.

Outros estudos apresentam detalhes das etapas específicas dos estágios de reciclagem das placas de circuito impresso e outros resíduos eletro-eletrônicos. A reciclagem de eletro-eletrônicos pode ser dividida nos seguintes estágios ^(11; 29; 68):

- Desmontagem: separação seletiva dos componentes tóxicos e outros materiais;
- Beneficiamento: utilização de processos mecânicos/físicos e/ou processos metalúrgicos para concentrar os materiais;
- Refino: este é o último estágio, no qual os materiais são recuperados.

A desmontagem visa a etapa de caracterização dos materiais que compõem as placas com o objetivo de otimizar os processos mecânicos e metalúrgicos a fim de se concentrar os materiais. Com a caracterização é possível identificar os processos que melhor concentram os materiais.

Estes processos podem ser utilizados isoladamente ou em conjunto.

3.4.1. Processamento mecânico

O processamento mecânico envolve essencialmente operações unitárias de tratamento de minérios visando a separação física ou a concentração de materiais a partir de sucatas de equipamentos eletro-eletrônicos.

Este processamento envolve principalmente etapas como desmantelamento, moagem, classificação granulométrica, separação em meio denso, flotação, atrição, separação magnética e separação eletrostática.

3.4.1.1. Desmantelamento

O processo de desmantelamento consiste na separação de componentes tóxicos ou valiosos da sucata dos equipamentos eletro-eletrônicos a fim de otimizar as etapas subseqüentes de tratamento. Este processo ocorre geralmente de forma manual para os resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos ⁽²⁾.

Em geral as sucatas de equipamentos e produtos eletro-eletrônicos são desmanteladas em baterias, tubos de raio catódico, cartuchos e toner, placas de circuito impresso, telas de cristal líquido e carcaças metálicas e plásticas ^(2; 11).

3.4.1.2. Moagem

O processo de moagem é um método de cominuição ou redução de tamanho para promover a liberação de materiais presentes em minérios, resíduos e sucatas através da ação mecânica ^(11; 69; 70).

Um exemplo de equipamento de impacto utilizado em tratamento de resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos são os moinhos de martelos, que são equipamentos de impacto nos quais os materiais a serem cominuídos passam por um mecanismo de compressão e abrasão ⁽⁷¹⁾.

O mecanismo de fratura dos materiais é diferente em cada tipo de moinho, o que influi na liberação dos materiais e no processo de abrasão e desgaste do equipamento ⁽⁷¹⁾.

Contudo, o processo de desgaste do equipamento pode incorporar ao resíduo de moagem, componentes não presentes em sua composição original, isto é, o resíduo após moagem pode ficar contaminado com o material que foi desgastado do moinho. Assim, o tempo que o resíduo permanece em processamento na parte interna do moinho pode interferir na sua contaminação, além de se considerar as características do material que se deseja moer ⁽⁷¹⁾.

Quando se trata de processos de moagem de resíduos abrasivos que geralmente são formados de substâncias silicosas é importante avaliar o tempo de moagem para não ter problemas associados a contaminação ⁽⁷⁰⁾.

As placas de circuito impresso são resíduos compostos basicamente de fibra de vidro, polímeros e metais, isto é, com exceção dos polímeros os materiais que compõem as placas são abrasivos e, portanto o tempo de processamento destes materiais deve ser o mínimo possível dentro do moinho ^(70; 71).

Apesar das placas de circuito impresso serem compostas de materiais abrasivos e, portanto, pouco recomendável para se utilizar em moinhos, os equipamentos mais utilizados e que apresentam liberação dos materiais são os moinhos de martelos e facas ⁽⁷²⁾.

Após o processo de moagem se iniciam os processos de concentração de materiais, que podem ser, por exemplo: separação granulométrica, separação magnética, separação eletrostática, lixiviação e separação gravimétrica.

3.4.1.3. Classificação granulométrica

A classificação granulométrica é uma técnica utilizada para separar populações de partículas com tamanhos diferentes, mediante a passagem desta população por uma ou uma série de gabaritos com aberturas fixas e pré-determinadas, conhecidas como peneiras ⁽⁷¹⁾.

Os equipamentos que promovem o peneiramento de materiais após a cominuição podem ser divididos genericamente em peneiras fixas, peneiras vibratórias inclinadas e horizontais e grelhas ⁽⁷¹⁾.

Para resíduos eletro-eletrônicos a classificação granulométrica é realizada em peneiras vibratórias horizontais por permitir a separação por tamanho de partícula e facilitar a etapa de caracterização dos materiais através de análises químicas possibilitando a identificação das frações que concentram metais, cerâmicos e polímeros ⁽¹¹⁾.

3.4.1.4. Separação magnética

A separação magnética é um método de concentração para o beneficiamento de minérios e remoção de materiais de sucatas, no qual a fração magnética é separada ⁽⁶⁹⁾.

Os materiais podem ser classificados em três categorias, segundo suas respostas ao campo magnético: aqueles que são atraídos e os que são repelidos pelo campo magnético, isto é, existem os materiais ferromagnéticos, que são

atraídos fortemente pelo campo magnético; os paramagnéticos, que são fracamente atraídos e os diamagnéticos, que são repelidos pelo campo ⁽⁶⁹⁾.

A separação magnética pode ser feita com equipamentos de baixa e alta intensidade, assim como equipamentos de correia cruzada, que contemplam as duas faixas de intensidade de campo magnético ⁽¹¹⁾.

3.4.1.5. Separação eletrostática

A separação eletrostática é um processo de concentração de minérios e materiais que considera algumas propriedades como a condutividade elétrica; susceptibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais; forma geométrica e densidade ⁽⁶⁹⁾.

Existem dois fatores que influenciam na separação eletrostática: a intensidade do campo elétrico para ter a capacidade de desviar uma partícula eletricamente carregada e carga elétrica superficial das partículas ⁽⁶⁹⁾.

Assim o resíduo ou minério é separado em material condutor e não condutor, contudo ainda pode ser obtida uma fração mista, na qual parte do resíduo condutor e não condutor ficam juntos devido a algum tipo de deficiência na liberação do material ⁽⁷⁰⁾.

3.4.2. Processamento pirometalúrgico

Os processos pirometalúrgicos se caracterizam pelo uso de alta temperatura para o processamento de materiais ⁽⁷³⁾.

O mecanismo do processo pirometalúrgico é promover a concentração de uma fase metálica e uma fase contendo escória. Na fase metálica os metais estarão em maior concentração, pois os materiais cerâmicos ficam concentrados na escória e os polímeros são degradados termicamente através da quebra de ligações químicas das cadeias orgânicas através do calor ^(74; 73).

A desvantagem dos processos pirometalúrgicos para a concentração de metais a partir de placas de circuito impresso está associada às emissões gasosas, pois os polímeros que constituem as placas quando submetidos à degradação térmica podem formar dioxinas e furanos, que são substâncias tóxicas.

3.4.3. Processamento hidrometalúrgico

Os processos hidrometalúrgicos são processos entre a interface de uma fase sólida com uma fase líquida que pode variar de 10°C a 300°C ⁽⁷⁵⁾.

Estes processos inicialmente envolvem operações unitárias de lixiviação de materiais, sucata, resíduos ou minérios nos quais ocorre a dissolução de metais pela ação de soluções aquosas ou agentes lixiviantes ⁽⁷⁶⁾. A ação dos agentes lixiviantes pode ou não ser seletiva com relação aos materiais que serão solubilizados ⁽⁷⁶⁾.

Após as etapas de lixiviação é comum se utilizar de outras técnicas hidrometalúrgicas como a extração por solvente, precipitação e refino eletrolítico, favorecendo a seletividade dos materiais.

3.4.3.1. Lixiviação

Esta técnica permite a transferência de metais presentes em minérios e em sucatas de equipamentos eletro-eletrônicos utilizando como agente lixiviante soluções ácidas, alcalinas e salinas ⁽⁷⁵⁾.

Um dos princípios da lixiviação é a avaliação dos aspectos termodinâmicos que envolvem a dissolução de metais representados por diagramas relacionando pH e potencial (diagramas E/pH).

Os diagramas E/pH são construídos em sistemas de metais e água a uma determinada temperatura nos quais são determinadas regiões de estabilidade das diversas fases condensadas e solúveis (na forma iônica) ⁽⁷⁶⁾.

Estes diagramas são conhecidos também como Diagrama de Pourbaix. A Figura 2 apresenta um exemplo de diagrama E/pH, identificando as diversas regiões ⁽⁷⁷⁾.

Figura 2 – Esquema de diagrama E/pH ⁽⁷⁶⁾

Observando a Figura 2, foi possível identificar áreas que representam a estabilidade termodinâmica dos diferentes compostos metálicos em função do pH e potencial eletroquímico para uma dada temperatura. A região descrita como “metal na forma insolúvel” é a zona na qual o metal apresenta um comportamento inerte ou se mantém em sua forma metálica ⁽⁷⁷⁾.

A zona de dissolução de metais é a zona na qual as reações de lixiviação são possíveis e, portanto o metal se encontra na forma iônica estável.

A área de metal na forma insolúvel é a zona na qual ocorrem as reações de formação de óxidos ou de hidróxidos insolúveis ⁽⁷⁷⁾.

A região delimitada pelas linhas “a” e “b” é a região de estabilidade da água, isto é, acima da linha “b” tem-se a evolução de O₂ (potencial oxidante) e abaixo da linha “a” tem-se a liberação de H₂ (potencial redutor) ⁽⁷⁷⁾.

Entre as linhas de equilíbrio da água tem-se as reações representadas pelas eq.1, 2 e 3.

No potencial negativo ocorre um processo de redução e abaixo da linha “a” ocorre a decomposição da água liberando hidrogênio, enquanto que no potencial positivo (oxidação) acima da linha “b” a decomposição da água libera oxigênio.

Este comportamento de oxidante e redutor define quando um metal é nobre, isto é, quando um metal não sofre dissolução sem ter a ação de um agente oxidante externo ⁽⁷⁶⁾.

O diagrama de Pourbaix do cobre-água a 25°C (conforme Figura 3) apresenta as espécies do cobre, mostrando as regiões que nas quais cobre se apresenta na forma iônica ou solúvel. Por exemplo, o campo de estabilidade de Cu^{2+} se localiza em pH de 0 a 4 no potencial (Eh) 0,4V a 2,0V. Conseqüentemente, o uso de um agente oxidante pode facilitar a dissolução de metais, pois este agente tende aumentar o potencial (potencial positivo) de modo a provocar a reação de cobre metálico se transformando em íon de cobre solúvel (Cu^{2+}), conforme eq.4.

Figura 3 – Diagrama E/pH do sistema cobre-água a 25°C ⁽⁷⁸⁾.

A Figura 4 e Figura 5 apresentam os diagramas de Pourbaix para o sistema cobre-água a 50 e 75°C, respectivamente. Nota-se que o campo de estabilidade do Cu^{2+} diminui com o aumento da temperatura e o potencial permanece praticamente inalterado com a temperatura. Portanto, com o aumento da temperatura a lixiviação do cobre ocorre em pHs mais baixos ⁽⁷⁷⁾.

Figura 4 – Diagrama E/pH do sistema cobre-água a 50°C ⁽⁷⁸⁾.

Figura 5 – Diagrama E/pH do sistema cobre-água a 75°C ⁽⁷⁸⁾.

Esta área de solubilidade varia de metal para metal (Figura 6) o que pode facilitar a escolha do pH e potencial ideal para se desenvolver o processo de lixiviação ⁽⁷⁷⁾.

Figura 6 - Diagrama E/pH do sistema ferro-água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

Comparando os sistemas ferro-água e cobre-água a 25°C é possível notar esta diferença na região de solubilidade dos metais. Sendo que para desenvolver um processo de lixiviação contendo cobre e ferro poderia ser feita a lixiviação do cobre em pH 3,0 até 3,8 com potencial superior a 0,4V, assim somente o cobre será solubilizado e o ferro ficará insolúvel na forma de Fe_2O_3 ⁽⁷⁷⁾.

Após a lixiviação ou dissolução dos metais existem métodos de purificação ou seletividade para recuperação dos metais. Estes processos são: biolixiviação, extração por solvente, precipitação e refino eletrolítico.

3.4.3.2. Processamento biohidrometalúrgico

Os processos biohidrometalúrgicos também conhecido como biolixiviação envolvem lixiviação de metais com a ação dos microorganismos. Esta lixiviação se dá por meio de reações de oxi-redução ⁽⁷⁹⁾.

A lixiviação bacteriana de metais possui algumas vantagens com relação aos processos hidrometalúrgicos convencionais, dos quais se destacam a economia de insumos básicos e, pois a bactéria é o agente oxidante que gera ácido; simplicidade nas instalações; não necessita de mão de obra especializada ⁽⁷⁹⁾.

O processo biológico de lixiviação promove a oxidação dos sulfetos metálicos, que pode ocorrer de forma direta ou indireta. No processo direto o oxigênio é o agente oxidante, enquanto que o processo indireto tem como agente oxidante o íon férrico ⁽⁸⁰⁾.

Os processos biohidrometalúrgicos foram inicialmente registrados em drenagens ácidas de minas de carvão e em minas de cobre. Nas minas de carvão as bactérias isoladas foram as *Thiobacillus* (*Acidithiobacillus*) *ferrooxidans* e *T. thiooxidans*, sendo que a primeira também foi encontrada em minas de cobre ⁽⁸⁰⁾.

Por esta razão estudos com estes microorganismos aplicados à recuperação de metais de placas de circuito impresso tem avaliado a biolixiviação de metais nobres como o ouro e metais base como o cobre ^(81; 82).

O mecanismo de biolixiviação pode ser exemplificado a partir da lixiviação do mineral calcocita (Cu_2S), no qual o cobre é lixiviado em meio ácido eq. 5 formando a covelita (CuS - solúvel), ou pelo íon férrico formado pela oxidação biológica do íon ferroso, conforme descrito na eq.6 ⁽⁸²⁾.

Assim, esta reação pode ser adaptada para a biolixiviação de cobre nas placas de circuito impresso, através da oxidação do cobre, zinco e chumbo com a ação do íon férrico eq. 7, 8 e 9 respectivamente ^(81; 83).

O íon férrico é originário da lixiviação indireta provocada pelo metabolismo das bactérias. As bactérias se utilizam do íon ferroso presente no minério ou no meio de cultura como fonte de energia transformando-o em íon férrico, conforme a descrição do mecanismo na eq. 10 ^(80; 81; 84; 85).

Tanto o pH quanto o potencial devem ser monitorados e controlados durante o processo de biolixiviação, pois, em geral, durante o processo de biolixiviação o pH aumenta e o potencial diminui, podendo haver a formação de outros subprodutos dependendo da composição da solução como, por exemplo, arsenito férrico,

hidróxido férrico, sulfeto férrico básico e jarositas, conforme mostra as eq. 11, 12, 13 e 14 respectivamente.

Além do pH e do potencial redox, os principais parâmetros que são controlados no processo de lixiviação bacteriana são: tempo de contato, temperatura, disponibilidade de O_2 e CO_2 , concentração dos íons metálicos e de nutrientes minerais na lixívia, composição do mineral e tamanho das partículas, interação galvânica entre os minerais presentes e estrutura química e cristalina destes, além da presença de agentes químicos estranhos ao processo ^(81; 85; 86).

