

GUILHERME APOSTÓLICO BORTOLINI

CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE PLACAS DE CIRCUITO
IMPRESSO PROVENIENTES DE IMPRESSORAS

São Paulo

2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP



GUILHERME APOSTÓLICO BORTOLINI

CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE PLACAS DE CIRCUITO
IMPRESSO PROVENIENTES DE IMPRESSORAS

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof.^a Dr.^a Denise Crocce
Romano Espinosa

São Paulo

2017

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009269

2840997
TF-2017
B648C
H2017J

Bortolini, Guilherme Apostólico

Caracterização e lixiviação de placas de circuito impresso provenientes de impressoras / G. A. Bortolini -- São Paulo, 2017.
83 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Cobre 2.REEE 3.Lixiviação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Prof.^a Dr.^a Denise Croce Romano Espinosa e ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela sua orientação durante a concretização deste estudo, além da disponibilização dos laboratórios do Larex e equipamentos utilizados.

Agradeço também à Dr.^a Flávia Paulucci Cianga Silvas e à Dr.^a Viviane Tavares de Moraes por me ensinarem, acompanharem e ajudarem na elaboração e realização dos experimentos, análise dos resultados e redação do trabalho.

Agradeço ainda ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz e a Solange Kazue Utimura por aceitarem participar de minha banca, e a meu colega Atieh Parisi Couri do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP por me incentivar e auxiliar nas tarefas necessárias à conclusão deste trabalho.

Resumo

A produção de equipamentos elétricos e eletrônicos cresce de modo ininterrupto devido a avanços tecnológicos e aumento da taxa de consumo. Paralelamente, cresce a quantidade de resíduos gerada, e nesses incluem-se os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos. Esse tipo de resíduo pode conter metais preciosos ou de base, de alto valor agregado ou nocivos à saúde e meio ambiente, devendo ser tratados. Parte desses resíduos são Placas de Circuito Impresso (PCI), que contém muitas vezes metais como cobre, estanho, ferro, níquel, chumbo, titânio, alumínio, ouro, prata e paládio.

A fim de avaliar os metais presentes e a recuperação de um concentrado de cobre, placas de circuito impresso proveniente de impressoras descartadas foram submetidas à caracterização (visualização em lupa binocular, digestão em água régia, ensaio de perda ao fogo, análise por Espectrometria de Emissão Ótica por Indução de Plasma ICP-OES) e a rotas de processamento mecânico (moagem, separação magnética e separação granulométrica) e hidrometalúrgico (lixiviação em ácido sulfúrico, lixiviação em ácido sulfúrico com meio oxidante).

Observou-se que as placas analisadas têm a composição seguinte: 26,5 % de materiais cerâmicos, 28,5 % de materiais poliméricos e 45 % de materiais metálicos. A porcentagem de metais na placa é de 4,6 % de alumínio, 38,3 % de cobre, 0,5 % de ferro, 1,3 % de estanho e 0,3 % de zinco. Em ambas as lixiviações não houve presença de ferro e níquel, por causa da separação magnética. Obteve-se 100 % de extração de cobre na lixiviação em meio sulfúrico oxidante.

Palavras-chave: cobre, REEE, lixiviação

Abstract

The production of electrical and electronic equipment grows uninterruptedly due to technological advances and an increased consumption rate. At the same time, the amount of waste generated increases, and these include Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). This type of waste may contain precious or base metals, of high added value or harmful to health and the environment, and should be treated. Components of WEEE are printed circuit boards (PCBs), which often contain metals such as copper, tin, iron, nickel, lead, titanium, aluminum, gold, silver and palladium.

In order to evaluate the metals and the recovery of a copper concentrate, printed circuit boards from discarded printers were subjected to characterization (binocular loupe visualization, aqua regia digestion, loss on ignition, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ICP-OES analysis) as well as mechanical processing routes (grinding, magnetic separation and granulometry) and hydrometallurgical routes (leaching in sulfuric acid, leaching in sulfuric acid with oxidizing medium).

The analyzed plaques were found to have the following composition: 26.5 % of ceramic materials, 28.5 % of polymeric materials and 45 % of metallic materials. The percentage of metals is 4.6 % aluminum, 38.3 % copper, 0.5 % iron, 1.3 % tin and 0.3 % zinc. In both leachates there was no presence of iron and nickel because of the magnetic separation. Copper extracted by leaching in oxidizing sulfuric medium was 100 %.

Keywords: copper, WEEE, leaching

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Categorias de REEE.	20
Tabela 2 - Materiais e componentes de REEE.....	21
Tabela 3 - Composição de REEE.....	22
Tabela 4 - Componentes de PCIs.	23
Tabela 5 - Identificação de PCIs.	24
Tabela 6 - Esquema simplificado do balanço de massa.	59
Tabela 7 - Concentração de metais em cada amostra e faixa granulométrica.	59
Tabela 8 - Porcentagem em massa de metais em relação à fração metálica das amostras.....	60
Tabela 9 - Porcentagem em massa de metais das amostras.	62
Tabela 10 - Porcentagem de cada metal extraído na primeira lixiviação.	63
Tabela 11 - Porcentagem de cada metal extraído na segunda lixiviação.	66

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação de PCs pelo número de camadas.....	24
Figura 2 - Placa de circuito impresso de impressoras obsoletas.....	35
Figura 3 - Perfil da placa de circuito impresso utilizada em lupa binocular.	35
Figura 4 - Quarteador tipo Jhones utilizado para fracionar o material.....	36
Figura 5 - Moinho de facas Rone FA 2305.....	37
Figura 6 - Moinho de martelos marca Astecma modelo 18/18.	37
Figura 7 - Separador magnético de tambor via seca marca Inbras modelo HFP-RE 15x12.....	38
Figura 8 - Fluxograma das etapas de caracterização.	40
Figura 9 - Equipamento de Espectrometria de Emissão Ótica por Indução de Plasma (ICP-OES) marca Varian modelo 710.	43
Figura 10 - Resultado simplificado de moagem com respectivas perdas de material.....	46
Figura 11 - Resultado simplificado de separação magnética com respectiva perda de material.	47
Figura 12 - Esquema simplificado do balanço de massa global da separação magnética com respectiva perda, em porcentagem.....	48
Figura 13 - Separação granulométrica: amostras M, MA e NMA.	49
Figura 14 - Amostra MF9, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μm	50
Figura 15 - Amostra MF6, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μm	51
Figura 16 - Amostra M, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μm	52
Figura 17 - Amostra NMA, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μm	53
Figura 18 - Amostra MA, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μm	54
Figura 19 - Faixas granulométricas, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μm	55
Figura 20 - Porcentagem de material metálico em cada amostra.	56
Figura 21 - Porcentagem de material metálico em cada faixa granulométrica.	57

Figura 22 - Composição das amostras.....	58
Figura 23 - Composição dos metais nas frações granulométricas	60
Figura 24 - Composição dos metais em relação à fração metálica.	61
Figura 25 - Composição dos metais em relação à massa de cada fração.	62
Figura 26 - Diagrama de Pourbaix do alumínio a 75°C, HSC Chemistry 7.1. ..	63
Figura 27 - Diagrama de Pourbaix do zinco a 75°C, HSC Chemistry 7.1.....	64
Figura 28 - Diagrama de Pourbaix do estanho a 75°C, HSC Chemistry 7.1. ...	65
Figura 29 - Diagrama de Pourbaix do cobre a 75°C, HSC Chemistry 7.1.	67

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1. Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE)	18
3.1.1. Geração de REEE	18
3.1.2. Composição de REEE	19
3.2. Placas de circuito impresso (PCIs)	22
3.2.1. Fabricação	22
3.2.2. Composição	23
3.3. Tratamento de REEEs e PCIs.....	25
3.3.1. Processamento mecânico.....	26
3.3.1.1. Desmantelamento	27
3.3.1.2. Moagem.....	27
3.3.1.3. Análise granulométrica	28
3.3.1.4. Separação magnética.....	28
3.3.2. Processamento pirometalúrgico	29
3.3.3. Processamento hidrometalúrgico.....	30
3.3.3.1. Lixiviação	31
3.4. Metais	31
3.4.1. Alumínio	31
3.4.2. Chumbo	32
3.4.3. Cobre	32
3.4.4. Estanho.....	32
3.4.5. Ferro	33
3.4.6. Níquel	33

3.4.7. Ouro	33
3.4.8. Prata	34
3.4.9. Zinco	34
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	35
4.1. Processamento mecânico	36
4.1.1. Moagem	36
4.1.2. Separação magnética	38
4.1.3. Análise granulométrica	39
4.2. Caracterização	39
4.2.1. Lupa	40
4.2.2. Digestão em água régia	41
4.2.3. Perda ao fogo	42
4.2.4 Espectrometria de emissão ótica por indução de plasma ICP-OES .	43
4.3. Processamento Hidrometalúrgico	43
4.3.1. Ácido Sulfúrico	44
4.3.2. Ácido Sulfúrico e Meio Oxidante	44
4.3.3. Espectrometria de emissão ótica por indução de plasma ICP-OES	45
5. RESULTADOS E ANÁLISES	46
5.1. Processamento mecânico	46
5.1.1. Moagem	46
5.1.2. Separação magnética	47
5.1.3. Análise granulométrica	48
5.2. Caracterização	50
5.2.1. Lupa	50
5.2.2. Digestão em água régia	56
5.2.3. Perda ao fogo	58

5.2.4. Espectrometria de emissão óptica por indução de plasma ICP-OES	59
5.3. Processamento Hidrometalúrgico	62
5.3.1. Ácido Sulfúrico	62
5.3.2. Ácido Sulfúrico e Meio Oxidante	65
6. CONCLUSÕES.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1. INTRODUÇÃO

A produção de equipamentos elétricos e eletrônicos cresce de modo ininterrupto devido a avanços tecnológicos e aumento da taxa de consumo, proveniente do crescimento populacional e obsolescência dos produtos. Há, portanto também um aumento na geração de resíduos provenientes destes equipamentos, pois necessitam ser trocados e descartados à medida que novos produtos são criados^[1].

Em 2014 a produção mundial de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) foi de aproximadamente 41,8 milhões de toneladas, representando 5,9 kg/pessoa, e a previsão é que esse número suba para 49,8 Mt em 2018^[2]. A produção de REEE representa três vezes mais do que qualquer outro tipo de resíduo urbano^[3]. A disposição destes resíduos tem se tornado um novo desafio ambiental devido ao seu rápido crescimento^[4,5].

Equipamentos elétricos e eletrônicos são definidos como equipamentos cujo funcionamento envolve ou depende de corrente elétrica ou campos eletromagnéticos. Dentro desta categoria encontram-se computadores, celulares, impressoras, sistemas de ar condicionado, ventiladores, máquinas de lavar, televisores entre outros. Ao se tornarem obsoletos, estes equipamentos passam a ser denominados REEEs^[6,7].

Estes resíduos muitas vezes contêm metais preciosos ou de base, possuindo valor agregado, ou metais prejudiciais à saúde e meio ambiente. Metais comumente presentes em placas de circuito impresso incluem cobre, estanho, ferro, níquel, chumbo, titânio, alumínio, ouro, prata e paládio^[8-13].

Placas de circuito impresso (PCIs) provenientes de equipamentos eletrônicos, como celulares, computadores e impressoras obsoletos, são considerados resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, sendo compostas de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos^[14].

Estas placas podem chegar a representar 30 % do peso final do equipamento e a composição é diferente entre os produtos, como celulares e computadores^[15].

A composição de placas de circuito impresso é complexa e heterogênea, sendo necessária a caracterização dos materiais presentes para que se determine a rota de tratamento e reciclagem das placas^[14].

Os processos de tratamento de PCIs podem incluir processamento mecânico (como moagem, separação magnética e eletrostática, separação granulométrica), processamento hidrometalúrgico (como extração por solvente, biolixiviação, lixiviação em meio ácido e meio básico) e/ou processamento pirometalúrgico^[16].

Assim, tem-se como objetivo a caracterização de placas de circuito impresso de impressoras obsoletas, e o estudo de uma rota combinada de processamento mecânico e hidrometalúrgico focado na recuperação de metais.

2. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são o processamento e caracterização de PCIs de impressoras obsoletas a fim de se estudar uma combinação de rotas mecânica e hidrometalúrgica, com foco na recuperação de metais de valor agregado da seguinte maneira:

a. Processamento mecânico:

- Avaliar a liberação dos materiais das PCIs no processo de moagem em diferentes moinhos e diferentes grelhas;
- Avaliar a separação magnética como pré-processamento das PCIs;
- Avaliar a separação granulométrica como pré-processamento;

b. Caracterização:

- Ensaio de digestão em água régia para determinação qualitativa e quantitativa dos metais presentes nas PCIs;
- Ensaio de perda ao fogo do resíduo sólido da digestão em água régia para quantificação de materiais voláteis presentes nas PCIs;
- Ensaio de lupa binocular para avaliação visual dos materiais provenientes das diferentes faixas granulométricas e, após moagem, para verificar a liberação de materiais em cada etapa de cominuição;

c. Rota hidrometalúrgica:

- Determinar e avaliar processos de lixiviação das PCIs moídas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE)

3.1.1. Geração de REEE

A quantidade de REEE gerada no mundo cresce continuamente por causa da rapidez com que novos equipamentos são criados e fabricados, tornando equipamentos antigos obsoletos. Em 2014, a produção estimada de REEE foi de 41,8 milhões de toneladas, aumentando anualmente a uma taxa de 3 a 5% ^[2, 17].

