

MAURICIO EGUCHI MINEI

**Recuperação de Cobre de Concentrado Não Ferroso Obtido
de Sucata Eletroeletrônica**

São Paulo
2010

MAURICIO EGUCHI MINEI

**Recuperação de Cobre de Concentrado Não Ferroso Obtido
de Sucata Eletroeletrônica**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Denise Crocce
Romano Espinosa

São Paulo
2010

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Denise Croce Romano Espinosa, pela orientação, apoio, dedicação e conselhos dados ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela oportunidade, apoio, dedicação e conselhos dados ao longo do trabalho.

Ao doutorando Denis Massucatto, pelos conselhos, sugestões e tempo dedicado que permitiram a realização do trabalho.

À doutoranda Viviane Tavares de Moraes, pelo apoio, dedicação, disposição, conselhos, sugestões e por ter me guiado ao longo do trabalho, o que tornou possível a sua realização.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela oportunidade da realização do trabalho.

Aos amigos, familiares e todos que contribuíram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

RESUMO

O aumento da produção e do consumo dos equipamentos eletroeletrônicos tornou-se evidente nos últimos anos. Frente a isso, os aparelhos eletroeletrônicos se tornam obsoletos facilmente e conseqüentemente ocorre um aumento da geração de resíduos deste tipo. Preocupações ambientais, sociais e econômicas começaram a surgir e foram propostas alternativas para a disposição final destes resíduos, além de legislações que tratam especificamente deste problema. As placas de circuito impresso (PCIs) representam um problema por apresentar substâncias tóxicas em sua composição. A composição das placas é complexa por apresentar os 3 tipos de materiais: metais, polímeros e cerâmicas. Este trabalho objetiva caracterizar as PCIs provenientes de aparelhos celulares obsoletos e avaliar a lixiviação por etapas com diferentes agentes. Os resíduos passaram por processamento mecânico que envolveu moagem em moinho de facas, separação magnética e granulométrica. Foram realizados ensaio de digestão em água régia e ensaio de perda ao fogo. Observou-se que 63,3% correspondem aos metais do resíduo, 24,0% correspondem aos cerâmicos, e 12,7% correspondem aos polímeros. Os ensaios de lixiviação foram realizados por 3 etapas em diferentes condições. Notou-se que a etapa 1 corresponde a lixiviação em ácido sulfúrico retirou cerca de 2% do total de ferro. A etapa 2 correspondente a lixiviação por hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio apresentou uma diferença de aproximadamente 2 ordens de grandeza a menos de lixiviação de cobre que a lixiviação da etapa 3 de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

Increasing of production and consumption of electronic devices became evident in recent years. In this scene, large quantity of electronics became easily obsolete and consequently an increase of e-waste occurs. Environmental, social and economic concerns have emerged, and proposals of specific laws have been created. Printed Circuit Board (PCB) represents a problem because toxic elements exist in the composition. The composition is very complex and contains metals, ceramic and plastic. This paper aim to characterize printed circuit board from obsolete cell phones and analyze step leaching. PCB has passed by mechanical processes involving grinding in mill knives, magnetic separation and granulometric separation. Aqua regia digestion and loss on ignition have been performed. It was observed that 63,3% represents the metal fraction, 24,0% represents the ceramic fraction and 12,7% represents the polymeric fraction. Leaching has done in three steps on different conditions. It has observed that step 1 (sulfuric acid) removed 2% of the total iron. Step 2 (leaching by ammonium hydroxide and hydrogen peroxide) presents a less difference about two orders of magnitude than step 3 (leaching by sulfuric acid and hydrogen peroxide).

SUMÁRIO

1. Introdução teórica	1
1.1. Eletroeletrônicos	1
1.2. Legislações dos resíduos eletroeletrônicos.....	7
1.3. Composição das placas de circuito impresso	18
1.3.1. Metais das PCIs.....	21
1.3.2. Cobre	25
1.3. Métodos de reciclagem das PCIs.....	33
2. Objetivos	37
3. Materiais e Métodos	37
3.1. Caracterização das PCIs.....	37
3.1.1. Processamento mecânico.....	37
3.1.2. Ensaio Granulométrico	38
3.1.3. Digestão em água régia.....	39
3.1.4. Perda ao fogo	39
3.2. Lixiviação por etapas	40
4. Resultados e Discussão	44
4.1. Ensaio Granulométrico.....	44
4.2. Digestão em água régia	45
4.3. Perda ao fogo.....	48
4.4. Lixiviação por etapas	49
5. Conclusões	54
Referências	56

1. Introdução teórica

1.1. Eletroeletrônicos

O consumo e a produção de equipamentos eletroeletrônicos aumentam a cada ano devido ao rápido crescimento econômico, aliado a urbanização e o crescimento da demanda de bens de consumo. Os eletroeletrônicos abrangem grande parte dos bens de consumo. Os equipamentos da tecnologia de informação (TI) apresentam os seguintes exemplos: computadores e periféricos, videogames, telefones, aparelhos de celular e outros equipamentos de telecomunicações, PDAs, equipamentos de áudio e vídeo que incluem os aparelhos tocadores de MP3 e algumas ferramentas elétricas. Os refrigeradores, fogões e outros bens também são considerados eletroeletrônicos, principalmente devido à atual utilização de microprocessadores programáveis por estes produtos. Com o tempo, a distinção do que é equipamento eletrônico e o que é elétrico ficará cada vez mais difícil. Muitos dos equipamentos que eram considerados puramente elétricos, como a maioria dos eletrodomésticos e brinquedos hoje utiliza microprocessadores e já não podem ter esta classificação. Os microprocessadores já estão presentes em 98% dos produtos que não são considerados computadores [1, 2, 3].

Atualmente, os equipamentos tornam-se rapidamente obsoletos devido à constante renovação tecnológica. Quando os produtos eletroeletrônicos alcançam o fim da vida útil, eles se tornam resíduos eletroeletrônicos, ou também chamados de *e-waste*, ou WEEE, cuja sigla vem de *waste electrical and electronic equipment* (em português, REEE – resíduos de equipamentos eletrônicos e elétricos). Os REEE estendem-se a um vasto número de setores industriais e podem ser considerados como o novo problema ambiental em foco, seus dados são escassos e difíceis de serem verificados. O problema da verificação, e conseqüente incerteza de dados estão principalmente na dificuldade de definição do que é *e-waste* [1, 2, 3].

Diversos métodos foram sugeridos e estudados para estimar a possível quantidade mundial dos REEE. Alguns métodos assumem um tempo de vida médio dos produtos eletroeletrônicos, além de assumir o peso médio. Já, outros métodos consideram o tempo de vida um parâmetro irrelevante, e também que o mercado de eletroeletrônicos já está saturado. Os resultados variam em proporções

consideráveis e as comparações são difíceis, pois os métodos e suposições iniciais são diferentes [4].

A produção global de resíduos eletroeletrônicos é estimada em 20 a 25 milhões de toneladas por ano, a maioria é produzida na Europa, EUA e Austrália. A China, Europa Oriental e América Latina se tornarão os maiores produtores de REEE nos próximos 10 anos [5].

Outro problema dos resíduos eletroeletrônicos está em sua composição. Existe uma dificuldade em generalizar a composição, já que existem diversos materiais agregados. Alguns estudos classificaram os diferentes materiais em: metais ferrosos, metais não ferrosos, cerâmicas, polímeros e “outros”. De acordo com a ETC/RWM (*European Topic Centre on Resource and Waste Management*), o ferro e aço são os materiais mais comuns encontrados nos equipamentos eletroeletrônicos e representam quase metade da massa total dos REEE. Os plásticos representam 21%, ficando em segundo. Já, os não ferrosos, incluindo os metais preciosos e os 7% do cobre, contam com aproximados 13% do peso total do resíduo [4].

Os aparelhos de telefonia celular são um bom exemplo de como o avanço tecnológico os torna obsoletos. A mudança de tamanho, a presença de telas coloridas, o acesso a internet e outras alterações fazem os consumidores trocarem seus celulares mesmo que estejam 100% funcionais [6].

Os computadores pessoais também podem ser citados como exemplo: em 2004, mais de 180 milhões de computadores foram vendidos ao redor do planeta e cerca de 100 milhões de computadores obsoletos foram encaminhados para reciclagem ou recuperados [3]. Para mostrar como o problema se agravou, em 1994, 20 milhões de computadores ou 7 milhões de toneladas se tornaram obsoletos, um aumento de 80 milhões de unidades. Em números absolutos, de 1994 a 2003, houve um acúmulo de 500 milhões de unidades de PCs [4].

Neste cenário, a quantidade de resíduos gerados por produtos eletroeletrônicos aumenta constantemente ao longo dos anos. O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente estima que são gerados cerca de 20 a 50 milhões de toneladas de resíduos provenientes de aparelhos eletroeletrônicos, o que representa um crescimento 3 vezes maior que o crescimento na geração de resíduos municipais [1].

Os REEE são produzidos principalmente nos países da Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), que possuem um mercado de eletroeletrônicos saturado. Entretanto, em países em processo de industrialização, a penetração no mercado ainda não é muito alta em relação aos países desenvolvidos, porém apresentam o maior crescimento de consumo destes produtos. Desta maneira, o resíduo eletroeletrônico produzido nestes países tende a ser um grande problema em um futuro próximo. Países populosos como China e Índia apresentam um volume total produzido considerável, mas a geração não passa de 1 kg de resíduo per capita por ano [4]. Na União Européia estima-se um valor de 20 kg por pessoa em um ano [7]

O resíduo eletroeletrônico representa um problema não somente pelo volume gerado, mas também pela sua toxicidade. Quando o resíduo eletroeletrônico não é disposto ou reciclado de maneira correta podem causar um grande impacto ambiental e problemas na saúde humana. O REEE apresenta mais de 1000 substâncias diferentes, muitas delas tóxicas, tais como mercúrio, chumbo, arsênio, cádmio, selênio, cromo hexavalente, e retardantes de chama que podem gerar emissões de dioxinas quando incinerada [4].

Os aparelhos de telefonia celular fazem parte dos aparelhos eletroeletrônicos e seu consumo e descarte também aumentaram durante os anos. Em 1983, a agência federal dos Estados Unidos de comunicações aprovou a Motorola's DynaTAC, o celular pesava 800g, tinha 33cm de comprimento e custava US\$ 4000. Depois de 20 anos, 1,2 bilhões de aparelhos celulares foram vendidos ao redor do mundo [8].

O número de celulares obsoletos aumentou, principalmente com a queda da média do tempo de vida dos aparelhos, de 3 anos em 1991 para 18 meses em 2002 (Lei de Moore). A principal razão para isto é a substituição de modelos antigos por novos. Esta mudança constante de tecnologia fez também aumentar a quantidade de telefones celulares que são reutilizados, no qual o motivo principal é o desconto dado aos aparelhos mais antigos. Entretanto, existem poucos dados sobre o descarte dos celulares. O motivo para a escassez de dados pode estar no tamanho e peso dos aparelhos, pois podem ser descartados junto aos resíduos sólidos domésticos comuns, sem serem notados [8].

As placas de circuito impresso, também chamadas de PCI, são encontradas em equipamentos comuns, militares e médicos. As placas de circuito impresso

também são conhecidas como PCB (*printed circuit board*), e em raros casos são chamados também de PWB (*printed wire boards*) [9,10]. Existe um aumento na atividade industrial na manufatura de PCIs no mundo. Só no Reino Unido aproximadamente 60 milhões de PCIs são produzidas a cada ano, com valores de venda chegando a 328 milhões de libras esterlinas [11].

Basicamente as PCIs são compostas em três partes: camada não condutora (também chamada de substrato), circuitos impressos condutores e componentes elétricos. Podem ser classificadas em camada simples, camada dupla e multicamadas [9, 10]. As PCIs de camadas simples são formadas por uma base isolante que possui faixas condutoras em um dos lados ou nos dois lados [10].

As primeiras PCIs utilizavam baquelite como substrato, porém as atuais utilizam principalmente mantas de fibra de vidro trançadas e impregnadas com resina epóxi. A placa ganha resistência e rigidez a partir de aplicação de pressão e aumento de temperatura. O epóxi utilizado normalmente é o FR4, no qual FR se refere a "*flame retardant*", retardante de chama [10]. Ocorre também o uso do FR2 que é composta de papel de resina fenólica com adição de retardantes de chama [9].

A montagem do circuito elétrico pode ser realizada de diversas maneiras, entre elas estão o processo subtrativo e o processo aditivo. Nestes processos ocorre a formação das trilhas condutoras de cobre [10].

O processo subtrativo consiste em ligar uma lâmina de cobre da ordem de 0,02 mm de espessura na placa por eletrodeposição. A superfície do cobre é revestida por uma substância orgânica e depois aquecida para a formação de uma camada impenetrável ao ácido sulfúrico, como mostra a figura 1. Ocorre a aplicação de uma película foto-sensível com áreas transparentes e outras opacas ao raio ultravioleta. O conjunto é exposto à radiação ultravioleta e são formadas milhares de linhas finas e outras geometrias (trilhas). Na próxima etapa, o conjunto passa por solvente orgânico que elimina a camada orgânica afetada pelos raios, expondo parte da camada de cobre (figura 2). Ao final, o conjunto entra em uma solução que possui ácido sulfúrico como principal solvente e dissolve todo cobre não protegido pela camada orgânica. A lavagem é feita logo em seguida para a remoção da camada orgânica remanescente (figura 3) [10].

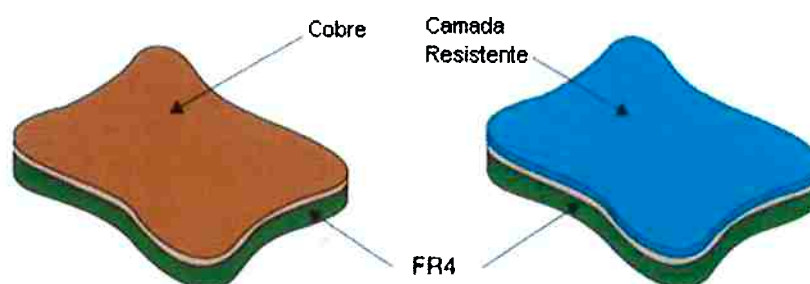


Figura 1: Aplicação da camada orgânica resistente sobre a superfície de cobre (adaptado de [10]).

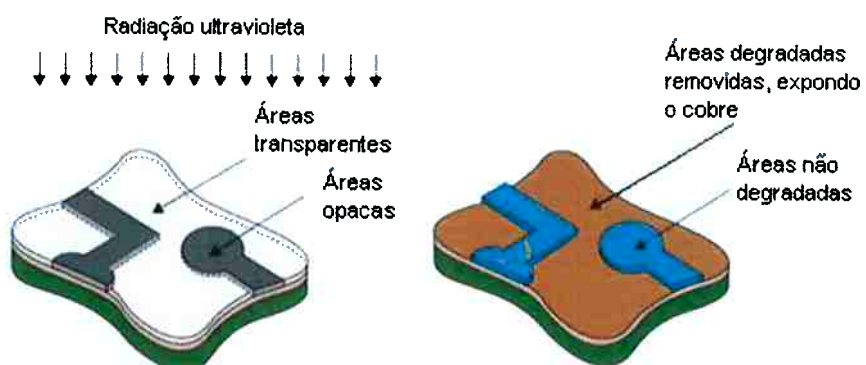


Figura 2: Exposição à radiação ultravioleta, após a aplicação da película foto-sensível (adaptado de [10]).

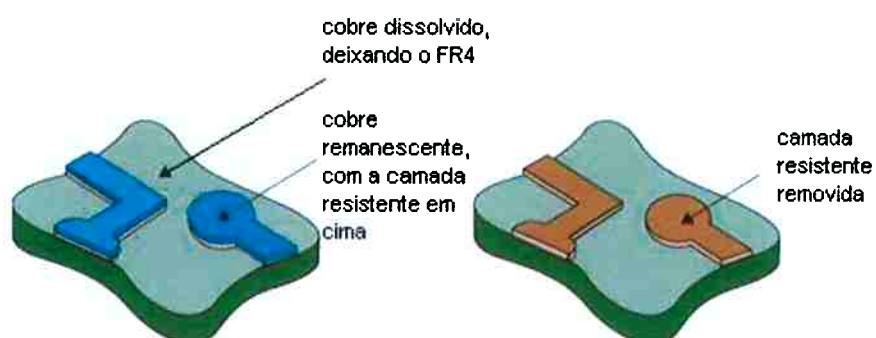


Figura 3: Placa após a dissolução do cobre desprotegido (adaptado de [10]).

O processo aditivo funciona de maneira similar, com a diferença que a lâmina de cobre não é aplicada. A película orgânica resistente já é aplicada diretamente a placa, como mostra a figura 4. Logo após, o conjunto recebe a película foto-sensível com os desenhos dos circuitos e a radiação ultravioleta é aplicada. Parte da película orgânica resistente é degradada e expõe desta vez a placa, diferente do processo subtrativo (figura 5). O processo é conhecido como aditivo porque em seguida ocorre a eletrodeposição do cobre (figura 6) [10].

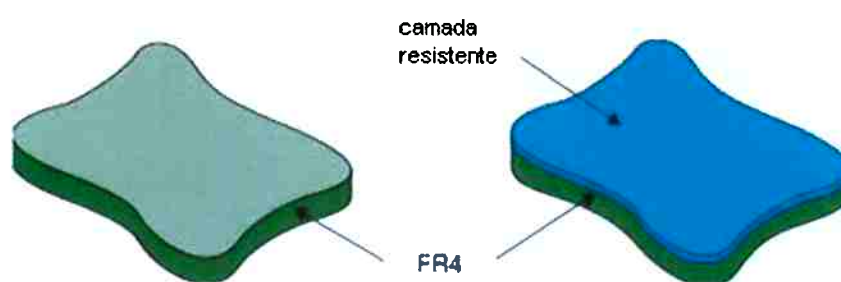


Figura 4: Aplicação da camada resistente diretamente a placa (adaptado de [10]).