Para a aplicação desta técnica para a recuperação de metais a partir de placas de circuito impresso, alguns estudos apresentaram solubilização de metais de 40% a 60% de cobre; de 40% a 80% de chumbo e de 50% a 90% de zinco, sendo que os melhores resultados foram com uma cultura mista composta de *A. ferroxidans* e *A. thiooxidans* em concentração de 7,8g/L de resíduo de placa de circuito impresso com tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0mm. Sendo que a desvantagem associada a esta tecnologia está relacionada ao tempo de biolixiviação que em geral leva semanas ⁽⁸¹⁾.

Além disso, pesquisas estão sendo conduzidas para avaliar a biolixiviação de placas de circuito impresso com microorganismos mesofílicos (temperatura de crescimento de 30 a 40°C) termofílicos (ideal entre 40 a 55°C), visando a recuperação de metais ⁽⁸²⁾.

3.4.3.3. Extração por solvente

A extração por solvente é um processo de separação líquido-líquido que utiliza de solventes orgânicos para a recuperação de metais de forma seletiva podendo formar compostos complexos com os sais de alguns metais ⁽⁷⁵⁾.

Esta operação unitária envolve a transferência de massa a fim de separar um ou mais componentes de uma mistura de líquidos, através do contato direto com outro líquido imiscível a mistura.

Nestas operações a solução mista, contendo vários metais solúveis, sofre o processo de extração por um líquido chamado de solvente orgânico. Após o contato da mistura com o solvente, um dos componentes da mistura que possui mais afinidade com o solvente se separa formando um organometálico, formando duas fases, onde o solvente com o metal agregado é conhecido como extrato e a solução residual é conhecida como fase aquosa ^(87; 88; 89).

A reação genérica que representa a formação do organometálico formado na extração por solvente pode ser interpretada pela eq.15.

Onde “R” simboliza o solvente orgânico e “M” representa um metal em contato com o solvente. “R₂M” é a representação do organometálico formado após a extração por solvente, conhecido como extrato.

A extração por solvente envolve duas etapas principais, a extração e a re-extração. No processo de extração a fase orgânica (solvente) é carregada com o metal de interesse que estava na fase aquosa; enquanto que na re-extração o metal carregado na fase orgânica é devolvido para uma nova solução aquosa ⁽⁹⁰⁾.

A extração por solvente como técnica seletiva de recuperação de metais apresenta melhores resultados quando se faz o controle do pH durante o processo de extração.

3.4.3.4. Precipitação/Cementação

O processo de precipitação química é um processo que envolve reações químicas de dupla troca entre o metal na forma solúvel e uma substância (um álcali, um sal ou um óxido) formando um sólido deste metal ^(75; 76).

Nas reações de oxi-redução ou reações eletroquímicas um metal é utilizado para precipitar um segundo metal, onde este processo é mais conhecido como cementação ⁽⁷⁶⁾.

As reações de dupla troca em geral ocorrem com a variação de pH, isto é, adicionando um ácido (H₂S) ou uma base (NaOH) a uma solução de sais metálicos (M^{z+}), ocorrerá a formação de um precipitado metálico como mostram as eq.16 e17.

Na eq. (16) tem-se a precipitação de um metal, na forma de sulfeto metálico (M_zS) após a adição de um ácido. Neste caso o elemento que formará o precipitado é o ânion associado ao ácido, neste exemplo é o enxofre (S).

A precipitação que ocorre na eq. 17 é provocada pela ação da hidroxila (OH⁻) formando um precipitado (M_zOH).

No caso da cementação, isto é, a redução do metal que está em solução aquosa, é necessário que o potencial do sistema de redução seja mais negativo que o potencial de redução do metal de interesse ⁽⁷⁶⁾.

Este processo também é conhecido pelas reações de deslocamento e assim se utiliza os potenciais padrões dos metais, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Potenciais padrões de alguns metais ⁽⁹¹⁾

Sistema	E⁰ (volts)
Au³⁺ + 3e → Au⁰	+1,450
Pt²⁺ + 2e → Pt⁰	+1,200
Pd²⁺ + 2e → Pd⁰	+0,920
Ag¹⁺ + 1e → Ag⁰	+0,799
Rh³⁺ + 3e → Rh⁰	+0,700
Cu²⁺ + 2e → Cu⁰	+0,337

$2\text{H}^{1+} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	0,0 – Padrão de referência
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}^0$	-0,140
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,250
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}^0$	-0,280
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,402
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^0$	-0,763
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}^0$	-1,660
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}^0$	-2,370

Se considerar uma reação de deslocamento ou cementação onde o cobre que se encontra na forma solúvel em uma solução aquosa (Cu^{2+}) entre em contato com ferro metálico (Fe^0) ocorrerão duas reações, uma anódica, onde o metal se dissolve no meio; e outra catódica, onde ocorrerá a redução do metal inicialmente solúvel no sistema, como pode ser interpretado pelas eq.18 e 19.

A eq. (18) demonstra a dissolução do ferro ao entrar em contato com o cobre solúvel presente inicialmente na solução, representado pela eq.19. A eq. 20 apresenta a reação global entre as reações anódicas e catódicas, isto é, o ferro (Fe^0) entra em contato com o cobre solúvel (Cu^{2+}) provocando uma reação de oxi-redução, onde o cobre solúvel ficará em seu estado reduzido (Cu^0) e o ferro ficará em seu estado oxidado (Fe^{2+}).

Quanto maior a diferença entre os potenciais dos metais maior será a facilidade em se provocar uma reação de oxi-redução e, portanto o processo de cementação.

3.4.3.5. Eletroobtenção

O processo de eletroobtenção é um processo de purificação metálica, onde um sal metálico em solução sofre redução através de um catodo usando corrente contínua (densidade de corrente por área). A eletroobtenção é um processo realizado com eletrólitos aquosos ou sais fundidos ^(74; 72; 76).

Na eletroobtenção são utilizados catodos e anodos, onde um deles é inerte e o outro é feito do metal a ser recuperado. Este metal a ser recuperado pode ser derivado de um processo de lixiviação preliminar ou pela adição de sais metálicos na solução da célula de eletroobtenção ⁽⁷⁶⁾.

As reações dos anodos geralmente são provocadas pelo desprendimento de gás oxigênio e gás cloro, conforme as eq.21 e 22.

Nas eq. 21 e 22 a letra “e” simboliza os elétrons liberados em solução que serão responsáveis pela redução do metal de interesse.

Os anodos devem ser preferencialmente insolúveis para evitar contaminação da solução lixiviada com outros metais além de poder formar precipitados com os metais derivados da lixiviação, interferindo no processo de eletrodeposição do metal de interesse ⁽⁷⁶⁾.

Os catodos são formados de laminas finas do metal a ser eletrodepositado. As reações são reversas às reações que ocorrem nos anodos, isto é os metais em solução são atraídos eletricamente pelo catodo e se reduzem segundo a eq.23.

A eq.23 apresenta um metal na forma solúvel recebendo elétrons para se reduzir, onde no processo de refino eletrolítico os elétrons fornecidos para a redução são provenientes da corrente contínua ligada nos eletrodos (catodo e anodo).

3.5. Legislação ambiental sobre resíduos eletro-eletrônicos

O crescimento da quantidade de resíduo eletro-eletrônico tem chamado a atenção das agências governamentais e dos fabricantes.

Na União Européia foi criada a Diretriz Européia dos WEEE (Waste Electric and Electronic Equipment – Resíduo de Equipamentos Eletro-eletrônicos). Esta diretiva define algumas restrições do uso de determinadas substâncias consideradas perigosas em novos equipamentos eletro-eletrônicos e em processos de produção, assim como a determinação das concentrações permitidas destas substâncias em determinados equipamentos.

As substâncias consideradas nesta diretiva são: mercúrio, chumbo, cádmio, cromo hexavalente, éter de difenilo polibromato (PBDE) e polibromobifenilo (PBB), onde os dois últimos são retardadores de chama.

A restrição do uso destas substâncias foi sugerida para viabilizar os processos de reciclagem de resíduos eletrônicos e diminuir o seu impacto negativo sobre a saúde dos trabalhadores das instalações de reciclagem.

Esta diretiva está relacionada ao princípio da precaução que visa minimização dos impactos ambientais negativos através da proibição de substâncias perigosas e a sua substituição por substâncias menos nocivas ao meio ambiente.

Esta Diretriz dividiu os resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos em 10 diferentes categorias ^(60; 61; 63; 92).

- Grandes eletrodomésticos (refrigeradores/freezers, máquinas de lavar roupa, máquinas de lavar louça);
- Pequenos eletrodomésticos (torradeiras, cafeteiras, ferro de passar roupa, secadores de cabelo);
- Equipamentos de telecomunicações (computadores, telefones, aparelhos de celular, impressoras, scanners, fotocopiadoras);
- Equipamentos de consumo (televisões, equipamentos de som, escovas de dente elétricas, rádios);
- Equipamentos de iluminação (lâmpadas fluorescentes);

- Ferramentas elétricas e eletrônicas (brocas portáteis, serra);
- Brinquedos;
- Equipamentos médicos (com exceção de todos os produtos implantados e contaminados);
- Instrumentos de monitoração e controle.

Além desta Diretriz, foram criadas outras diretrizes na União Européia. A RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances – Restrição de Certas Substâncias Perigosas) que impõe limites quanto ao uso de certas substâncias tóxicas, e bane do mercado qualquer aparelho novo que possua níveis superiores dos padrões estabelecidos na normativa, de chumbo, cádmio, mercúrio, cromo hexavalente, éter de difenilo polibromato (PBDE) e polibromobifenilo (PBB), retardantes de chama. Alguns segmentos receberam exceções da RoHS, como áreas militares, aeroespaciais e médicas ⁽⁶¹⁾.

A principal diferença entre a Diretriz Européia WEEE e a ROHS, que estabelecem os valores permitidos de substâncias a serem utilizadas em eletro-eletrônicos, é que a ROHS ainda fundamenta-se nos princípios do poluidor pagador, preocupação e na responsabilidade estendida do produtor.

Em 1992, a Convenção da Basileia de 1989 (que define a organização e o movimento de resíduos sólidos e líquidos perigosos) ganhou força para combater a exportação indevida de resíduos tóxicos de países desenvolvidos para países em desenvolvimento, que estava ocorrendo nos anos de 1970 e 1980. Apenas o Afeganistão, Haiti e EUA deram sua assinatura. Entretanto, a convenção não regulava sobre produtos de segunda mão e resíduos eletroeletrônicos. Com este problema, foi proposta uma emenda que bane todas as importações de resíduos tóxicos inclusive se o motivo for a reciclagem, porém ainda não foi realizado um acordo ⁽²⁸⁾.

Mesmo com a Convenção da Basileia ganhando forças e impondo algumas restrições, diversos países, principalmente aqueles em desenvolvimento ou em processo de industrialização, importam grande quantidade de resíduo eletroeletrônico. China, Índia e outros países ajustaram recentemente suas leis para evitar a importação de resíduos eletroeletrônicos. Entretanto, como estes países são grandes produtores de eletroeletrônicos, eles devem mostrar interesse inerente

neste tipo de resíduo e no seu ciclo de vida, já que pode servir como futura matéria-prima ⁽⁹³⁾.

Vários países, dentre eles o Japão, possuem leis que responsabilizam os fabricantes e varejistas sobre os resíduos eletroeletrônicos de uso doméstico. Os principais alvos são os equipamentos de ar condicionado, televisões de tubo de raio catódico, refrigeradores e máquinas de lavar. Os motivos da escolha destes alvos são: dificuldade na administração deste tipo de resíduos pelos governos locais, a viabilidade econômica, a viabilidade em promover o eco-design, e os programas de responsabilidade estendida do produtor ⁽⁶¹⁾.

A logística reversa tornou-se uma estratégia para a proteção ambiental e consiste na responsabilidade do fabricante no ciclo de vida do produto. Esta estratégia visa principalmente diminuir custos administrativos de coleta de resíduos urbanos dos municípios e o incentivo à indústria para o desenvolvimento de tecnologia que reduza a utilização de recursos naturais, aumentem o uso de materiais secundários e mudanças de design para a redução de geração de resíduos. Aproximadamente 25 países possuem programas de responsabilidade estendida e são aplicadas principalmente para baterias, produtos eletrônicos, produtos de aplicação elétrica e automóveis ^(60; 94).

Torna-se interessante aplicar a responsabilidade estendida do produtor no Brasil, pois as poucas iniciativas já lançadas não foram suficientes, por exemplo, para a solução do problema da reciclagem resíduos eletro-eletrônicos. Uma maneira de aplicar este programa é a partir da implantação de uma organização de responsabilidade do produtor ⁽⁹⁵⁾. Esta organização, conhecida com a sigla PRO (Producer Responsibility Organization), é uma cooperativa industrial que auxilia as cooperativas membros e apresentam suas responsabilidades. As PROs dão suporte operacional, para gerenciar os resíduos, auxiliando na administração financeira, coleta, transporte e sistemas de controle. Este sistema foi aplicado na Suíça, e em 2007, já existiam 4 PROs, que auxiliam na gestão dos produtos eletroeletrônicos domésticos, além dos equipamentos de iluminação e baterias ⁽⁶⁰⁾.

Como as produtoras de aparelhos celulares são companhias globais, elas já se confrontaram com estas políticas de gestão de resíduos em muitos países, incluindo o Brasil ⁽⁹⁵⁾.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos é uma lei que institui metas para eliminação e recuperação dos lixões além de determinar a responsabilidade das

indústrias sobre a destinação dos resíduos. Esta Política prevê consórcios entre municípios, estados e empresas privadas, além da inclusão social, com a previsão de orçamento para organizações de catadores ⁽⁹⁵⁾.

De maneira simples, alguns destaques da lei estão na responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos pelos fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e consumidores; e na obrigação de se estruturar e se implementar sistemas de logística reversa para agrotóxicos, pneus, óleos lubrificantes, lâmpadas fluorescentes e produtos eletro-eletrônicos e seus componentes ⁽⁹⁶⁾.

Um sistema de gerenciamento de resíduos eletro-eletrônicos para ser desenvolvido e caracterizado deve passar por cinco parâmetros gerais ⁽⁹³⁾:

- Regulamentação legal - se refere à legislação e o quanto ela é específica em um sistema operacional de gerenciamento;
- Cobertura de sistema - um aspecto que deve ser considerado é se o sistema atende a todas as categorias de produtos ou trabalham com apenas um tipo ou mais de categoria;
- Financiamento do sistema - este parâmetro se refere a quem paga, a quantidade e a quem recebe o investimento;
- Responsabilidade do produtor - é importante determinar como a responsabilidade será colocada em prática. Existem sistemas nos quais cada produtor coleta seu próprio produto, e sistemas em que as empresas formam um único sistema de gerenciamento. Há também a possibilidade de formar sistemas flexíveis, nos quais é possível conciliar a coleta individual, assim como a criação de uma coleta coletiva pelos produtores;
- Garantia de cumprimento - é necessário verificar se existe um cumprimento das tarefas e aplicar punições.