Em 1994, estimava-se que aproximadamente 7 milhões toneladas de computadores pessoais se tornaram obsoletos. Até o ano de 2004, este número aumentaria para aproximadamente 35 milhões de toneladas, o equivalente a 100 milhões de unidades^[18]. Atualmente, estima-se que 17 milhões de computadores pessoais são descartados anualmente^[19].

Estes números indicam que a vida útil média de um computador decaiu. Em 1997, este número era de 4 a 6 anos, enquanto em 2011 os computadores se tornavam obsoletos ao fim de 2 a 5 anos^[19, 20].

A grande quantidade de REEE gerada apresenta um problema ainda maior do que a simples geração de resíduo, por causa da existência de materiais nocivos como alguns metais e plásticos. Além disso, o tratamento de REEE pode se tornar uma fonte secundária de obtenção de metais, como prata, ouro, cobre e estanho. A quantidade de ouro encontrada em equipamentos elétricos e eletrônicos (EEEs) é aproximadamente 100 vezes maior do que a quantidade encontrada em minérios^[21].

3.1.2. Composição de REEE

Não existe uma definição largamente aceita e definitiva de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos. Cada país e/ou região tem sua própria definição de REEE. Uma definição ampla foi resolvida pela União Europeia e pela Convenção de Basiléia, de acordo com WEEE Directive^[22].

De acordo com esta definição, REEE pode ser qualquer tipo de resíduo resultante de equipamentos elétricos e eletrônicos, incluindo todos seus componentes, subconjuntos, peças e consumíveis. Assim, todas as partes de um EEE quando ele é descartado se encaixam na definição de REEE ^[22].

A Tabela 1 a seguir mostra como REEE são divididos.

Tabela 1 - Categorias de REEE^[22].

Categorias de REEE	Exemplos
1. Grandes eletrodomésticos	Refrigeradores, máquinas de lavar, fornos de micro-ondas, radiadores elétricos
2. Pequenos eletrodomésticos	Aspiradores, ferros de passar, torradeiras, fritadeiras, facas elétricas, relógios
3. Equipamentos de telecomunicações e TI	Impressoras, computadores, mouses, telas, teclados, calculadoras, telefones, celulares
4. Equipamentos de consumo	Rádios, televisores, câmeras fotográficas, câmeras de vídeo, amplificadores de som, instrumentos musicais
5. Equipamentos de iluminação	Lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de sódio
6. Ferramentas elétricas e eletrônicas (exceto equipamentos industriais estacionários de grandes dimensões)	Serras, máquinas de costura, equipamentos de moagem, serragem, processamento de metais, madeiras e outros, ferramentas de soldagem, ferramentas de jardinagem
7. Brinquedos, equipamentos esportivos e equipamentos de lazer	Trens e carros elétricos, videogames portáteis, videogames, equipamentos de esportes contendo peças elétricas ou eletrônicas
8. Aparelhos médicos (exceto produtos implantados e infectados)	Equipamentos de radioterapia, ventiladores pulmonares, analisadores, refrigeradores
9. Instrumentos de monitoramento e controle	Detecores de fumaça, reguladores de calor, termostatos, painéis de controle
10. Distribuidores automáticos	Distribuidores automáticos de bebidas, produtos, dinheiro

Como esta definição de REEE é muito ampla, os materiais que compõem estes resíduos são complexos e não homogêneos. Muitos destes materiais podem ser tóxicos, como compostos com cloro e bromo, alguns metais que apresentam toxicidade, materiais ativos biologicamente, plásticos e ácidos^[23]. Na Tabela 2, tem-se a lista de materiais e componentes e sua descrição^[24].

Tabela 2 - Materiais e componentes de REEE^[24].

Materiais e componentes	Descrição
Baterias	Contêm metais tóxicos
Tubos de raio catódico	Contêm chumbo
Componentes contendo mercúrio	Mercúrio é utilizado em sensores e termostatos, por exemplo
Resíduos de amianto	O tratamento para resíduos com amianto é específico
Cartuchos de toner	Cartuchos de toner e resíduos de toner devem ser separados de REEE
Placas de circuito impresso	Podem conter cádmio em alguns componentes
Capacitores contendo bifenilo policlorinado (PCB)	Estes capacitores devem ser removidos de REEE e destruídos de forma segura
Telas de cristal líquido (LCDs)	Superfícies maiores que 100 cm ² devem ser removidas de REEE
Plásticos contendo retardantes de chama halogenados	Durante incineração, estes compostos podem liberar substâncias tóxicas
Equipamentos contendo CRC HCFC ou HFC	CFCs e outras substâncias nocivas devem ser destruídas
Lâmpadas de descarga a gás	Mercúrio deve ser removido

Os resíduos eletroeletrônicos são compostos por uma gama de equipamentos e materiais que, quando tratados, podem se tornar uma fonte secundária de obtenção de metais como cobre, alumínio e ouro, e mesmo plásticos^[24]. A composição geral dos REEE se encontra na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição de REEE^[18].

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

Um componente presente frequentemente em REEE são as placas de circuito impresso (PCIs), que representam cerca de 30 % de todo REEE^[15]. Estes componentes são importantes fontes de recuperação de materiais quando tratados, pois contêm materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos^[14].

3.2. Placas de circuito impresso (PCIs)

3.2.1. Fabricação

PCIs, plataformas nas quais componentes como chips semicondutores e capacitores são montados, fornecem conexões elétricas entre os componentes. São encontradas virtualmente em todos os produtos eletrônicos e elétricos^[25].

Muitas PCIs tem um papel duplo nos produtos, servindo como elemento estrutural e tendo uma função elétrica. Os dois tipos básicos de PCIs são flexível (flex) e rígido. A placa pode conter um substrato de vidro, cerâmico ou polimérico. Substratos de placas usadas na indústria ou aplicações comerciais

são tipicamente formadas por uma malha de fibra de vidro impregnada com resina epóxi resistente à chama. A fibra de vidro adiciona ao material força, flexibilidade e resistência^[25, 26].

Na fabricação de PCIs são tipicamente utilizados dois processos o processo subtrativo e o processo aditivo. No processo aditivo, as trilhas de cobre são eletrodepositadas na chapa de base, enquanto o processo subtrativo utiliza uma chapa já recoberta de cobre, na qual a imagem do circuito é depositada por processo serigráfico, laminação e corrosão química. Como a chapa utilizada como base no processo subtrativo é feita de cobre, a quantidade de cobre utilizada neste processo é maior do que no processo aditivo. Porém, o processo subtrativo é o processo mais utilizado na fabricação de PCIs pois pode ser aplicado a qualquer número de camadas^[27, 28].

3.2.2. Composição

As PCIs são compostas por materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos^[14]. Sua composição é heterogênea, e o tipo de composição de uma placa está relacionado ao seu uso, época e processo de fabricação. Uma composição típica de uma placa se encontra na Tabela 4.

Tabela 4 - Componentes de PCIs^[29].

Compo- nente	Não metais	Cobre	Solda	Ferro, ferrita	Níquel	Prata	Ouro	Paládio
Porcen- tagem	>70%	~16%	~4%	~3%	~2%	~0,05	~0,03	~0,01

As soldas em PCIs antigas geralmente eram feitas com ligas de estanho e chumbo. Porém, atualmente o uso destas ligas vem decaindo devido principalmente à toxicidade de compostos contendo chumbo, sendo substituído pelo uso de ligas de prata e estanho ou bismuto e estanho. Placas isentas de chumbo são chamadas de *lead-free*^[30].

Uma dificuldade encontrada no tratamento de PCIs é o fato de ter uma estrutura em camadas, podendo ser de face simples, face dupla ou multicamadas (Figura 1).

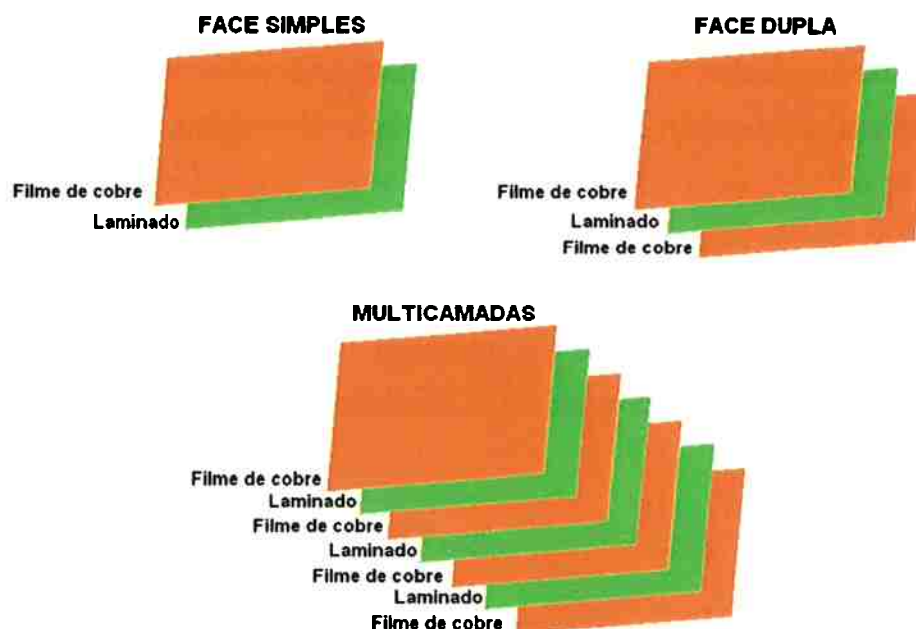


Figura 1 - Classificação de PCIs pelo número de camadas^[31].

Outra classificação é feita de acordo com o retardante de chama (FR-1, FR-2, FR-4), espessura crítica, teflon, CEM-1^[27, 28] (Tabela 5).

Tabela 5 - Identificação de PCIs^[32].

Identificação	Descrição
FR-1	Fabricadas em celulose impregnada com resina fenólica
FR-2	Fabricadas em celulose impregnada com resina fenólica
FR-4	Compostas de fibra de vidro com resina epóxi, absorvem menos água que FR-1 e FR-2
CEM-1	Formada por materiais compósitos como fibras de vidro e celulose com resina epóxi

Como PCIs têm uma composição de materiais orgânicos, metais e fibras heterogênea, seu tratamento pode ser problemático. Muitas vezes as placas (PCIs) são incineradas, podendo formar compostos tóxicos resultantes dos retardantes de chama que contêm bromo e que geram emissões de toxinas. Além disso, muitas vezes as PCIs são aterradas, o que pode contaminar o solo e a água subterrânea através da lixiviação dos metais pelos ácidos orgânicos da degradação anaeróbia da matéria orgânica^[33].

Muitas placas são feitas de filmes poliméricos como poliimidas, ou compósitos de fibra de vidro entrelaçada com uma resina termostática. Resinas comuns incluem resinas epóxi como bisphenol A, resinas epóxi multifuncionais baseadas em fenol e creosol, blendas de epóxi BT, ésteres cianados, e poliimidas. Assim como a resina, um temperador é necessário para criar um plástico termostático, sendo o mais comum temperador o dicianodiamida^[30].

Em computadores e equipamentos de telecomunicação, o tipo mais comum de PCI utilizada é FR-4, assim como em equipamentos de alto valor agregado. Já eletrodomésticos e televisores contêm predominantemente PCIs do tipo FR-2^[34].

A escolha do tipo de PCIs depende da aplicação do equipamento. Resinas epóxi difuncionais são adequadas para PCIs de camada única, enquanto resinas epóxi multifuncionais mais sofisticadas são utilizadas em PCIs de multicamada^[35].

3.3.Tratamento de REEEs e PCIs

Há diversos métodos de tratamento e reciclagem de REEEs e PCIs. Porém, devido à heterogeneidade dos materiais que compõem este tipo de resíduo, principalmente PCIs, o tratamento pode ser problemático. Por exemplo, em 2015 apenas 28 % do REEE foi reciclado na China, enquanto na União Europeia esse número foi de 37 % em 2013^[3,36]. Globalmente, somente 13-15 % do REEE é reciclado por vias formais^[2, 37].

A reciclagem de REEE pode potencialmente causar problemas ao meio ambiente e saúde humana se realizada de maneira inadequada ou informal, pois esse tipo de resíduo pode conter metais tóxicos e retardantes de chama halogenados^[38, 39]. O tratamento de placas de circuito impresso é comumente feito de maneira informal, liberando produtos nocivos ao meio ambiente^[37], e mesmo na metalurgia formal é necessário haver cuidado com produtos e reagentes^[40, 41].