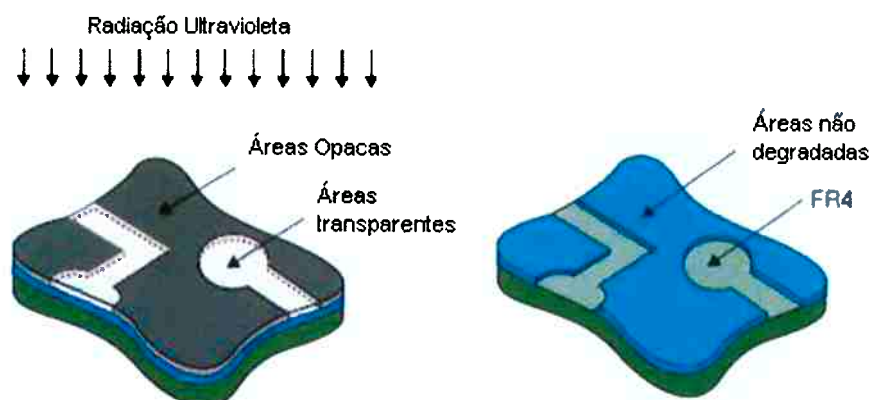


Figura 5: Após a exposição ao raio ultravioleta, a parte que a película foto-sensível não protegeu passa a ficar exposta (adaptado de [10]).

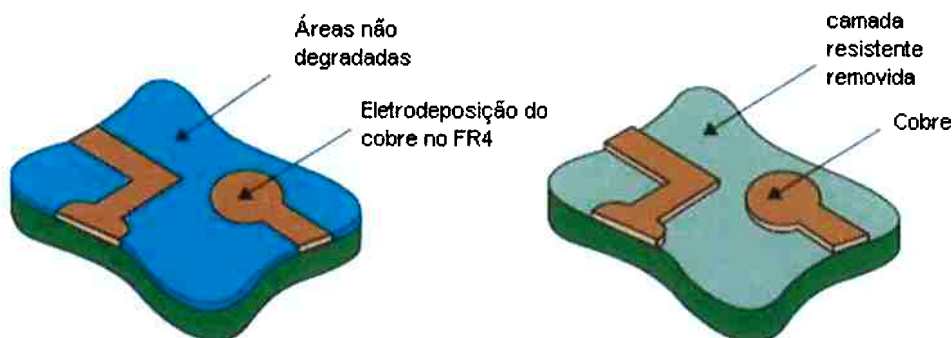


Figura 6: Eletrodeposição do cobre nas partes expostas, e retirada da camada resistente (adaptado de [10]).

1.2. Legislações e Métodos de reciclagem de PCIs

O crescimento do resíduo eletroeletrônico tem chamado a atenção das agências governamentais e dos fabricantes. Em 2005, na União Européia foi colocada em prática uma diretriz europeia dos WEEE (*waste electric and eletronic equipment*) que visa atuar de maneira eficiente frente ao rápido crescimento do fluxo de resíduos eletroeletrônicos e procura diminuir o impacto. Determina a coleta, reciclagem e recuperação dos resíduos eletroeletrônicos, diminuindo a disposição em aterros sanitários. Impõe também a responsabilidade dos distribuidores de permitir os consumidores de retornar os resíduos sem custo adicional [12, 13].

A diretriz dividiu os REEE em 10 categorias diferentes [2, 14]:

- 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 TI (computadores, telefones, aparelhos de celular, notebooks, impressoras, scanners, fotocopiadoras);
- Equipamentos de consumo (televisões, equipamentos de som, escovas de dente elétricas, rádios transistores);
- Equipamentos de iluminação (lâmpadas fluorescentes e fosforescentes);

- Ferramentas elétricas e eletrônicas (furadeiras portáteis, serra, chaves de fenda);
- Brinquedos (consoles de jogos eletrônicos);
- Equipamentos médicos (com exceção de todos os produtos implantados e contaminados);
- Instrumentos de monitoração e controle;
- Dispenser automáticos.

Além desta diretriz, foram criadas outras na União Européia. A RoHS (de 2006, União Européia) impõe limites quanto ao uso de certas substâncias tóxicas, e bane do mercado todos os novos aparelhos eletroeletrônicos que possuam níveis elevados de chumbo, cádmio, mercúrio, cromo hexavalente, bifenóis polibromados retardantes de chama [13]. Alguns segmentos recebem exceções da RoHS, como áreas militares, aeroespaciais e médicas [10]. A EuP (Energy-using Products) foi uma diretiva criada pelo Parlamento Europeu que prevê a ampla orientação de eco-design na União Européia para produtos que utilizam energia [13].

Em 1992, ganhou força a Convenção da Basiléia de 1989 para combater a exportação indevida de resíduos tóxicos de países desenvolvidos para países em desenvolvimento, que estava ocorrendo nos anos 70 e 80. Apenas o Afeganistão, Haiti e EUA assinaram, porém não ratificaram. 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 [15].

Mesmo com a Convenção da Basiléia ganhando forças e impondo algumas restrições, alguns países, principalmente aqueles em desenvolvimento ou em processo de industrialização, ainda importam resíduos eletroeletrônicos. China, Índia e outros países ajustaram recentemente suas leis para evitar a importação de resíduos eletroeletrônicos. Entretanto, como estes países são produtores de eletroeletrônicos, eles devem mostrar um interesse inerente neste tipo de resíduo e no seu ciclo, já que pode servir como futura matéria-prima [4].

No Reino Unido, existe um objetivo inicial de coleta de 4 kg por residente dos equipamentos da linha branca, como fogões, frigideiras e máquinas de lavar. Os

consumidores devem conseguir retornar o equipamento que não será mais utilizado sem custos, e os produtores devem reutilizar ou reciclar 50 a 80% do peso do produto dependendo do tipo de aparelho. A coleta dos REEE é realizada pelo governo e distribuidores, e a desmontagem e reciclagem são financiadas pelos produtores [7].

Diversos 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 [13].

A responsabilidade estendida do produtor tornou-se uma estratégia para a proteção ambiental e consiste na responsabilidade do fabricante sobre o ciclo de vida inteiro do produto. Esta estratégia visa principalmente diminuir custos administrativos de coleta de lixo dos municípios e o incentivo à indústria para o desenvolvimento de tecnologia que reduzam a utilização de recursos, 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 que são aplicadas principalmente para baterias, produtos eletrônicos, produtos de aplicação elétrica e automóveis [12].

Torna-se interessante aplicar a responsabilidade estendida do produtor no Brasil, pois as poucas iniciativas já lançadas não foram suficientes para a solução do problema da reciclagem dos REEE. Uma maneira de aplicar este programa é a partir da implantação de uma organização de responsabilidade do produtor [16]. Esta organização, conhecida com a sigla PRO, derivado de *producer responsibility organisation*, é uma cooperativa industrial que auxilia as cooperativas membros e apresentam suas responsabilidades. As PROs dão suporte operacional, garantindo uma maneira eficiente de administrar os resíduos eletroeletrônicos, auxiliando na administração financeira, coleta, transporte e sistemas de controle. Este sistema foi aplicado na Suíça, e em 2007, já existiam 4 PROs, que garantiam a total gestão dos produtos eletroeletrônicos domésticos, além dos equipamentos de iluminação e baterias [12].

Como as produtoras de aparelhos celulares são companhias globais, elas já confrontaram com estas políticas em outros países, e já sabem que em um futuro próximo isto se aplicará ao Brasil. Assim como a Suíça, o Brasil pode partir para a criação de leis que se aplicam aos resíduos eletroeletrônicos [16]. A Política Nacional de Resíduos Sólidos é uma lei que proíbe os lixões e determina a responsabilidade das indústrias sobre a destinação dos resíduos. Permite consórcios entre municípios, estados e empresas privadas, além da inclusão social, com a previsão de orçamento para organizações de catadores. Foi sancionada no dia 2 de Agosto de 2010 pelo presidente do Brasil e determina que seja regulamentada em um prazo de 90 dias [16]. 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 estruturar e implementar sistemas de logística reversa de agrotóxicos, pneus, óleos lubrificantes, lâmpadas fluorescentes e produtos eletroeletrônicos e seus componentes [17].

Um sistema de gerenciamento de REEE para ser desenvolvido e caracterizado deve passar por cinco parâmetros gerais [4]:

- 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 no qual cada produtor coleta seu próprio produto, e sistemas onde as empresas formam um único sistema de gerenciamento. Há também a possibilidade de formar sistemas flexíveis, no qual é possível conciliar a coleta individual, assim como a criação de uma coleta coletiva pelos produtores);

- Garantia de complacência (é necessário verificar se existe um cumprimento das tarefas, e aplicar punições caso não haja complacência, em casos extremos estas medidas não são aplicadas);

Com estes parâmetros é possível caracterizar um sistema de gerenciamento de WEEE, e também é possível fazer comparações entre sistemas. Widmer e colaboradores [12] criaram um sistema de pontuação para a comparação entre sistemas de gerenciamentos. A escala de pontuação vai de 0 (baixa) a 5 (alta), apesar de ser bem subjetiva, pode ser utilizada considerando o objetivo do estudo. A figura 7 mostra o resultado da comparação entre Suíça, Japão, Dinamarca e Índia. A figura representa um gráfico radar que tem como objetivo ilustrar o quanto diferente pode ser um sistema de gerenciamento de resíduos. É possível ver que existem diferenças até mesmo para países que possuem um sistema bem desenvolvido como o Japão e Suíça. Nota-se que o sistema indiano apresenta uma área menor que os demais países, com pontuações zero em responsabilidade do produtor, complacência e regulamentação legal, demonstrando um sistema pouco desenvolvido.

Comparação dos sistemas de gerenciamento de WEEE

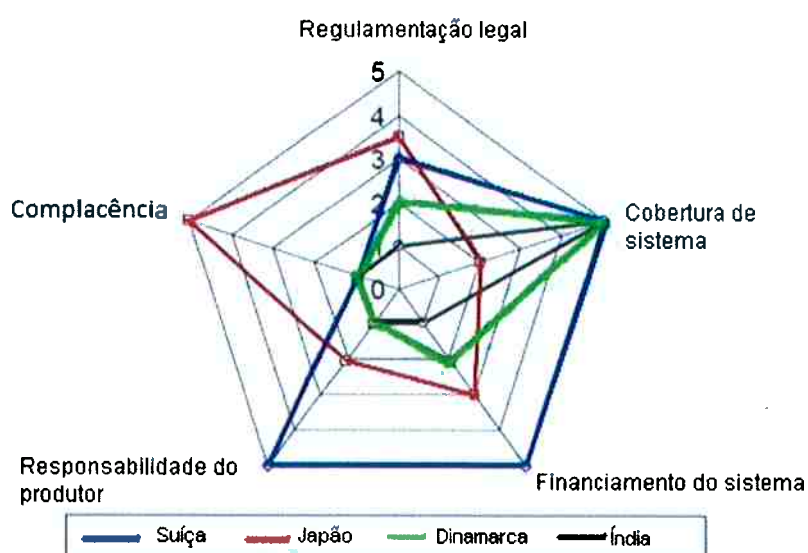


Figura 7: Gráfico que compara diferentes sistemas de gerenciamento, no qual são mostrados os cinco parâmetros necessários para avaliar um sistema de gerenciamento de resíduos (adaptado de [12]).

Existe uma preocupação na questão da reciclagem dos resíduos eletroeletrônicos, pois ocorrem também outras implicações, principalmente porque a indústria de reciclagem visa o lucro, e não necessariamente toma cuidados com o meio ambiente e saúde de seus empregados. A reciclagem não envolve apenas a preocupação dos impactos ambientais, mas também econômicos e sociais [18].

Países em desenvolvimento como a Índia e China possuem um crescimento no acúmulo de resíduos eletroeletrônicos, cuja origem é interna e por importações ilegais. Este acúmulo muitas vezes é visto como uma oportunidade de negócios, mas também como uma fonte barata de materiais eletroeletrônicos de segunda mão. A ausência de leis ou até mesmo a falta de reforço em algumas legislações promovem uma economia semi-informal e informal. Esta economia informal gera um comércio de trocas, concertos e reaproveitamento de material. Esta situação provoca uma situação de pobreza em cidades grandes e nos campos rurais, causando riscos ambientais e de saúde. O principal problema está na falta de acesso à informação, no qual os envolvidos desconhecem dos riscos e problemas que o manejo incorreto destes resíduos pode causar [4, 19].

Gutiérrez e colaboradores [20] analisaram as consequências ambientais da regulamentação europeia dos resíduos eletroeletrônicos. A diretiva europeia dos REEE cita a criação de uma rede de logística para a coleta de todo o resíduo. O estudo analisou se a criação desta rede pode ser ainda mais prejudicial que a própria não coleta de resíduos em certas circunstâncias. Foram analisados diversos aparelhos para testar esta hipótese, como máquinas de lavar, refrigeradores, TVs e computadores pessoais. Foi utilizada uma metodologia denominada Análise do Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment* - LCA). A Análise do Ciclo de Vida é um método que leva em conta o consumo dos recursos, os impactos ambientais e a geração de resíduos associados ao inteiro ciclo de vida de um produto, processo ou atividade. Os impactos ambientais foram divididos em combustíveis fósseis, acidificação/eutrofização, radiação e inorgânicos respiráveis. Os resultados deste estudo mostraram que dependendo da distância percorrida do transporte dos resíduos, a reciclagem torna-se inviável ambientalmente, já que ocorre um consumo de combustíveis fósseis, além da inalação de inorgânicos.

No caso de aparelhos de telefonia celular, existem legislações que exigem a reciclagem e reuso dos celulares, porém para países que não possuem este tipo de legislação, o principal incentivo está na rentabilidade da coleta e reprocessamento

dos celulares obsoletos. O maior custo das empresas de reciclagem está no reprocessamento e logística reversa. A logística reversa pode ser dividida em três partes: incentivo de retorno, coleta e transporte, inspeção, e triagem. A reciclagem dos aparelhos celulares se torna rentável quando os custos de logística reversa são minimizados [8].

Na Coréia do Sul, apenas 2,5% dos aparelhos celulares coletados são reciclados, no qual o resto é exportado, disposto em aterros sanitários ou encaminhado para incineração [21].

Darby e Obara [7] estudaram o problema e atitudes tomadas quanto os eletroeletrônicos que são considerados pequenos. Os aparelhos pequenos não vistos como prioridade no fluxo de resíduos no Reino Unido. Como os sistemas de coleta para aparelhos grandes (máquinas de lavar, geladeiras, entre outros) já estão bem estruturados, o foco está direcionado a este tipo de resíduo. Para aparelhos pequenos ainda é necessário criar um desenvolvimento estratégico da montagem de uma infra-estrutura em longo prazo. Além disso, existe um problema que se refere às mudanças de hábitos dos consumidores, que devem separar os REEE do resíduo comum. Para avaliar este problema, foi realizado um projeto de pesquisa em uma cidade chamada Cardiff no País de Gales, com 300.000 habitantes. Os resultados da pesquisa mostraram que ainda há um pequeno, mas significativo número de pessoas que não reconhecem o grande problema da disposição dos eletroeletrônicos pequenos. Ao contrário dos aparelhos grandes, os pequenos não são considerados resíduos por alguns habitantes desta cidade. Os autores notaram que os munícipes não possuem muito interesse da necessidade de reciclar, mas estavam dispostos em saber como reciclar. Ao final, chegaram a conclusão que a reciclagem dos aparelhos pequenos é essencial, e existem diversos estudos que estão tentando melhorar as taxas de recuperação destes itens.

A reciclagem de resíduos eletroeletrônicos tem potencial, existem empresas que tiveram a visão de que este é um negócio atrativo, tais como a Boliden (Suécia), WEEE AS (Noruega), UMICORE (Bélgica) e Citiraya (Reino Unido) [4].

Antes da reciclagem, é necessário separar a carcaça, cabos externos, e baterias das PCs para que cada parte receba o tratamento correto [22].

O processo de reciclagem pode ser mais eficiente se o desmanche do produto eletroeletrônico for bem desenvolvido. Entretanto, o desenvolvimento de produtos que sejam facilmente desmontados também torna a reciclagem mais fácil

[23]. O tema tem chamado o interesse em vários campos de estudo, cerca de 300 artigos e congressos envolvem a desmontagem [22].

Com a responsabilidade estendida do produtor, as empresas têm tomado interesse em tornar seus produtos facilmente desmontáveis e também tornar os processos de desmontagem mais eficientes. Com o desenvolvimento de novas pesquisas, diversos processos de desmontagem foram propostos. A criação de linhas de desmontagem, assim como já existem linhas de montagem de produtos, parece ser o meio mais promissor. Os produtos pequenos, como por exemplo, os celulares, podem se adequar mais facilmente a linha de desmontagem, pois são portáteis e produzidos em larga escala. Ao contrário, os produtos grandes são mais fáceis de desmontar em um só lugar [6].