4. Materiais e Métodos

Para o estudo de reciclagem de placas de circuito impresso foi solicitada a doação de um lote com cerca de 30kg de aparelhos de telefonia móvel obsoletos, parcialmente desmantelados, pois poucos aparelhos possuíam baterias e carcaça plástica, praticamente todos possuíam telas de cristal líquido e além disso pode-se verificar a presença de 3 modelos principais de placas de circuito impresso, cuja especificação técnica indicava a fabricação das placas em 1997. Destes aparelhos foram segregadas telas de cristal líquido (LCDs), baterias, carcaças de plástico e placas de circuito impresso (PCI).

Somente as placas de circuito impresso (Figura 7) foram utilizadas para dar sequência ao processamento mecânico, caracterização e processamento hidrometalúrgico, com o objetivo de se recuperar metais.

Figura 7 – Placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos

4.1. Processamento mecânico

O processamento mecânico de produtos eletro-eletrônicos envolveu operações unitárias de Tratamento de Minérios como: moagem, separação magnética, separação eletrostática e classificação granulométrica.

4.1.1. Moagem

Após o desmantelamento manual da sucata de aparelhos de telefonia celular e segregação das placas de circuito impresso, objeto desta tese, foi realizada a etapa de moagem. A moagem foi escolhida como primeira etapa do processamento mecânico, pois tem por objetivo primordial a liberação dos materiais das placas de circuito impresso, possibilitando, assim, a otimização da recuperação de metais.

Com a finalidade de se determinar a grelha a ser utilizada no moinho para promover a liberação dos materiais, foi realizado ensaio de digestão em água régia a 25°C (conforme descrito no capítulo de caracterização, subitem 4.2.2. digestão em água régia), durante 24h com 3 placas de circuito impresso (54g) sem passar pela cominuição; com 10g de placas de circuito impresso cominuídas utilizando grelha de 6mm (após moagem de 2kg de placas); com 10g de placas de circuito impresso cominuídas utilizando grelha de 4mm (após moagem de 2kg de placas) e com 10g de placas cominuídas utilizando grelha de 2mm (após moagem de 2kg de placas) no moinho de martelos, marca Astecma, modelo MDM 18/18 (Figura 8).

Na sequência, foi realizada a moagem de 10 kg de placas de circuito impresso para serem processados em moinho de martelos, com grelha de 4mm.

Figura 8 – Moinho de martelos, modelo 18/18, marca Astecma

O material moído proveniente da moagem em moinho de martelos foi identificado com a sigla MM. Este material foi pesado e a perda de massa do processo de moagem foi calculada pela diferença entre a massa inicial da amostra e a massa obtida ao final da moagem.

Do material moído foi feito o quarteamento até se obter frações com aproximadamente 100g, sendo assim cerca de 100g foram separados para a classificação granulométrica e 100g para os ensaios de caracterização, o restante do material seguiu para a etapa de separação magnética.

4.1.2. Separação magnética

Com a placa de circuito impresso moída proveniente do moinho, foi realizada a separação magnética em separador de tambor via seca, potencia do motor 0,75cv, marca Inbrás, modelo HFP – RE 15x12 (Figura 9) do Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Figura 9 – Separador magnético, modelo HFP-RE 15x12, marca Inbrás

A regulagem do equipamento foi: 27,6 rpm para o rolo magnético e 25% de vibração de alimentação. A velocidade de rotação do rolo foi selecionada a menor regulagem do equipamento, assim como a vibração da alimentação, a fim de se obter a separação dos materiais, e com isso evitar que o material tivesse que ser

repassado no separador ou ainda ter a necessidade de processar o material em um separador magnético de baixo campo, para facilitar a separação dos materiais fracamente magnéticos ⁽⁶⁹⁾.

Após a separação magnética, as frações separadas foram denominadas material magnético (MA) e material não magnético (NMA).

Cerca de 100g de cada fração foram enviados para classificação granulométrica e 100g para os ensaios de caracterização.

4.1.3. Separação eletrostática

A separação eletrostática foi feita somente com o resíduo não magnético, pois é nesta fração que metais como o cobre, alumínio, zinco e estanho se concentram.

O material não magnético (NMA) proveniente da moagem de cada moinho foi submetido à separação eletrostática de rolo, marca Inbrás, modelo ES-14/01S (Figura 10) do Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Figura 10 – Separador eletrostático de rolo, modelo ES14/01S, marca Inbrás

Os parâmetros para a regulação do equipamento de separação eletrostática estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de regulação do separador eletrostático ⁽⁷²⁾

Itens	Parâmetros
ELETRODO IONIZANTE	
Distância do rotor	25 cm
Ângulo	80°
ELETRODO ESTÁTICO	
Distância do rotor	25 cm
Ângulo	52,5°
Rotação do rotor	85 rpm
Fonte de alta tensão	45-46 kV
SLIPER CONDUTOR	45°
Não condutor	45°

Estes parâmetros foram definidos segundo Veit ⁽⁷²⁾ para possível comparação de recuperação de materiais após a separação eletrostática.

O material não magnético após separação eletrostática foi classificado em material condutor, misto e não-condutor.

A sigla que identifica os materiais classificados na separação eletrostática são CD para material condutor; MI para material misto e NC para material não condutor.

Cerca de 100g de cada fração foram enviados para classificação granulométrica e 100g para os ensaios de caracterização.

4.1.4. Classificação granulométrica

Cerca de 100g de cada fração obtida nas diversas etapas do processamento foram submetidos à classificação granulométrica com peneiras vibratórias com malhas de 2,00mm (ASTM 10, Mesh/Tyler 9); 1,00mm (ASTM 18, Mesh/Tyler 16); 0,5mm (ASTM 35, Mesh/Tyler 32); 0,25mm (ASTM 60, Mesh/Tyler 60); 0,106mm (ASTM 140, Mesh/Tyler 150) e fundo.

Desta forma, uma fração que passou por moinho de martelos, separação magnética (material magnético) e que foi passante na peneira de 2,00mm e ficou retido na peneira de 1,00mm foi identificado como MMA+1,0-2,0; se o material passou pela peneira de 1,00mm e ficou retido na peneira de 0,5mm então a

identificação ficou MMA+0,5-1,0. Esta nomenclatura foi adotada para todos os materiais e frações granulométricas.

As etapas do processamento mecânico e as frações que passaram pela classificação granulométrica estão destacadas na Figura 11:

Figura 11 – Processamento mecânico e suas frações

A Figura 11 apresenta linhas em cinza que representam o processamento mecânico, enquanto que os quadros em branco sobre estas linhas representam as frações de cada material separado nas etapas do processamento.

Cada uma destas frações foi submetida a classificação granulométrica, na qual os materiais foram identificados como segue a Tabela 7.

Tabela 7 - Nomenclatura das frações que foram caracterizadas
Nomenclatura das frações caracterizadas

Material moído (MM)	Material magnético (MMA)	Material não magnético – condutor (MCD)	Material não magnético – misto (MMI)	Material não magnético – não condutor (MNC)
MM	MMA	MCD	MMI	MNC
MM +2.0	MMA +2,0	MCD +2,0	MMI +2,0	MNC +2,0
MM +1.0-2.0	MMA +1,0-2,0	MCD +1,0-2,0	MMI +1,0-2,0	MNC +1,0-2,0
MM +0.5-1.0	MMA +0,5-1,0	MCD +0,5-1,0	MMI +0,5-1,0	MNC +0,5-1,0
MM +0.25-0.5	MMA +0,25-0,5	MCD +0,25-0,5	MMI +0,25-0,5	MNC +0,25-0,5
MM +0.106-0.25	MMA +0,106-0,25	MCD +0,106-0,25	MMI +0,106-0,25	MNC +0,106-0,25
MM -0.106 (fundo)	MMA -0,106 (fundo)	MCD -0,106 (fundo)	MMI -0,106 (fundo)	MNC -0,106 (fundo)

4.2. Caracterização

Após a classificação granulométrica, foi realizado ensaio de caracterização para todas as frações (Tabela 7) a fim de se identificar as frações que concentram metais para dar sequência ao processamento do material na etapa de processos hidrometalúrgicos.

Os métodos utilizados para a caracterização envolvem pirólise, ensaios de digestão em água régia e espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES), modelo 710, marca Varian.

Um fluxograma simplificado das etapas de caracterização está descrito na Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma simplificado dos ensaios de caracterização

Os ensaios de caracterização estão destacados em cinza na Figura 12 e somente a análise química de ICP-OES depende do material proveniente da digestão em água régia. Enquanto que os ensaios de pirólise e digestão em água régia são realizados independentes, pois as amostras submetidas a estes ensaios já passaram pelo quarteamento e, portanto são homogêneas.

4.2.1. Pirólise

Todas as frações caracterizadas de placas de circuito impresso (Tabela 7) foram analisadas através de ensaio de pirólise, em forno tipo mufla a 800°C durante 1 hora em atmosfera inerte com argônio.

A temperatura de 800°C foi escolhida devido algumas resinas epóxis apresentarem temperatura de degradação térmica de 750°C e a atmosfera de argônio foi utilizada para evitar a entrada de oxigênio no forno favorecendo a oxidação de metais durante a pirólise ^(97; 98; 99).

De cada fração foi quarteada uma amostra de aproximadamente 2g e colocada em navícula de porcelana, previamente identificada e pesada.

As navículas contendo as frações foram colocadas na parte interior do forno, no qual se iniciou o processo de purga com argônio sem prévio aquecimento durante 3h. A tubulação de saída de argônio do forno foi colocada imersa em um recipiente com água, para evitar a entrada de oxigênio no forno durante o processo de pirólise, assim as amostras não sofreriam oxidação.

Após este período, o aquecimento do forno foi ligado para atingir 800°C, ainda com fluxo constante de argônio ligada. A taxa de aquecimento foi de 10°C/minuto.

Assim que o forno atingiu os 800°C, foi cronometrada 1h, após este período o forno foi desligado, e permaneceu fechado com fluxo constante de argônio durante cerca de 12h, para resfriamento até aproximadamente 25°C.

As navículas foram pesadas e a perda de massa possibilitou o cálculo do balanço de massa.

O material não volatilizado na navícula corresponde aos materiais metálicos e cerâmicos presentes na fração estudada, enquanto que a diferença entre a massa de material inicial e do material calcinado corresponde ao material volátil e, portanto, os polímeros presentes na placa de circuito impresso.

4.2.2. Digestão em água régia

Foi preparada solução de água régia (relação de 3:1 para HCl : HNO₃) e adicionado o material processado de placas de circuito impresso na proporção de 1g

de resíduo para 20mL de água régia, portanto 10g de material foi colocado em contato direto com 200mL de solução ácida.

A digestão em água régia foi feita em temperatura ambiente durante 24 h.

Após este período, o resíduo sólido não lixiviado foi segregado do liquor lixiviado através de filtração simples utilizando-se papel de filtro quantitativo de porosidade 7,5 µm. O papel de filtro foi pesado antes da filtração para possibilitar a determinação da massa do material após a digestão.

Foi coletada alíquota de 5mL do liquor lixiviado para análise química em ICP-OES para determinação de metais.

O material não lixiviado após a digestão, retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada e em seguida foi mantido em estufa a 60°C +/- 5°C durante 24h para secar.

O material não lixiviado corresponde à fração de cerâmicos e de polímeros, enquanto que o lixiviado é composto dos metais solúveis em água régia.

A caracterização dos tipos de materiais foi concluída após a junção dos resultados obtidos nos ensaios de pirólise e digestão em água régia, conforme Tabela 8 e eq.24.

Tabela 8 – Determinação dos materiais através dos ensaios de pirólise e digestão em água régia

Ensaio	Materiais identificados após ensaio	Materiais
Pirólise (PF)	Metálico (Me) + Cerâmico (Ce)	Não volátil
	Polimérico (Po)	Volátil
Digestão em água régia (HR)	Metálico (Me)	Lixiviado
	Cerâmico (Ce) + Polimérico (Po)	Não lixiviado

$$Ce = \{[Me+Ce \text{ (PF)}] - Me \text{ (HR)}\} \text{ ou } \{[Ce+Po \text{ (HR)}] - Po \text{ (PF)}\} \quad (24)$$

O material cerâmico é calculado pela diferença entre o material não volátil da pirólise (metais + cerâmicos) com o material lixiviado da digestão em água régia

(metais) ou pela diferença entre o material volátil da pirólise (polímeros) com o material não lixiviado da digestão em água régia (cerâmicos + poliméricos).

Com este cálculo foi possível determinar o balanço de massa para identificar a quantidade de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos existentes nas placas de circuito impresso de celulares obsoletos.

Com esta caracterização dos materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos associados com os resultados de ICP-OES foi possível fazer o balanço de massa global e identificar os metais que se apresentam em maior concentração em cada fração a fim de seguir para os processos hidrometalúrgicos de recuperação de metais.

4.2.3. Espectrometria de emissão óptica por indução de plasma ICP-OES

As alíquotas de cada fração de liquor lixiviado em água régia (Tabela 7) foram analisadas por ICP-OES.

Foram realizadas diluições de 30, 300, 3000 e 30000 vezes com água milli-q, para determinação de metais, a fim de que a leitura de cada metal ficasse dentro da concentração da curva de calibração.

Foram preparadas 5 soluções padrão multi-elementares contendo os metais: cobre, estanho, chumbo, níquel, alumínio, prata, zinco e ferro, para definir a curva de calibração (cujas concentrações de cada metal estão descritas na Tabela 9) que serve para determinar a concentração de metais da amostra analisada e definir o comprimento de onda utilizado na leitura observando a possível interferência de outros metais na mesma faixa espectral conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Faixa de comprimento de onda de cada metal na preparação do padrão do ICP-OES

Metal	Comprimento de onda (nm)	Padrão 1 (mg/L)	Padrão 2 (mg/L)	Padrão 3 (mg/L)	Padrão 4 (mg/L)	Padrão 5 (mg/L)
Cobre	327,395	0,063	0,125	0,25	1,25	2,5
Estanho	189,925	0,25	0,5	1	5	10
Chumbo	220,353	0,125	0,25	0,5	2,5	5
Níquel	231,604	0,125	0,25	0,5	2,5	5
Alumínio	396,152	0,5	1	2	10	20
Prata	328,068	0,063	0,125	0,25	1,25	2,5
Zinco	213,857	0,125	0,25	0,5	2,5	5
Ferro	238,204	0,25	0,5	1	5	10
Bário	455,403	0,5	1	2	10	20
Cálcio	396,847	1,25	2,5	5	25	-

Estes comprimentos de onda são escolhidos de forma a não coincidir com outro metal que esta sendo analisado para os picos não se sobreporem durante a análise química.

Além dos padrões foi analisada uma alíquota da água milli-q utilizada na diluição das amostras, considerada como “branco”.

4.3. Processamento hidrometalúrgico

Após a caracterização, foi identificado que o material não magnético era a fração que apresentava maiores concentrações de cobre e, portanto a fração ideal para ser submetida ao processamento hidrometalúrgico visando a recuperação de cobre.