Métodos mecânicos e químicos de processamento são tipicamente utilizados no tratamento de PCIs. Métodos mecânicos de processamento incluem moagem (a diminuição do tamanho do material é uma das operações mais críticas, pois é nestas operações que há liberação dos materiais)^[42], separação magnética, separação granulométrica, separação por densidade e separação eletrostática. Devido à natureza e tenacidade das PCIs, estes métodos podem apresentar problemas como a adesão de uma fração da parte metálica na resina pulverizada, além da geração de poluentes como particulados finos e gases tóxicos^[12, 25, 43-49]. Além disso, a fração não metálica apenas é utilizada em produtos de baixo valor, como pigmentos e pavimentação^[50-53].

Outros métodos de tratamento incluem processamentos hidrometalúrgicos^[54-58] e pirometalúrgicos^[59-62]. Estes métodos também podem ser problemáticos, uma vez que processos hidrometalúrgicos podem consumir grande quantidade de reagentes químicos, ter alto custo e produzir substâncias prejudiciais ao meio ambiente (como resíduos ácidos e lamas tóxicas)^[63-68], e processos pirometalúrgicos podem gerar poluição atmosférica através da liberação de dioxinas e furanos^[69].

3.3.1. Processamento mecânico

O processamento mecânico envolve operações unitárias de tratamento de minérios, sendo geralmente utilizado no pré-tratamento e concentração de

partes metálicas de resíduos, que podem ser posteriormente submetidas a um processo metalúrgico^[70].

O processamento mecânico envolve etapas de desmantelamento, moagem, classificação granulométrica, separação magnética, separação eletrostática, flotação, separação em meio denso, entre outras^[31].

3.3.1.1. Desmantelamento

Neste processo, partes do material a ser tratado podem ser retiradas anteriormente a outros processos mecânicos e processos químicos do tratamento, a fim de aumentar a eficiência da reciclagem. Partes desmanteladas incluem componentes tóxicos e que dificultam o tratamento, como cartuchos de toner, tubos de raio catódico e baterias, ou materiais valiosos. Em equipamentos elétricos e eletrônicos, esta etapa geralmente é manual^[1, 24].

3.3.1.2. Moagem

O processo de moagem é utilizado para diminuir o tamanho das partículas existentes na amostra e liberar materiais presentes em minérios, sucatas e resíduos. É uma das etapas mais críticas no processo de reciclagem^[24, 42, 71, 72].

Existem diversos tipos de moinhos, como moinhos de facas, moinhos de martelos, moinhos de pinos e moinhos de bolas, entre outros. O mecanismo de moagem de cada moinho é diferente, o que influi na cominuição, liberação e separação dos materiais presentes na amostra. Moinhos de facas têm um mecanismo de corte, enquanto moinhos de impacto, como moinhos de martelos e moinhos de bolas, utilizam mecanismos de abrasão e desgaste^[73].

A diminuição das partículas causada pela ação dos moinhos é imprescindível no tratamento de REEE^[24]. A cominuição das amostras expõe a

superfície ativa dos metais presentes, facilitando a posterior lixiviação^[74]. Zhang e Fossberg observaram que geralmente partículas metálicas de 2,0 mm ou menos são liberadas facilmente dos outros materiais durante a moagem de REEEs^[75], enquanto Chao, Hui, Wei, Jiangang e Xin observaram que placas de circuito impresso cominuídas a partículas menores que 0,6 mm têm suas partes metálicas e não metálicas dissociadas^[76].

3.3.1.3. Análise granulométrica

A análise granulométrica é um método de separação de materiais particulados por faixas granulométricas, ou seja, faixas representando diferentes tamanhos de partículas. Esta técnica utiliza gabaritos com aberturas de tamanho fixos, chamados de peneiras^[73].

No tratamento de REEE, a separação granulométrica geralmente é feita com peneiras vibratórias horizontais, de modo a se determinar se há concentração de materiais cerâmicos, poliméricos ou metálicos em faixas granulométricas preferenciais^[24].

Observa-se geralmente, por exemplo, que frações metálicas de REEE e PCIs particulados se concentram numa faixa específica de tamanho de partícula, entre 0,5 mm e 1,0 mm^[77, 78].

3.3.1.4. Separação magnética

Este método utiliza propriedades magnéticas de certos metais para concentrar e beneficiar minérios, sucatas e resíduos, separando a fração magnética das amostras do restante dos materiais^[71].

Os materiais podem ser classificados em três categorias: materiais ferromagnéticos (atraídos fortemente por campos magnéticos), materiais paramagnéticos (atraídos fracamente por campos magnéticos) e materiais diamagnéticos (repelidos por campos magnéticos)^[71].

Existem tipos diferentes de equipamentos de separação magnética: equipamentos de baixa intensidade, equipamentos de alta intensidade e equipamentos de correia cruzada (contendo altas e baixas intensidades de campo magnético)^[24].

Na recuperação de metais como cobre, ouro e prata presentes em REEE e PCIs, a separação magnética é um bom método de tratamento, pois separa a amostra em uma fração magnética rica em ferro, e uma fração não magnética rica nestes metais não magnéticos^[19, 79].

3.3.2. Processamento pirometalúrgico

Métodos de processamento pirometalúrgicos utilizam altas temperaturas e transferência de calor no tratamento de materiais^[80]. Estes processos podem ser utilizados para a formação de compostos, produção e purificação de metais, e tratamento de minérios, sucata e resíduos^[81, 82].

O mecanismo de processos pirometalúrgicos consiste em concentrar o material em uma fase metálica e em uma fase contendo escória, além de volatilizar polímeros presentes nas amostras através da quebra de ligações químicas das cadeias orgânicas^[56, 80]. O material volatilizado é composto de gases que contêm carbono, como gás carbônico, monóxido de carbono e também gases inorgânicos halogenados. Alguns destes gases são tóxicos e precisam ser tratados^[30, 83].

A temperatura utilizada em processos pirometalúrgicos geralmente varia de 500°C a 1600°C para processamento, extração e refino de metais^[84], e em temperaturas acima de 700°C nota-se uma expressiva diminuição da quantidade de polímeros sólidos presentes na amostra^[74, 85].

3.3.3. Processamento hidrometalúrgico

Métodos de tratamento hidrometalúrgicos utilizam a interface entre uma fase sólida e uma fase líquida (geralmente variando entre 10°C e 300°C), na qual ocorrem reações químicas. As soluções podem ser aquosas ou orgânicas e o produto do processo pode conter metais, sais ou outros compostos^[86-88].

Os processos hidrometalúrgicos para tratamento de REEE inicialmente envolvem operações de lixiviação de materiais, sucata, resíduos ou minérios. Os metais presentes na amostra submetida aos processos sofrem dissolução pela ação das soluções aquosas e lixiviantes^[87, 88].

Após o término do processo inicial de lixiviação, é necessária a utilização de algum método para separar a parte sólida insolúvel na solução da parte líquida, rica em material lixiviado. Esta etapa pode envolver operações de espessamento e filtração^[16, 84].

Posteriormente, se necessário, é feita a purificação dos licores de lixiviação, para facilitar a etapa de recuperação dos produtos lixiviados. Esta etapa envolve processos de precipitação seletiva, adsorção em carvão ativado, extração por solvente ou eletrodeposição^[16].

A recuperação dos metais lixiviados no processo é a última etapa, na qual os materiais de interesse podem ser recuperados de diversas formas, como sais ou hidróxidos, através de técnicas de precipitação e cristalização. Também é possível recuperar os metais na forma metálica, através de técnicas de cementação, redução por oxigênio ou eletrodeposição^[16].

Pode-se associar ao processo hidrometalúrgico algum processo eletrometalúrgico, para a recuperação de metais presentes em sucatas. Esta associação é largamente empregada na metalurgia^[89-91].

3.3.3.1. Lixiviação

A lixiviação é um processo hidrometalúrgico que utiliza soluções aquosas para concentrar e separar íons metálicos. Técnicas de lixiviação podem utilizar cianetos, amônia, ácidos, álcalis e bactérias (biolixiviação)^[92, 93]. Uma maneira de se estudar a estabilidade de espécies metálicas sob diferentes condições de pH e potencial de oxi-redução é a utilização de Diagramas de Pourbaix, que dão as condições de equilíbrio em meio aquoso em uma dada temperatura^[87].

Estes diagramas, de modo geral, apresentam regiões de^[94]:

- Corrosão, na qual a lixiviação ocorre e o metal se encontra em uma forma iônica;
- Passivação, na qual há formação de óxidos ou hidróxidos insolúveis;
- Estabilidade, na qual o metal se encontra em sua forma metálica.

3.4. Metais

A seguir faz-se uma breve revisão sobre a toxicidade dos metais comumente encontrados em REEE e PCIs.

3.4.1. Alumínio

Em excesso, pode ser nocivo ao organismo humano, causando doenças ósseas e neurológicas. Em concentrações acima de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em ambientes com pH menor que 5,5, o alumínio pode levar à morte peixes e macroinvertebrados^[95-97].

3.4.2. Chumbo

O chumbo metálico e em forma de sulfato de chumbo é pouco absorvido por organismos. Porém, alguns de seus sais solúveis são altamente tóxicos. Sua absorção pode causar danos ao sistema nervoso, alterações sanguíneas, toxicidade renal, entre outros. Os efeitos nocivos do chumbo acumulado em organismos são resultado de seu efeito bioquímico^[98, 99].

3.4.3. Cobre

O cobre é um elemento indispensável no organismo animal, porém seu excesso pode causar vômitos, câibras, convulsões ou mesmo a morte. Propriedades incluem ductilidade, resistência à deformação e ruptura, maleabilidade e condutividade térmica e elétrica, sendo o melhor metal condutor depois da prata. É insolúvel em ácido clorídrico e sulfúrico diluído, porém na presença de oxigênio há solubilização^[99-101].

É um metal cuja mineração, produção e consumo são expressivos mundialmente, sendo o Chile o país responsável por um terço do fornecimento de cobre mundial. A mineração de cobre tem crescido de maneira significativa nos últimos cem anos, e sua produção anual foi estimada em 16,1 milhões de toneladas em 2011^[102]. Espera-se que a qualidade dos minérios de cobre decaia gradativamente à medida que os minérios de maior grau são extraídos, causando um impacto negativo na produção do metal^[103, 104].

3.4.4. Estanho

O estanho é um importante elemento de ligas, funcionando como elemento de base ou como aditivo, devido à sua fusibilidade (soldas, tipos de impressão), seu poder de resistência ao atrito (ligas antifricativas), a facilidade de moldagem (vasilhas, objetos de arte) e a ação endurecedora (bronzes). É

um metal maleável e dúctil, solúvel em ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico^[100, 101].

3.4.5. Ferro

É indispensável ao organismo humano, sendo uma de suas funções o transporte de oxigênio no sangue e de elétrons da mitocôndria. Em excesso pode causar lesão hepática (cirrose), diabetes *mellitus* e modificações no pigmento da pele (hemossiderina)^[99].

3.4.6. Níquel

É um metal duro, dúctil, maleável e tenaz (capaz de absorver energia antes de haver fratura). É fracamente magnético, e solúvel em ácido clorídrico e sulfúrico. Seu ferromagnético se acentua acima de 358°C e a 20°C sua estrutura cristalina é cúbica de faces centradas. Compostos de níquel podem ser carcinogênicos, e exposição ao níquel muitas vezes causa dermatite^[98, 100, 101].

3.4.7. Ouro

É um metal maleável, dúctil e resistente a ácidos, sendo lixiviado apenas em água régia. Por sua elevada condutibilidade elétrica e resistência a agentes corrosivos, o ouro é empregado na indústria elétrica e eletrônica, no revestimento de circuitos impressos, contatos, terminais e sistemas semicondutores^[101].

3.4.8. Prata

É um metal maleável e dúctil, de aspecto branco e brilhante, insolúvel em ácido clorídrico e ácidos sulfúrico e nítrico diluídos. É o metal com maior condutividade elétrica e térmica, sendo utilizado na produção de dispositivos condutores. Apesar de ser um metal mais condutor que o cobre, este é usado preferencialmente na indústria por ser mais barato que a prata^[101].

3.4.9. Zinco

Elemento indispensável para a saúde humana, participa de diversos processos metabólicos. Em excesso pode gerar problemas gastrointestinais, vômito, náuseas, letargia e fadiga. Em sua forma metálica, é pouco disponível e não representa riscos ecológicos, porém pode reagir com substâncias como ácidos e oxigênio, formando compostos tóxicos^[105-107].

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

No estudo de reciclagem de placas de circuito impresso de impressoras obsoletas utilizou-se um lote de 6,7 kg de placas (correspondente a 146 placas), que foram em seguida processadas e caracterizadas. A Figura 2 mostra a placa utilizada (frente e verso), e a Figura 3 mostra o perfil da placa.