Ao estudar o problema de seqüenciamento na desmontagem de aparelhos de celulares, Gupta e colaboradores [6] tomaram como exemplo um celular do ano de 2001 da marca Samsung SCH-3500 e o dividiu em 21 partes, que incluíam antena, bateria, alto falante, cabos de cor branco, vermelho e azul, laranja, PCI, teclado, LCD, microfone, entre outros. Seriam necessárias 25 operações para realizar a desmontagem do celular. O principal problema relatado foi sobre o design da antena que não permitia acesso a um parafuso. Um algoritmo complexo foi desenvolvido para que fosse montada uma seqüência viável. Como pode ser visto, a política de design que facilita a desmontagem é importante e um problema complexo.

Wu e colaboradores [24] desmontaram dois modelos de celulares, um modelo antigo de 1998 e outro de 2003, e foram divididos em módulos básicos: carcaça, display de cristal líquido, teclado, placa de circuito impresso, antena, bateria, alto-falante e microfone. Após a desmontagem, todos os módulos foram cortados em partes menores e digeridos em ácidos fortes por 144 horas para que todo material metálico fosse dissolvido. Depois foram analisados por espectrometria de absorção atômica e ICP-OES. O resíduo filtrado foi analisado por espectrometria de dispersão de raios x (EDX) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Um balanço de massa foi realizado, e foram constatados que os polímeros (não considerando os epóxis) correspondem à maior parte da massa (40-45%), seguida pelos metais (35-40%), cerâmicas (13%) e resinas epóxis (7%). Os plásticos são provenientes da carcaça, teclado, componentes e conectores. Os metais são provenientes das PCIs, e as cerâmicas, das LCDs e PCIs.

A reciclagem das PCI's podem ser resumidos em 3 estágios: o pré tratamento, separação/concentração, e refino mecânico/químico. O pré-tratamento constitui na análise dos componentes (opcional), e separação dos componentes reutilizáveis e tóxicos [9].

Jirang e Forssberg [23] mostram que quase não há diferença entre os 3 estágios de reciclagem de PCIs e REEE. A reciclagem de REEE pode ser dividida nos seguintes estágios:

- Desmontagem: a desmontagem seletiva, visando separar os componentes tóxicos daqueles que possuem valor, é um processo indispensável;
- Melhoramento: utilizando processos mecânicos/físicos e /ou processos metalúrgicos para aprimorar a concentração dos materiais desejáveis;
- Refino: no último estágio, os materiais recuperados retornam ao ciclo de vida;

No caso das PCIs, existe um desafio no processo de separação está na desmontagem. A maioria dos processos de desmontagem atualmente são manuais, entretanto são muito custosos. Existem estudos para a automatização ou semi-automatização da desmontagem das placas [9].

As partes reutilizáveis são encaminhadas para o mercado ou para OEM (*Original Equipment Manufacturer*); e as partes tóxicas são encaminhadas para tratamento [9]. Atualmente, a única maneira de retirar os componentes reutilizáveis é o aquecimento da solda, entretanto o calor gerado muitas vezes danifica as propriedades do componente. O caminho promissor está na utilização de lixivantes como o ácido fluobórico contendo íon Ti^{4+} que preferencialmente dissolvam chumbo, estanho e as soldas, o que torna possível a separação dos componentes sem afetar a eficiência do componente. O estágio da separação/concentração é necessário ser a primeira, antes das outras operações. A partir disto, o material pode ser encaminhado para os processos de refino químico ou mecânico [25].

A reciclagem das placas de circuito impresso pode ser classificada em processos químicos e mecânicos. Os processos químicos englobam pirólise, combustão, hidratação e eletrólise. Os processos mecânicos incluem desmontagem, cominuição, separação e tratamento químico [9].

Scharnhorst e colaboradores [26] estudaram o tratamento térmico em um QTR (*Quartz Tube Reactor*) para detectar a volatilidade dos metais tóxicos presentes nos resíduos eletroeletrônico. Foram utilizados nos experimentos de evaporação um analisador termogravimétrico em conjunto com um ICP- OES. Os equipamentos foram acoplados por um condensador, no qual partículas eram formadas e encaminhadas para o plasma do ICP. Os experimentos foram conduzidos em condições redutoras e oxidantes a 550° e 880°C. As substâncias analisadas foram arsênio, cádmio, níquel, gálio, chumbo e estanho. Os resultados foram avaliados utilizando cálculos termodinâmicos e comparação com estudos similares. Foi possível concluir que:

- Condições de incineração redutoras favorecem a formação de componentes voláteis de metais pesados;
- Arsênio e gálio podem ser mobilizados e serem removidos da matriz da sucata em condições redutoras e oxidantes. O antimônio também está sujeito a volatilização;
- O aumento de temperatura parece auxiliar na formação de compostos voláteis de chumbo em condições redutoras;
- Cloro e bromo podem promover a formação de componentes voláteis de metais pesados;

Os resultados de Scharnhorst e colaboradores [26] mostraram que uma atenção deve ser tomada quanto a volatilidade do antimônio, arsênio e gálio, pois seu uso tem aumentado nos aparelhos eletroeletrônicos modernos. Se não existir um sistema de controle de poluição do ar eficiente e sistemas de prevenção, as condições de redução devem ser evitadas. A transferência de eletroeletrônicos remanufaturados para países em desenvolvimento pode levar a um problema ambiental se a segurança ambiental quanto aos tratamentos térmicos forem falhos [26].

Marco e colaboradores [27] fizeram um estudo preliminar das possibilidades de recuperação dos resíduos eletroeletrônicos por pirólise. Quatro amostras foram estudadas, elas incluíam:

- Fios de polietileno (os fios são obtidos após a recuperação de cobre e alumínio por flotação, no qual o resultado é um fio de polietileno com resquícios dos metais);
- Telefones de mesa (estas amostras foram obtidas após a moagem dos telefones, com todos os componentes incluindo os cabos. Além disso, a fração magnética foi separada);
- Aparelhos celulares (passaram pelos mesmos processos que os telefones de mesa);
- Placas de circuito impresso obtidas de uma empresa espanhola de reciclagem. (apenas passaram por um processo de moagem);

As amostras passaram por pirólise em atmosfera de nitrogênio em uma autoclave de 3,5 dm³, a 500°C por 30 minutos. Os autores se basearam nesta temperatura por outros estudos que indicavam 500°C, uma temperatura ótima para tratar polímeros, uma vez que todos os componentes orgânicos são decompostos. Os gases foram coletados a partir de separadores gás-líquido resfriados. Os gases não condensados foram lavados e lançados para a atmosfera, ou coletados para posterior cromatografia. Os produtos sólidos foram analisados por ICP para a determinação dos componentes metálicos e os resultados são apresentados na tabela 1 [27]:

Tabela 1 - Resultado de análise de ICP dos produtos sólidos de quatro diferentes resíduos após passarem por pirólise [27].

	Mg	Al	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
Cabos de polietileno	0,6	72,4	<0,5%	<0,5%	0,9	<0,5%	16,4	<0,5%	<0,5%	<0,5%
Telefones de mesa	<0,5%	4,7	1,0	<0,5%	4,7	0,6	18	1,6	0,6	1
Aparelhos celulares	<0,5%	0,6	<0,5%	<0,5%	<0,5%	0,8	12,4	2,8	0,8	0,6
PCIs	<0,5%	8,7	1,8	0,6	3,9	0,5	36,4	3,5	4,6	3,8

Nos fios de polietileno foram encontrados quantidades esperadas de cobre e alumínio, nos telefones de mesa, cobre alumínio, ferro, zinco, cálcio e chumbo. Os sólidos dos aparelhos celulares apresentaram cobre, zinco, níquel, estanho, alumínio e chumbo. Já, nas placas de circuito impresso foram evidenciados o cobre e alumínio, seguido de estanho, ferro, chumbo, zinco e cálcio. Vale mencionar que

as placas apresentaram também a presença de metais preciosos como prata, ouro e paládio [27].

1.3. Composição das placas de circuito impresso

A análise da composição de componentes, mesmo que opcional, é muito importante para se ter uma idéia de custos da reciclagem. O conhecimento sobre o material a ser reciclado influencia na eficiência do método a ser utilizado e também permite o desenvolvimento de novos processos. Alguns fabricantes não possuem informações sobre composição de seu próprio produto. Os métodos de análise das PCIs são diversos. Podem ser utilizados: espectrometria de absorção atômica (AAS), espectroscopia de emissão por plasma/atômica (ICP/AES), análise por fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDRFA), termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia iônica. AAS e ICP/AES podem ser utilizadas para análise de metais, conseguindo detectar concentrações de ppm ou ppb. As vantagens da utilização de EDRFA estão no custo e velocidade, além de ser um ensaio não-destrutivo. TG, DTG, DTA, FTIR e GC/MS são utilizadas normalmente para a análise de polímeros e aditivos, como retardantes de chama, lubrificantes e pigmentos [9].

O uso de métodos espectrométricos gera bons resultados, entretanto para uma análise quantitativa, os erros podem ser grosseiros. Erros de amostragem, digestão, diluição, calibração, interferência são alguns exemplos de erros que podem ocorrer e são muito comuns para materiais de análise heterogêneos, como é o caso das PCIs. Deve-se levar em conta a limitação e a efetividade de cada técnica. Os métodos espectrométricos como o ICP e AAS necessitam de uma etapa de digestão das PCIs, portanto a efetividade da lixiviação das placas de circuito impresso é muito importante. Para conseguir a total digestão dos metais são utilizados água régia, fluoreto de hidrogênio e digestão por microondas [28]. A água régia é uma combinação de três partes de ácido clorídrico concentrado e uma parte de ácido nítrico concentrado. Suas propriedades permitem a completa dissolução dos metais base e metais preciosos das PCIs [11].

A composição das placas de circuito impresso apresenta polímeros, cerâmicas e metais, e varia de acordo com o tipo de processo produtivo [9].

A heterogeneidade dos materiais do resíduo eletroeletrônico e a complexidade em produzir estes equipamentos tornam a reciclagem muito limitada. Os materiais orgânicos normalmente são derivados de polímeros e papel. Os metais apresentados são: cobre, ferro, alumínio, estanho, tântalo, gálio, ouro, prata, cromo, mercúrio, cádmio, zinco, níquel, entre outros. Os materiais cerâmicos normalmente são a sílica, alumina, mica, titanato de bário. Apresentam alguns polímeros que são tóxicos como, por exemplo, PVC e retardantes de chama bromados [9].

Diversos estudos [11, 29, 30] foram feitos sobre as PCIs e parte destes estudos envolve a caracterização das placas. Os resultados se diferem, pois as origens das PCIs são de diferentes produtos.

Oishi e colaboradores [29] realizaram uma caracterização de PCIs, misturados de diversos equipamentos representando uma possível realidade encontrada nas sucatas eletrônicas, por ICP-AES utilizando água régia como lixiviante. Para a análise de prata e sódio, uma solução de ácido nítrico e ácido sulfúrico foi utilizada. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 2. É possível notar a maior quantidade de elementos como cobre, estanho, ferro, alumínio e chumbo. Estes metais são os que geralmente apresentam maior representatividade em relação aos outros metais.

Ogunniyi, Vermaak e Groot [28] realizaram um ensaio de lixiviação por água régia em finos obtidos de placas de circuito de impresso provenientes de computadores, celulares e quadros elétricos, e obtiveram os resultados da tabela 2. A análise foi realizada por ICP/AES e ICP/MS. Neste caso nota-se que novamente cobre, estanho, ferro, alumínio e chumbo apresentaram porcentagem representativa em relação aos demais metais. Observa-se também que comparando os dois resultados, as porcentagens de cada metal são aproximadamente proporcionais.

Tabela 2 – Resultados de diferentes estudos de análise química de PCIs, mostrando uma relativa proporcionalidade na quantidade de metais.

Elemento	% em peso [29]	% em peso [28]
Cu	26	23,5
Sn	4,9	16,02
Fe	3,4	14,75
Al	3,2	18,11
Pb	3	12,72
Zn	2,6	2,69
Ni	1,5	1,05
B	0,42	5,94
Sb	0,16	1,44
Ag	0,063	0,47
Co	0,058	0,05
Cd	<0,001	0,01

Ilyas e colaboradores [30] realizaram uma caracterização das placas de circuito impresso provenientes de uma loja de eletrônicos localizada no Paquistão. Com uma quantidade de 1g de finos de PCIs moídos previamente, foi realizada uma dissolução em 100 mL de água régia em um balão redondo de 1 litro. Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica para a determinação dos íons metálicos dissolvidos. Os metais analisados foram: prata, alumínio, cobre, ferro, níquel, chumbo, estanho e zinco. A tabela 3 mostra os resultados obtidos. Nota-se neste caso que o ferro apresentou uma quantidade significativa e o estanho uma menor quantidade em relação aos ensaios anteriores. O principal motivo relatado foi o uso de método analítico diferente.

Tabela 3 - Resultados obtidos a partir de espectroscopia de absorção atômica [30].

Elemento	% em peso
Fe	8,3
Cu	8,5
Ni	2
Pb	3,15
Ag	0,0029
Au	0,00124
Al	0,71
Zn	8
Sn	0,00068

Mecucci e Scott [11] dissolveram em água régia finos de placas de circuito impresso proveniente de diversas sucatas moídas em um tamanho aproximadamente de 2,5 mm². A quantidade utilizada foi de para 1g de finos para 3cm³ de reagente. A análise foi realizada por ICP, e os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 - Análise de finos de PCI obtidas por ICP [11].

Elemento	% em peso
Cu	96,87
Pb	1,29
Sn	1,67
Ni	0,01
Au	0,01
Ag	0,02
Pd	0,12

Pode-se notar que de maneira geral, os resultados diferem um dos outros, os motivos para isso estão na heterogeneidade, nos métodos de análise utilizados, nos processos produtivos e período em que as PCIs foram fabricadas. De maneira geral, observa-se que o cobre além de estar presente em todas as análises, é aquele que possui a maior quantidade nas PCIs.

1.3.1. Metais das PCIs

Estimativas mostram que 50.000 toneladas de placas de circuito impresso são geradas todos os anos no Reino Unido e na União Européia, 300.000 toneladas. As PCI's são peças chaves na estrutura do resíduo eletroeletrônico [25]. Cada circuito impresso (excluindo os componentes) possui uma quantidade de metal de aproximadamente 30% em peso [11]. Os metais presentes em grande parte das PCIs podem ser divididas em metais preciosos, metais base e metais que devem atenção (tóxicos) [31]:

- Metais preciosos: ouro (Au), prata (Ag), paládio (Pd), platina (Pt);
- Metais base: cobre (Cu), alumínio (Al), níquel (Ni), estanho (Sn), zinco (Zn), ferro (Fe), etc.;
- Metais tóxicos: mercúrio (Hg), berílio (Be), índio (In), chumbo (Pb), cádmio (Cd), arsênio (As), antimônio (Sb), etc.;

Os metais preciosos contidos nas placas de circuito impresso correspondem a 80% do valor intrínseco, porém não chega a 1% do peso total [25]. Atualmente a maioria dos processos foca na recuperação de metais preciosos como ouro e prata [11].

Cui e Zhang [32] aplicaram uma equação para determinar valores de mercado de diversas amostras retiradas de outros estudos. A fórmula utilizada foi a mostrada na equação 1:

$$V_i = \frac{100Wt_iPr_i}{\sum Wt_iPr_i} \quad (1)$$

Onde Wt_i é a porcentagem em peso do metal, i se refere ao tipo de metal; Pr_i é o preço do metal i . Os preços dos metais são do LME (*London Metal Exchange*), obtidos em 24 de Outubro de 2007. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 5.

Tabela 5: Valores de mercado referentes aos metais preciosos para cada tipo de resíduo [32].

Resíduo eletroeletrônico	Vi (parâmetro)
Placa de TV	37
Placa de PC	79
Aparelho celular	91
Aparelho de áudio portátil	17
Aparelho de DVD	42
Calculadora	73
Típica sucata eletrônica	92
Sucata eletroeletrônica de 1972	80

Os autores ainda notaram que os metais preciosos compreendem 70% do valor total das placas de TV e 40% do valor total das placas de aparelhos tocadores de DVD. Mostrando que os metais preciosos são os principais impulsionadores do mercado de reciclagem de eletroeletrônicos, seguido de cobre e zinco [32]. Com estes resultados, é possível analisar e comparar qual o resíduo eletroeletrônico

possui maior quantidade em valores de metais preciosos. Os aparelhos celulares apresentam um dos maiores valores de mercado referentes aos metais preciosos.

Os modelos antigos de telefonia celular eram mais pesados que os atuais, entretanto a porcentagem dos metais permaneceu praticamente igual. Existe uma preocupação, pois a proporção dos metais tóxicos não se alterou, e a expectativa é que a quantidade de elementos tóxicos tende a aumentar, pois a velocidade do aumento de aparelhos é muito maior que a diminuição de peso dos mesmos [24].

O chumbo tem destaque nas PCIs, principalmente devido ao seu uso como solda. Entretanto, com a adoção da RoHS, tornou-se possível o desenvolvimento de soldas livres de chumbo. As soldas livres de chumbo utilizam principalmente estanho, cobre, prata, bismuto, índio, zinco, antimônio, e outros metais; porém são baseadas principalmente em estanho, prata e cobre com presença pequena de outros metais [10].

Uma possível forma de contabilizar a toxicidade de um produto é por um indicativo chamado TPI (*Toxic Potential Indicator*). O TPI se baseia em propriedades dos materiais no meio ambiente após a fabricação dos produtos e expressa a toxicidade em números, o que torna possível uma melhor avaliação e análise. Os materiais foram divididos em escala baseada no impacto ambiental de 0 a 100. O TPI de cada material é multiplicado por sua quantidade presente no produto, gerando um número (TPI total do produto) que pode ser comparado com os de outros produtos. Alguns exemplos dos materiais e respectivo número na escala são apresentados na tabela 6. Nota-se que a prata e níquel apresentam valores maiores que o chumbo. O valor maior do níquel ocorre devido à sua classificação de provável substância cancerígena pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). A prata apresentou maior valor que o chumbo devido a sua contaminação em organismos aquáticos e máxima concentração de trabalho [24].