Contudo, ainda na caracterização foi identificado que a fração de finos, isto é, a fração com granulométrica menor que 0,106mm, possuía maiores concentrações de material cerâmico e polimérico do que metálico, portanto esta fração foi

segregada do restante do material que seguiu para quarteamento, lixiviação ácida e lixiviação ácida em meio oxidante.

Somente a fração não magnética foi submetido ao quarteamento com quarteador modelo QTR nº 10 da marca Renard (Figura 13) até formação de frações com cerca de 20g +/- 5g.

Figura 13 – Quarteador utilizado para fracionar o material não magnético para lixiviação ácida e lixiviação ácida em meio oxidante

O processamento hidrometalúrgico envolveu duas etapas de lixiviação em meio ácido.

A primeira etapa foi realizada deixando o material não magnético quarteado, em contato com soluções de ácido sulfúrico, sendo esta etapa denominada lixiviação ácida.

A segunda etapa utilizava o material não lixiviado da primeira etapa, deixando-o em contato com soluções de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, sendo esta etapa denominada lixiviação ácida em meio oxidante.

Para ambas as etapas foi utilizada chapa de aquecimento com agitação magnética, barra magnética, termômetro, pHmetro e condensador, conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Esquema da aparelhagem utilizada no processo hidrometalúrgico

O uso do condensador se fez necessário para evitar a evaporação da solução ácida, diminuindo a variação na relação massa/solução lixiviante.

O pHmetro foi colocado antes e depois da retirada de alíquotas nos determinados tempos para evitar que o eletrodo ficasse impregnado de material (placas cominuídas) evitando erro de leitura do equipamento.

4.3.1. Lixiviação ácida

As frações quarteadas (20g $\pm$ 5g) foram submetidas a lixiviação em ácido sulfúrico com relação sólido: líquido de 1:10.

Foi escolhido o ácido sulfúrico por ser barato comparado com o ácido nítrico e clorídrico, além de ser um ácido forte e não volátil a temperatura ambiente (25°C).

As soluções de ácido sulfúrico utilizadas tinham pH 0,5; 1,0 e 1,5, cada lixiviação ácida tinha três ajustes de temperatura: 25°C, 50°C e 75°C, na qual eram coletadas alíquotas de 5mL após 30min; 1h; 2h; 3h; 4h e 24h (esta última somente para lixiviações a 25°C), sob agitação durante a lixiviação, para análise química.

Cada alíquota foi filtrada em papel de filtro quantitativo previamente pesado.

A Figura 15 apresenta um esquema simplificado da lixiviação ácida.

Figura 15 – Esquema simplificado da sequência da lixiviação ácida

Ao final das coletas das alíquotas, o restante do material em contato com a solução ácida foi filtrado. O filtrado foi armazenado como contra-prova e o resíduo retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada e colocado em estufa a 60°C +/- 5°C por 24h para secagem e pesagem.

Em seguida, cada resíduo seco proveniente da lixiviação ácida foi encaminhado para a lixiviação ácida em meio oxidante em seu pH respectivo, conforme esquema simplificado apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Exemplo simplificado da rota do resíduo de placa de circuito impresso da lixiviação ácida para a lixiviação ácida em meio oxidante

Todas as alíquotas são filtradas no mesmo papel de filtro para que se possa fazer o balanço de massa no final da lixiviação.

4.3.2. Lixiviação ácida em meio oxidante

O material não lixiviado obtido após a lixiviação ácida foi submetido ao ensaio de lixiviação ácida em meio oxidante, com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio nas mesmas condições de temperatura e relação sólido: líquido que a lixiviação ácida.

Foram adicionados 10mL de peróxido de hidrogênio a cada 30 minutos de lixiviação, totalizando 80mL ao final das 4h, sendo que para as lixiviações de 24h foram adicionados no total 90mL de peróxido de hidrogênio, pois a última adição foi realizada após 4h de lixiviação.

A Figura 17 apresenta um exemplo simplificado do processo de lixiviação ácida em meio oxidante de um resíduo proveniente da lixiviação ácida.

Figura 17 - Exemplo simplificado da rota do resíduo de placa de circuito impresso da lixiviação ácida em meio oxidante

O peróxido de hidrogênio foi utilizado visando a dissolução do cobre, uma vez que este apresenta baixa solubilidade em ácido sulfúrico de acordo com o Diagrama de Pourbaix ⁽⁷⁷⁾.

A quantidade de peróxido foi estimada em excesso a partir da estequiometria da reação de oxido-redução entre cobre metálico e o agente oxidante, adotando neste cálculo que o resíduo a ser lixiviado continha somente cobre metálico, conforme eq. 25.

Considerando que 20g de amostra fosse composta somente de cobre, fez-se o cálculo estequiométrico da eq.25.

A massa atômica do cobre é 63,5g e a massa atômica do peróxido de hidrogênio é 34g, na reação para síntese de sulfato de cobre a partir de cobre metálico com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, são consumidos 127g de cobre metálico com 34g de peróxido de hidrogênio para formar o sulfato de cobre, portanto para 20g de cobre metálico serão utilizados 5,4g de peróxido de hidrogênio.

A densidade do peróxido de hidrogênio é de 1,476g/mL e sabendo que a densidade é a relação entre a massa do soluto com o seu volume, tem-se que o volume necessário de peróxido de hidrogênio necessário para oxidar os 20g +/- 5g de cobre metálico é de aproximadamente 4mL +/- 1mL.

Porém com a agitação e o aquecimento das soluções durante o processo de lixiviação pode-se ter o desprendimento do oxigênio do peróxido e a reação não se efetivar, por esta razão se trabalhou com o excesso de peróxido.

As alíquotas de 5mL retiradas durante o processo de lixiviação ácida em meio oxidante foram enviadas para análise química.

O fluxograma completo do processamento hidrometalúrgico que inclui a lixiviação ácida e lixiviação em meio oxidante, conforme Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma completo do processamento hidrometalúrgico

Na Figura 18 onde aparecem liquor lixiviado antes da cromatografia iônica correspondem as alíquotas de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h e 24h.

4.3.2.1. Análise química do liquor de lixiviação

Os *liquores* de lixiviação dos processos em meio ácido e em meio oxidante foram analisados por cromatografia iônica, modelo CS3000, marca Dionex, do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Neste equipamento foi utilizada a coluna de metais de transição, no qual foi possível determinar a concentração do ferro, cobre, níquel e zinco presentes em cada *liquor*.

A técnica de cromatografia iônica envolve a determinação de metais através de espectroscopia de ultravioleta visível, na qual foi utilizado para a leitura dos padrões e amostras comprimento de onda de 530nm, com diluente MetPac PAR e eluente concentrado MetPac PAR PDCA, marca Dionex.

4.3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura equipado com sistema de dispersão de energia

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com sistema de dispersão de energia (EDS) é capaz de detectar raios-X emitidos pelas espécies durante a excitação de um feixe de elétrons.

O EDS foi utilizado para avaliar o material não lixiviado após lixiviação ácida em meio oxidante, a fim de se identificar os precipitados dos sulfatos insolúveis de cálcio, bário, chumbo, prata e estanho.

A amostra foi seca em estufa a 60°C +/-5°C por 24h e, por não serem condutoras de corrente elétrica, precisaram ser previamente metalizadas. A metalização consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de ouro sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica.

5. Resultados e discussão

As placas de circuito impresso dos celulares obsoletos que foram segregadas das telas de cristal líquido, das baterias e das carcaças de plástico pesam cerca de 18g +/- 2g.

Considerando que um aparelho celular tenha em média 100g, com bateria, e a massa das placas deste lote recebido é cerca de 18g, pode-se concluir que a placa de circuito impresso corresponde a aproximadamente 18% do aparelho celular.

5.1. Processamento mecânico

5.1.1. Moagem

As placas de circuito impresso antes do processo de moagem, que foram submetidas a digestão em água régia, apresentaram cerca de 32% de material lixiviado, que corresponde aos metais presentes nas placas.

Com as placas cominuídas utilizando grelha de 6mm, foi possível determinar 48% de metais presentes nas placas, após a digestão em água régia.

Para as placas cominuídas com grelha de 4mm e 2mm foi possível determinar 63% e 64% de metais, respectivamente.

A diferença entre a lixiviação das placas inteiras e cominuídas deve-se ao fato de que parte do cobre fica entre as camadas de fibra de vidro e resina epóxi que formam a placa (FR-4) e, portanto, não entra em contato com a água régia.

A pequena diferença entre os resultados de lixiviação dos materiais moídos em grelha abaixo de 4mm e abaixo de 2mm mostra que a moagem abaixo de 2mm não libera significativamente os metais para lixiviação. Assim, a moagem com grelha de 4mm foi escolhida para os ensaios posteriores, pois o material cominuído nesta grelha apresentou granulometria menor que 2mm.

As placas de circuito impresso possuem fibra de vidro, que é um material abrasivo para o moinho, portanto este eventual ganho de 1% na recuperação de metais (63% para materiais que passaram na grelha de 4mm e 64% para grelha de

2mm) pode por outro lado ser causado pelas perdas de material nas poeiras geradas e consumo de corpos moedores.

No processamento de 10kg de placas de circuito impresso de celulares obsoletos, não se observou material retido na grelha (4mm) do moinho, portanto todo o material foi considerado passante.

5.1.2. Separação magnética

Foi realizado o balanço de massa a fim de se determinar a porcentagem de material magnético e não magnético presente nas placas de circuito impresso de celulares.

A Figura 19 apresenta um fluxograma simplificado do balanço de massa após a separação magnética das placas de circuito impresso de celular após a moagem.

Figura 19 - Balanço de massa após a separação magnética

Somente o material não magnético (MNMA) foi enviado para a separação eletrostática a fim de se concentrar o cobre.

Contudo, o material magnético pode ter a presença de cobre, zinco e outros metais condutores presentes, pois durante o processo de moagem alguns materiais podem não ter sido totalmente liberados. Por outro lado, o material não magnético também pode conter ferro como contaminante. Considera-se importante fazer a separação magnética a fim de evitar a interferência do ferro durante as etapas de lixiviação ácida subsequentes.

5.1.3. Separação eletrostática

Somente o material não magnético passou pela separação eletrostática, pois é neste material que espera-se ter o cobre em maior concentração.

A Figura 20 apresenta o balanço de massa global das frações que passaram pelo processamento mecânico até a separação eletrostática.

Figura 20 – Balanço de massa após a separação eletrostática

O material condutor (MCD) que apresentou 50,1% de material retido pode concentrar cobre, enquanto que o material não condutor (MNC) deve concentrar os materiais poliméricos e cerâmicos.

O material misto (MMI) deve conter uma mistura de materiais não liberados no processo de moagem.

A identificação dos metais em cada fração separada será apresentada mais adiante neste trabalho.

5.1.4. Classificação granulométrica

Os ensaios de classificação ou separação granulométrica foram realizados para verificar a eventual concentração de materiais em alguma faixa granulométrica. Assim, todas as faixas granulométricas dos materiais apresentados neste tópico foram submetidas a posterior caracterização por análise química. Neste capítulo

serão apresentados apenas os resultados de análises granulométricas e mais adiante neste trabalho serão apresentados os resultados das análises químicas.

A distribuição granulométrica do material após a moagem usando grelha de 4mm está representada na Figura 21.

Figura 21 – Distribuição granulométrica após moagem

A classificação granulométrica feita com peneira é um processo mais simples e barato do que uma separação magnética e eletrostática.

A possível identificação da concentração de ferro em uma faixa granulométrica pode ser uma alternativa para eliminar, por exemplo, a separação magnética, assim como a identificação da concentração de cobre em uma determinada faixa granulométrica poderia evitar a separação eletrostática.

Analogamente foram realizados ensaios de separação ou classificação granulométrica dos materiais obtidos no processo de separação magnética, portanto foram caracterizadas também as frações magnética e não magnética do material moído. O mesmo procedimento foi feito com os materiais resultantes da separação eletrostática.

A distribuição granulométrica dos materiais magnéticos e não magnéticos; condutores, mistos e não condutores estão representados na Figura 22 e Figura 23, respectivamente.

Figura 22 – Distribuição granulométrica do não magnético e magnético

O material magnético (MMA) e o material não magnético (MNMA) apresentam distribuição granulométrica semelhantes, e portanto, apresentam a tendência de acumular material em frações mais grossas.

Figura 23 – Distribuição granulométrica do material condutor, misto, não condutor

O material misto (MMI) e o material condutor (MCD) apresentam distribuições granulométricas semelhantes, podendo indicar que o material misto tende a ter composição semelhante a composição do material condutor.

Contudo o material não condutor apresenta concentração de materiais em frações mais finas. O que indica que nestas frações eventualmente poderiam se concentrar as fibras de vidro e a resina epóxi presentes nas placas.

5.2. Caracterização

Os ensaios de caracterização associados aos balanços de massa permitem a análise das alternativas de processamento e identificação da concentração dos metais em cada produto gerado.

5.2.1. Pirólise

Os ensaios de pirólise permitiram a determinação das quantidades de materiais poliméricos para o material após moagem (Figura 24); material magnético (Figura 25), material não magnético (Figura 26), material condutor (Figura 27), material misto (Figura 28), material não condutor Figura 29, assim como para suas frações granulométricas.

Figura 24 – Porcentagem dos materiais provenientes da moagem e suas frações granulométricas após pirólise

Com os resultados da pirólise das placas de circuito impresso após cominuição (Figura 24), foi possível identificar que cerca de 12,7% do material é

composto de polímeros e portanto o restante, 87,3%, das mesmas é composta de material cerâmico e metálico.

Willian e Willians ⁽¹²⁾ usando a metodologia de pirólise de placas de circuito impresso de celulares apresentaram resultados semelhantes aos observados. Segundo esses autores ⁽¹²⁾ a concentração de metais e cerâmicos correspondem a 83% e de polímeros cerca de 17%.

A distribuição granulométrica não apresentou faixa específica de concentração de materiais poliméricos, isto indica que a separação granulométrica pode não ser uma técnica interessante para a concentração de materiais quando se utiliza moinho de martelos para o processamento de placas de circuito impresso de telefones celulares.

A Figura 25 apresenta o percentual do material magnético e suas frações granulométricas após pirólise.

Figura 25 – Percentagem do material magnético e suas frações granulométricas após pirólise

Na fração magnética foi possível fazer a concentração dos metais e materiais cerâmicos, pois somente 0,3% do material magnético das placas era composto de material polimérico. Porém para confirmar a concentração específica de um determinado metal foi necessário associar os resultados da pirólise com a digestão de água régia e análise química.

A Figura 26 apresenta o percentual do material não magnético e suas frações granulométricas após pirólise.

Figura 26 – Porcentagem do material não magnético e suas frações granulométricas após pirólise

O material não magnético contém cerca de 65,7% de metais e de cerâmicas enquanto que os materiais poliméricos constituem cerca de 14%.

Na distribuição granulométrica os materiais metálicos e cerâmicos não se concentram em uma faixa granulométrica específica.

A Figura 27 apresenta o percentual do material condutor e suas frações granulométricas após pirólise.