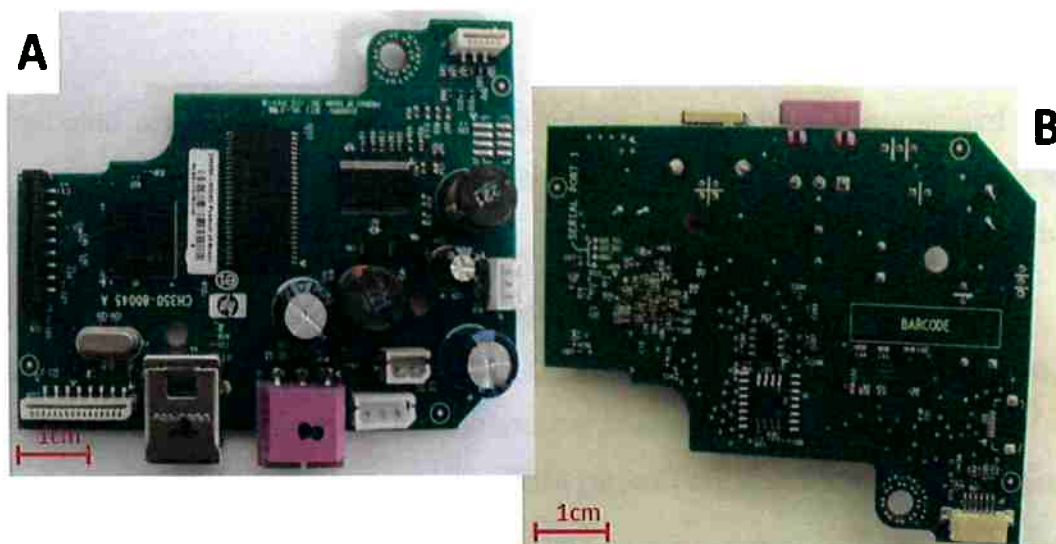


Figura 2 - Placa de circuito impresso de impressoras obsoletas.

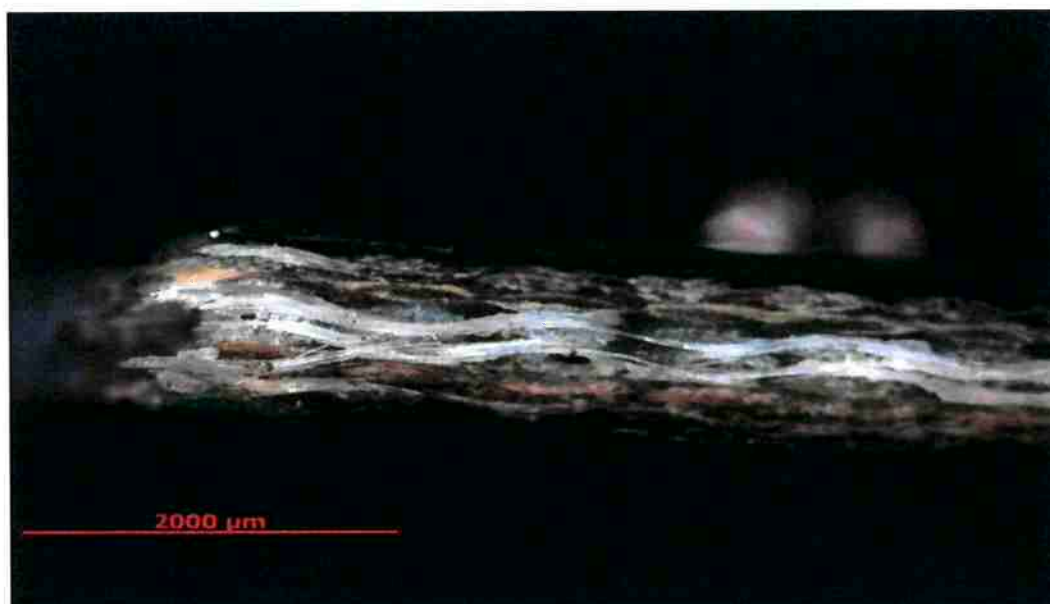


Figura 3 - Perfil da placa de circuito impresso utilizada em lupa binocular.

4.1. Processamento mecânico

O tratamento das placas iniciou-se com seu processamento mecânico, especificamente moagem, separação magnética e análise granulométrica.

4.1.1. Moagem

Inicialmente moeu-se as placas de circuito impresso com o objetivo da liberação e separação dos materiais, para aperfeiçoar o processo de recuperação dos metais^[31].

Primeiramente moeu-se as placas inteiras em um moinho de facas (Rone FA 2305) com grelha de 9 mm. Quarteou-se o material resultante (Figura 4) até se obter frações de aproximadamente 30 g, e uma porção foi retirada para posterior caracterização (fração MF9).



Figura 4 - Quarteador tipo Jhones utilizado para fracionar o material.

Em seguida, moeu-se o produto resultante da moagem anterior novamente no moinho de facas (Figura 5), com uma grelha de 6 mm. Nesta etapa também foi feito o quarteamento até a obtenção de frações de

aproximadamente 30 g, e uma fração foi retirada para posterior caracterização (fração MF6).



Figura 5 - Moinho de facas Rone FA 2305.

Por fim, o produto resultante da moagem em moinho de facas foi utilizado em um moinho de martelos (Figura 6) com grelha de 1 mm. Ao produto final moído se deu a identificação M.



Figura 6 - Moinho de martelos marca Astecma modelo 18/18.

O material moído foi em seguida quarteado até frações de aproximadamente 400 g. Uma destas frações foi separada para análise granulométrica e ensaios de caracterização, e o restante do material foi levado ao separador magnético.

4.1.2. Separação magnética

O material moído foi utilizado em um separador magnético de tambor via seca, de potência 0,75 cv, marca Inbras e modelo HFP – RE 15 x 12 (Figura 7) do Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, com regulagem de 27,6 rpm e 25 % de vibração (parâmetros mínimos do equipamento).



Figura 7 - Separador magnético de tambor via seca marca Inbras modelo HFP- RE 15x12.

As frações obtidas após a separação foram identificadas como MA (material magnético) e NMA (material não magnético). Quarteou-se cada fração

até aproximadamente 250 g, e a porção obtida de cada fração seguiu para a etapa de análise granulométrica e caracterização.

4.1.3. Análise granulométrica

As frações separadas previamente para classificação granulométrica e caracterização foram utilizadas nesta etapa do processo. Foram utilizadas peneiras vibratórias com malhas de 1 mm (Mesh/Tyler 16), 0,5 mm (Mesh/Tyler 32), 0,21 mm (Mesh/Tyler 70), 0,125 mm (Mesh/Tyler 120), 0,053 mm (Mesh/Tyler 270) e fundo. O ensaio durou 15 minutos.

As frações obtidas foram identificadas da seguinte maneira:

- Material moído retido em:
 - Malha de 1 mm: M+1;
 - Malha de 0,5 mm: M-1+0,5;
 - Malha de 0,21 mm: M-0,5+0,21;
 - Malha de 0,125 mm: M-0,21+0,125;
 - Malha de 0,053 mm: M-0,125+0,053;
 - Fundo: M-0,053.

4.2. Caracterização

Em seguida foram realizados ensaios de caracterização para as frações obtidas na análise granulométrica, amostra M, amostra MF6, amostra MF9, amostra MA e amostra NMA. Os métodos utilizados nesta etapa foram: observação em lupa binocular, ensaio de perda ao fogo, digestão em água régia e espectrometria de emissão ótica por indução de plasma (ICP-OES), modelo 710, marca Varian.

Um fluxograma sobre os ensaios de caracterização se encontra na Figura 8.

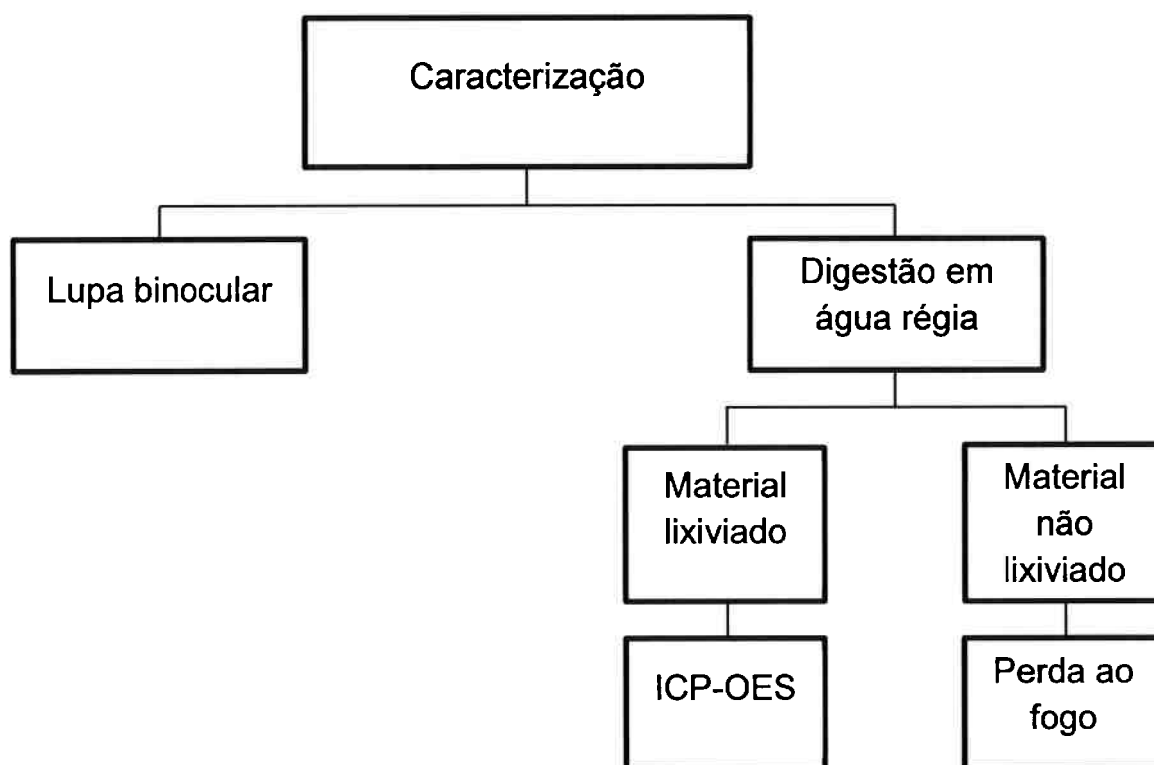


Figura 8 - Fluxograma das etapas de caracterização.

É importante ressaltar que, mesmo que os ensaios de digestão em água régia e lupa sejam feitos paralelamente, não há comprometimento do processo porque todas as parcelas foram devidamente quarteadas, sendo, portanto representativas.

4.2.1. Lupa

As frações de interesse (moinho de facas e grelha 9 mm - MF9, moinho de facas e grelha 6 mm - MF6, moinho de martelos e grelha 1 mm - M, fração não magnética - NMA, fração magnética - MA e frações resultantes da análise granulométrica) foram observadas em lupa binocular a fim de se obter uma avaliação visual dos materiais constituintes da placa em cada fração.

A observação foi feita com diferentes alíquotas da mesma amostra e de modo a capturar diversas regiões e analisar o processo de liberação dos materiais. Utilizaram-se aumentos de 12,5X e 25X.

4.2.2. Digestão em água régia

As frações de interesse (frações da análise granulométrica, amostra M, amostra MA e amostra NMA) foram encaminhadas para um ensaio de digestão em água régia. A solução foi preparada utilizando-se uma relação de 3 HCl : 1 HNO₃.

Para o ensaio utilizou-se uma proporção de 20 mL de solução de água régia para 1 g de resíduo. O resíduo sofreu digestão durante 24 horas em temperatura ambiente.

Após este período, as soluções foram filtradas (filtração simples) com papéis de filtro quantitativos (7,5 µm) previamente identificados e pesados. De cada filtrado retirou-se uma alíquota de 10 mL para posterior análise química por ICP-OES para avaliação qualitativa e quantitativa dos metais presentes.

O resíduo sólido não lixiviado foi lavado no próprio papel de filtro com água deionizada e em seguida mantido em estufa (aproximadamente 60°C) por 24 horas.

O material lixiviado corresponde à fração metálica presente nas PCIs utilizadas, enquanto o resíduo sólido representa a porção cerâmica e polimérica.

O resíduo sólido resultante da digestão em água régia foi pesado para se determinar, através da diferença entre a massa final e a massa inicial, a massa de metais presentes na amostra, e em seguida foi encaminhado para o ensaio de perda ao fogo.

4.2.3. Perda ao fogo

O resíduo sólido resultante da digestão em água régia após a filtração foi encaminhado a um ensaio de perda ao fogo, em forno tipo mufla a 800°C durante 1 hora, em atmosfera simples.

A temperatura foi escolhida devido ao fato de que resinas epóxi geralmente degradam a uma temperatura de 750°C. A atmosfera não foi controlada porque os metais que existiam na amostra foram lixiviados na digestão em água régia. Caso as amostras não tivessem sido submetidas a este tipo de lixiviação, o ensaio precisaria de uma atmosfera inerte, por exemplo, de argônio, pois o oxigênio presente no ar atmosférico, a alta temperaturas, oxida metais^[108-110].