Tabela 6- Exemplos de valores da escala de TPI para cada metal [24].

Material	TPI (mg⁻¹)
Berílio	69,1
Níquel	42,5
Mercúrio	39,5
Prata	37,8
Chumbo	20,8
Cobalto	13,2
Cobre	1,6
Estanho	1,2
Alumínio	0,7
Zinco	0,6

A análise de TPI realizada em aparelhos celulares indica de maneira geral que tanto para celulares de 1998 quanto para os de 2003, o cobalto apresenta o maior número (50,1% do TPI total para aparelhos antigos, e 42,7% do TPI total para aparelhos novos) devido à presença maior em relação aos outros metais e alto número na escala. O níquel é o segundo maior número (21,8% do TPI total para aparelhos antigos, e 22,1% do TPI total para aparelhos novos), pois o elemento apresenta alto valor na escala de TPI. O cobre tem contribuição relevante (8,3% para antigos e 8,8% para novos) e fica em terceiro, devido principalmente a grande quantidade presente. De modo geral, o aparelho de telefonia celular apresenta uma ameaça ao meio ambiente, se não tratado de maneira correta. O modelo antigo apresentou um total de TPI de 225.403,4 mg⁻¹ e o modelo atual, 127.639,2 mg⁻¹, no qual o principal motivo se deve ao menor tamanho do celular, e não, uma diminuição do uso de metais perigosos [24].

Puckett e colaboradores [33] listaram alguns metais tóxicos e os problemas de saúde relacionados a cada metal. O chumbo causa danos ao sistema nervoso central e periférico, ao sistema sanguíneo, ao sistema endócrino, aos rins e sistema reprodutivo. O cádmio causa problemas irreversíveis à saúde humana, além de acumular-se principalmente nos rins. O mercúrio pode causar danos aos rins e cérebro, e também ao feto em caso de gravidez, além de facilmente se acumular na natureza. O cromo hexavalente ultrapassa as membranas celulares e causam problemas de saúde, e também danos ao DNA. O berílio foi recentemente classificado como cancerígeno, afeta aos pulmões causando doença crônica, e sua exposição também causa uma doença de pele.

O níquel é classificado como um provável carcinogênico pela EPA (*US Environmental Protection Agency*), causando câncer nasal e pulmonar e doenças crônicas nos pulmões. A prata é tóxica para organismos aquáticos e pode se acumular, entretanto sua quantidade tende a aumentar nos aparelhos eletroeletrônicos devido à utilização de soldas livre de chumbo [24].

O cobre é essencial para a vida humana em pequenas quantias por fazer parte de funções enzimáticas, porém em grandes quantidades também é considerado tóxico. Um exemplo de sua toxicidade está no uso de sais de cobre para matar algas, fungos e bactérias. O excesso de cobre pode causar náusea, vômito e diarreia. Os casos fatais indicam sintomas secundários que envolvem hipertensão, choque e coma [34].

1.3.2. Cobre

O cobre foi usado pelo homem pela primeira vez há mais de 10.000 anos atrás. Enfeites e outros artefatos foram encontrados no Oriente Médio e foram datados de 8.700 A.C. Estes objetos foram obtidos a partir de cobre metálico, encontrado em conjunto com minério de cobre. Os primeiros artefatos feitos de metal fundido foram feitos de cobre [35].

Atualmente, o cobre e suas ligas são um dos mais importantes metais comerciais, 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, facilidade na fabricação e boa resistência mecânica e à fadiga [36].

O cobre é utilizado em extensão em cabos e fios, contatos elétricos, e outros usos que exigem passagem de corrente elétrica [35]. O uso de cobre para fins elétricos aumentou no final do século 20, quando ocorreu um aumento nas preocupações ambientais e economia de energia [36].

A boa condutividade térmica permite o uso do cobre em trocadores de calor. Os radiadores de automóveis e caminhões utilizam o cobre. Ocorre também a utilização em trocadores de calor industriais, condensadores de vapores, caldeira de recuperação, aquecedores e evaporadores e condensadores de ar condicionado [36].

Sulfeto de cobre e ferro (calcopirita, bornita) e minérios sulfetados de cobre (calcocita) são as principais formas que o cobre é encontrado. O cobre também é

encontrado em minérios oxidados, porém em menor frequência. A hidrometalurgia é utilizada para este tipo de minério e também para a calcocita. Os minérios de cobre normalmente possuem baixa concentração de cobre, chegam de 1 a 2% em minas profundas. Outras fontes de cobre são as sucatas de cobre e das ligas de cobre [37].

Os minérios sulfetados de cobre e ferro (Cu-Fe-S) são os minérios mais encontrados no mundo e estima-se que representam 80% dos minérios de cobre. A principal forma de extração de cobre deste tipo de minério é por processos pirometalúrgicos, pois dificilmente ocorre a dissolução por soluções aquosas. O processo pirometalúrgico pode ser resumido pelos seguintes passos: flotação, fusão para a formação de mate, conversão e eletrorefino [37].

Os minérios de cobre possuem concentração de cobre muito baixa (de 1 a 2%) para serem enviados diretos a fusão. Se fossem enviados, seria consumida uma quantidade desnecessária de energia, e os fornos teriam que ter capacidade mais elevada. Por este motivo, o minério deve passar por um processo de concentração física. O minério passa inicialmente por um processo de moagem (geralmente moinho de bolas) para diminuição do tamanho, no qual a parte do minério que contém cobre deve se separar da parte que não possui. Esta parte do processo é muito importante e deve ser otimizada. As principais razões para que o minério de cobre passe pelo processo de cominuição de forma ótima são: se o minério permanecer em tamanhos grandes, há uma chance de parte do cobre ser desperdiçada no processo de flotação; e se passarem para tamanhos pequenos, é possível que forme uma lama que diminui a eficiência da flotação [37].

A flotação ocorre a partir de uso de reagentes que tornam o minério de cobre hidrofóbico, e o borbulhamento de ar faz as partículas do minério que contenham cobre flutuar, possibilitando a concentração em até 30% [37]. A parte que é molhada e não flutua normalmente são pedras não sulfetadas e ferro sulfetado. Já, a parte que flutua forma uma espuma, que é importante para que as bolhas não estourem e façam o cobre voltar à polpa. Com o auxílio de pás a espuma transborda a célula de flotação e passam para o tanque de coleta. O processo de flotação pode ser mais bem visualizado na figura 8, que mostra um exemplo célula de flotação, onde é possível observar o borbulhamento de ar, a formação de bolhas, a espuma formada e seu transbordamento [37].

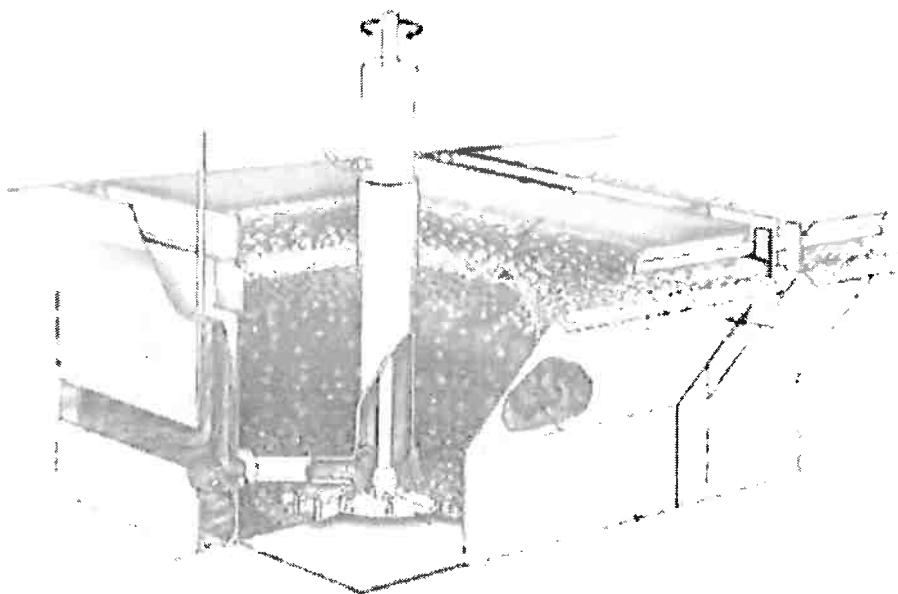
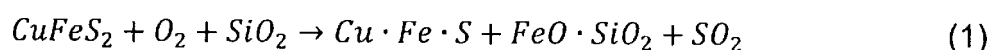
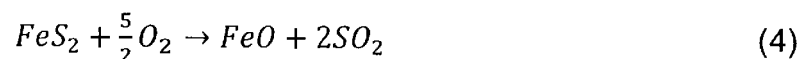
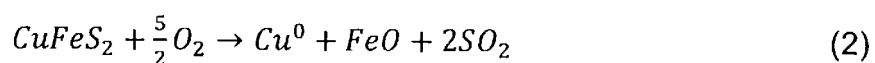


Figura 8 - Exemplo de célula de flotação [37].

O concentrado passa para um forno rico em oxigênio com o objetivo de oxidar o enxofre e ferro, e formar uma fase sulfetada rica em cobre, denominada mate (45 – 75%). A reação pode ser sintetizada pela reação 1, abaixo [37]:



Teoricamente o cobre metálico pode ser diretamente formado com a oxidação dos sulfetos, como mostra as reações 2, 3 e 4 [37]:

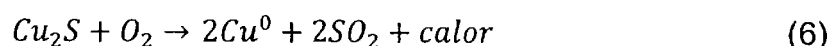
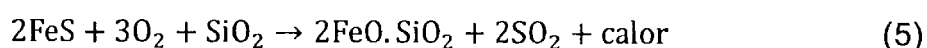


Ao colocar o concentrado em fusão espera-se que se forme cobre fundido, escória com grande quantidade de óxidos, ganga e óxido de ferro. Entretanto, o cobre em condições oxidantes tende a reagir com o oxigênio, formando óxido de cobre que é solúvel na escória. A quantidade de escória depende principalmente da quantidade de ferro que o concentrado possui. Desta maneira, pode-se afirmar que

quanto maior a quantidade de escória, maior é a quantidade de cobre dissolvido, e maior é a perda de cobre na escória. Portanto, eliminar o ferro do concentrado deve ser um objetivo para não comprometer o rendimento do processo [37].

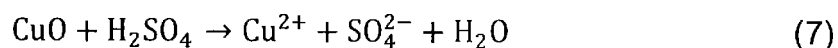
A formação de uma escória de óxidos deve conter o mínimo de cobre. Além disto, o gás SO_2 é formado e capturado para a geração de ácido sulfúrico, considerado um subproduto [37].

O mate é encaminhado para um conversor a aproximados 1200°C , no qual novamente ferro e enxofre são eliminados. O cobre blister (99% Cu) é formado e encaminhado para eletrorefino [37]. Neste estágio as reações químicas podem ser simplificadas em formação de escória reação 5 e formação do cobre blister em si (reação 6):



A reação da formação de cobre não ocorre até que o mate tenha menos de 1% de ferro, e a oxidação do cobre não ocorre até o enxofre do cobre não caia até 0,02%. Devido à agitação inevitável do conversor a escória formada neste estágio chega de 4 a 8% de cobre [37].

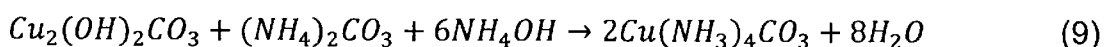
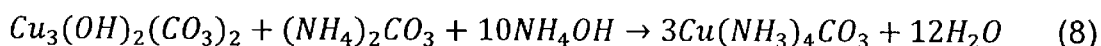
Cerca de 20% do cobre é obtido a partir de extração hidrometalúrgica, o restante é obtido por rotas pirometalúrgicas. A extração hidrometalúrgica é dada resumidamente pelos seguintes passos: lixiviação por ácido sulfúrico, eletrólise e eletrorefino. Os minérios oxidados são os mais utilizados neste processo, e segue reações do tipo:



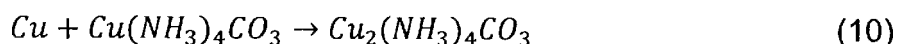
A calcocita (Cu_2S) também é utilizada em processos hidrometalúrgicos, porém é necessário o uso de enzimas obtidas de ações de bactérias para o aumento da eficiência. A lixiviação normalmente é realizada com a aspersão da solução lixiviante em cima das pilhas dos minérios oxidados [37].

Normalmente, a solução lixiviante é baseada em ácido sulfúrico, mas também pode ser baseada na amônia. A utilização de soluções amoniacaais é possível para o cobre nativo e para os carbonatos de cobre, tais como a malaquita e azurita. Ocorre

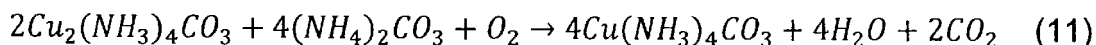
a formação de um complexo de cobre que apresenta uma característica cor azul escuro. O solvente utilizado normalmente é o carbonato de amônio formado pela dissolução de amônia e gás carbônico em água. A amônia é dissolvida em excesso, ocorrendo a hidrólise e posterior formação de hidróxido de amônio. Ambas as substâncias são reagentes efetivos na lixiviação. Os carbonatos são dissolvidos na solução formando o carbonato de amônio cúprico, como mostram as reações 8 e 9, referente á malaquita e azurita, respectivamente [38]:



O cobre nativo é adicionado para a formação de um sal de cobre, apresentado na reação 10 [38]:

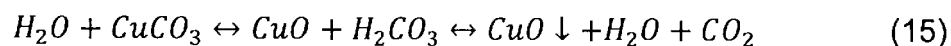
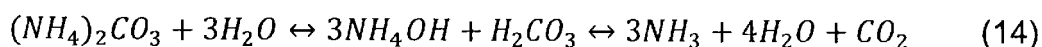
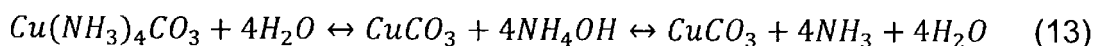
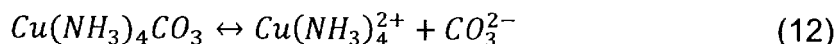


Após esta fase, ocorre a oxidação do formado com o acréscimo de oxigênio e carbonato de amônio (reação 11) [38]:



Os complexos $Cu(NH_3)_4^{2+}$ e $Cu_2(NH_3)_4^{2+}$ nem sempre carregam as quatro moléculas de amônia, entretanto a reação geral não é alterada [38].

Com a dissolução do cobre na solução amoniacal, torna-se necessário a precipitação do cobre. As reações de equilíbrio desta solução são apresentadas nas reações abaixo [38]:



A solução é aquecida, formando gás amônia (NH_3) o que favorece as reações 13 e 14. O carbonato de amônio e o complexo de cobre sofrem hidrólise e produzem ácido carbônico e carbonato de cobre. Com a formação de ácido carbônico, pode ocorrer a decomposição em gás carbônico e água se não houver amônia suficiente para formar carbonato de amônio. Com a hidrólise do carbonato de cobre, ocorre a precipitação de óxido de cobre, como mostra a reação 15. A amônia e o gás carbônico podem ser recuperados para uso seguinte, e o óxido de cobre é encaminhado para os processos pirometalúrgicos [38].

O cobre secundário é importante, pois metade do cobre que está no mercado, já foi considerada sucata anteriormente. O cobre extraído dos minérios é conhecido por cobre primário, já o secundário é aquele que é obtido a partir das sucatas de cobre. O fluxo de material (figura 9) é muito importante para entender a origem da sucata, e pode ser resumido da seguinte maneira [37]:

- Matéria-prima: minério que gera o cobre primário;
- Produção primária: processos para a extração do cobre;
- Materiais de engenharia: produtos prontos para a manufatura;
- Manufatura: produção dos produtos para a venda aos consumidores;
- Produtos obsoletos: produtos descartados ou que deixaram de funcionar;
- Descarte: envio dos produtos obsoletos ao local de descarte, normalmente aterros sanitários.

Há um aumento na reciclagem de produtos obsoletos que apresentam cobre em sua composição, o motivo está no aumento dos custos dos aterros sanitários e o aumento do preço de cobre no mercado. As sucatas podem ser divididas nas seguintes categorias: *home scrap*, *new scrap* e *old scrap.generated* (OSG) [37].

O *home scrap* é aquele gerado 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 eletrorefino, ou no caso de barras e vigas são refundidos e refeitos. Corresponde a seta 1 da figura 9, este tipo de sucata dificilmente é contabilizada já que não sai do processo produtivo [37].

O *new scrap* é aquele gerado na manufatura do produto. A principal diferença deste para o *home scrap* é que ele é gerado na preparação de uma liga, ou por aplicações de revestimentos. Os *new scraps* sempre existirão já que nenhum processo de manufatura é 100% eficiente. O caminho da reciclagem depende muito da composição química e o quanto se misturou com outros materiais. O caminho mais simples é o indicado pela seta 2a, que é a reciclagem interna e direta. As vantagens da reciclagem interna e direta são: os valores de zinco e estanho se mantêm (não seriam se fosse mandado para a fundição), não há custo de ajustes de composição. Os revestimentos são muito difíceis de serem removidos por este motivo eles seguem as setas 2 e 2' da figura 9 [37].