Figura 27 – Porcentagem do material condutor e suas frações granulométricas após pirólise

A avaliação do ensaio de pirólise do material condutor mostrou que não houve concentração de materiais cerâmicos e metálicos ou poliméricos em nenhuma faixa granulométrica específica, porém é possível visualizar uma pequena tendência dos

materiais poliméricos se acumularem nas frações mais grossas. Na faixa granulométrica acima de 2,0mm, o que corresponde a 1,7% de materiais poliméricos, no entanto 4,3%, que era o restante do material polimérico encontrado no material condutor, ficou distribuído em praticamente todas as outras faixas granulométricas.

A Figura 28 apresenta o percentual do material misto e suas frações granulométricas após pirólise.

Figura 28 – Percentagem do material misto e suas frações granulométricas após pirólise

O material misto apresentou concentração de material cerâmico e metálico acima de 20% na faixa granulométrica de 0,106mm a 0,5mm. Se os ensaios de digestão em água régia e análise química identificarem a concentração de um metal específico pode-se estudar a possibilidade de aproveitamento destas frações para a recuperação de metais.

A Figura 29 apresenta o percentual do material não condutor e suas frações granulométricas após pirólise.

Figura 29 – Porcentagem do material não condutor e suas frações granulométricas após pirólise

Comparando o material não condutor com o material misto e condutor, observa-se que a porcentagem de material polimérico do não condutor é aproximadamente quatro vezes maior do que o valor encontrado no material misto (6,7%) e aproximadamente o dobro do valor do material condutor. Isto já era esperado, pois a técnica de separação eletrostática tem a função de separar os materiais condutores dos não condutores concentrando os metais na fração condutora ⁽⁶⁹⁾.

A separação dos materiais poliméricos é uma etapa importante, pois os polímeros podem ser considerados contaminantes do processo de lixiviação para a recuperação de metais, pois podem formar adutos metálicos ⁽¹⁰⁰⁾.

Os adutos metálicos são substâncias orgânicas que podem se ligar com metais formando complexos, impedindo sua recuperação ⁽¹⁰⁰⁾.

5.2.2. Digestão em água régia

Com os ensaios de digestão em água régia, foi possível determinar a quantidade de metais presentes nas placas de circuito impresso, assim como a sua concentração em cada tipo de material separado no processamento mecânico.

A quantidade de metais presentes nas placas após moagem, no material magnético, não magnético, condutor, misto e não condutor estão apresentadas na

Figura 30, na Figura 31, na Figura 32, na Figura 33, na Figura 34 e na Figura 35, respectivamente como porcentagem de material solúvel.

Figura 30 – Porcentagem do material proveniente da moagem e suas frações granulométricas após digestão em água régia

Após a moagem das placas de circuito impresso, foi identificado, através da digestão em água régia, que cerca de 63% das placas são compostas de materiais metálicos representada como material solúvel e cerca de 37% de material não solúvel, isto é, materiais cerâmicos e poliméricos.

Na classificação granulométrica das placas após moagem, pode-se verificar que os metais tendem a se concentrar em frações acima de 0,25mm, concentrando cerca de 48% de todos os metais existentes nas placas, lembrando-se que nas placas tem-se 63% de metais. Porém nesta mesma faixa granulométrica tem-se 20% dos materiais poliméricos e cerâmicos das placas, de um total de 37%, que são contaminantes na recuperação de metais, portanto a separação granulométrica não é uma técnica eficaz para a recuperação de metais.

Além disso, nas frações menores que 0,25mm, ainda tem cerca de 15% dos metais, de 63% possíveis, indicando novamente que a classificação granulométrica não é eficaz na concentração de materiais em uma faixa granulométrica específica.

A Figura 31 apresenta a porcentagem de material solúvel e não solúvel em água régia no material magnético e em suas frações granulométricas.

Figura 31 – Porcentagem do material magnético e suas frações granulométricas após digestão em água régia

O material magnético, que corresponde a 19% das placas de circuito impresso, apresentou 16,5% dos metais contidos nas placas, enquanto que os materiais poliméricos e cerâmicos corresponderam a 2,5%.

Da mesma forma que no caso anterior, a separação granulométrica não apresentou concentração de metais em uma fração específica favorecendo os processos de recuperação metálica.

A Figura 32 apresenta a porcentagem de material solúvel e não solúvel em água régia no material magnético e em suas frações granulométricas.

Figura 32 – Porcentagem do material não magnético e suas frações granulométricas após digestão em água régia

O material não magnético corresponde a 80% das placas de circuito impresso. A partir desta base, 43,1% dos metais estão presentes no material não magnético, enquanto que os materiais cerâmicos e poliméricos correspondem a 36,9%.

Na distribuição granulométrica é observada uma pequena tendência em se acumular metais nas frações mais finas. Ou seja, na fração abaixo de 0,106mm tem-se cerca de 8,8% de metais contra 4,5% de materiais cerâmicos e poliméricos; na fração acima de 2,00mm tem-se 3,5% de metais e 9,9% de cerâmicas e polímeros.

A Figura 33 apresenta a porcentagem de material solúvel e não solúvel em água régia no material magnético e em suas frações granulométricas.

Figura 33 – Porcentagem do material condutor e suas frações granulométricas após digestão em água régia

Dos 50,1% de material condutor, 36% é composto de material solúvel (metais) e 14,1% de material não solúvel (materiais cerâmicos e poliméricos).

Observa-se uma tendência de se concentrar metais nas frações mais finas, o que pode estar associado a multilayer que formam as placas de circuito impresso destes aparelhos celulares, pois o cobre somente será liberado da multilayer após a cominuição das fibras de vidro com a resina epóxi. Na fração abaixo de 0,106mm, tem-se 7,4% de metais. Por outro lado, na faixa +0,106-0,250mm, tem-se 6,8%, enquanto que na fração acima de 2,00mm tem-se 2,9% de metais.

Como a classificação granulométrica não apresentou concentração de metais em uma faixa granulométrica específica, esta técnica conjugada à separação eletrostática não pode ser utilizada para a recuperação de cobre. Porém, se os resultados da análise química indicarem a seletividade de metais por faixa granulométrica pode-se utilizar da separação granulométrica como uma técnica para a recuperação de metais.

A Figura 34 apresenta a porcentagem de material solúvel e não solúvel em água régia no material magnético e em suas frações granulométricas.

Figura 34 – Porcentagem do material misto e suas frações granulométricas após digestão em água régia

O material misto apresenta 4,4% de metais e 4,4% de material cerâmico e polimérico.

A distribuição granulométrica do material misto é semelhante à distribuição do material condutor, pois apresenta tendência em acumular metais em frações mais finas.

Na faixa abaixo de 0,106mm, tem-se 1,1% de metais e 0,3% de polímeros e cerâmicas, enquanto que na faixa acima de 2,00mm tem-se 0,2% de metais e 1,4% de polímeros e cerâmicas.

Como a distribuição granulométrica para o material misto também não apresentou concentração de metais em uma fração específica, esta técnica não pode ser utilizada para a recuperação de metais.

Além disso, o material misto ainda contém 4,4% de metais, que pode ser composto principalmente de cobre (será confirmado na análise química), podendo ser uma fração importante para a recuperação de cobre, isto pode indicar que a separação eletrostática não é um processo ideal para a concentração de metais, neste caso.

A Figura 35 apresenta a porcentagem de material solúvel e não solúvel em água régia no material magnético e em suas frações granulométricas.

Figura 35 – Porcentagem do material não condutor e suas frações granulométricas após digestão em água régia

O material não condutor apresentou cerca de 2,7% do total de metais, que fica distribuído nas faixas granulométricas, não apresentando portanto concentração de metais.

Contudo observa-se que cerca de 18,4% de materiais cerâmicos e poliméricos ficam retidos na fração não condutora, o que corresponde a metade do material polimérico e cerâmico presentes nas placas após moagem.

Com os resultados da pirólise e da digestão em água régia foi possível caracterizar as placas de circuito impresso de celulares obsoletos quanto aos tipos de materiais: metálicos, cerâmicos e poliméricos em cada material separado no processamento mecânico, isto é, placas após moagem (MM - Figura 36); material magnético (MMA - Figura 38); não magnético. (MNMA - Figura 40); condutor (MCD - Figura 42); misto (MMI - Figura 44) e não condutor (MNC - Figura 46). Estes resultados serão descritos juntamente com os resultados da espectrometria de emissão óptica por indução de plasma ICP-OES (item 5.2.3) para facilitar o entendimento da caracterização completa dos materiais encontrados nas placas de circuito impresso de aparelhos celulares.

5.2.3. Espectrometria de emissão óptica por indução de plasma ICP-OES

Com o *liquor* lixiviado de cada material separado no processamento mecânico, foi realizada análise química quantitativa dos metais, assim como em cada fração granulométrica, a fim de se verificar a seletividade das técnicas de separação.

A Figura 36 apresenta os resultados da caracterização dos materiais das placas após a moagem e a Figura 37 apresenta a porcentagem de metais identificados por ICP-OES.

Figura 36 – Resultados de caracterização de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas

As placas de circuito impresso de celulares obsoletos possuem cerca de 63,3% de metais; 24% cerâmicas e 12,7% polímeros, enquanto que nas placas de circuito impresso de computadores tem-se no máximo 32% de metais, esta diferença pode estar associada ao tipo de placa utilizada, pois nos aparelhos celulares é mais comum encontrar placas multilayers (com camadas de cobre intercalando as camadas de fibra de vidro e resina), enquanto que em computadores é mais comum placas com camadas simples ou duplas de cobre ^(1; 10; 12).

Na distribuição granulométrica, 14,2% de metais foi concentrado na faixa granulométrica +1,00-2,00mm, porém nas outras frações o restante dos metais (49,1%) ficaram divididos, demonstrando que a classificação granulométrica visando a concentração de materiais não se mostrou eficaz para a recuperação de metais.

O mesmo pode ser observado para os materiais cerâmicos e poliméricos, pois não se concentram em faixa granulométrica específica.

Figura 37 – Porcentagem de metais das placas após moagem e suas frações granulométricas

Nas placas de circuito impresso de celulares obsoletos que contém cerca de 63,3% de metais, 35,5% é composto de cobre; 12,5% é ferro; 6,2% de estanho; 4,01% é níquel; 2,9% de zinco; 1,5% de chumbo; 0,5% de alumínio, 0,1% de bário; 0,05% de cálcio e 0,05% de prata.

O ferro, o estanho, o níquel, o zinco, o chumbo, o alumínio, o bário, o cálcio e a prata são metais contaminantes com relação ao objetivo de recuperar cobre, pois a maioria destes metais tem maior facilidade de se dissolver em soluções fortemente

ácidas e alcalinas do que o cobre. Como o processo hidrometalúrgico utiliza soluções ácidas ou alcalinas, a tendência em se dissolver estes contaminantes antes de se obter a dissolução do cobre é maior.

Após a dissolução do cobre, a tendência de se recuperar este metal é por processo de eletroobtenção e a presença de metais como o ferro, o níquel e o zinco podem interferir na eletrodeposição, pois também são eletrodepositados e, portanto diminuem a pureza dos eletrodos recuperados de cobre.

A faixa granulométrica que concentra cobre está entre 0,106 a 1,00mm, todavia a presença de ferro indica a necessidade da separação magnética.

Comparando os resultados encontrados da quantidade de metais nas placas de circuito impresso de celulares com Park e Fray ⁽¹⁰¹⁾, que não especificou o tipo de placa de circuito impresso utilizada na caracterização foi possível observar que a somatória de metais chega a 33% da placa, e que o cobre corresponde a 16% dos metais. No presente estudo, estas quantidades foram aproximadamente o dobro das encontradas por Park e Fray.

Por outro lado, Meskers e Hageluken ⁽¹⁰²⁾ encontraram cerca de 23% de metais em placas de circuito impresso de celulares.

Estas divergências entre os valores de metais encontrados nestes estudos podem estar relacionados à diferença entre os tipos de placas estudadas, modelo, ano de fabricação e tecnologia dos aparelhos.

A Figura 38 apresenta os resultados da caracterização do material magnético e a Figura 39 apresenta a porcentagem de metais identificados por ICP-OES.

Figura 38 – Resultados de caracterização de material magnético de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas

A fração magnética possui cerca de 16,5% dos metais das placas, 2,2% de cerâmicas e 0,3% de polímeros, que demonstra que a separação magnética foi eficaz na separação de materiais magnéticos.

Sendo que a fração granulométrica -0,106mm concentrou 0,1% de polímeros e as outras frações concentraram menos do que 0,5% de polímeros. Cerca de 2% dos materiais cerâmicos se concentraram na faixa +0,5-1,0mm.

Enquanto que a faixa +2,00mm, que apresentou o maior valor de concentração de metais, se aproximou de 3,4%, o que indica que a classificação granulométrica não é uma técnica que favorece a concentração de materiais magnéticos em uma faixa específica.

Figura 39 – Porcentagem de metais no material magnético e suas frações granulométricas

No material magnético foi possível observar a concentração de ferro igual a 10,5%. Para entender este valor da concentração de ferro, deve-se lembrar que 19% da massa de placas é composta de material magnético, e 16,5% do material magnético corresponde a metais, e finalmente 10,5% é ferro, ou seja, todos os valores tomam por base de cálculo a massa total de placas moída.

Neste processo, fica retido junto ao material magnético cerca de 3,6% de cobre, que é um contaminante na recuperação do ferro. Esta contaminação de cobre é devida a alguma deficiência na liberação do material durante o processo de moagem ou ao arraste.

O cobre que passa para a fração magnética corresponde a cerca de 10% de todo o cobre presente na placa de circuito impresso.

Observa-se a concentração de 1,23% de níquel que tem alto valor agregado e que pode ser usado como elemento de liga em aços. Além disso, existe ainda 0,52% de estanho; 0,37% de chumbo; 0,14% de zinco; 0,08% de bário; 0,03% de alumínio; 0,03% de prata e 0,01% de cálcio, que também são considerados metais contaminantes no processo de recuperação do ferro.

Nas frações granulométricas acima de 0,5mm tem-se a presença predominante de ferro, porém também arrastam outros metais, mostrando que a classificação granulométrica após a separação magnética não se mostra eficaz para a concentração de ferro.

Na fração granulométrica acima de 1,0mm, verifica-se a concentração de 6,3% de ferro e contaminação menor de 0,9% da somatória dos outros metais

Portanto, a recuperação de ferro pode ser feita utilizando o material magnético (após a separação magnética) com as frações acima de 1,0mm. Enquanto que as frações menores que 1,0mm podem ser submetidas a dissolução de metais por processamento hidrometalúrgico em meio ácido, seguido de extração por solvente com pH específico para promover a seletividade na recuperação de cada metal, seja ele contaminante como o cobre ou produto como o ferro (no material magnético).

A Figura 40 apresenta os resultados da caracterização do material não magnético e a Figura 41 apresenta a porcentagem de metais identificados por ICP-OES.

Figura 40 – Resultados de caracterização de material não magnético de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas

O material não magnético possui 43,2% de metais, 22,5% de cerâmicas e 14,3% de polímeros, sendo que a fração -0,106mm concentrou 8,8% de metais (maior concentração entre as frações granulométricas), 0,7% de cerâmicas e 1,2% de polímeros (menores concentração entre as frações).