As amostras foram preparadas colocando-se o resíduo sólido resultante do ensaio de digestão em água régia em navículas de alumina, previamente identificadas e pesadas.

O aquecimento do forno ocorreu a uma taxa de 10°C por minuto, e quando a temperatura de 800°C foi atingida, cronometrou-se 1 hora. No final deste período, o forno foi desligado e mantido fechado para o resfriamento até temperatura ambiente, durante 24 horas.

As navículas foram retiradas do forno e pesadas, possibilitando o cálculo do balanço de massa. A diferença entre a massa final e a massa inicial utilizada no ensaio corresponde à fração de polímeros existentes na amostra, pois estes são voláteis. A massa resultante corresponde à fração de materiais cerâmicos, pois os materiais metálicos já haviam sido lixiviados no ensaio anterior (digestão em água régia).

4.2.4 Espectrometria de emissão ótica por indução de plasma ICP-OES

As alíquotas retiradas dos *liquores* resultantes da digestão em água régia foram diluídas com água deionizada para serem analisadas por ICP-OES (Figura 9), para se determinar os metais das PCIs e a quantidade de cada metal.

Foram realizadas diluições de 100, 1000 e 10000 vezes. Estas diluições foram feitas para que as leituras ficassem dentro da concentração da curva de calibração.



Figura 9 - Equipamento de Espectrometria de Emissão Ótica por Indução de Plasma (ICP-OES) marca Varian modelo 710.

4.3. Processamento Hidrometalúrgico

O material não magnético (NMA) foi encaminhado para um tratamento hidrometalúrgico. Este foi composto de lixiviações em meio ácido para

obtenção de dois concentrados: um rico em alumínio, zinco e estanho e um concentrado rico em cobre.

4.3.1. Ácido Sulfúrico

Uma fração do material NMA foi colocada em contato com ácido sulfúrico de concentração 1M na proporção 1 : 10 (sólido : líquido), sob agitação magnética e aquecimento durante 4 horas. A temperatura foi mantida constante a 75°C, e verificou-se a variação do pH.

Coletou-se o liquor resultante, que foi diluído para ser analisado por ICP-OES, enquanto o resíduo sólido final foi secado em estufa por 24 horas para seguir para a próxima etapa.

4.3.2. Ácido Sulfúrico e Meio Oxidante

O resíduo resultante da lixiviação anterior foi colocado em contato com ácido sulfúrico na proporção 1 : 10 de sólido : líquido, sob agitação magnética e aquecimento por 4 horas. Durante o ensaio, adicionou-se 10 mL de peróxido de hidrogênio 130 volumes (como agente oxidante, em meio ácido) a cada meia hora (total de 80 mL). A temperatura foi mantida constante a 75°C e verificou-se a alteração do pH.

Coletou-se o liquor resultante, que foi diluído para ser analisado por ICP-OES, enquanto o resíduo sólido final foi secado em estufa por 24 horas e pesado.

4.3.3. Espectrometria de emissão ótica por indução de plasma ICP-OES

As alíquotas retiradas dos *liquores* resultantes das lixiviações foram devidamente diluídas com água deionizada para serem analisadas por ICP-OES, de maneira análoga à etapa de caracterização. Deste modo foi possível determinar os metais extraídos do resíduo e a quantidade extraída de cada metal.

5. RESULTADOS E ANÁLISES

A seguir se encontram os resultados das etapas de processamento mecânico e caracterização das PCIs utilizadas.

5.1. Processamento mecânico

5.1.1. Moagem

O processo de moagem envolveu algumas perdas de material, que estão dispostas na Figura 10 a seguir.

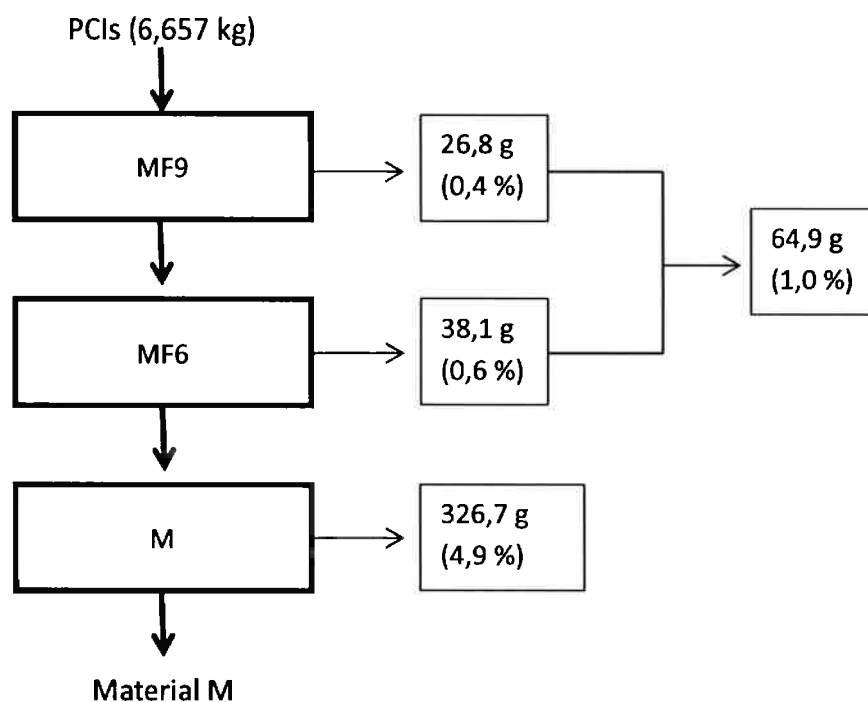


Figura 10 - Resultado simplificado de moagem com respectivas perdas de material.

A quantidade resultante de material M foi de 6,206 kg, devido a perdas e retiradas de amostras para outros ensaios.

O material moído apresenta maior liberação dos materiais presentes na placa, principalmente pelo fato de que o cobre se encontra entre camadas de fibra de vidro e resina.

O material moído pelo moinho de martelos apresenta uma liberação maior do que o material moído pelo moinho de facas porque os martelos provocam abrasão do material, enquanto as facas apenas provocam seu corte. O cobre que se encontra no interior da placa não é liberado apenas com seu corte.

Isso foi comprovado pelas análises da digestão em água régia e observação em lupa binocular, discutidos mais adiante.

5.1.2. Separação magnética

Dos 6,206 kg obtidos na moagem, 5,819 kg passaram por separação magnética, enquanto o restante foi utilizado em outros ensaios. Perdas de material que ocorreram durante a separação magnética e quantidades resultantes se encontram na Figura 11 a seguir.

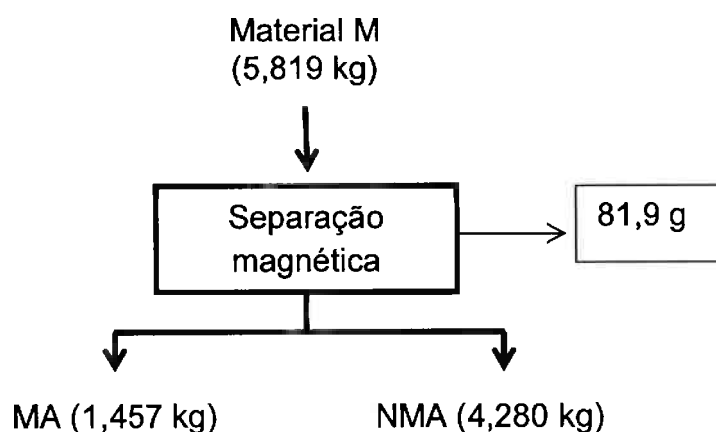


Figura 11 - Resultado simplificado de separação magnética com respectiva perda de material.

Assim, as placas contêm 74,7 % de material não magnético e 25,3 % de material magnético, desconsiderando as perdas.

Na Figura 12 a seguir se encontra um esquema simplificado do balanço de massa global da separação magnética, incluindo perdas, em porcentagem.

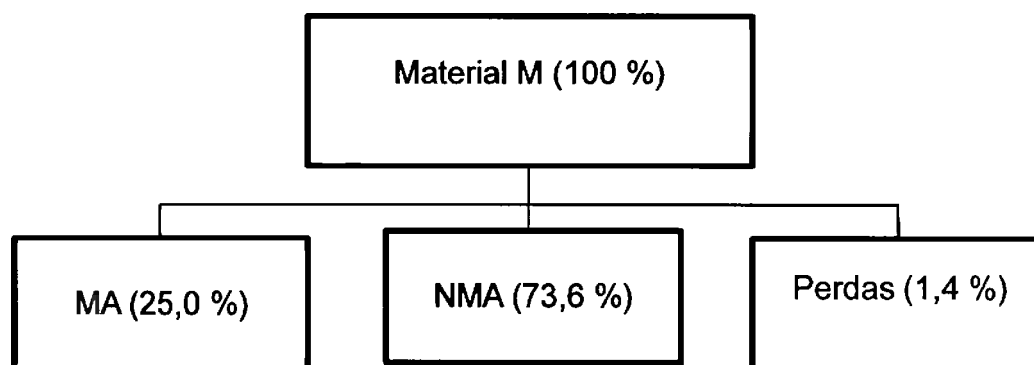


Figura 12 - Esquema simplificado do balanço de massa global da separação magnética com respectiva perda, em porcentagem.

A separação magnética foi feita para evitar a interferência do ferro nas etapas de rota química e concentrar os metais de interesse na fração NMA, principalmente cobre^[31]. Os resultados de digestão em água régia, e portanto composição das frações, serão discutidos mais adiante.

5.1.3. Análise granulométrica

A seguir está apresentado em forma de gráfico o resultado da separação granulométrica (Figura 13).

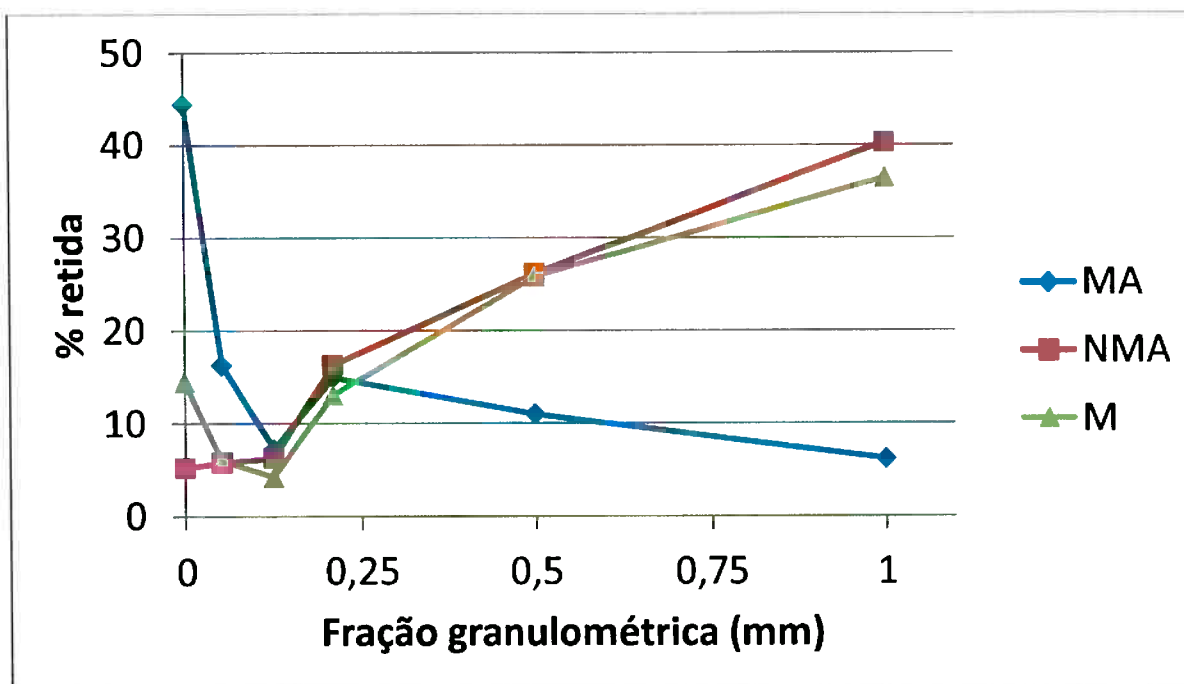


Figura 13 - Separação granulométrica: amostras M, MA e NMA.

É possível observar que o material moído e o material não magnético apresentam um comportamento similar, ficando retidos nas peneiras com grelha de 0,5 mm e 1 mm. A quantidade de material moído retido nessas peneiras foi de 62,32 % do total, enquanto a quantidade de material não magnético retido foi de 66,43 %.

O material magnético apresentou um comportamento diferente, sendo que 44,39 % do material ficou retido no fundo (partículas menores do que 0,053 mm). Isto é explicado pelo fato de que o ferro existente na placa, por ser mais duro que outros metais, foi mais finamente cominuído. Também é um indício da possível existência de fibra de vidro no material magnético, que pode ter sido arrastada juntamente com partículas magnéticas (o que pode ser comprovado na visualização em lupa binocular).