O volume de metais contidos em produtos obsoletos e que teoricamente torna-se disponível para reciclagem pode ser conhecido por *old scrap generated* (OSG). O OSG pode ser dividido em cinco categorias [39]:

- 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 da América. 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 [39].

Entretanto, a cada ano, a possibilidade desta estimativa tornar-se cada vez mais difícil é maior, pois os dados de consumo podem ser muitas vezes imprecisos, o tempo de vida do produto e sua variância já são considerados uma estimativa, e existe uma imprecisão nos dados na questão da importação líquida de produtos acabados (como os automóveis) que acabam não sendo contabilizados. Apesar disso, a quantidade reciclada e reutilizada e não reciclada possuem dados mais seguros. Em 2004 foram recuperados cerca de 772.000 toneladas de cobre, o que corresponde a aproximadamente 40% do total de cobre dos OSG. Somados a este

valor, pode-se contabilizar 3.000 toneladas provenientes de depósitos de OSG e 80.000 toneladas de sucatas importadas [39].

As principais dificuldades em reciclar os OSG são [37]:

- Baixas concentrações de Cu: os OSG sempre estão misturados com outros materiais;
- Imprevisibilidade: a entrega de materiais e objetos varia de dia para dia, dificultando o processo;
- Localização: não existe um local específico para a concentração como os minérios e *new scrap*;

Os OSG, normalmente, seguem as setas 3, 3' ou 3a mostrado na figura 9.

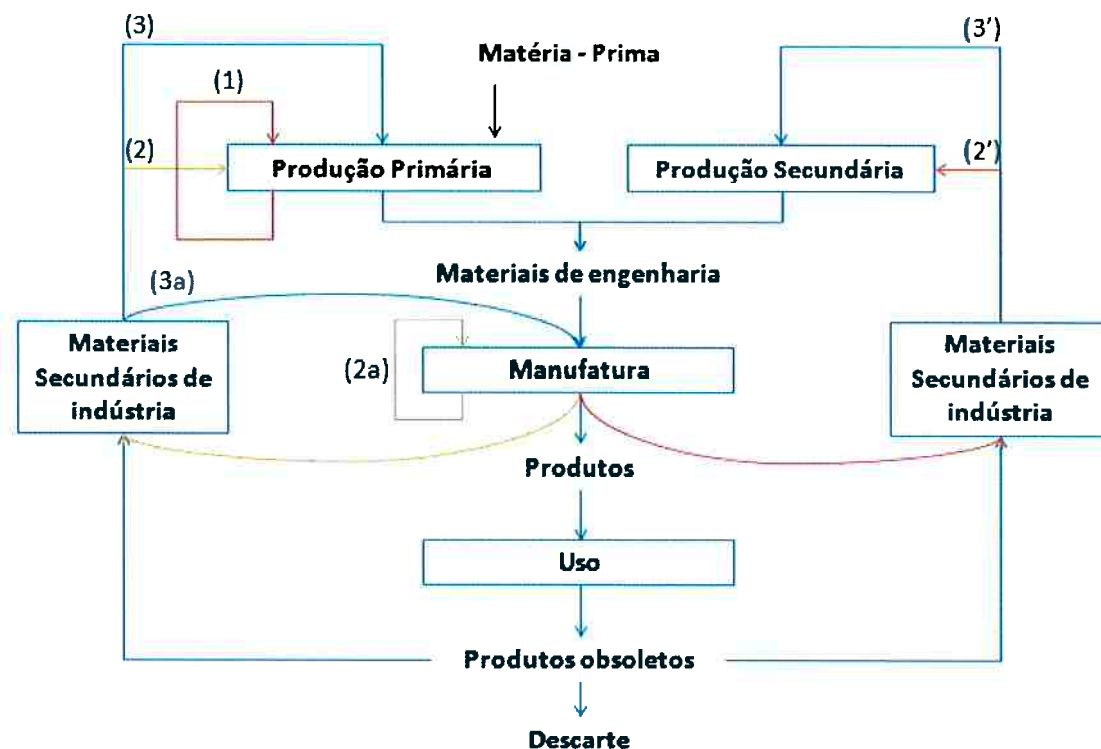


Figura 9 - Fluxograma do cobre desde o minério até o descarte. As setas enumeradas indicam os possíveis caminhos das sucatas [37].

A demanda de cobre tem a tendência de aumentar durante os anos, devido a suas propriedades elétricas superiores. Os recursos minerais parecem estar em um

bom nível, pois está sendo controlado pelo preço do cobre, se houver diferença entre oferta e demanda o preço pode aumentar. Os altos preços do cobre no mercado farão aumentar a recuperação e reciclagem de cobre das sucatas. A reciclagem aumentará, porém dificilmente em países como os EUA que exportam a sucata produzida [39].

A quantidade de cobre disponível para a reciclagem aumenta a cada ano, devido ao aumento do seu consumo. A sucata tende a surgir em países desenvolvidos, que pode reutilizar ou enviar para o mercado internacional. Os países desenvolvidos apresentam uma estrutura de coleta e reciclagem muito bem definidas, com mercado bem estruturado, principalmente para um metal como o cobre. O preço da sucata varia de acordo com o preço do cobre ainda não refinado. Quando os preços estão baixos, a sucata é armazenada, e passa a ser vendida quando os preços aumentarem, ou seja, o mercado de sucatas de certa maneira controla em baixas proporções as mudanças de preço do cobre [36].

O cobre representa grande parcela dos metais nas placas de circuito impresso. Os circuitos condutores na grande maioria dos equipamentos eletrônicos são produzidos a partir de cobre [9]. Cerca de 2/3 dos componentes eletrônicos utilizam o cobre como metal base. Se não forem considerados os metais preciosos, o cobre se torna o metal com maior interesse econômico para recuperar, pois sua quantidade encontrada nos resíduos é maior que dos minérios e também devido ao seu valor econômico [40].

1.4. Métodos de reciclagem das PCIs

Os processos mecânicos normalmente se iniciam por algum processo que reduz o tamanho do material. O material é reduzido para pequenas partículas, e passam por processos que dividem em frações com propriedades diferentes, tais como a separação magnética e eletrostática [31]. Os processos mecânicos são interessantes para aumentar a concentração dos materiais desejados, pois conseguem compreender um vasto número de recuperação de materiais incluindo polímeros [23]. Veit e colaboradores [40] demonstraram que existe viabilidade em separar frações metálicas de polímeros e cerâmicas em placas de circuito impresso, a partir de separação magnética e eletrostática. E que as frações metálicas podem conter mais de 50% de cobre, 24% de estanho e 8% de chumbo.

Tanto os processos mecânicos como químicos possuem vantagens e desvantagens, e devem ser vistos como processos que complementam um ao outro [31].

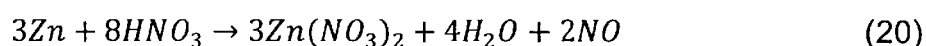
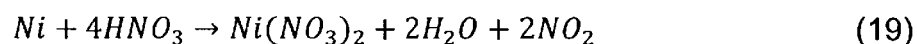
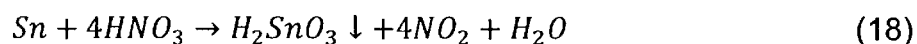
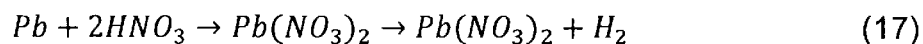
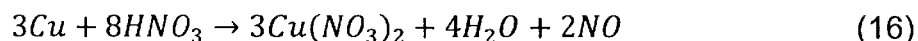
A pirometalurgia e combustão possuem um problema ambiental que é a geração de dioxinas e furanos halogenados [41]. Outros pontos negativos dos processos pirometalúrgicos são: não conseguem recuperar o alumínio e o ferro, e passam para a escória; o investimento nas instalações é bem custoso; uma quantidade de poeira orgânica fina queima antes mesmo de chegarem ao banho de metal [31]. A hidrólise e eletrólise geram líquidos ácidos que devem ser tratados [41]. Os processos mecânicos apresentam também alguns problemas: os processos de separação dificilmente são 100% eficientes, quanto maior a eficiência, maiores são os custos operacionais e investimentos; as frações finas podem alterar as propriedades físicas [31].

Os processos hidrometalúrgicos têm um menor custo operacional e de investimento em relação aos processos pirometalúrgicos, e podem ser operados em pequenas escalas. Estas condições geram vantagens, pois existem cortes de custos de transporte dos resíduos [29]. Normalmente, a recuperação de ouro se dá por processos hidrometalúrgicos. A recuperação de ouro envolve o tratamento das placas por cianetos e ácidos, que ao final geram uma solução que é filtrada para a remoção do ouro. Os outros metais presentes são precipitados na forma de hidróxidos e são encaminhadas para aterros [11].

Castro e Martins [42] fizeram um ensaio experimental de lixiviação de PCs provenientes de computadores obsoletos. Utilizaram como lixiviantes soluções de ácido sulfúrico; ácido sulfúrico e ácido clorídrico; ácido clorídrico; e ácido clorídrico e ácido nítrico. Os melhores resultados foram obtidos a partir das soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico, com extração de 98% de estanho e 93% de cobre.

Mecucci e Scott [11] realizaram um ensaio de lixiviação em soluções de ácido nítrico. O ácido nítrico é um forte reagente oxidante que é capaz de oxidar a maioria dos metais base. Este ácido possui uma vantagem de seletividade preferencial de lixiviação para metais como o cobre, chumbo e estanho. É mais seletivo que ácido clorídrico, ácido bromídrico e ácido sulfúrico, que apresentam problemas na formação de precipitados. Além disso, o ácido nítrico possui outros atrativos que são: o custo, e possibilidade de regeneração e reuso. As reações que ocorreram

durante o ensaio foram as reações 16, 17, 18, 19, 20. A reação 16 envolve a reação do cobre com o ácido nítrico, com formação de nitrato de cobre [11].



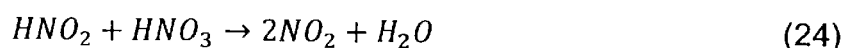
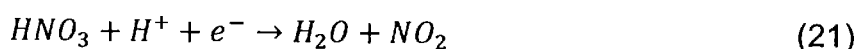
A reação 17, 19 e 20 mostram a formação de nitrato de chumbo, nitrato de níquel (II) e nitrato de zinco. A reação 3 mostra a reação do estanho com ácido nítrico, porém em concentrações superiores a 4 M, formando um óxido de estanho hidratado [11].

As concentrações de ácido nítrico foram verificadas para as temperaturas de 23°C e 80°C. A maior temperatura teve como objetivo remover a camada de epóxi da placa e facilitar a penetração do reagente lixiviante. A variação de dissolução dos metais com o tempo também foi analisada. Foi possível observar que com o aumento da concentração de ácido nítrico, ocorreu também um aumento na taxa de dissolução do chumbo. Em apenas 15 minutos a dissolução do chumbo alcançou 60%, 70% e 90% da concentração inicial do metal nas soluções de 2, 3 e 4M, respectivamente. A completa dissolução do chumbo demorou aproximadamente 360 minutos. A análise permitiu verificar que a dissolução do chumbo não depende exclusivamente da temperatura. Isto porque o chumbo, que é utilizado na solda, é mais presente na superfície para a montagem de componente [11].

Já, a dissolução do cobre ocorreu diferente da de chumbo. A dissolução do cobre também aumentou com o aumento da concentração do ácido, e alcançou 60% de dissolução da massa inicial do metal, em 360 minutos para as soluções 2, 3 e 4M de ácido nítrico. Para uma solução de 6M, o rendimento foi de 65% para o mesmo tempo. Ao contrário do chumbo, o cobre apresentou uma significativa dependência com a temperatura. Para uma solução de 1M de ácido nítrico, a dissolução do cobre atingiu 30% a 80°C, comparados aos 8% atingidos na temperatura de 23°C. O mesmo vale para as soluções 4M que apresentaram 83% de dissolução a 80°C, e 59% a 23°C. Provavelmente a temperatura auxilia na dissolução do cobre devido à completa remoção da camada de epóxi na placa. Isto permite que o ácido alcance

as áreas que contêm maior quantidade de cobre das placas de circuito impresso [11].

O estanho se comportou de maneira diferente do chumbo e cobre. A taxa de dissolução não aumentou com o aumento das concentrações de ácido nítrico. Ao invés disto, foi obtido um máximo valor de dissolução com uma concentração de aproximadamente 2M. A corrosão do estanho em ácido nítrico possui um mecanismo autocatalítico. Para soluções até 4M, a redução do ácido nítrico se comporta como mostram as reações 21, 22, 23, 24.



Na reação 6, ocorre a formação de dióxido de nitrogênio, que na reação 22 é absorvido pela superfície de metal e reduzido a NO_2^- . Na presença de atividade de H^+ , o NO_2^- tende a formar ácido nitroso, o que corresponde a reação 8. A reação 9 mostra que este ácido nitroso reage com o ácido nítrico formando dióxido de nitrogênio e água. Neste mecanismo, pode-se notar que duas moléculas de dióxido de nitrogênio são produzidas e uma é consumida. Este aumento de dióxido de nitrogênio que é responsável pela dissolução do estanho. Com o aumento da concentração de ácido nítrico para valores maiores que 4M, ocorre a passivação do estanho. A formação de um filme óxido protetor $\beta\text{-SnO}_2$ faz reduzir a taxa de dissolução do estanho, formando um óxido de estanho hidratado. Normalmente o óxido de estanho pode ser removido por filtração, porém se o objetivo é recuperar o estanho, é possível dissolvê-lo para que depois possa ser eletrodepositado.

A biolixiviação é uma alternativa para a reciclagem de resíduos eletroeletrônicos. Ilyas e colaboradores [30] fizeram um estudo da viabilidade da biolixiviação de REEE utilizando moderadamente bactérias termofílicas (*S. thermosulfidooxidans*). Os microorganismos parecem ter uma boa pré-adaptação às altas concentrações de íons metálicos, e um bom nível de biolixiviação dos metais. Foi possível lixiviar mais de 81% de níquel, 89% de cobre, 79% de alumínio e 83% de zinco. Entretanto, o problema de controle de pH surgiu com o acréscimo

de enxofre. Ao final, sugerem o estudo de estratégias para a recuperação dos metais dos precipitados [30].

Diante destes fatos, este trabalho tem como foco verificar a viabilidade da recuperação de cobre das placas de circuito impresso proveniente de aparelhos de celular a partir de processos hidrometalúrgicos.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram: caracterizar as PCIs provenientes de aparelhos celulares obsoletos, identificando a quantidade de metais, polímeros e cerâmicos através dos ensaios de digestão em água régia e perda ao fogo; analisar as faixas granulométricas através de ensaio granulométrico e verificar se existe uma ou mais faixas que podem ser retiradas para os ensaios de lixiviação; e avaliar a recuperação de cobre na lixiviação por etapas.

3. Materiais e Métodos

3.1. Caracterização das PCIs

3.1.1. Processamento mecânico

Inicialmente os aparelhos celulares obsoletos passaram por desmontagem manual para a separação das placas de circuito impresso das telas de LCD, placas de borracha, baterias, antenas, fios, etc. As PCIs foram encaminhadas para a moagem em moinho de martelos.

O moinho de martelos utilizado foi da marca Astecma, modelo MDM 18/18, com grelha de 4 mm. Posteriormente o resíduo foi encaminhado para o processo de separação magnética que dividiu o resíduo processado em resíduo magnético e não-magnético.

A separação magnética foi realizada em separador de tambor via seca, da marca Inbrás, modelo HFP – RE 15X12. O resíduo que prosseguiu nas análises e experimentos foi o não-magnético.

3.1.2. Ensaio Granulométrico

Após a separação magnética, o resíduo não-magnético passou por um ensaio granulométrico a fim de verificar alguma diferença de composição, e uma possível retirada de uma ou mais faixas granulométricas que poderiam prejudicar na recuperação de cobre por lixiviação.

As peneiras escolhidas foram as de aberturas: 2 mm; 1mm; 0,5mm; 0,25 mm; e 0,106 mm. Antes do uso, elas foram previamente lavadas em água corrente, em seguida foi passado álcool, e secadas por jato de ar comprimido para evitar qualquer possibilidade de contaminação de outros materiais.

A montagem do sistema foi realizada em cima de mesa vibratória para peneiras (tamises) na respectiva ordem: tampa; 2 mm; 1mm; 0,5mm; 0,25 mm; 0,106 mm; e fundo. O resíduo foi introduzido aos poucos no sistema para evitar entupimento, portanto diversos ensaios foram realizados, no qual cada faixa granulométrica era guardada em sacos já identificados e previamente pesados. A mesa vibratória permanecia ligada por 15 minutos para cada ensaio.

Após a completa passagem do resíduo pelas peneiras, os sacos com cada faixa granulométrica foram pesados, e a massa de cada saco foi descontada.

Feita a análise e realizados os ajustes julgados necessários, uma das faixas granulométricas foi retirada (-0,106mm), e o resíduo foi misturado e encaminhado para o quarteamento.

O quarteamento foi realizado em quarteador do tipo Jones com a utilização de avental e máscara para evitar a respiração dos finos. Devido à quantidade de aproximadamente sete quilogramas, foram realizados diversos quarteamentos e foram obtidas amostras de $20 \pm 5g$.

A figura 10 mostra de forma sucinta os processos mecânicos que o aparelho celular obsoleto passou até chegar às amostras de resíduo que foram utilizadas nos processos de lixiviação.