Portanto, a fração -0,106mm tem seletividade de materiais metálicos, no entanto, não se pode desprezar 34,3% de metais que ficaram retidos nas outras frações.

Figura 41 – Porcentagem de metais no material não magnético e suas frações granulométricas

Observa-se que o material não magnético não contém ferro, pois este ficou retido na fração magnética, porém 1,4% de níquel ficou presente no material não magnético, isto ocorreu porque o níquel é fracamente magnético e portanto não é removido totalmente como material magnético.

A Figura 42 apresenta os resultados da caracterização do material condutor e a Figura 43 apresenta a porcentagem de metais identificados por ICP-OES.

Figura 42 – Resultados de caracterização de material condutor de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas

O material condutor concentra cerca de 36% de metais, 8,1% de cerâmicas e 6,0% de polímeros, sendo que os metais tendem a se concentrar em frações mais finas. Os polímeros tendem a se concentrar nas frações mais grossas.

E o material cerâmico fica distribuído entre as faixas granulométricas sem apresentar concentração em uma faixa específica.

Figura 43 – Porcentagem de metais no material condutor e suas frações granulométricas

Dos 36% de metais presentes no material condutor cerca de 24% é composto de cobre, que se concentra nas frações entre 0,25 a 1,00mm. Porém, as outras frações contém cerca de 3,6% de cobre, o que equivale a 10% de todo o cobre presente na placa. Este resultado reitera que a classificação granulométrica não é uma técnica que pode ser utilizada para se otimizar a concentração de cobre após a separação eletrostática.

A Figura 44 apresenta os resultados da caracterização do material misto e a Figura 45 apresenta a porcentagem de metais identificados por ICP-OES.

Figura 44 – Resultados de caracterização da fração mista obtida por separação eletrostática de placas de circuito impresso moídas e suas frações granulométricas

O material misto concentra 4,4% de metais, 2,8% de cerâmicas e 1,7% de polímeros, sendo que a distribuição granulométrica se assemelha o comportamento do material condutor.

Figura 45 – Porcentagem de metais no material misto e suas frações granulométricas

Cerca de 4,1% de cobre é concentrado no material misto, enquanto que os outros metais constituem menos de 0,1% da fração metálica.

A classificação granulométrica não apresentou concentração de cobre superior a 1,7% na fração +0,50-1,00mm.

A Figura 46 Figura 44apresenta os resultados da caracterização do material não condutor e a Figura 47 apresenta a porcentagem de metais identificados por ICP-OES.

Figura 46 – Resultados de caracterização de material não condutor de placas de circuito impresso moído e suas frações granulométricas

A fração não condutora, como esperado, tende a concentrar materiais não metálicos, como os polímeros e cerâmicas.

Nesta fração, a concentração de metais não ultrapassou 2,7%, 11,7% de cerâmicas e 6,7% de polímeros.

O material cerâmico tende a se concentrar nas frações mais finas.

Contudo, a somatória dos metais presentes nas frações mista e não condutora chega a 7,1% o que não poderia ser desprezada quando o objetivo é a recuperação de metais, portanto a separação eletrostática não é uma técnica eficaz para a concentração de metais na fase condutora, pois parte dos metais ficam retidos no material misto e não condutor.

Figura 47 – Porcentagem de metais no material não condutor e suas frações granulométricas

O material não condutor apresentou cerca de 2,5% de cobre, que se somado ao material misto totaliza cerca de 6,6% de cobre não recuperado na separação eletrostática.

Portanto, a separação eletrostática pode ser eliminada como técnica de concentração de cobre (em sua fração condutora), no caso de placas de circuito impresso de aparelhos celulares, pois se perde cobre na fração mista e não condutora. Como o valor do cobre é de US\$ 8540.00 por tonelada de metal é interessante utilizar-se da fração que contenha a maior quantidade de cobre possível, para tornar o processo de reciclagem economicamente viável. Além disso,

evitar o uso do separador eletrostático pode contribuir na economia de energia e tempo de processamento do material.

O resumo dos resultados da porcentagem dos metais presentes nos materiais após moagem, magnético, condutor, misto e não condutor, utilizados para fazer os gráficos das Figuras Figura 37, Figura 39, Figura 41, Figura 43, Figura 45 e Figura 47, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Porcentagem dos metais na placa após moagem (MM), no material magnético (MMA), não magnético (MNMA), condutor (MCD), misto (MMI) e não-condutor (MNC)

	MM (MMA+MNM A)	MMA	MNMA (MCD+MMI+MN C)	MCD	MMI	MNC
Elemento s	%	%	%	%	%	%
Ag	0,21	0,02	0,19	0,16	0,01	0,02
Al	0,26	0,03	0,23	0,20	0,01	0,02
Ba	0,16	0,08	0,08	0,06	0,01	0,01
Ca	0,09	0,01	0,08	0,02	0,01	0,05
Fe	12,49	10,51	0,06	0,05	0,00	0,01
Ni	3,41	1,23	1,40	1,34	0,04	0,02
Pb	1,87	0,37	1,50	1,39	0,08	0,03
Zn	5,92	0,14	5,78	5,75	0,02	0,01
Cu	35,50	3,58	30,91	24,32	4,09	2,50
Sn	3,39	0,52	2,87	2,72	0,12	0,03
Total de metais	63,30	16,50	43,10	36,00	4,40	2,70

O material após moagem (MM) apresenta a somatória dos metais, deste material será segregado o material magnético (MMA) e não magnético (MNMA) após

a separação magnética, portanto a somatória destes dois (MMA e MNMA) corresponde ao valor do material após moagem (MM).

O material não magnético (MNMA) por sua vez é segregado após a separação eletrostática em material condutor (MCD), material misto (MMI) e material não condutor (MNC), cuja somatória do MCD, MMI e MNC corresponde ao valor de MNMA.

Em todos os materiais, é notável que o cobre se apresenta em concentração maior que outros metais, com exceção do material magnético, no qual apresenta o ferro em concentração maiores.

Verificando a concentração de metais em cada material, pode-se concluir que após a separação eletrostática o material condutor apresenta 24% de cobre, enquanto que o material misto e não condutor apresentam 4,09% e 2,50% de cobre, respectivamente, portanto esta técnica de separação deixa de recuperar 6,59% de cobre.

A separação magnética é recomendada como técnica de processamento de placas de circuito impresso de celulares, pois no material não magnético possui no máximo 0,06% de ferro e 30,91% de cobre, enquanto que 10,51% de ferro fica retido na fração magnética.

5.3. Processamento hidrometalúrgico

Na lixiviação em meio ácido analisou-se o Diagrama de Pourbaix para os metais presentes nas placas de circuito impresso de celulares.

Os diagramas dos metais avaliados foram: cobre (Figura 48); ferro (Figura 49); níquel (Figura 50); zinco (Figura 51); estanho (Figura 52); alumínio (Figura 53); prata (Figura 54); chumbo (Figura 55); bário (Figura 56) e cálcio (Figura 57) e a área na qual o cátion é estável está destacada em cinza em cada diagrama.

Figura 48 - Diagrama E/pH do cobre - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

Para que ocorra a dissolução do cobre por processo hidrometalúrgico, a solução de lixiviação deve apresentar características ácidas (pH abaixo de 4) e o potencial da reação deve estar acima de 0,4V, que pode ser conseguido através da adição de um agente oxidante, como por exemplo o peróxido de hidrogênio ⁽⁷⁷⁾.

Figura 49 - Diagrama E/pH do ferro - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

O ferro se encontra na forma solúvel em pH menor do que 4 em potencial zero, isto indica que o ferro estará na forma solúvel em ácido sulfúrico nas soluções de pH 0,5; 1,0 e 1,5, como foi realizado os ensaios de lixiviação ácida ⁽⁷⁷⁾.

Quanto mais ácida a solução de lixiviação, maior será a solubilização do ferro, considerando que não tenha alteração do potencial da reação.

Se o potencial da reação ficar acima de 0,5V observa-se uma tendência a diminuir a solubilidade do ferro, que praticamente só será possível a sua dissolução em pH zero.

No entanto em condições redutoras (potencial abaixo de -0,4V) observa-se a dissolução de ferro em pH abaixo de 5.

Figura 50 - Diagrama E/pH do níquel - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

O níquel também se encontra solúvel no potencial zero com pH abaixo de 6, indicando que o níquel estará solúvel em solução de lixiviação ácida ⁽⁷⁷⁾.

A solubilização de níquel também ocorre em meio oxidante (potencial de oxidação acima de zero), porém observa-se que ao aumentar o potencial (meio oxidante) o pH de solubilização do níquel tende a diminuir, portanto quanto mais ácido, maior a dissolução de níquel.

Figura 51 - Diagrama E/pH do zinco - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

A lixiviação ácida que mantém o potencial em zero também possibilita a solubilização do zinco em pH abaixo de 5,5. Contudo, também se observa a dissolução de zinco em meio oxidante e redutor (até -0,7V) ⁽⁷⁷⁾.

Figura 52 - Diagrama E/pH do estanho - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

Para promover a solubilização do estanho o pH deve estar próximo de zero assim como o potencial de oxi-redução, observando-se uma tendência de ocorrer a solubilização em meio redutor ⁽⁷⁷⁾.

Figura 53 - Diagrama E/pH do alumínio - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

O alumínio possui uma área de solubilidade ampla, pois se apresenta na forma solúvel em meio redutor e oxidante (potencial de -1,0 a 2,0V) com pH abaixo de 8,5.

Figura 54 - Diagrama E/pH do prata - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

A área de dissolução da prata está em meio oxidante (de 0,7V a 1,3V) e pH ácido (abaixo de 6). Portanto, a prata não é solubilizada em soluções de ácido sulfúrico pH 0,5; 1,0 e 1,5 ⁽⁷⁷⁾.

Figura 55 - Diagrama E/pH do chumbo - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

O chumbo se apresenta na forma solúvel do potencial -0,1V a 1,5V, sendo que quanto mais ácido (pH abaixo de 5), mais fácil é a sua dissolução ⁽⁷⁷⁾.

Figura 56 - Diagrama E/pH do bário - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

O bário se apresenta na forma solúvel em pH abaixo de 12 e potencial de -1,2V a 2,0V ⁽⁷⁷⁾.

Figura 57 - Diagrama E/pH do cálcio - água a 25°C ⁽⁷⁸⁾

A área de dissolução do cálcio ocorre em pH menor que 11,5 no potencial -1,2V a 2,0V ⁽⁷⁷⁾.

Observando os diagramas de Pourbaix dos metais presentes nas placas de circuito impresso de celulares, pode-se verificar que o ferro, o níquel, o zinco, o alumínio, o chumbo, o bário e o cálcio se apresentam na forma solúvel em pH ácido e potencial zero, isto é, para as soluções de lixiviação ácida estudadas (pH 0,5; 1,0 e 1,5) estes metais se apresentam na forma solúvel.

Observa-se que o cobre, o estanho e a prata não se apresentam solúveis nas soluções de lixiviação ácida estudadas (pH 0,5; 1,0 e 1,5).

Além de considerar a área de solubilidade de cada metal, foi verificada a solubilidade de cada um quando formam os sulfatos metálicos, tendo em vista que alguns sulfatos metálicos são insolúveis.

Os metais que são insolúveis na forma de sulfato são: estanho, prata, chumbo, bário e cálcio ⁽¹⁰³⁾.

Os resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida, com solução de ácido sulfúrico pH 0,5 a 25°C; 50°C e 75°C estão apresentados na Figura 58; para a lixiviação ácida de pH 1,0 a 25°C, 50°C e 75°C os resultados estão na Figura 59 e para a lixiviação ácida de pH 1,5 a 25°C, 50°C e 75°C, tem-se a Figura 60.

Figura 58 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida de pH 0,5 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo

Neste capítulo, a base de cálculo é a porcentagem de extração com relação a massa de metal contido na amostra.

Na lixiviação ácida com pH 0,5 a 25°C, foi possível observar que o cobre fica praticamente insolúvel durante 4h de lixiviação e 0,2% fica solúvel após 24h de lixiviação. Ou seja, apenas 0,2% de todo o cobre que estava na amostra foi lixiviado.

Observa-se ainda que 15% do níquel foi lixiviado após 30min, chegando até 74,2% após 24h. Por sua vez, o zinco variou de 47% (com 0,5h) até 66,7% (com 4h). No entanto, o aumento da concentração de zinco na solução começa a se manter estável a partir de 3h de lixiviação onde a extração chega a 64%.

A partir de 3h de lixiviação também é possível observar que 37% do ferro foi lixiviado, sendo que a sua extração máxima em 4h chega a 45%.

Considerando somente a lixiviação do zinco e do ferro, o tempo de lixiviação que poderia ser utilizado para solubilizá-los é de 3h. Por outro lado, para o níquel o tempo de extração é de 24h.

Como o objetivo da lixiviação ácida é remover os metais (ferro, níquel, zinco) das placas de circuito impresso cominuídas, o tempo ideal para solubilização máxima de metais é de 24h, a 25°C em pH 0,5.

Não houve extração do cobre em solução ácida de pH 0,5 a 50°C ou a 75°C. Observa-se que a partir de 2 horas de lixiviação, o ferro não apresentou aumento gradativo.

A lixiviação ácida com pH 0,5 a 75°C apresentou melhor extração dos metais com exceção do cobre, onde cerca de 99% de ferro, níquel e zinco foram solubilizados a partir de 4h de lixiviação.

Pode-se concluir que para lixiviação ácida de pH 0,5, o tempo ideal é de 4h de lixiviação a 75°C.

O liquor proveniente da lixiviação ácida após 24h, que contém ferro, níquel e zinco pode passar por um processo hidrometalúrgico de extração por solvente, para promover a separação seletiva de cada metal. Já o material rico em cobre (material após lixiviação ácida e filtração) foi encaminhado para lixiviação ácida em meio oxidante para extração do cobre.

Os resultados da cromatografia iônica dos liquores da lixiviação ácida, com solução de ácido sulfúrico pH 1,0 a 25°C, 50°C e 75°C estão apresentados na Figura 59.

Figura 59 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida de pH 1,0 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo

Após 24h de lixiviação ácida em pH 1,0 foi possível solubilizar cerca de 17% de zinco e níquel, e 44% de ferro.

Quando comparado os valores de solubilização de metais em solução de pH 1,0 a 25°C com solução de pH 0,5 a 25°C verificou-se que quanto mais ácido o pH maior solubilidade dos metais ferro, zinco e níquel.

Na lixiviação ácida de pH 1,0 a 50°C, após 2 horas nota-se que o ferro e o zinco atingiram cerca de 57% de extração, enquanto que o níquel apresentou 6,1%.

Conclui-se que o tempo máximo para obter o líquido lixiviado concentrado de metais é de 4h, uma vez que 21% do níquel foi extraído após 4h de lixiviação.

Com relação ao tempo de solubilização do zinco, ferro e níquel, observou-se que a lixiviação ácida de pH 1,0 a 75°C apresentou o mesmo comportamento que a lixiviação de pH 1,0 a 50°C. Porém, a extração máxima destes metais após 4h de lixiviação foi de 64% para a zinco, 68% para o ferro e 47% para o níquel. Sendo essas extrações maiores do que as obtidas a partir da lixiviação a 50°C.