A separação granulométrica foi feita a fim de se determinar se há concentração de algum material em uma faixa granulométrica específica. Isto é importante porque a separação granulométrica é mais barata do que a separação magnética, logo, havendo acúmulo de material magnético em uma faixa, este método pode ser preferencial.

A análise química (digestão em água régia) de cada fração resultante da análise granulométrica se encontra discutida mais adiante.

5.2. Caracterização

5.2.1. Lupa

A seguir encontram-se as figuras obtidas na observação por lupa binocular, assim como uma análise visual.

A Figura 14 mostra o material após a cominuição em moinho de facas com grelha de 9 mm (fração MF9).

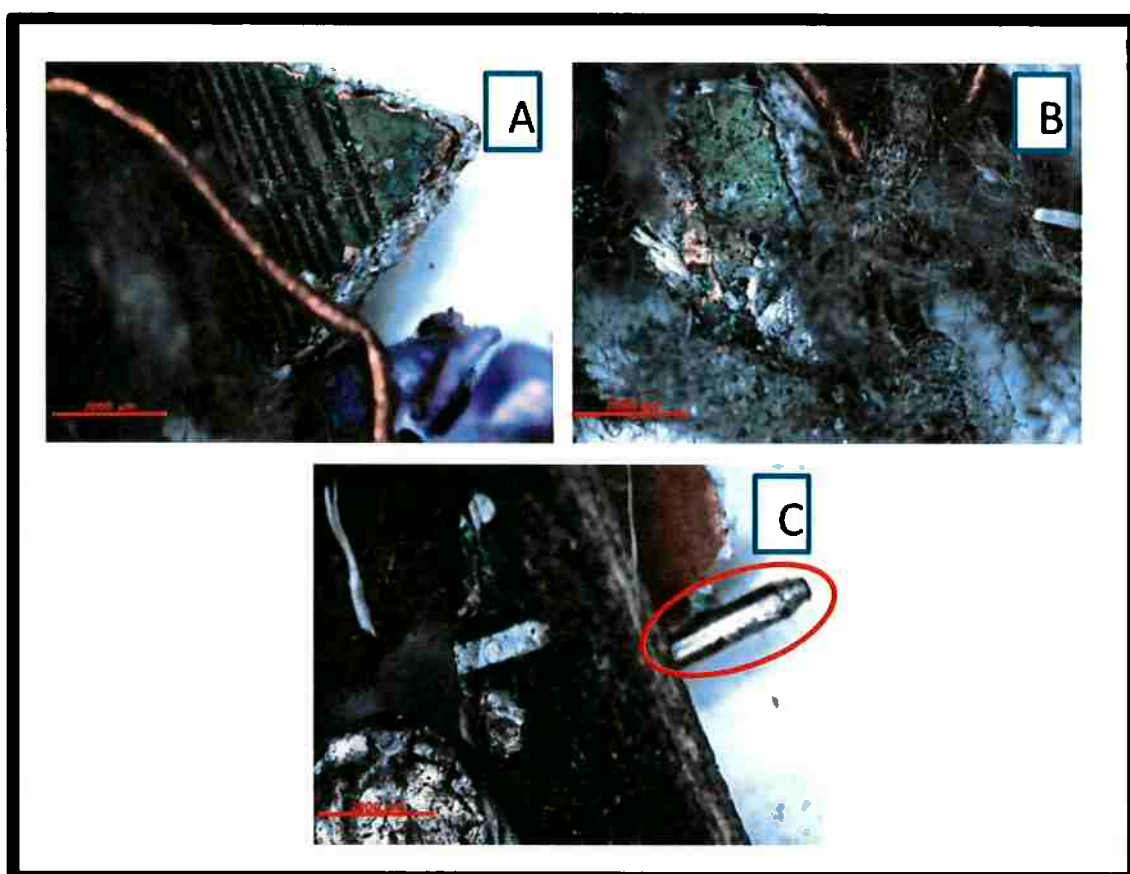


Figura 14 - Amostra MF9, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 µm.

Na Figura 14, em A e B verifica-se pedaços da placa onde se nota a provável presença de cobre não liberado com cobertura verde para proteção UV e estrutura interna possivelmente de fibra de vidro. Também se nota a presença de um corpo roxo em A, fibra de vidro liberada (emaranhados cinza) possivelmente contaminado com material magnético (escuro) e fios de cor alaranjada (característica do cobre) em A e B, sendo provavelmente proveniente da bobina. Em C, em destaque(C1), verifica-se um componente eletrônico provavelmente metálico (como chumbo, zinco, ferro, alumínio ou estanho), devido à sua forma e brilho.

Verifica-se que o material desta fração foi cisalhado pelo moinho de facas, porém o material não foi todo liberado.

A Figura 15 mostra o material após a cominuição em moinho de facas com grelha de 6 mm (fração MF6).

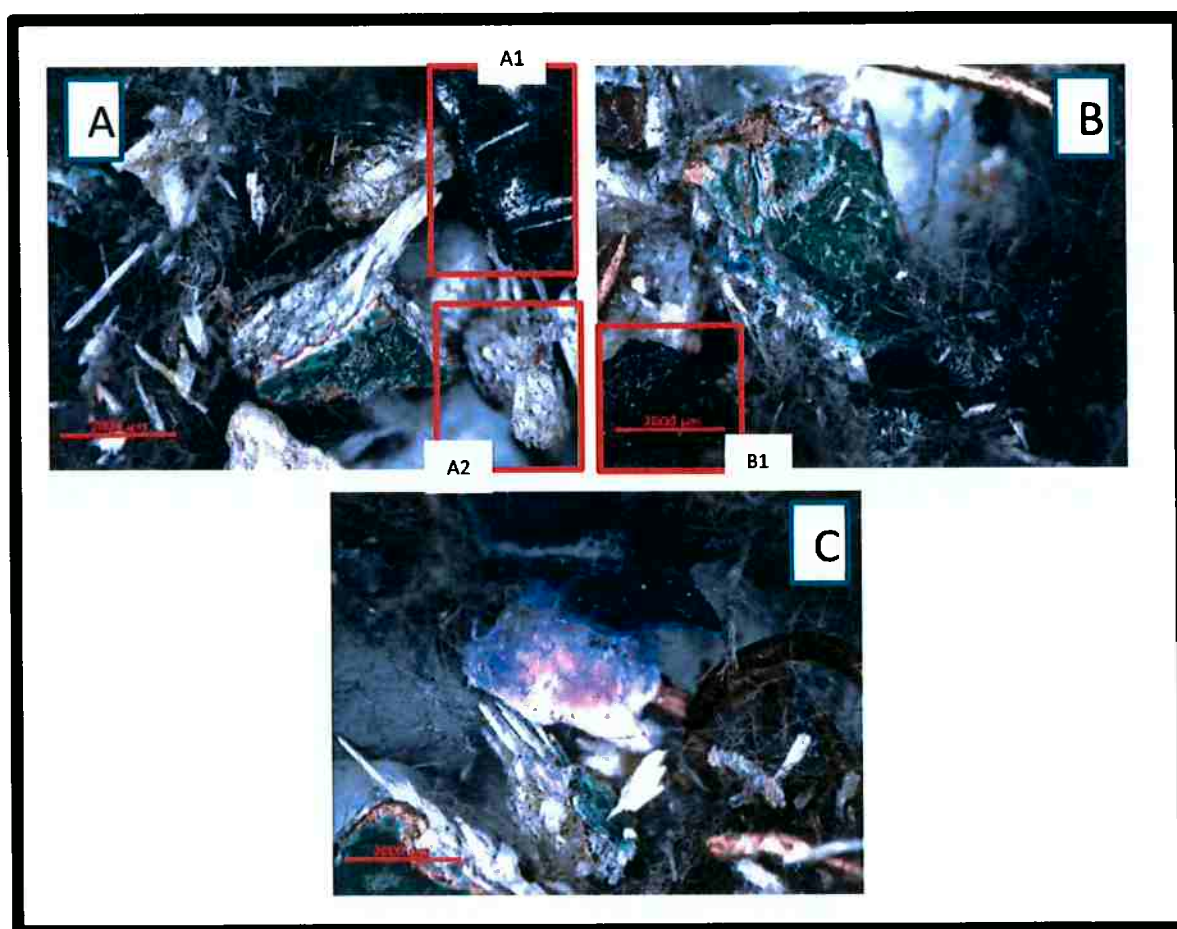


Figura 15 - Amostra MF6, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μ m.

Na Figura 15, verifica-se em A e B pedaços de PCI com provável cobre não liberado com cobertura verde e envolvendo estrutura branca (característica de fibra de vidro). Nota-se a existência de fibras liberadas possivelmente contaminadas por material magnético (acinzentadas) e uma fase brilhante e escura (metálica ou polimérica) em destaque A1 e B1. Há uma fase clara (A2), podendo ser metálica ou polimérica. Em B e C nota-se a presença de fios provenientes das bobinas de cobre. No centro de C há um corpo roxo possivelmente polimérico.

Por ter sido moída em moinho de facas, a amostra continua com características de cisalhamento, porém grande parte do material fibroso pode capturar outras partículas menores e dificultar seu tratamento.

A Figura 16 mostra o material após a cominuição em moinho de martelos com grelha de 1 mm (fração M).

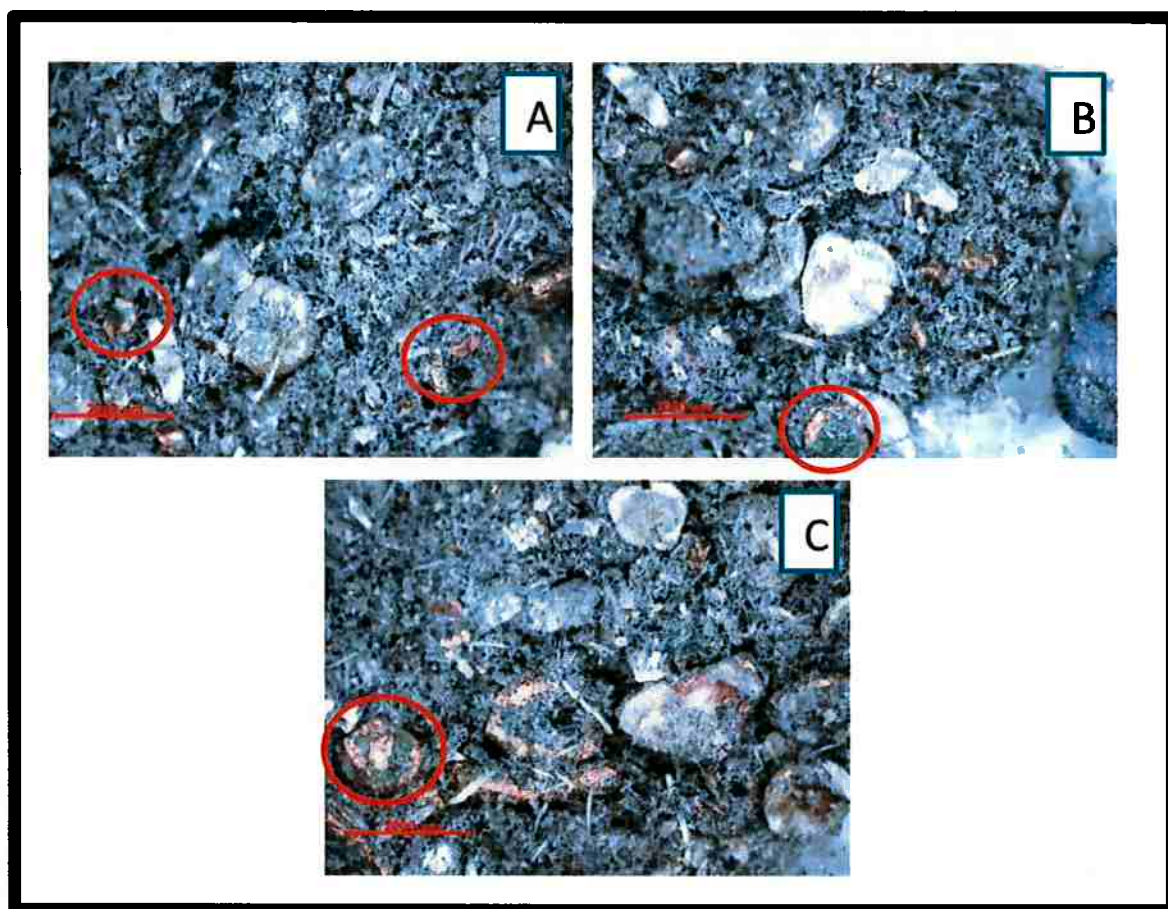


Figura 16 - Amostra M, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μm .

Verifica-se na Figura 16 a existência de fase clara em A e B, provavelmente metálica ou polimérica, e emaranhando de fibras. Em destaque nas imagens se notam pedaços da placa contendo material alaranjado, e em A verifica-se lâminas deste material liberado, possivelmente cobre, além dos fios provenientes da bobina. Em C há presença de material laranja em formato esferoide e em lâminas. A presença de materiais metálicos esferoides é comum em moinhos de impacto (como o moinho de martelos), devido à compactação dos metais causada pelo impacto^[111].