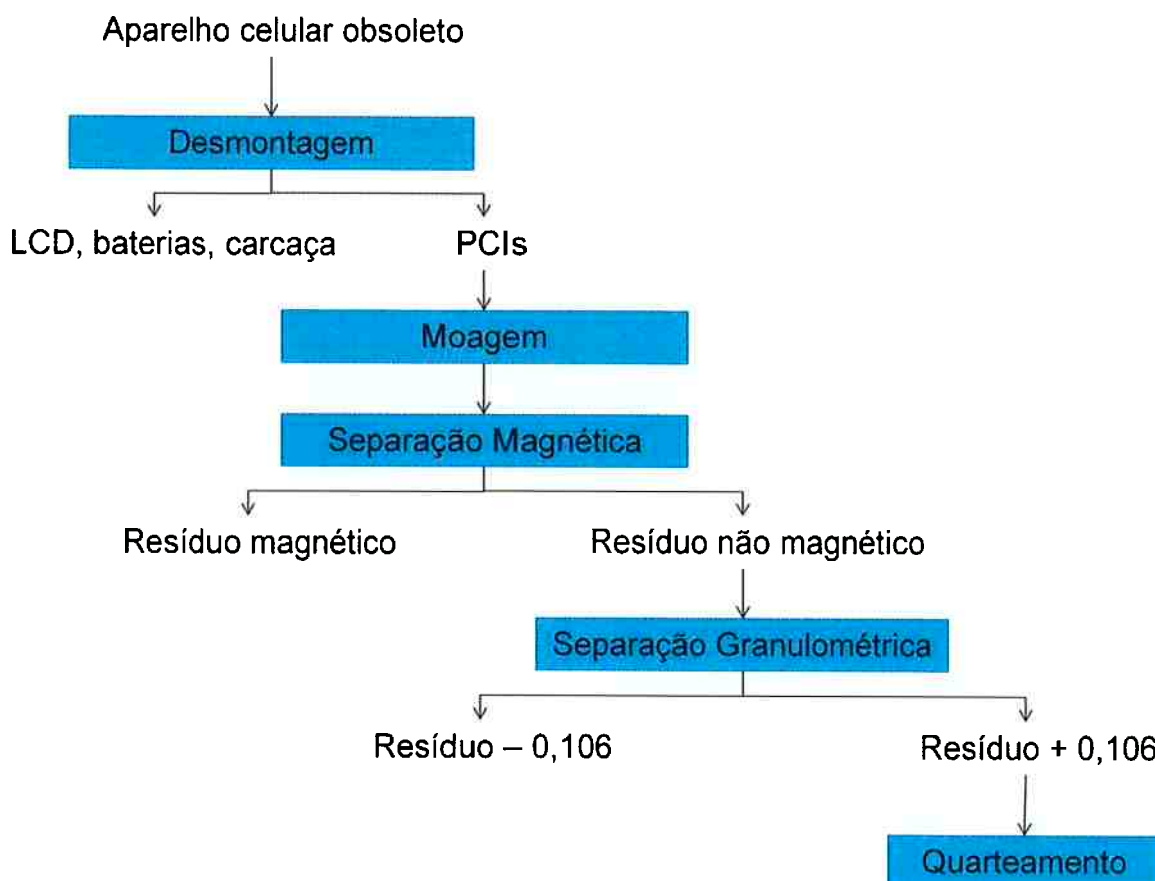


Figura 10 – Fluxograma dos processos mecânicos até a obtenção das amostras.

3.1.3. Digestão em água régia

Os ensaios de digestão em água régia foram realizados em balão de fundo chato com agitação a temperatura ambiente (25°C) por 24 horas. Para cada grama de resíduo foi utilizado 20mL de solução de água régia. Ao final da digestão, foi realizada uma filtração em filtro quantitativo previamente pesado, no qual a parte retida no filtro foi encaminhada para estufa à 55±5°C para secagem e posteriormente foi pesada. Alíquota de 5mL do filtrado foi encaminhada para análise química por ICP.

3.1.4. Perda ao fogo

O resíduo foi inserido em pequenas navículas de porcelana já identificadas (com lápis para que a identificação não fosse perdida durante o ensaio) e previamente pesadas. As navículas com o resíduo foram dispostas em bandejas da maneira

como ficariam no forno e passaram por estufa a $55^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas para retirada de umidade.

As amostras foram encaminhadas para um forno mufla e foi realizada uma purga de argônio por 3 horas para a retirada dos gases e formação de atmosfera inerte. Logo após este procedimento, o forno foi ligado para o aquecimento e estabilização de temperatura à 800°C . Com a estabilização, o forno permaneceu ligado por mais uma hora e finalmente desligado. Após desligamento as amostras ainda permaneceram no forno por 18 horas para o esfriamento. É importante destacar que o fluxo de argônio de aproximadamente 6 L/ min permaneceu sempre ligado durante o ensaio.

Após abertura do forno, as amostras foram diretamente encaminhadas para a pesagem para evitar a oxidação dos metais com o contato do ar e modificar o resultado.

3.2. Lixiviação por etapas

Os experimentos de lixiviação foram realizados em um balão de fundo chato com cinco bocas. As aberturas serviam para o termômetro, o condensador e o medidor de pH da marca Digimed. Uma das bocas permaneceu fechada, e a outra era aberta somente para a adição das substâncias e retirada de amostras. A agitação foi realizada em um agitador magnético com placa de aquecimento da marca Nalgon, modelo Hotlab II. As amostras eram colhidas por pipetas de 5 mL e filtradas por um filtro quantitativo previamente pesado. Os processos de lixiviação foram todos realizados na capela para a não contaminação do ambiente com possível liberação de gases, além da utilização contínua de luvas por se tratar de lixiviação por ácido e base. A figura 11 mostra a montagem da aparelhagem utilizada.

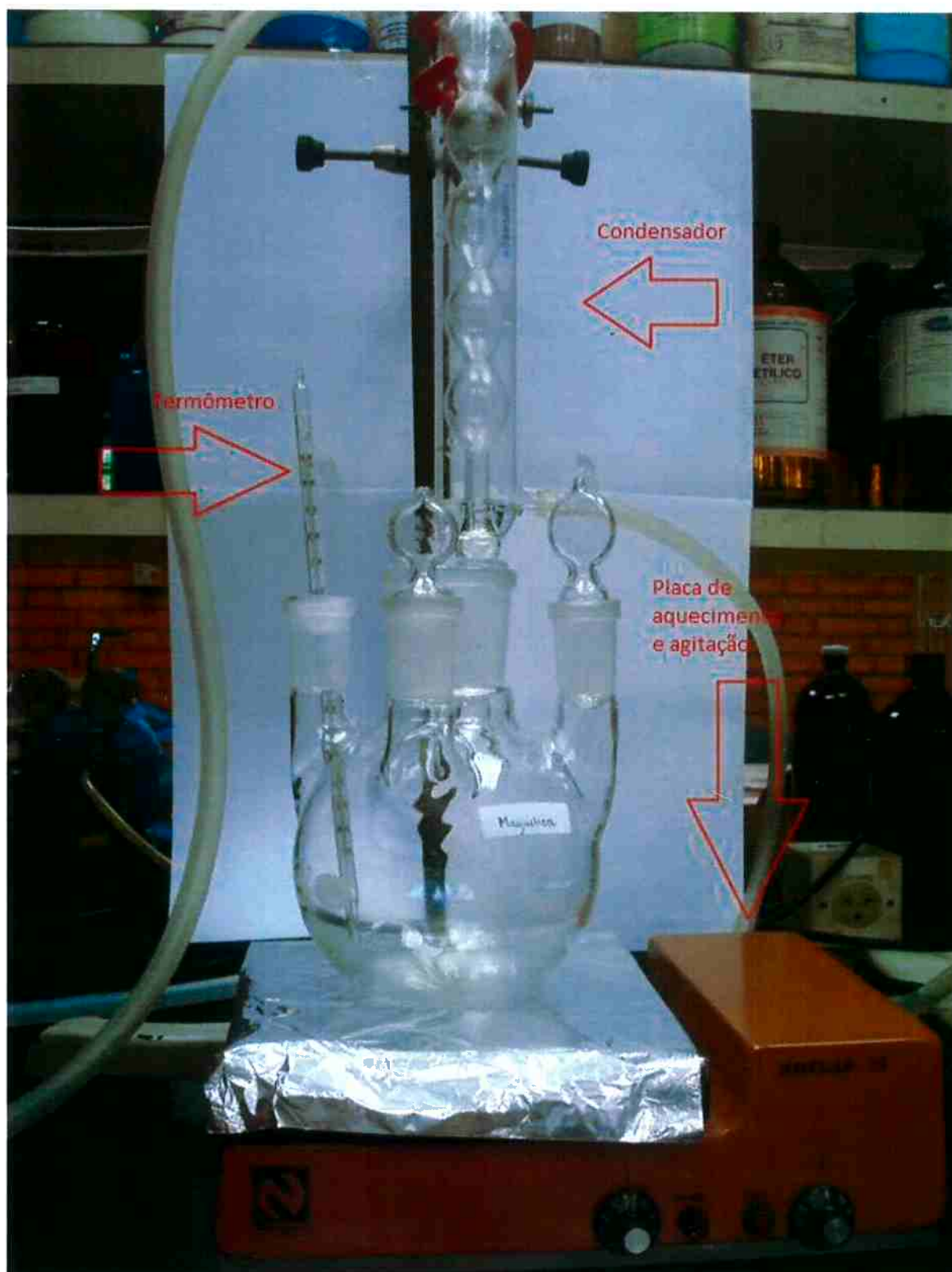


Figura 11 – Montagem dos aparelhos utilizados, no qual são indicados o condensador, o termômetro e a placa de aquecimento e agitação.

Os processos de lixiviação foram divididos em 3 etapas, que estão representadas nas caixas do fluxograma da figura 12. Todas as etapas foram realizadas a uma temperatura controlada de 75°C. A primeira etapa envolvia a lixiviação em ácido sulfúrico (pH 0,5) em 4 horas. A segunda etapa correspondia a lixiviação em hidróxido de amônio (pH 12) e peróxido de hidrogênio em 3 horas. A terceira e última etapa envolvia a lixiviação em ácido sulfúrico (pH 0,5) e peróxido de hidrogênio em 4 horas.

Todas as soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de amônio foram preparadas com o auxílio de um medidor de pH e pipeta na capela, no qual foi utilizada água destilada e deionizada.

Como pode ser verificado no fluxograma da figura 12, o mesmo resíduo (proveniente do moinho de facas) passava por três lixiviações em seqüência. Ao final de cada lixiviação, o resíduo filtrado era inserido em uma estufa a $55^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 18 horas para a secagem, pesado e depois encaminhado para a etapa seguinte. É importante ressaltar que os resíduos foram pesados antes e depois de cada etapa, no qual ao final da etapa o peso do filtro quantitativo era descontado do total.

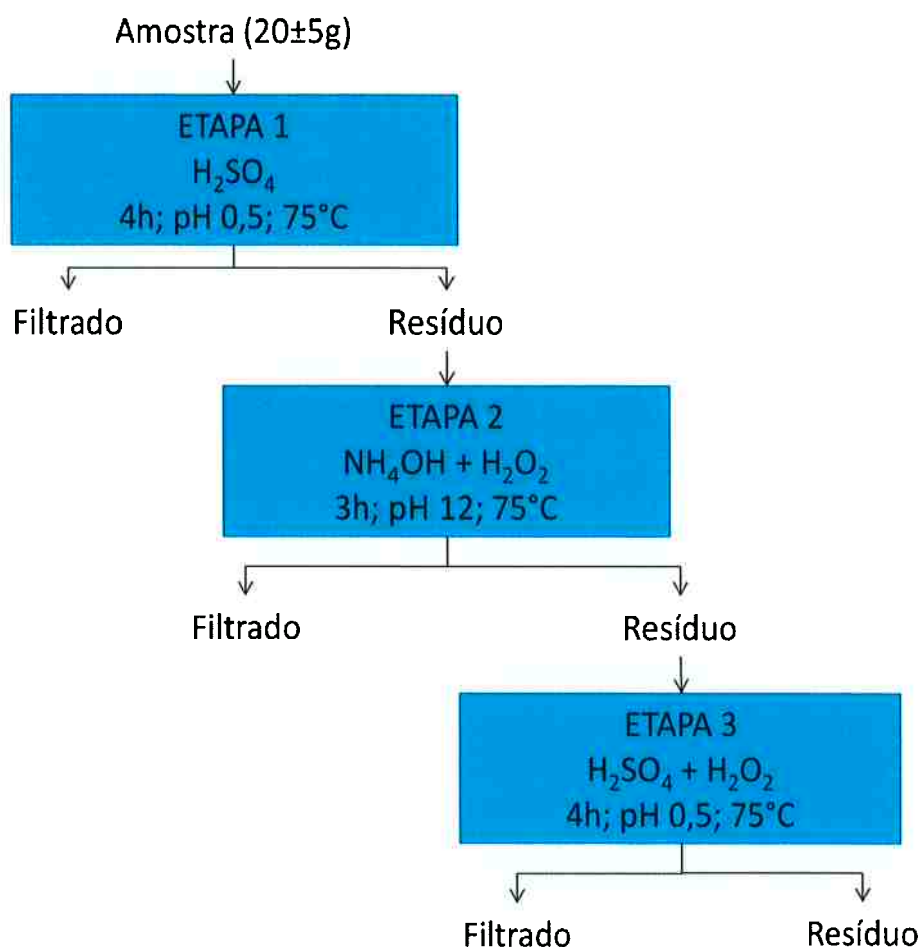


Figura 12 - Fluxograma dos processos de lixiviação.

A cada etapa, as amostras de 5mL foram coletadas em tempos determinados. A tabela 7 mostra como foi realizada a identificação das amostras:

Tabela 7 – Identificação das amostras coletadas

Etapa	Solução lixivante	Identificação
1	H ₂ SO ₄	E1 – H ₂ SO ₄
2	NH ₄ OH + H ₂ O ₂	E2 – NH ₄ OH + H ₂ O ₂
3	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	E3 – H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂

As coletas foram realizadas com uma pipeta de 5mL após parada temporária da agitação. A cada coleta o conteúdo era filtrado para a retenção de possíveis resíduos sólidos. A filtração foi realizada por um filtro quantitativo previamente pesado para balanço de massa. Os tempos de coleta foram 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 3 horas e 4 horas. O pH só era medido nestas paradas para que o aparelho não se danificasse devido ao possível choque com o agitador magnético.

As amostras foram encaminhadas para análise por espectrofotometria de absorção atômica.

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaio granulométrico

As frações granulométricas foram pesadas e os resultados obtidos são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Resultados obtidos no ensaio granulométrico

Abertura (mm)	Massa material retido (g)	% em peso	% acumulada
+ 2,00	425,3	6,6	6,6
+ 1,00 - 2,00	2261,5	34,9	41,5
+ 0,50 - 1,00	1964,8	30,3	71,8
+ 0,250 - 0,50	1069,4	16,5	88,3
+ 0,106 - 0,250	613,3	9,5	97,7
- 0,106	147,0	2,3	100,0

Com os dados tornou-se possível traçar a curva de porcentagem acumulada pelo tamanho da abertura da peneira como mostra a figura 13.

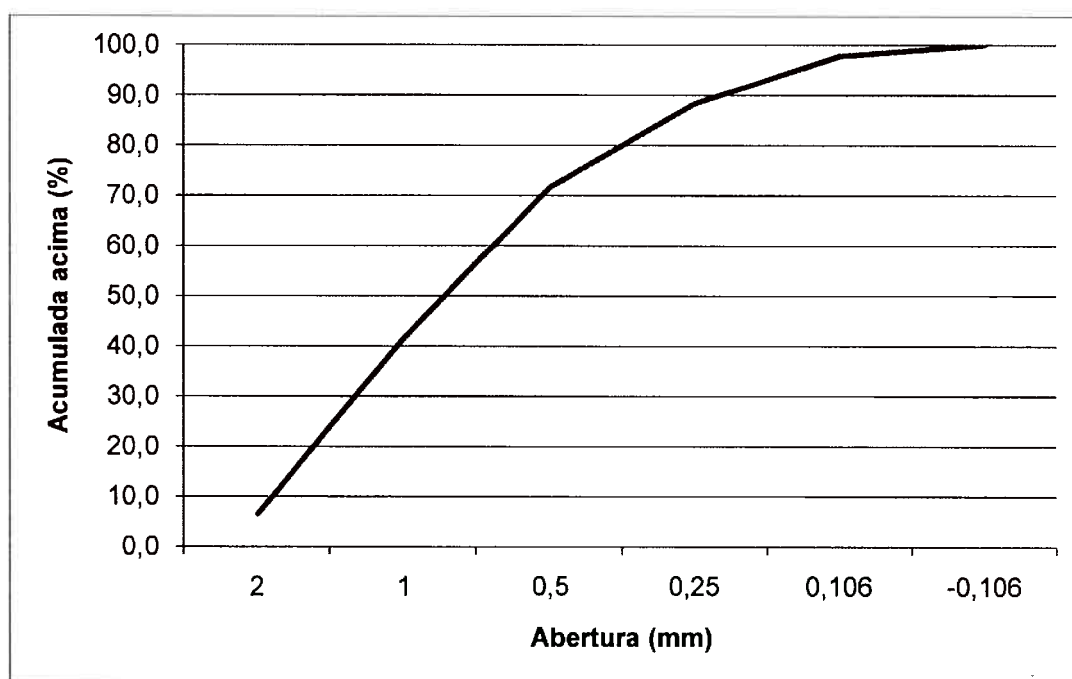


Figura 13 – Curva de porcentagem acumulada por tamanho da abertura da peneira.

É possível notar pela tabela e pela inclinação mais acentuada na curva que a maior parte do resíduo com cerca de 90% do total da massa apresenta-se na faixa granulométrica de 1,00mm a 0,250mm, portanto esta faixa é a mais representativa do total.