Os resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida, com solução de ácido sulfúrico pH 1,5 a 25°C, 50°C e 75°C estão apresentados na Figura 60.

Figura 60 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida de pH 1,5 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo

Na lixiviação ácida de pH 1,5 a 25°C foi possível observar que 1,7% de cobre foi extraído após 24h de lixiviação, enquanto que nas temperaturas de 50°C e 75°C não houve extração deste metal. Este resultado pode ser explicado através do comportamento do cobre a 25°C, já que nesta temperatura sua solubilidade pode estar associada ao oxigênio dissolvido. Sabe-se ainda, que compostos no estado gasoso têm maior solubilidade quando a solução encontra-se em menor temperatura.

Após 24h de lixiviação a 25°C observa-se solubilidade de 13,8% de níquel, 16,6% de zinco e 39,4% de ferro. Ao comparar com a lixiviação a 50°C a 4h, pode-se verificar que os valores máximos de extração de cada um destes metais chega a 16,7% para o níquel, 48,8% para o zinco e 51,3% para o ferro.

Porém, ao comparar os valores de extração a 50°C com a 75°C notou-se que 22,7% de níquel, 49,9% de zinco e 42% de ferro foram extraídos após 4h de lixiviação. Esses resultados mostram que o aquecimento a partir de 75°C não apresenta vantagens na solubilização dos metais com relação a lixiviação a 50°C.

Este comportamento pode ser explicado através do Diagrama de Pourbaix (Figura 61) do ferro, por exemplo. Nele, verifica-se a diminuição da área de solubilidade do ferro com o aumento da temperatura para 75°C (comparando com o Diagrama a 25°C - Figura 6), pois em pH 1,5 o ferro se encontra próximo do limite da sua área de solubilidade.

Figura 61 – Diagrama E/pH do ferro - água a 75°C ⁽⁷⁸⁾

Portanto, para a lixiviação de pH 1,5 pode-se adotar tempo de 4h a 50°C ou 75°C.

Os resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida em meio oxidante, com solução de ácido sulfúrico pH 0,5 a 25°C; 50°C e 75°C estão apresentados na Figura 62; para a lixiviação ácida de pH 1,0 a 25°C, 50°C e 75°C os resultados estão na Figura 63 e para a lixiviação ácida de pH 1,5 a 25°C, 50°C e 75°C, tem-se a Figura 64.

Figura 62 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida em meio oxidante de pH 0,5 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo

Foi possível extrair cerca de 87% de cobre, 25,5% de níquel, 33% de zinco e 54,6% de ferro após 24h de lixiviação a 25°C, enquanto que a 50°C em 4h se obteve 98,2% de cobre, 17,6% de níquel, 9,1% de zinco e 24,8% de ferro extraídos.

Observa-se que, na lixiviação a 75°C, extraiu-se 99,4% de cobre, 1,4% de níquel, 0,8% de zinco e 2,2% de ferro após 4h. Comparando esta lixiviação com a de 50°C, verifica-se que a 75°C o processo mostra-se mais eficaz para recuperação de cobre.

Os resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida em meio oxidante, com solução de ácido sulfúrico pH 1,0 a 25°C, 50°C e 75°C estão apresentados na Figura 63.

Figura 63 – Resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida em meio oxidante de pH 1,0 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo

Na lixiviação em pH 1,0 a 25°C observa-se 69% de extração de cobre após 24h de lixiviação. Após 3h, tem-se a extração máxima de níquel, 21%, e de zinco, 16%, enquanto que o ferro apresentou 12% de extração após 4h.

A extração de zinco, níquel e ferro manteve-se constante após 3 e 4h de lixiviação a 25°C.

A 50°C, após 3h, a extração de cobre manteve-se a 75%, de zinco a 28% e de ferro a 24%, enquanto que 33% de níquel foi extraído após 4h.

Na lixiviação a 75°C, observa-se que a concentração de cobre torna-se constante a partir de 3h com extrações de 75% e 43% de níquel. Já, após 2h de lixiviação, observa-se extrações constantes de 34% de zinco e 27% de ferro.

Portanto, para a recuperação de cobre pode-se considerar lixiviação com pH 1,0 a 50°C ou 75°C após 3h de lixiviação.

Os resultados da cromatografia iônica dos líquidos da lixiviação ácida em meio oxidante, com solução de ácido sulfúrico pH 1,5 a 25°C, 50°C e 75°C estão apresentados na Figura 64.

Figura 64 – Resultados da cromatografia iônica dos liquores da lixiviação ácida em meio oxidante de pH 1,5 a 25°C; 50°C e 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo

Na lixiviação ácida em meio oxidante em pH 1,5 a 25°C, observa-se 20% de extração de cobre a partir de 4h de lixiviação, enquanto que a 50°C obteve-se extração de 22% a partir de 3h e de 24% em 4h.

A 75°C, observa-se extração de 20% de cobre, 15% de níquel, 17% de zinco e 4% de ferro após 4h de lixiviação.

Como o material proveniente da lixiviação ácida de pH 1,5 a 75°C (Figura 60) ainda apresentava níquel, zinco e ferro acima de 50%, durante a lixiviação ácida em

meio oxidante ocorreu preferencialmente a solubilização destes metais e portanto a solubilização de cobre ficou deficiente.

De uma forma geral, pode-se concluir que a extração de cobre, níquel, zinco e ferro tende a ser maior, quanto mais ácido for o meio (pH 0,5) e quanto maior for a temperatura (75°C) e quanto mais tempo o material ficar em contato com o ácido (a partir de 4h), conforme mostra o esquema da Figura 65.

Figura 65 – Esquema da concentração de metais considerando como variáveis a temperatura, pH e tempo

As setas em vermelho indicam o sentido que apresenta maior extração de metais, portanto o pH ideal para se obter metais na forma solúvel de sulfato é em pH 0,5, a 75°C, após 4h de lixiviação ácida. Este comportamento pode ser observado na solubilização de ferro, níquel e zinco. Porém, quando alterado o potencial da reação com peróxido de hidrogênio observa-se que a extração do cobre em pH 0,5 a 75°C a partir de 2h de lixiviação apresenta o mesmo comportamento supracitado. Após 2h, o cobre presente no material esgotou-se e, portanto, a concentração de cobre solúvel permaneceu constante até 4h de lixiviação.

Conclui-se que o processamento mecânico para recuperação de metais a partir de placas de circuito impresso de aparelhos celulares deve seguir a moagem com grelha de 4mm; seguida de separação magnética, para se obter um material com granulometria abaixo de 2mm.

O material magnético pode ser utilizado em siderurgia na recuperação de ferro e níquel, enquanto o material não magnético é submetido ao processamento hidrometalúrgico em meio ácido.

O processamento hidrometalúrgico visando a recuperação de cobre deve seguir uma etapa de lixiviação com ácido sulfúrico em pH 0,5 a 75°C, durante 4h, no qual pode-se obter um *liquor* de lixiviação concentrado em ferro, níquel e zinco, que pode passar por etapa de extração por solvente para recuperação seletiva.

O material não lixiviado desta etapa deve ser submetido a lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante de pH 0,5 a 75°C, após 2h de lixiviação.

A partir do liquor da lixiviação ácida em meio oxidante, com 99% do cobre pode-se realizar um processo de refino eletrólito para a redução do cobre ⁽⁷²⁾.

A Figura 66 apresenta um fluxograma do processamento mecânico e hidrometalúrgico como rota de recuperação de metais a partir de placas de circuito impresso de celulares.

Figura 66 – Fluxograma do processamento mecânico e hidrometalúrgico como rota de recuperação de metais a partir de placas de circuito impresso de celulares

5.3.1.1. Microscopia eletrônica de varredura equipado com sistema de dispersão de energia

Com o EDS foi possível fazer a análise semi-quantitativa do oxigênio, do cobre, do alumínio, do chumbo, do silício, do estanho, do bário, do cálcio e do níquel no material não lixiviado pela solução ácida em meio oxidante. As suas concentrações estão apresentadas na Tabela 11

A porcentagem elementar de carbono não foi considerada, pois foi utilizada para fixação da amostra, fita de carbono, o que poderia influenciar na quantidade real de carbono presente na amostra.

Tabela 11 – Porcentagem elementar do material não lixiviado pela solução oxidante, analisado por EDS

Elementos	%
O	21,41
Al	1,86
Si	1,95
S	2,05
Pb	12,07
Sn	49,46
Ca	1,79
Ba	1,58
Ni	0,35
Cu	7,48

A presença de oxigênio e enxofre indica a formação de sulfatos, o silício está associado as fibras de vidro presentes nas placas de circuito impresso, que compõem o material não lixiviado.

O chumbo, estanho, cálcio e bário foram identificados pelo EDS e provavelmente estão na forma de sulfatos, pois são encontrados no precipitado branco, presente no material não lixiviado pela solução oxidante.

O cobre, níquel e alumínio estão presentes em baixas concentrações, pois corresponde aos metais que possivelmente ainda não foram solubilizados.

5.4. Valor agregado dos metais presentes nas placas de circuito impresso

Considerando o valor de cada metal presente nas placas e associando com as suas concentrações determinadas após a caracterização é possível estimar a quantia que se pode lucrar se recuperar 100% dos metais contidos em 1t de placa de circuito impresso, conforme apresentado na Tabela 12

Tabela 12 – Valores dos metais em uma tonelada de placa de circuito impresso

Elementos	% de metais nas placas	Toneladas de metais nas placas	US\$/t de metal	US\$ em 1 tonelada de placa
Cu	35,50	0,561	8540	4789,41
Ni	3,41	0,054	23167	1248,01
Sn	3,39	0,054	23167	1240,69
Ag	0,21	0,003	1000000	3317,53
Zn	5,92	0,094	2153,6	201,41
Pb	1,87	0,030	2270,5	67,07
Al	0,26	0,004	2288,6	9,40
Fe	12,49	0,197	18	3,55
Total	63,30			10877,1

Do total de 63,3% dos metais presentes nas placas de circuito impresso de aparelhos celulares, 35,5% corresponde ao cobre, o que equivale a US\$ 4789,41 por tonelada de placa.

Considerando que no processo mecânico seguido do hidrometalúrgico obteve-se 99% de recuperação de cobre, o valor agregado seria de US\$ 4741,51 por tonelada de placa de circuito impresso processada.

Se aproximadamente 10.000t de aparelhos celulares são descartados e que 3550t corresponde ao cobre presente nos aparelhos, se for realizado o processamento hidrometalúrgico descrito neste trabalho pode-se estimar que 99% do cobre pode ser recuperado e portanto US\$ 30.013,83 pode ser obtido somente com o cobre ⁽⁹⁾.

Contudo ainda deve-se considerar os gastos com equipamento, reagentes e energia elétrica para este processamento.

6. Conclusões

A partir dos resultados apresentados conclui-se que:

1. Telefones celulares são compostos por cerca de 18% em peso de placas de circuito impresso;
2. A cominuição em moinho de martelos para liberação e recuperação de metais deve ser feita até grelha de 4mm, para se obter um material com granulometria menor que 2mm.

As placas de circuito impresso de celulares são compostas de 63,3% de materiais metálicos, 24% de materiais cerâmicos e 12,7% de materiais poliméricos;

3. Não há concentração significativa de materiais em nenhuma fração granulométrica específica;
4. As placas de circuito impresso de celulares estudadas possuem 63% de metais sendo 36% cobre; 12,5% ferro; 6,2% estanho; 2,9% zinco; 1,5% chumbo; 0,5% alumínio; 0,1% bário; 0,05% cálcio e 0,05% prata;
5. O processamento hidrometalúrgico visando a recuperação de cobre deve seguir uma etapa de lixiviação com ácido sulfúrico em pH 0,5 a 75°C durante 4h, no qual pode-se obter um *liquor* de lixiviação contendo 99% de extração de ferro, de níquel e de zinco.
6. A lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante e pH 0,5 a 75°C após 2h de lixiviação, promove uma recuperação de 99% de cobre.

Referências Bibliográficas

1. WIDMER, R., KRAPF, H. O. e KTHETRIWAL. D. S., SCHNELLMANN, M.; BONI, H. Global perspective on e-waste. **Environmental Impact assessment review**. v. 25, p. 436-458, 2005.
2. LI, J., SHRIVASTAVA, P., ZONG, G. e ZHANG, H. C.. Printed circuit board recycling: a state of the art survey. **IEEE Transaction on electronics packaging manufacturing**. v. 27, n. 1, p. 33-42, 2004.
3. MORAES, V. T., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. LCD (liquid crystal display) separation aiming recycling. **TMS, EPD Congress 2009. In: EPD Congress 2009 TMS 2009**: São Francisco. p. 1127-1130, 2009.
4. ESPINOSA, D. C. R.. **Reciclagem de baterias de níquel-cádmio**. Tese de doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2002.
5. TENÓRIO, J. A. S. e ESPINOSA, D. C. R.. **Capítulo 5: Controle Ambiental de Resíduos**. A, Roméro, M. A., Bruna, G. C. Philippi Jr. Curso de Gestão Ambiental. Manole, p. 155-211, 2004.
6. ROBINSON, B. H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **Science of the environment**. v.408, p. 183-191, 2009.
7. GEYER, R. e BLASS, V. D.. The economics of cell phone reuse and recycling. **Int. Adv. Manuf. Technol**. p. 1-11, 2009.
8. PARSONS, D. Printed circuit board recycling **In Australia. 5ª Australian Conference on life cycle assessment**. 2006.
9. BERTUOL, D. A., VEIT, H. e BERNARDES, A. M. ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Resíduos urbanos tecnológicos - desafios e tendências. **Revista metalurgica e metais**. v. 61, n 554, p. 167 - 170, 2005.
10. MENETTI, R. P., CHAVES, A. P. e TENÓRIO, J. A. S..Obtenção de concentrados metálicos não-ferrosos a partir de sucata eletrônica. **In: Anais do 51º Congresso Anual da ABM**. Porto Alegre, RS. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. v.4, 1996.
11. CUI, J. and FORSSBERG, E.. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of hazardous Materials**. v. B99, p. 243 - 263, 2003.