É possível notar que o tamanho de partícula e a abrasão causada pelo moinho de martelos tornou a amostra mais homogênea. A grelha utilizada (1mm) foi importante para maior homogeneização e cominuição das partículas, o que facilita o tratamento devido a maior liberação dos materiais.

A Figura 17 mostra a fração de material não magnético NMA.

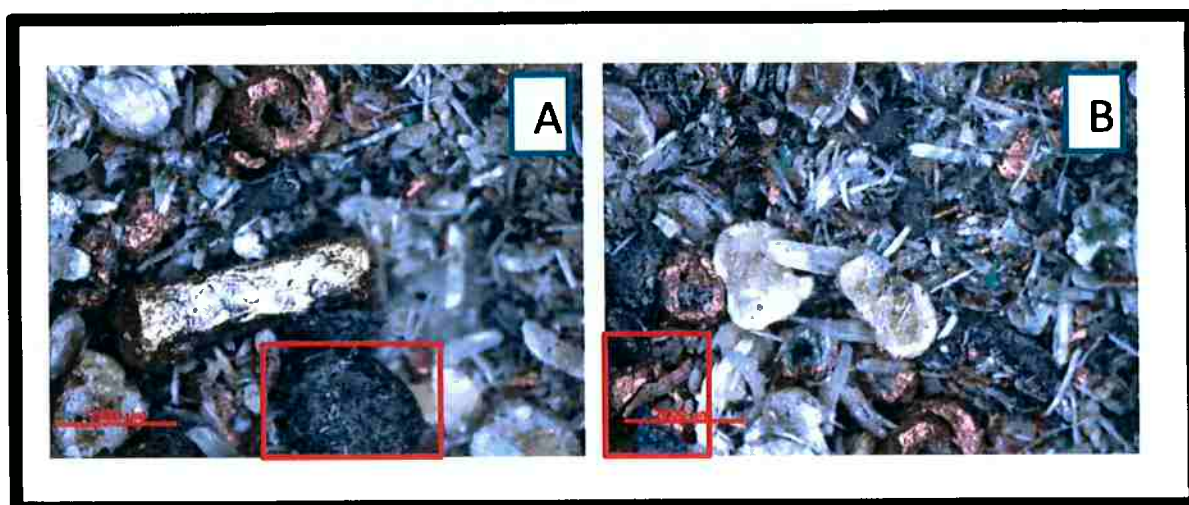


Figura 17 - Amostra NMA, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μm.

Na Figura 17 verificam-se fios enrolados de cor alaranjada, o que pode indicar que são provenientes das bobinas de cobre. Em B há presença de esferoides claros provavelmente poliméricos. Presença de corpo brilhante possivelmente metálico (prateado e dourado) na figura A, e corpo escuro coberto por fibras em destaque. Na figura B verifica-se, em destaque, a

existência de lâminas alaranjadas que podem ter sido liberadas da placa devido à abrasão causada pelos martelos do moinho.

A Figura 18 mostra a fração de material magnético MA.

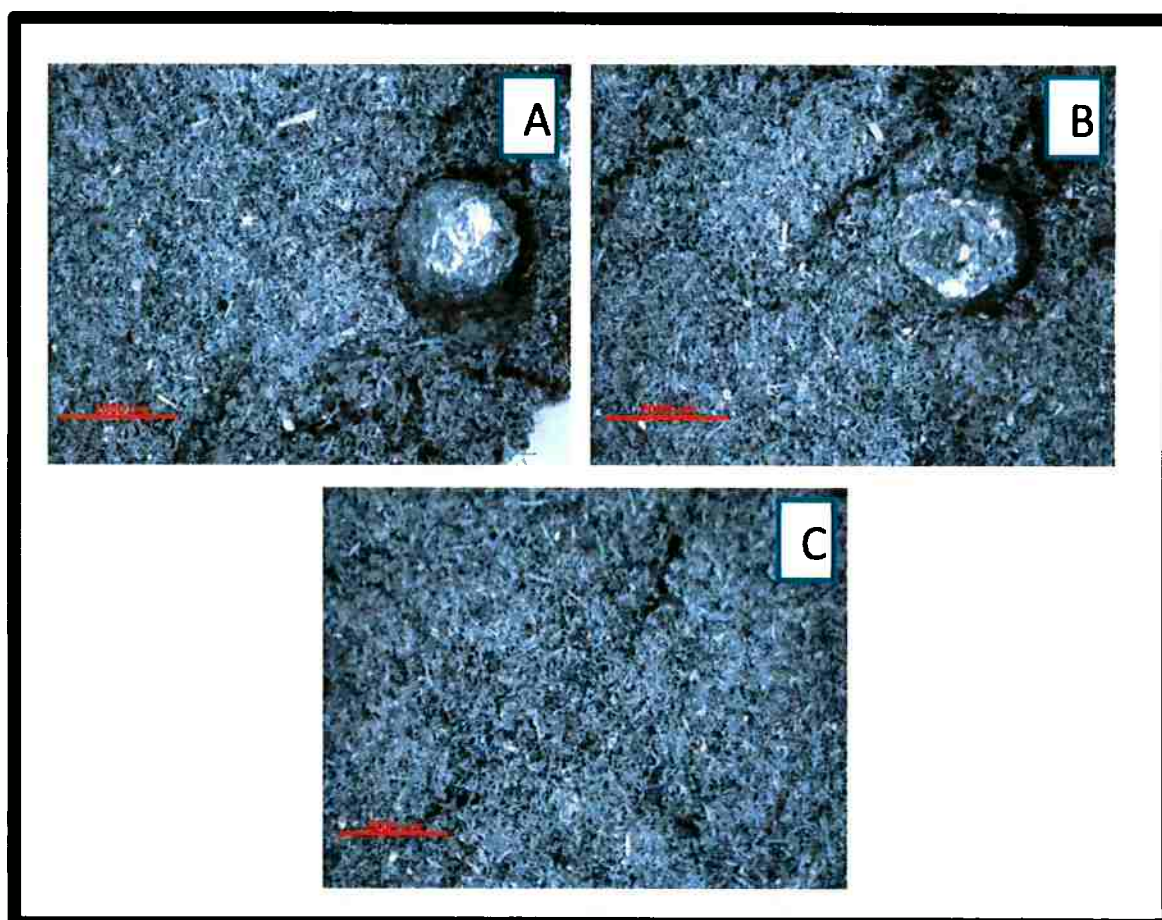


Figura 18 - Amostra MA, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 μm .

Na Figura 18, as imagens do material magnético contêm um material predominantemente de cor escura. Isto é esperado, pois materiais magnéticos geralmente possuem esta coloração. Também se verifica a presença de esferas brilhantes como em A e B, que podem ser algum metal magnético, ou podem ter sido arrastadas juntamente com o material magnético. Nota-se também a presença do material fibroso existentes no material moído e no material não magnético. Este material, provavelmente fibra de vidro, pode ter sido contaminado pelo material magnético e arrastada para esta fração.

A Figura 19 mostra as frações resultantes da separação granulométrica.

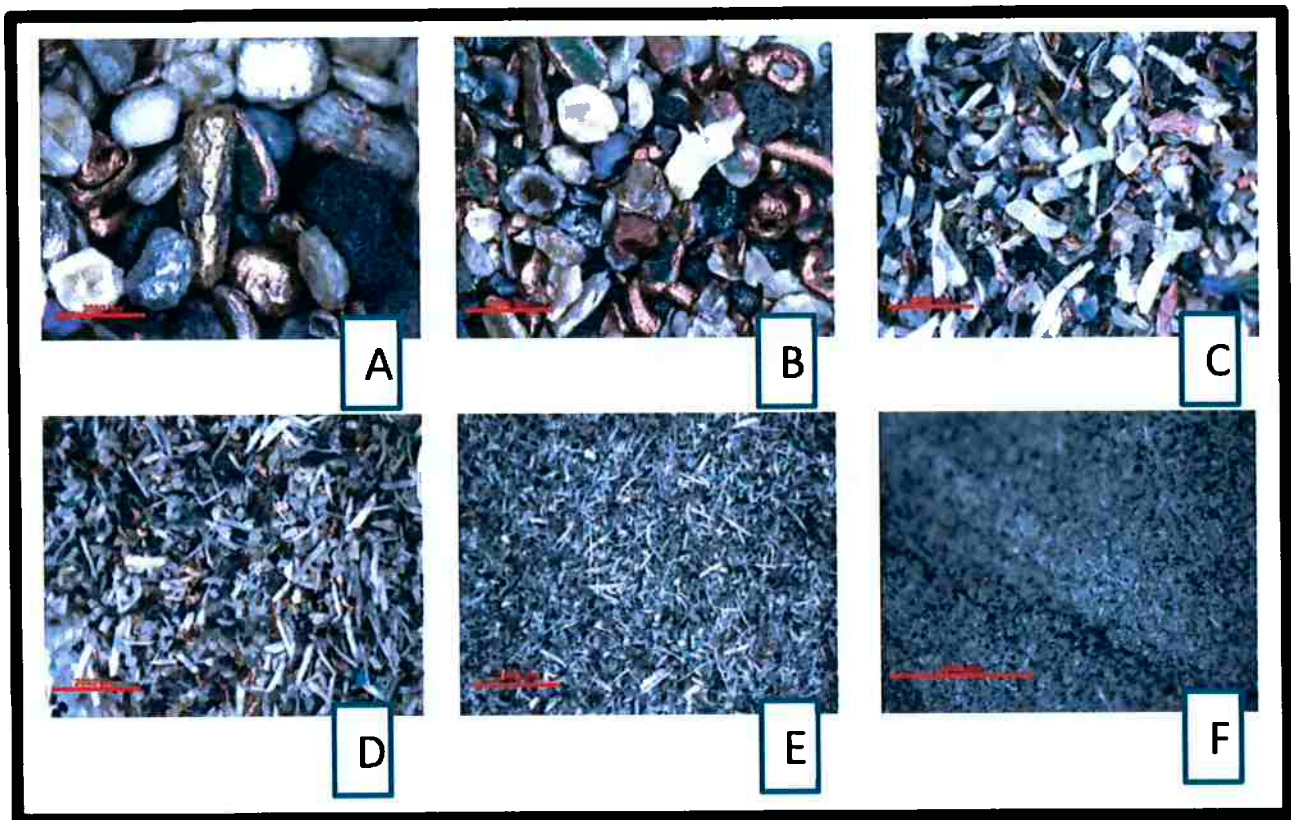


Figura 19 - Faixas granulométricas, visualização em lupa binocular, escala em vermelho 2000 µm.

Na Figura 19 acima, as imagens estão distribuídas da seguinte maneira:

- Imagem A: $M+1$;
- Imagem B: $M-1+0,5$;
- Imagem C: $M-0,5+0,21$;
- Imagem D: $M-0,21+0,125$;
- Imagem E: $M-0,125+0,053$;
- Imagem F: $M-0,053$.

As frações de maior granulometria (A, B e C) contém uma grande quantidade de corpos arredondados e brilhantes, o que sugere que são compostos metálicos ou poliméricos. Partículas alaranjadas podem ser

compostas por cobre. Nota-se ainda grandes quantidades de fibras de vidro esbranquiçadas.

Já nas frações de menor granulometria (D, E e F) nota-se a presença expressiva de fibras e material escuro. Principalmente na fração mais fina F, existe uma predominância do material escuro. A presença deste material pode indicar a existência de material magnético.

5.2.2. Digestão em água régia

A quantidade de material metálico existente na amostra pôde ser determinada através dos ensaios de digestão em água régia. Os metais presentes também puderam ser identificados, o que será discutido mais adiante, nas análises de ICP-OES.

A Figura 20 a seguir mostra a quantidade relativa de metais em cada amostra.