4.2. Digestão em água régia

Os resultados mostrados na tabela 9 mostram a concentração de metais obtida para cada faixa granulométrica. Nota-se que a concentração de cobre é pequena para a faixa granulométrica -0,106mm em relação as outras (cerca de 1% do total de cobre), portanto ela foi removida do resíduo total. Esta remoção pôde ser realizada também devido à pequena porcentagem em peso (2,3%) desta faixa, ou seja, foi perdida uma quantidade de massa de cobre pouco representativa do total. Vale observar que a concentração de cobre na faixa +2,00mm é menor que a -0,106mm, porém devido a uma análise visual, optou-se por não retirá-la.

Tabela 9 – Concentração de metais para cada faixa granulométrica.

Elemento	Concentração em mg/L					
	+2,0	+1,0-2,0	+0,5-1,0	+0,25-0,5	+0,106-0,25	-0,106
Ag	15,0	46,6	41,9	25,2	64,1	219,6
Al	213,7	346,8	73,7	41,7	83,4	112,4
Ba	17,2	37,8	126,7	146,9	233,7	380,1
Ca	45,0	55,1	49,6	77,4	127,0	182,8
Fe	8977,5	6770,1	1061,1	883,2	1515,2	1163,2
Ni	1213,9	1963,0	1251,8	935,6	1018,6	1091,8
Pb	69,3	334,4	1820,9	1399,4	957,0	1777,3
Zn	1118,2	2185,7	539,2	254,1	309,8	758,3
Cu	5397,1	16516,8	15481,5	14573,4	10170,3	6470,3
Sn	424,8	1602,5	4220,0	3352,9	2276,5	4028,1

A tabela 10 mostra o total de cada metal para o resíduo como um todo menos a faixa granulométrica -0,106mm, que foi calculado através da soma ponderada pela porcentagem em peso de cada faixa granulométrica obtida no ensaio granulométrico. A equação 1 mostra como foi realizado este cálculo do total para cada elemento metálico.

$$C_{Me} = (\%P_{+2,00} * C_{Me,+2,00}) + (\%P_{+1,00} * C_{Me,+1,00}) + (\%P_{+0,5} * C_{Me,+0,5}) + (\%P_{+0,250} * C_{Me,+0,250}) + (\%P_{+0,106} * C_{Me,+0,106}) \quad (1)$$

No qual,

- C_{Me} = concentração total do metal;
- $\%P_x$ = porcentagem em peso correspondente a faixa granulométrica x;
- $C_{Me,x}$ = concentração do metal na faixa granulométrica x;

Tabela 10 – Concentração de metais para cada metal e suas respectivas porcentagens.

Elemento	Total (mg/L)	% em peso
Ag	40,2	0,2
Al	172,1	0,7
Ba	99,1	0,4
Ca	62,0	0,3
Fe	3562,1	14,7
Ni	1394,8	5,8
Pb	994,6	4,1
Zn	1070,7	4,4
Cu	14177,5	58,6
Sn	2635,0	10,9

Nota-se pela tabela que os metais com maior porcentagem são o cobre (58,6%), seguida de ferro (14,7%) e estanho (10,9%). Níquel, zinco e chumbo representam cada um cerca de 5% do total de metais. Alumínio, bário, cálcio e prata apresentaram cada um menos de 1% do total.

Outra evidência importante possível de se obter neste ensaio é a quantidade de parte solúvel e parte não-solúvel. Para se obter este dado faz-se a diferença de massa do início menos a massa da parte retida no filtro. A diferença corresponde à parte solúvel, fazendo uma aproximação, esta fração será considerada como a quantidade total de metais do resíduo. Logo, foi considerado que a parte não-solúvel corresponde aos polímeros e cerâmicas. A equação 2 mostra como foi realizado o cálculo para obtenção da porcentagem da fração solúvel. A tabela 11 mostra os resultados obtidos a partir deste cálculo.

$$\%f_{solúvel} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \quad (2)$$

Onde:

- $\%f_{\text{solúvel}}$ = porcentagem da fração solúvel;
- m_i = massa inicial do resíduo antes do ensaio;
- m_f = massa retida no papel de filtro após o ensaio;

Tabela 11 – Porcentagem de solúvel e porcentagem de não-solúvel obtidos a partir do ensaio de digestão em água-régia.

m_i	8,7 g
m_f	3,2 g
$m_i - m_f$	5,5 g
$\%f_{\text{solúvel}}$	63,3
$\%f_{\text{não-solúvel}}$	36,7

Nota-se que 63,3% do resíduo não-magnético foi dissolvido, o que corresponde a porcentagem de metais, e que o restante 36,7%, corresponde a parte de polímeros e cerâmicas. Torna-se interessante separar os polímeros das cerâmicas para verificar a porcentagem de cada um, para isso o ensaio de perda ao fogo foi realizado.

4.3. Perda ao fogo

Com o ensaio de perda ao fogo ocorre a decomposição total dos polímeros existentes no resíduo, com isto sabe-se que a diferença entre a massa inicial e massa final corresponde a massa de polímeros do resíduo. Os resultados da tabela 12 mostram os resultados obtidos para o resíduo como um todo e para as frações granulométricas.

Tabela 12 – Resultados obtidos do ensaio de perda ao fogo, além dos cálculos da porcentagem de material volátil.

	Antes (em g)	Após (em g)	Diferença	% Volátil (polímeros)	% Metais e cerâmicos
Resíduo total	1,907	1,664	0,243	12,7	87,3
+2,00 -1,00	1,6764	1,4806	0,1958	11,7	88,3
+1,00-2,00	2,3222	2,0952	0,227	9,8	90,2
+0,5-1,00	1,6037	1,3576	0,2461	15,3	84,7
+0,25-0,5	1,4671	1,1811	0,286	19,5	80,5
+0,106 -0,25	1,2791	1,002	0,2771	21,7	78,3
-0,106	0,4502	0,3868	0,0634	14,1	85,9

Nota-se que em relação às faixas granulométricas, as porcentagens de polímeros, metais e cerâmicos variam, mas permanecem próximos ao valor do resíduo como um todo.

A porcentagem de polímeros do resíduo é 12,7% em peso, e de metais e cerâmicos, 87,3%, porém sabe-se do ensaio de digestão em água régia que a porcentagem de metais é 63,3%, logo fazendo a diferença é possível obter a quantidade de cerâmicos do resíduo. Portanto $87,3\% - 63,3\% = 24,0\%$ correspondem à porcentagem de cerâmicos do resíduo. Resumindo os resultados obtidos:

- 63,3% correspondem a metais;
- 24,0% correspondem a cerâmicos; e
- 12,7% correspondem a polímeros.

4.4. Lixiviação por etapas

A amostra de resíduos não magnéticos de PCIs (já processados por moinho de martelos) foi pesada no início do experimento e após cada lixiviação para verificar principalmente a variação nas massas e cálculo do balanço de massa. A tabela 13 mostra as massas dos resíduos antes e após cada etapa.

Tabela 13 – Massa inicial e final de cada etapa.

Etapas	Massa inicial (g)	Massa final (g)
1	22,5288	22,6817
2	22,6817	22,2480
3	22,2480	19,8625

Nota-se que na etapa 1 ocorreu ligeiro aumento de massa, isto pode ser explicado pela formação de sulfatos insolúveis. A etapa 2 mostra uma perda de massa respectiva a quantidade lixiviada. Já, na etapa 3 é possível ver uma perda ainda maior, o que significa que maior quantidade de material foi lixiviado.

Não foi possível realizar o balanço de massa devido a formação de precipitados que torna o balanço extremamente complexo. Outro problema existente ocorreu devido a problemas técnicos que impediram a análise química do estanho. Devido a estes problemas foi realizada uma análise comparativa da lixiviação de cobre.

A etapa 1 tem como finalidade a retirada principalmente do ferro que pode prejudicar posteriormente a eficiência da lixiviação do cobre. Os resultados da análise química da etapa 1 são mostrados na tabela 14:

Tabela 14 – Concentração dos metais ao final da lixiviação por solução de ácido sulfúrico após 4 horas.

ETAPA 1 – 4 horas	
Elemento	% lixiviada
Cobre	0,1
Ferro	2,3
Zinco	2,3
Níquel	0,4

Pode-se notar que esta etapa não foi eficiente como se esperava, pois apenas 2,3% do total de ferro foi lixiviado. Para os outros metais a lixiviação também apresentou resultados com baixo rendimento. O cobre foi pouco lixiviado (0,1%), portanto esta etapa não prejudicou as etapas seguintes que visam lixiviar o cobre.

Os resultados das análises por espectrofotometria por absorção atômica correspondente à etapa 2 é mostrada na figura 14. As curvas mostram a variação de concentração (mg/L) ao longo da lixiviação para 4 metais que são representativos nas PCIs. Os metais analisados foram Cu, Fe, Zn, Ni.

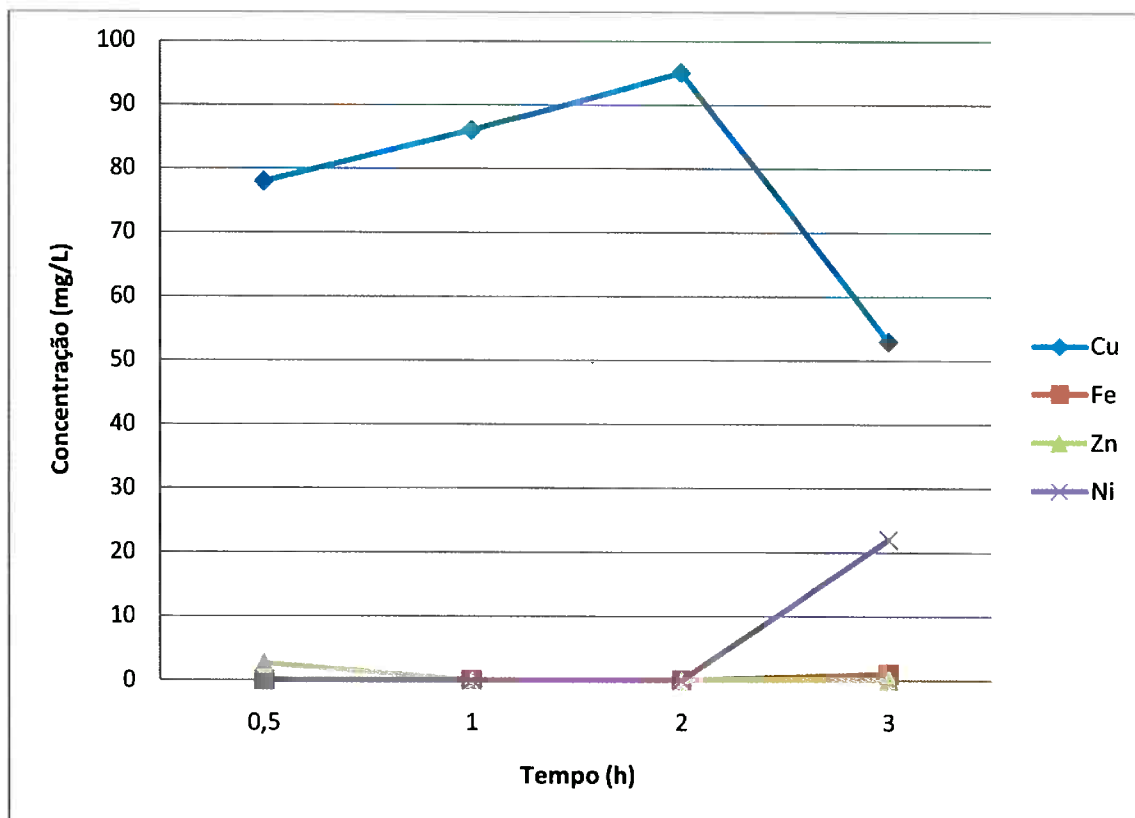
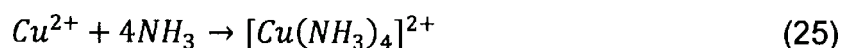
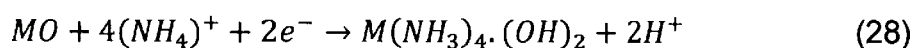
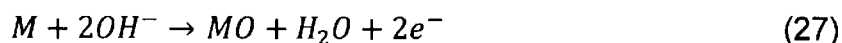
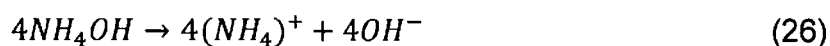


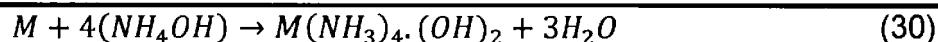
Figura 14 – Evolução da concentração de metais ao longo do tempo na etapa 2.

Nota-se que na lixiviação por hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio ocorreu a dissolução preferencial do cobre até 2 horas, porém a partir deste tempo ocorreu a lixiviação do níquel e uma queda aproximadamente proporcional do cobre. Sabe-se que esta lixiviação envolve a formação de um complexo, cujo íon é o íon tetramino cobre II, que apresenta a seguinte reação [43,44]:



Morsi e Rabah [45] realizaram um experimento de lixiviação em sucatas de bronze a partir de hidróxido de amônio 6,8M e peróxido de hidrogênio. Concluíram que a lixiviação ocorre preferencialmente para o cobre em relação ao estanho e chumbo. As reações parciais e reação global são genericamente apresentadas abaixo:





Verificou-se que a amônia é seletiva para o cobre e ocorre a formação de complexo de cobre tetraamônio que dissolve em água [45]. Entretanto a composição das placas de PCI é bem mais complexa que as sucatas de bronze, o que fez esta reação ocorrer também para o níquel. Desta maneira, é possível perceber que a reação de formação de complexos do cobre e níquel competem entre si. Um problema evidenciado foi na coloração do complexo de níquel que se apresenta semelhante ao do cobre [43], o que torna muito difícil a evidenciação visual da transição.

A reação ocorre também para o ferro formando um precipitado, porém esta formação depende da concentração de íons amônio presentes [43].

Foi realizado um acompanhamento do pH durante a lixiviação para saber como a reação iria se comportar em relação ao consumo de OH^- . A tabela 15 mostra a evolução do pH ao longo da lixiviação.

Tabela 15 – Variação de pH com o tempo na etapa 2

ETAPA 2	
Tempo	pH
30 min	10,377
1 h	10,132
2 h	9,899
3h	9,795

A contínua queda do pH na etapa 2 mostra que a lixiviação ocorreu de forma esperada, a queda está relacionada ao consumo de OH^- e na formação de água o que faz diminuir o pH.

Utilizando os mesmos parâmetros do artigo esperou-se obter extrações de cobre semelhantes, porém isto não ocorreu. A tabela 16 mostra que a extração de cobre foi muito superior para o bronze (cerca de 90% a mais) que para as PCI. Uma das possíveis explicações para este resultado está na complexidade das PCIs. Devido ao maior número de metais presentes (além dos polímeros e cerâmicas), mais reações ocorrem do que no bronze que apresenta na sua composição cobre, estanho e chumbo.

Tabela 16 – Resultados da lixiviação por hidróxido de amônio + peróxido de hidrogênio para a PCI e para o bronze.

% em peso da lixiviação de cobre	
PCI	Bronze [45]
1,1	95,0

A figura 16 mostra que na etapa 3 ocorreu uma maior dissolução do cobre em relação aos outros metais. O cobre é pouco solúvel em ácido sulfúrico, entretanto em presença de oxigênio a reação ocorre [43]. A adição de peróxido de hidrogênio permitiu a geração de oxigênio, devido a sua dissociação em água e oxigênio. Isto pode ser visualizado no diagrama de Pourbaix para a temperatura de trabalho (75°C), mostrado na figura 17. O peróxido de hidrogênio aumenta o potencial, logo o cobre sai da região Cu^0 e passa para Cu^{2+} , fazendo com que a reação ocorra. A figura 18 mostra a evolução da porcentagem de lixiviação do cobre para a etapa 3. Nota-se que a lixiviação de cobre na etapa 3 chegou a aproximadamente 70% e há uma ligeira diminuição na reação após três horas de lixiviação.

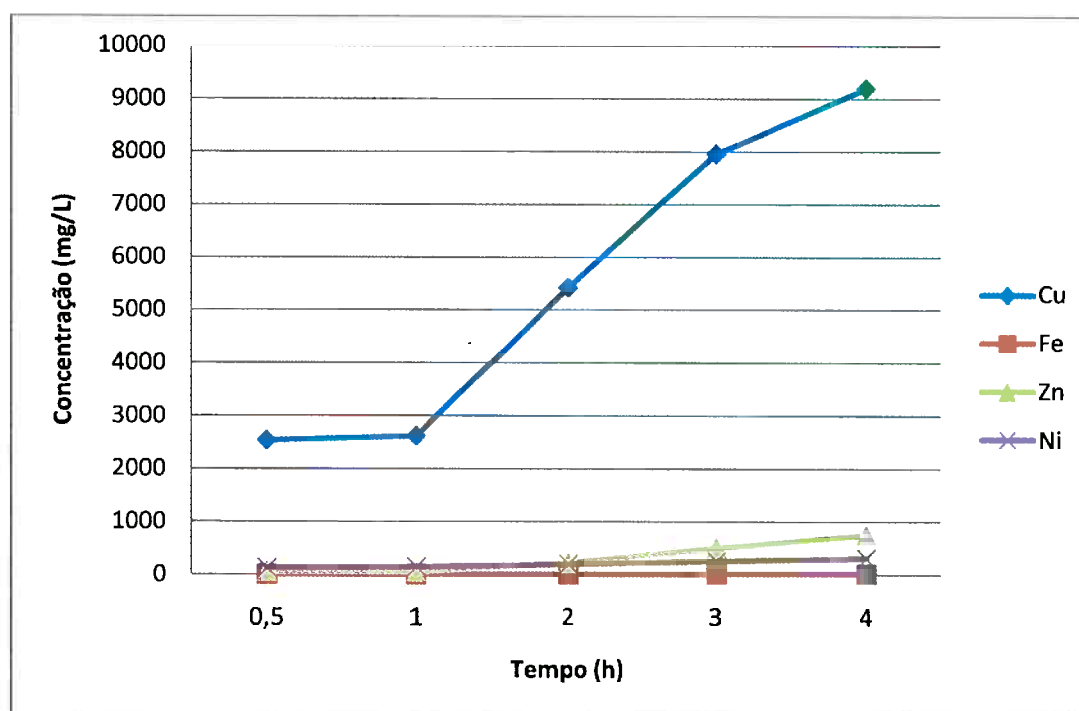


Figura 16 – Evolução da concentração de metais ao longo do tempo na etapa 3.