12. WILLIAM, J. H. e WILLIAMS, P.T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. **Resources Conservation and Recycling**. v. 51, p. 691-709. 2007.
13. TENÓRIO, J. A. S. Production of non ferrous metallic concentrates from electronic scrap. **Minerals, metals and materials society/AIME (USA)**. p. 505-509, 1997.
14. TOMASEK, K., VADASZ, P. e RABATIN, L. Gold extration from the electronical scrap. **Slovak Republic**. v. 6, n. 2, p. 116-124, 2000.
15. VEIT, H. M., PEREIRA, C. D. e BERNARDES, A. M. Using mechanical processing in recycling a printed wiring boards. **JOM**. v. 54, n. 6, p. 45-47. 2002.
16. KOZLOWSKI, J., MAZUREK, T. e CZYZYK, H.. The recovering metals and alloys from the electronic scrap. **Metall**. v. 54, n. 11, p. 645-649, 2000.
17. ABRACI, Associação Brasileira de Circuitos Impressos. **Ampliando mercado de placa de circuitos impressos através da certificação**. ABRACI. [Online] ABRACI. <http://www.abraci.org.br/arquivos/ICI.pdf>.
18. ANDRADE, R.. **Caracterização e classificação de placas de circuito impresso de computadores como resíduos sólidos**. Dissertação de Mestrado - Unicamp, Campinas, SP, 2002.
19. Fórmica. **Prepeg formiline (FR-4)**. Fórmica. [Online] [Citado em: 10 de 06 de 2010.] <http://www.formica.com.br/produtos/laminadoprepegs.htm>.
20. BURKE, M.. The gadget scrap heap. **ChemWord**. v. 4, p. 45-48, 2007.
21. MECUCCI, A. and SCOTTt, K.. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 77, p. 449 - 457, 2002.
22. OGUNNIYI, O., VERMAAK, M. K. G. e GROOT, D. R.. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. **Waste management**. v. 29, p. 2140-2146, 2009.
23. OISHI, T., KOYAMA, K e ALAM, S. TANAKA, M.; LEE, J-C. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. **Hydrometallurgy**. v. 89, n 1-2, p. 82-87, 2007.
24. ILYAS, S., ANWAR, M. A. e NIAZI, S. B.. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. **Hydrometallurgy**. v. 88, p.180-188, 2007.

25. ERNST, T., POPP, R. e WOLF, M. ELDIK, R.V. Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP-AES and EDXRF. **Anal. Bioanal. Chem.** v. 375, p. 805-814, 2003.
26. DARBY, L. e OBARA, L.. Housejold recycling behaviour and attitudes towards the disposal of small electrical and electronic equipment. **Resources, conservation and recycling.** v. 44, p. 17-35, 2005.
27. Abraci. **Orientações para fornecimento de componentes para montagem de placas de circuito impressos.** [Citado em: 29 de 11 de 2010.] http://www.abraci.org.br/arquivos/MANUAL_MONTAGEM.PDF.
28. SHINKUMA, T. e HUONG, N. T. M. The flow of e-waste material in the Asian region and a reconsideration of international trade policies on e-waste. **Environmental impact assessment review.** v. 29, p. 25-31, 2009.
29. CUI, J. e ZHANG, L.. Metallurgical recovery of emtals from electronic waste: a review. **Journal of hazardous materials.** v. 158, p. 228-256, 2008.
30. DAVENPORT, W. G., KING, M. e SCHLESINGER, M. BISWAS, A. K.. **Extractive metallurgy of copper.** Pergamon, 2002.
31. ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Caracterização de pilhas e baterias proveniente de programa de devolução voluntária. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais** , v. 14, p. 33-39, 2009.
32. SOUZA, C. C. M. B., OLIVEIRA, D. C. e TENÓRIO, J. A. S. . Characterization Of Used Alkaline Batteries Powder And Analysis Of Zinc Recovery By Acid Leaching. **Journal of Power Sources** , v. 103, n. 1, p. 120-126, 2001.
33. VEIT, H. M., BERNARDES, A. M. e Ferreira, J. Z. TENÓRIO, J. A. S. . Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. **Journal of Hazardous Materials** , v. B137, p. 1704-1709, 2006.
34. BERTUOL, D. A., BERNARDES, A. M. e TENÓRIO, J. A. S. . Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing. **Journal of Power Sources** , v. 160, p. 1465-1470, 2006.
35. ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Thermal behavior of mixed household portable batteries. In: **EPD Congress 2009 TMS 2009**, 2009, San Grancisco. EPD Congress 2009 TMS 2009, p. 1075-1078, 2009.
36. SILVA, M. C., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. BERGMANN, C. P.; BERNARDES, A. M. Pyrometallurgical processing of Eaf Dusts Through the Distillation of Metals. In: **Rewas'04 - Global Symposium on Recycling, Waste**

Treatment and Clean Technology,. Warrendale / San Sebastián : TMS / Inasmet, 2004. v. 3. p. 2785-2787.

37. GONCALVES, C. K., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Efeito dos parâmetros de lixiviação no processamento hidrometalúrgico de baterias Ni-Cd. **In: 10 Seminário de metais não ferrosos**, 2002, São Paulo. 10º Seminário de metais não ferrosos, p. 24, 2002.

38. BERTUOL, D. A., BERNARDES, A. M. e TENÓRIO, J. A. S. . Spent NiMH batteries The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. **Journal of Power Sources** , v. 193, p. 914-923, 2009.

39. ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Precipitação seletiva de compostos contendo metais a partir de liquor lixiviado de pilhas e baterias. **In: 18º Cbecimat Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais**, 2008, Recife. 18º Cbecimat Congresso. Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2008, Recife. 18º Cbecimat Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, p. 9219-9228, 2008.

40. TAVARES, V., MAIOLI, M. F. e ESPINOSA, D. C. R. TENÓRIO, J. A. S. . Recuperação de cobre a partir de placas de circuito impresso obsoletas de aparelhos de telefonia celular. **In: 18º Cbecimat Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2008.

41. ESPINOSA, D. C. R., BERNARDES, A. M. e TENÓRIO, J. A. S. . Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. **Journal of Power Sources** , v. 137, n. 1, p. 134-139, 2004.

42. ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . **Reciclagem de Baterias: Análise da Situação Atual no Brasil**, v. 1, p. 14-20, 2004.

43. BERNARDES, A. M., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian Situation. **Journal of Power Sources** , AMSTERDAM, v. 214, n. 2, p. 586-592, 2003.

44. MENETTI, R. P. e TENÓRIO, J. A. S. . Reciclagem de metais preciosos a partir de sucata eletrônica. **Metalurgia e Materiais** , São Paulo, v. 52, p. 531-534, 1996.

45. BERNARDES, A. M., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources** , Estados Unidos, v. 130, n. 1-2, p. 291-298, 2004.

46. ESPINOSA, D. C. R., BERNARDES, A. M. e TENÓRIO, J. A. S. . An overview on the current processes for the recycling of batteries. **Journal of Power Sources** , v. 135, n. 1-2, p. 311-319, 2004.

47. KAMEOKA, F., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Sustentabilidade em Indústria Eletrônica: Reciclagem de Cobre e Alumínio de Baterias de Ions de Lítio. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais** (São Paulo) , v. 5, p. 219-223, 2009.

48. TENÓRIO, J. A. S. e ESPINOSA, D. C. R. . Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries. **Journal of Power Sources** , v. 108, n. 1-2, p. 70-73, 2002.

49. ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Recycling of nickel cadmium batteries using coal as reducing agent. **Journal of Power Sources** , Holanda, v. 157, n. 1, p. 600-604, 2006.

50. ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Recycling of nickel cadmium batteries Thermogravimetric behavior of electrodes. **Journal of Power Sources** , v. 160, p. 744-751, 2006.

51. ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Fundamental aspects of the recycling of nickel-cadmium batteries through vacuum distillation. **Journal of Power Sources** , v. 135, n. 1-2, p. 320-326, 2004.

52. ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . Use of nitrogen in the recycling of nickel cadmium batteries. **Journal of Power Sources** , v. 136, n. 1, p. 186-190, 2004.

53. SOUZA, C. C. M. B. e TENÓRIO, J. A. S. . Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. **Journal of Power Sources** , v. 136, n. 1, p. 191-196, 2004.

54. ARAUJO, M. C. P. B., CHAVES, A. P.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. . Reciclagem de fios e cabos elétricos cabo paralelo. **Revista da Escola de Minas** , v. 61, p. 391-396, 2008.

55. ARAUJO, M. C. P. B., CHAVES, A. P.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. . Electronic scraps Recovering of valuable materials from parallel wire cables. **Waste Management (Elmsford)** , v. 28, p. 2177-2182, 2008.

56. VEIT, H. M., SALAMI, A. P. e RODRIGUES, J. S. BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. . Utilization of magnetic and electrostatic separation in the

recycling of printed circuit boards scrap. **Waste Management (Elmsford)** , v. 25, p. 67-74, 2005.

57. TAVARES, V., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. . METALS RECOVER OF OBSOLETE MOBILE ELECTRONICS. **In: EPD Congress 2009 TMS 2009**, 2009, San Francisco. EPD Congress 2009 TMS 2009, p. 2095-1099, 2009.

58. KYTZIA, S.. Key drivers of the e-waste recycling system: assessing and modelling e-waste processing in the informal sector in Delhi. **Environmental impact assessment review**. v. 25, p. 472-491, 2005.

59. EU. **EU Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the council of 27 january 2003 on waste electronic equipment (WEEE)**. 2002.

60. KHETRIWAL, D. S., KRAEUCHI, P. e WIDMER, R. Producer responsibility for e-waste management: Key issues for consideration – Learning from the Swiss experience. **Journal of Environmental Management**. v. 9, p. 153-165. 2009.

61. AIZAWA, H., YOSHIDA, H. e SAKAI, S. Current results and future perspectives for Japanese recycling of home electrical appliances. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 52, p. 1399-1410. 2008.

62. HAGELUKEN, 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**. p. 218-223. 2006.

63. BADU, B. R., PARANDE, A. K. e A., BASHA C. Electrical and eletronic waste: a global environmental problem. **Waste Management & Research**. v. 25, p. 307, 2007.

64. 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. p. 1-9 e 87, 2001.

65. KROWINKEL, J. M. e DALMIJN, W. L. Processing of televisions by mechanical separation techniques. Implications for future work in product design and recycling. **In: Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials**. v. 22-25, p. 47-59, 2000.

66. RHEE, K-I, LEE, J-C and LEE, C-K. JOO, K-H; YOON, J-K; KANG, H-R; KIM, Y-S; SOHN, H-J. A recovery of gold from electronic scrap by mechanical separation,. acid leaching and electrowinning. **TMS - The mineral, Metals &**

Materials Society. Alabama, USA. In: Third International Symposium Recycling of Metals and Engineered Materials. p. 469-478, 1999.

67. TENORIO, J. A. S., MENETTI, R. P., CHAVES, A. P. Production of non-ferrous metallic concentrates from electronic scrap. **In: Minerals, Metals and Materials Society/AIME (USA).** p. 505-509, 1997.

68. HALL, W. J. e WILLIAMS, P. T.. Processing waste printed circuit boards for material recovery. **Eneergy and Resources Research Institute.** v. 33, n. 4, p.43 - 50, 2007.

69. LUZ, A. B. da, COSTA, L. S. N. e POSSA, M. V.. ALMEIDA, S. L. M. de. **Tratamento de Minérios.** CETEM/CNPq, p. 155, 174, 187-200, 332-258, 1995.

70. LUZ, A. B. da, SAMPAIO, J. A. e ALMEIDA, S. L. M. de. **Tratamento de minérios.** 4ª Edição Revisada e Ampliada. Rio de Janeiro : CETEM-MCT, p. 113 - 117, 168 - 169, 2004.

71. CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C.. **Teoria e prática do tratamento de minérios: britagem, peneiramento e moagem.** Signus, São Paulo, v.3, p. 563, 511, 523 - 529, 1999.

72. VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso.** Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

73. CAPONERO, J.. **Reciclagem de pneus.** Tese de doutorado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, 2002.

74. HOFFMANN, J. E.. Recovering precious metals from electronic scrap. **JOM.** v. 44, n. 7, p. 43-48, 1992.

75. VOLSKY, A. e SERGIEVSKAYA, E. **Theory of metallurgical processes.** Mir Publishers: Moscow. p. 12-19, 1978.

76. JACKSON, E.. **Hydrometallurgical extraction and reclamation.** Ellis Horwood Limited, New York, p. 29-39, 1986.

77. POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.** Pergammon Press, NY. 1966.

78. **HSC Chenistry.** Outokumpu Research Oy versão 3.02.

79. GARCIA Jr., O.. Utilização de microorganismos em processos biometalúrgicos. **I e II Encontros de metalurgia, mineração e materiais da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 1992.**

80. EHRLICH, H. L.. Past, present and future of biohydrometallurgy. **Hydrometallurgy.** v. 59, p. 127-134, 2001.

81. WANG, J., BAI, J. e XU, J. LIANG, B. Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. **Journal of hazardous materials**. v. 172, p. 1100-1105. 2009.

82. OLSON, G. J., BRIERLEY, J. A. e BRIERLEY, C. L. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. **Appl. Microbio. Biotechnol.** v. 63, p.249-257, 2003.

83. CHANCEREL, P. e ROTTER, S..Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment. **Waste management**. v. 29, p. 2336-2352, 2009.

84. VALDIVIA, D. N. U. **Lixiviação bacteriana de minérios refratários de ouro**. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Mineral da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p. 25-27. 2003.

85. URENTHA, L. C. **Metodologia para pesquisas de lixiviação bacteriana**. Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. p. 13 - 17, 1991.

86. BOSECKER, K.. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. **IEMS Microbiology Reviews**. v. 20, n. 3-4, p. 591-604, 1997.

87. TREYBAL, R.E. **Operaciones de Transferencia de Masa**. Mexico, p. 529-530, 1996.

88. AGUILAR, M. e CORTINA, J.L.. **Solvent extraction and liquid membranes: fundamentals and applications in new materials**. T.F. Group, New York, p.142-143, 2008.

89. MIHOVILOVIC, E.M.D.. **Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones**. Domic, Santiago de Chile. p. 1000, 2001.

90. ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. MacGraw-Hill, New York. p. 332-333, 1974.

91. ATKINS, P. e LORETTA, J. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 2ed. Porto Alegre: Bookman, p. 815, 2001.

92. 2002/96/EC, **EU Directive. EU Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)**. 2002.

93. WIDMER, R. et. al. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**. 2005, Vol. 25, pp. 436-458.

94. MARTINS, A.H.. Recuperação de estanho e cobre a partir da reciclagem de placas de circuito eletrônico de microcomputadores sucataados. **Estudos Tecnológicos**. v. 3, n. 2, p. 124-131, 2007.

95. AMBIENTE, MINISTÉRIO DO MEIO. **Política Nacional de Resíduos Sólidos é sancionada pelo presidente Lula**. <<http://www.mma.gov.br/sitio/index.php?ido=ascom.noticiaMMA&idEstrutura=8&codigo=6021>> . [Online] [Citado em: 07 de agosto de 2010.]

96. Brasil. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. [Online] [Citado em: 07 de agosto de 2010.]

97. RAHMAN, F., et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. **The science of the total environment**. v. 275, p.1-17, 2001.

98. GRAUSE, G., et al. Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards. **Chemosphere**. v. 71, p.872-878, 2008.

99. ZUO, X. and ZHANG, L. Green Combustion of Waste Printed Wiring Boards. **TMS - The Minerals, Metals & Materials Society**. p. 1063 - 1068. 2009.

100. MENAD, N., BJORKMAN, B. e ALLAIN, E. G..Combustion of plastic contained in electric and electronic scrap. **Resources, conservation and recycling**. v. 24, p.65-85, 1998.

101. 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.

102. MESKERS, C. E. M. e HAGELUKEN, C.. Closed loop WEEE recycling? Challenges and oportunities for a global recycling society. **EPD Congress in TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)**. p. 1049-1054, 2009.

103. VOGEL, A. I.. **Química analítica qualitativa**. Editora Mestre Jou. São Paulo, p. 218, 1981.