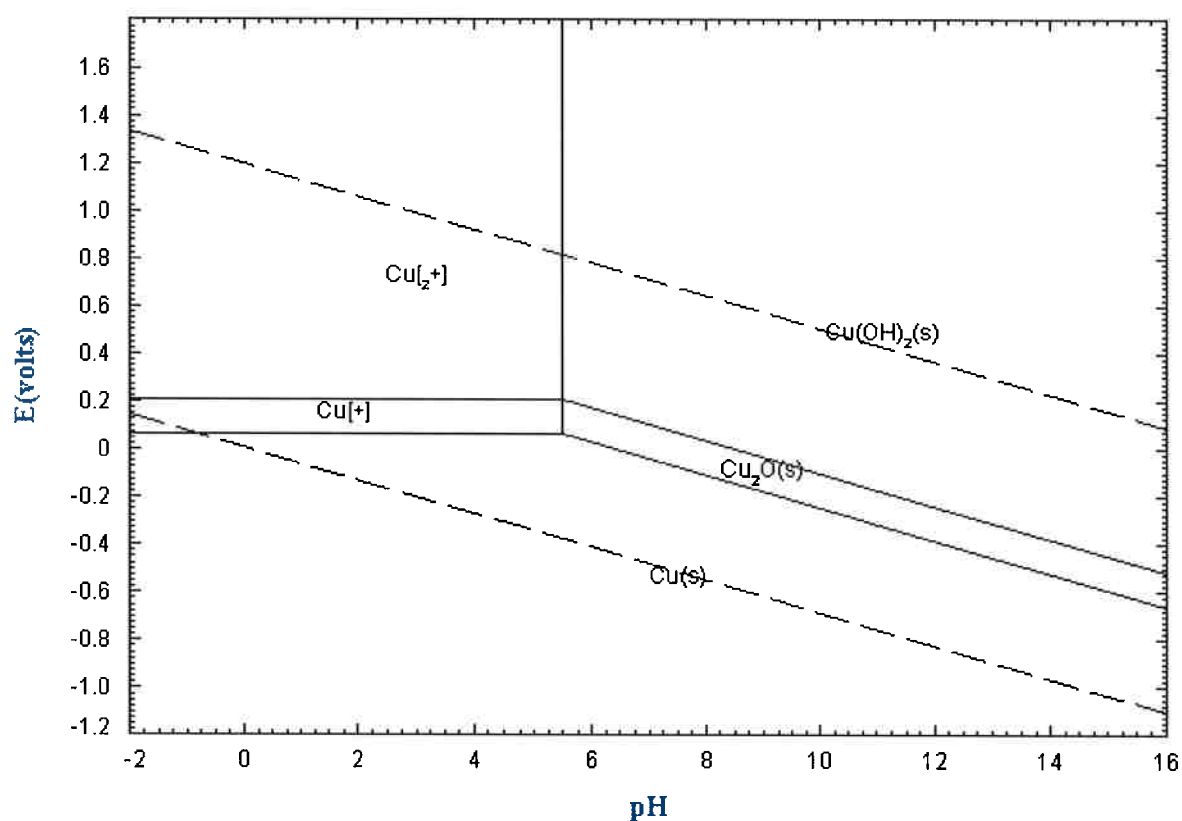


Figura 17 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu-H₂O a 75°C [46].

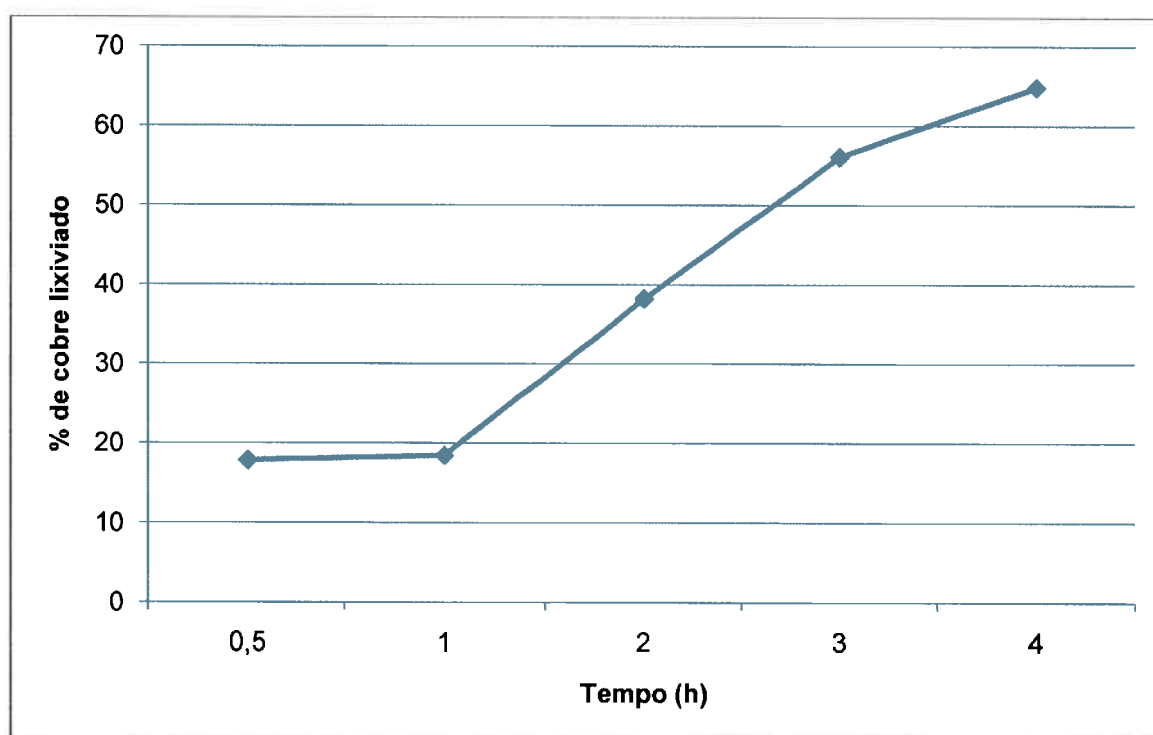


Figura 18 – Evolução da porcentagem de cobre lixiviado durante a lixiviação na etapa 3.

Assim como na etapa 2, foi realizado um acompanhamento do pH ao longo da lixiviação (tabela 17). Nota-se que ocorre algo semelhante, o íon H^+ é consumido, e forma-se água o que faz o pH aumentar.

Tabela 17 – Variação de pH com o tempo na etapa 3

ETAPA 3	
Tempo	pH
30 min	0,397
1 h	0,344
2 h	0,923
3h	1,673
4h	2,956

A tabela 18 mostra uma comparação entre as duas etapas 2 e 3, nota-se que a quantidade lixiviada na etapa 3 foi maior aproximadamente 2 ordens de grandeza que na etapa 2. Isto mostra a maior eficiência da lixiviação por ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio em relação ao hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio.

Tabela 18 – Resultados da lixiviação na etapa 2 e etapa 3.

% em peso de cobre lixiviado	
Etapa 2 ($NH_4OH + H_2O_2$)	Etapa 3 ($H_2SO_4 + H_2O_2$)
1,1	64,8

A etapa 3 teve a intenção de lixiviar todo o cobre restante da etapa 2, porém somente 1,1% do cobre foi lixiviado. Portanto, afirma-se que a etapa 3 compensou a baixa lixiviação de cobre anterior.

5. Conclusões

- O cobre representa cerca de 60% do total de metais, seguida de ferro (15 %) e estanho (11 %).
- Como a faixa granulométrica mais fina (- 0,106mm) apresentou menor quantidade de cobre (1% do total de cobre) e era pouco representativa em peso em relação as outras faixas (2,3% do peso do resíduo), foi retirada dos ensaios de lixiviação, visando aumentar o rendimento de extração do cobre.

- A digestão em água régia mostrou que 63,3% do total de resíduo corresponde à fração solúvel, e 36,7%, à fração não-solúvel.
- A partir do ensaio de perda ao fogo notou-se que a porcentagem de material volátil foi de 12,7%. A fração volátil corresponde ao total de polímeros do resíduo e o restante (87,3%) corresponde aos metais e cerâmicos.
- As PCIs apresentaram as seguintes porcentagens: 63,3% em peso correspondem aos metais, 24,0% correspondem aos cerâmicos e 12,7% correspondem aos polímeros.
- A lixiviação pelas três etapas (ácido sulfúrico; hidróxido de amônio + peróxido de hidrogênio; ácido sulfúrico + peróxido de hidrogênio) mostrou que consegue lixiviar o cobre em concentrações razoáveis.
- A etapa 1 tinha a intenção de retirar a maior quantidade possível de ferro, entretanto apenas 2,3% do total de ferro do resíduo foi lixiviado.
- A lixiviação por hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio apresentou duas ordens de grandeza menor que a lixiviação posterior por ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio.
- O rendimento da lixiviação da etapa 2 foi abaixo do esperado em relação à lixiviação de bronze que apresentou níveis de extração de cobre de quase 100%.
- O níquel interferiu na lixiviação do cobre ao final de 3 horas de lixiviação por hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio.
- O pH durante a lixiviação se comportou de maneira coerente nas etapas 2 e 3, mostrando o consumo da solução lixiviante.
- Cerca de 70% do total de cobre foi extraído na etapa 3. Pode-se afirmar que a etapa 3 compensou a baixa lixiviação de cobre da etapa 2.

Referências

- [1] BURKE M. The gadget scrap heap, **ChemWorld** UK 4, p45–48, 2007.
- [2] BADU, B. R.; PARANDE, A. K.; BASHA C. A. Electrical and eletronic waste: a global environmental problem. **Waste Management & Research**, 25, 307-318, 2007.
- [3] HILTY, L.M. Electronic waste – an emerging risk? **Environmental Impact Assessment Review**, 25, p431–435, 2005.
- [4] WIDMER, R. et. al Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, 25, p436-458, 2005.
- [5] ROBINSON, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. **Science of the Environment**, 408, p.183-191, 2009.
- [6] GUPTA, S. M., ERBIS, E., MCGOVERN, S. M., Disassembly Sequencing Problem: A Case Study of a Cell Phone, **Proceedings of the SPIE International Conference on Environmentally Conscious Manufacturing IV**, p43- 52, 2004.
- [7] DARBY, L.; OBARA, L. Household recycling behavior and attitudes towards the disposal of small electrical and electronic equipment. **Resources, Conservation and Recycling**, 44, p17-35, 2005.
- [8] GEYER R.; The economics of cell phone reuse and recycling, **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, 47, p515-525, 2009
- [9] LI, J.; SHRIVASTAVA, P.; GAO, Z.; ZHANG, H.C. Printed Circuit Board Recycling: A State-of-the-Art Survey. **IEEE Transaction on electronics packaging manufacturing**, v.27, n.1, p33-42, 2004.
- [10] MAXFIELD, C. **BeBop to the Boolean Boogie**, terceira edição, Newness, p251-257, 2009.
- [11] MECUCCI, A.; SCOTT, K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 77, p449-457, 2001.
- [12] KHETRIWAL, D. S.; KRAEUCHI, P.; WILDMER, R. Producer responsibility for e-waste management: Key issues for consideration – Learning from the Swiss experience. **Journal of Environmental Management**, 90, p153-165, 2009.
- [13] AIZAWA, H.; YOSHIDA, H.; SAKAI, S. Current results and future perspectives for Japanese recycling of home electrical appliances. **Resources, Conservation and Recycling**, 52, p1399-1410, 2008.

- [14] EU (2002b) EU Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE).
- [15] SHINKUMA, T.; 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**, 29, p25-31, 2009.
- [16] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Política Nacional de Resíduos Sólidos é sancionada pelo presidente Lula. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/sitio/index.php?ido=ascom.noticiaMMA&idEstrutura=8&codigo=6021>> Acesso em 07 ago., 2010.
- [17] PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm> Acesso em 07 ago., 2010.
- [18] LI, J. et. al. Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards. **Environ. Sci. Technol.**, 41, p1995-2000, 2007.
- [19] STREICHER-PORTEA, M., WIDMER, R., JAINC, A., BADERD, H.P., SCHEIDEGGERE, R. & Kytzia, S. Key drivers of the e-waste recycling system: Assessing and modeling e-waste processing in the informal sector in Delhi. **Environmental Impact Assessment Review**, 25, p472–49, 2005.
- [20] GUTIÉRREZ, Y. B et al. An analysis of some environmental consequences of European electrical and electronic waste regulation. **Resources, Conservation and Recycling**, 52, p481-495, 2008.
- [21] LEE et al. Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea **Resources, Conservation and Recycling**, 50, p380–397, 2007.
- [22] LAMBERT, A. J. D. Disassembly sequencing: a survey. **International Journal of Production Research**, 41: 16, p3721-3759, 2003
- [23] JIRANG, C.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, B99, p243-263, 2003.
- [24] WU et. al Assessment of toxicity potential of metallic elements in discarded electronics: A case study of mobile phones in China, **Journal of Environmental Sciences**, 20, p1403–1408, 2008.

- [25] GIBSON, A.; PARK, Y.P.; PRAY, D.J. Recovery of Components and Valuable metals from printed circuit boards. **EDP Congress, The Minerals, Metals & Materials Society**, p1101-1105, 2009.
- [26] SCHARNHORST, W. et al. Heavy metal partitioning from electronic scrap during thermal End-of-Life treatment. **Science of the Total Environment**, 373, p576-584, 2007.
- [27] MARCO, I. et al. Pyrolysis of electrical and electronic wastes. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 82, p179-183, 2008
- [28] OGUNNIYI, I.O.; VERMAAK, M.K.G.; GROOT, D.R.. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. **Waste Management**, 29, p2140–2146, 2009.
- [29] OISHI T. et. al. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, **Hydrometallurgy**, 89, p82-88, 2007.
- [30] ILYAS, S. et al. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, 88, p180-188, 2007.
- [31] HAGELUKEN, C. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling – A holistic approach for interface optimization between pre-processing and integrated metals smelting and refining, **IEEE International Symposium on Electronics and the Environment**, p. 218–223, 2006.
- [32] CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 158, p228-256, 2008.
- [33] PUCKETT, J.; SMITH, T. **Exporting harm: the high-tech trashing of Asia. The Basel Action Network**, Silicon Valley Toxics Coalition, Seattle, 2002, 51 p.
- [34] CSUROS, M.; CSUROS, C. **Environmental sampling and analysis for metals**. 2002, Boca Raton: Lewis Publishers, 379p.
- [35] ASM International, **Copper and copper alloys**, 2001, 652 p.
- [36] JOSEPH G. **Copper Its Trade, Manufacture, Use, and Environmental Status**. 1999, ASM International, 451p.
- [37] DAVENPORT, W. G.; KING, M.; SCHLESINGER, M.; BISWAS, A. K. **Extractive Metallurgy of Copper**, fourth edition, Pergamon, 2002, 432 p.
- [38] NEWTON, J; WILSON C. L. **Metallurgy of Copper**. 1942, Chapman & Hall, 518p.

- [39] GOONAN, T.G. Copper recycling in the United States in 2004, chap. X of Sibley, S.R., **Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U.S. Geological Survey Circular**, 1196–X, p X1–X30, 2009.
- [40] VEIT, H.M.; DIEHL, T.R.; SALAMI, A.P.; 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**, 25, p. 67-74, 2005.
- [41] LORENZ, W.; BAHADIR M. Recycling of flame retardants containing printed circuits a study of the possible formation of polyhalogenated dibenzodioxins furans. **Chemosphere**, vol. 26, nº 12, p2221-2229, 1993.
- [42] MARTINS, A.H. Recuperação de estanho e cobre a partir da reciclagem de placas de circuito eletrônico de microcomputadores sucataados. **Estudos Tecnológicos**, vol. 3, nº2, p124-131, 2007.
- [43] VOGEL, A. **A Text-book of Qualitative Chemical Analysis including Semimicro Qualitative Analysis**. 5th ed., 1979, London, Longman Group Limited, 605 p.
- [44] SKOOG, D. A.; WEST, M. D.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, tradução da 8ª edição norte-americana, 2005, São Paulo, Ed. Pioneira Thomson Learning, 1124 p.
- [45] MORSI M. B.; RABAH M.A. Recovery of copper from bronze scrap. **Acta Metallurgica Slovaca**, 10, p. 237-338, 2004.
- [46] Gerador de diagramas E-pH (Diagramas de Pourbaix) da École Polytechnique de Montréal obtida do website. Disponível em: <<http://www.crct.polymtl.ca/>> Acesso em 01 nov., 2010.