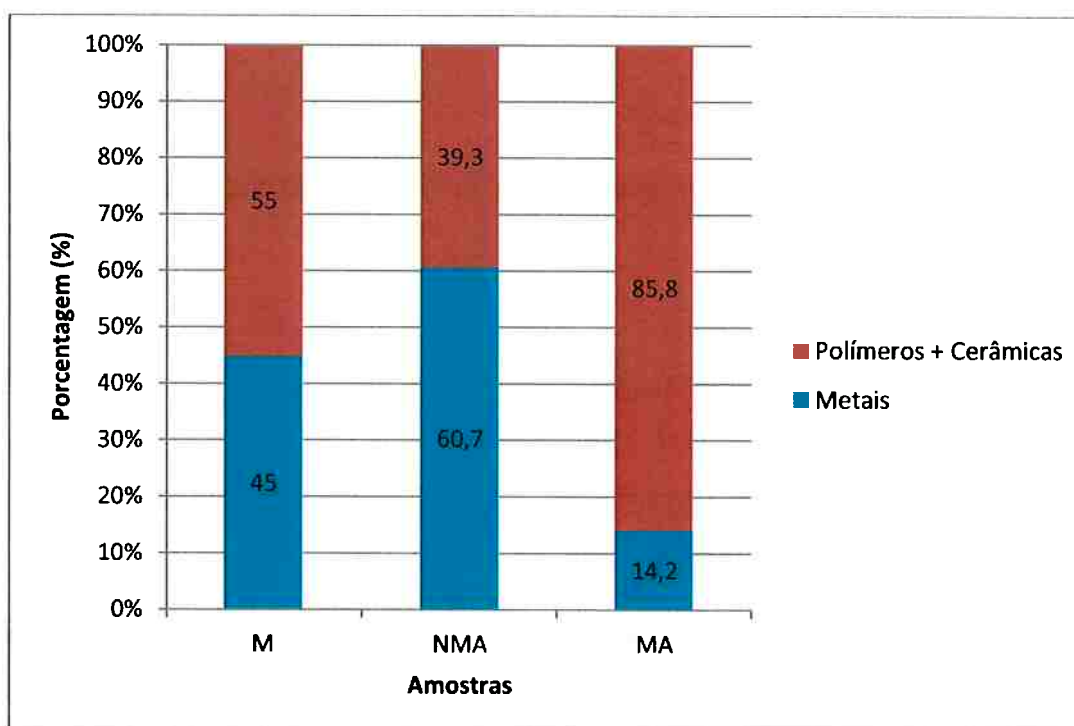


Figura 20 - Porcentagem de material metálico em cada amostra.

Estes valores posteriormente foram utilizados para determinar a composição física das amostras, juntamente com o resultado do ensaio de perda ao fogo.

Também se obteve a quantidade relativa em cada faixa granulométrica. Estes resultados se encontram na Figura 21 a seguir.

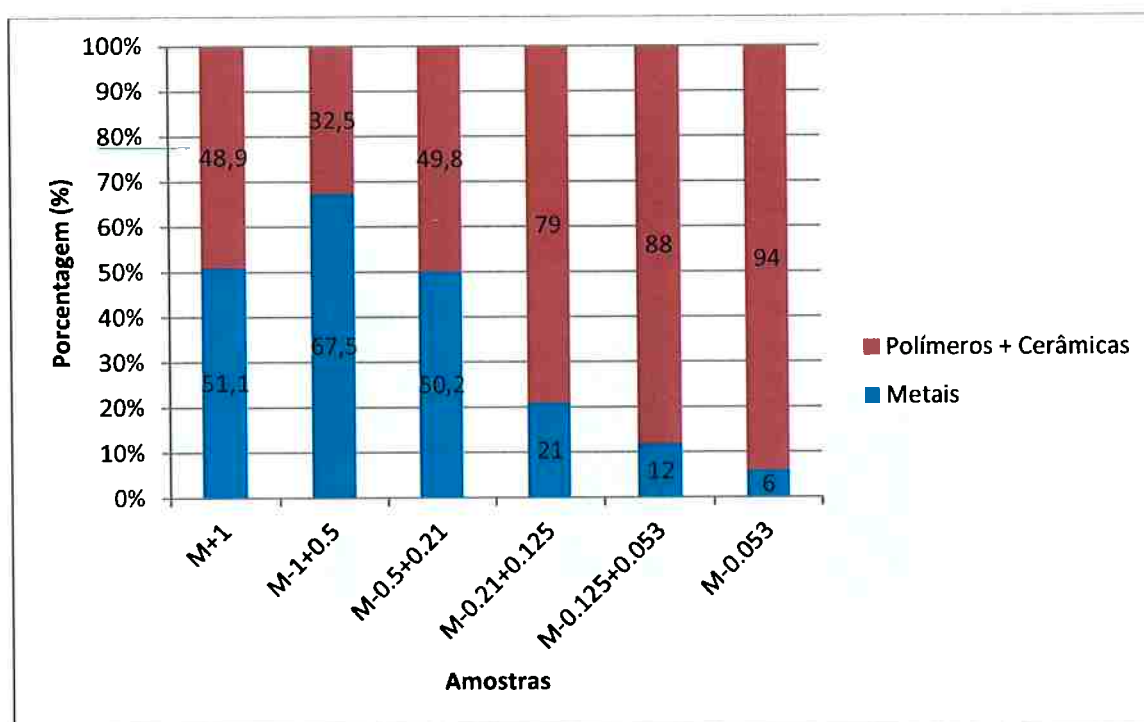


Figura 21 - Porcentagem de material metálico em cada faixa granulométrica.

Percebe-se que nas parcelas mais finas há um acúmulo de materiais insolúveis, ou seja, não metais. Comparando-se estes resultados com as imagens obtidas com lupa binocular, pode-se inferir que os resultados são coerentes, por causa da grande quantidade de fibra de vidro existente nas parcelas mais finas. A presença de uma grande quantidade de material insolúvel na amostra MA mostra que houve contaminação de material não magnético por material magnético. Isto pode ter ocorrido porque a fibra de vidro foi contaminada pela fração magnética do ferro, de cor escura nas imagens.

5.2.3. Perda ao fogo

As amostras sólidas resultantes do ensaio de água régia, contendo polímeros e cerâmicas, foram encaminhadas ao ensaio de perda ao fogo. O resultado do ensaio é apenas material cerâmico, dada a volatilidade dos polímeros. Como a quantidade de metais já era conhecida pelo ensaio de digestão em água régia, foi possível obter as quantidades relativas de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos das amostras M, NMA e MA (Figura 22).

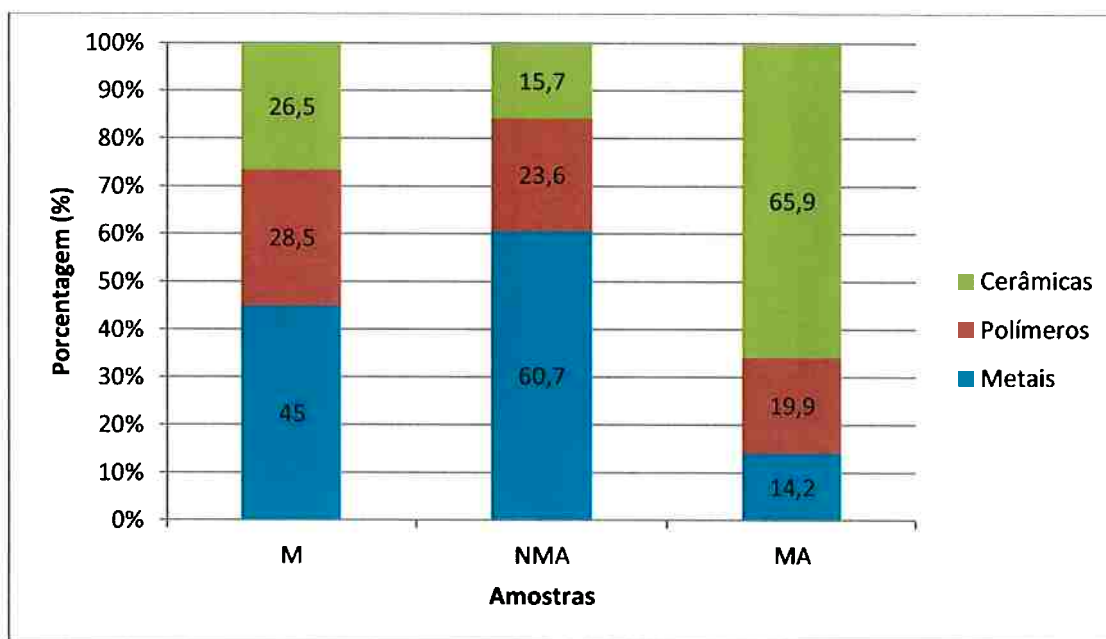


Figura 22 - Composição das amostras.

Observa-se que a quantidade de material cerâmico na fração MA é maior do que a presença dos outros materiais, o que indica que houve de fato contaminação da fibra de vidro por material magnético. A Tabela 6 representa um esquema simplificado do balanço de massa global das amostras.

Tabela 6 - Esquema simplificado do balanço de massa.

Amostras	M	NMA	MA
Massa Total (kg)	100	74,6	25,4
Metais (kg)	45	45,3	3,6
Polímeros (kg)	28,5	17,6	5,1
Cerâmicas (kg)	26,5	11,7	16,7

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

Através da análise por ICP-OES foi possível determinar os metais existentes em cada fração, assim como suas quantidades relativas. Considerou-se 100 kg de PCI com 25,4 kg de MA e 74,6 kg de NMA e a porcentagem de metal solubilizado em cada fração. A Tabela 7 mostra a concentração de cada metal.

Tabela 7 - Concentração de metais em cada amostra e faixa granulométrica.

	Concentração (mg/L)							
	Ag	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
M	0,0	960,2	7933,2	110,8	0,0	0,0	264,0	58,3
NMA	0,0	1592,5	16505,3	0,0	0,0	0,0	38,5	246,2
MA	0,0	499,3	1734,5	1529,8	247,8	0,0	289,4	180,3
M+1	0,0	2679,5	16085	1331,9	1631,7	0,0	242,7	137,0
M+1-0.5	0,0	1723,4	24047	235,7	0,0	0,0	261,5	237,7
M-0.5+0,21	0,0	815,0	18331	228,1	0,0	0,0	409,9	38,3
M-0.21+0.125	0,0	310,1	9215,1	131,6	0,0	0,0	95,3	65,0
M-0.125+0.053	0,0	395,9	5628,8	252,6	0,0	0,0	72,8	111,8
M-0.053	0,0	563,2	2109,9	758,7	0,0	0,0	196,9	126,6

A Figura 23 mostra os metais presentes em cada fração granulométrica com suas respectivas quantidades. É notável a porcentagem de cobre nas frações (em vermelho), assim como a quantidade de ferro (em verde). Também se observa que o níquel se concentra completamente na fração M+1 (em violeta).

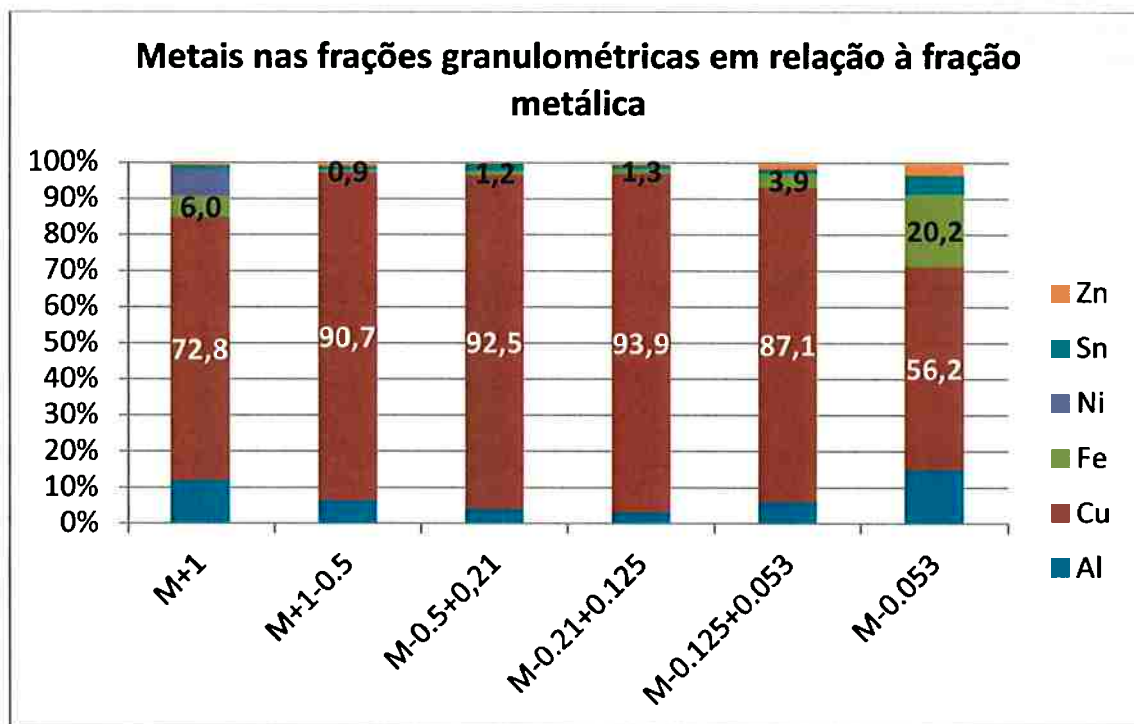


Figura 23 - Composição dos metais nas frações granulométricas

Para facilitar a análise quantitativa dos resultados, os valores das amostras M, NMA e MA foram convertidos em porcentagem em massa, apresentados na Tabela 8 e Figura 24 a seguir (porcentagens em destaque para o cobre e o ferro).

Tabela 8 - Porcentagem em massa de metais em relação à fração metálica das amostras.

	Porcentagem de Metais							
	Ag	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
M	0,0	10,3	85,1	1,2	0,0	0,0	2,8	0,6
MA	0,0	11,1	38,6	34,1	5,5	0,0	6,4	4,0
NMA	0,0	8,7	89,8	0,0	0,0	0,0	0,2	1,3

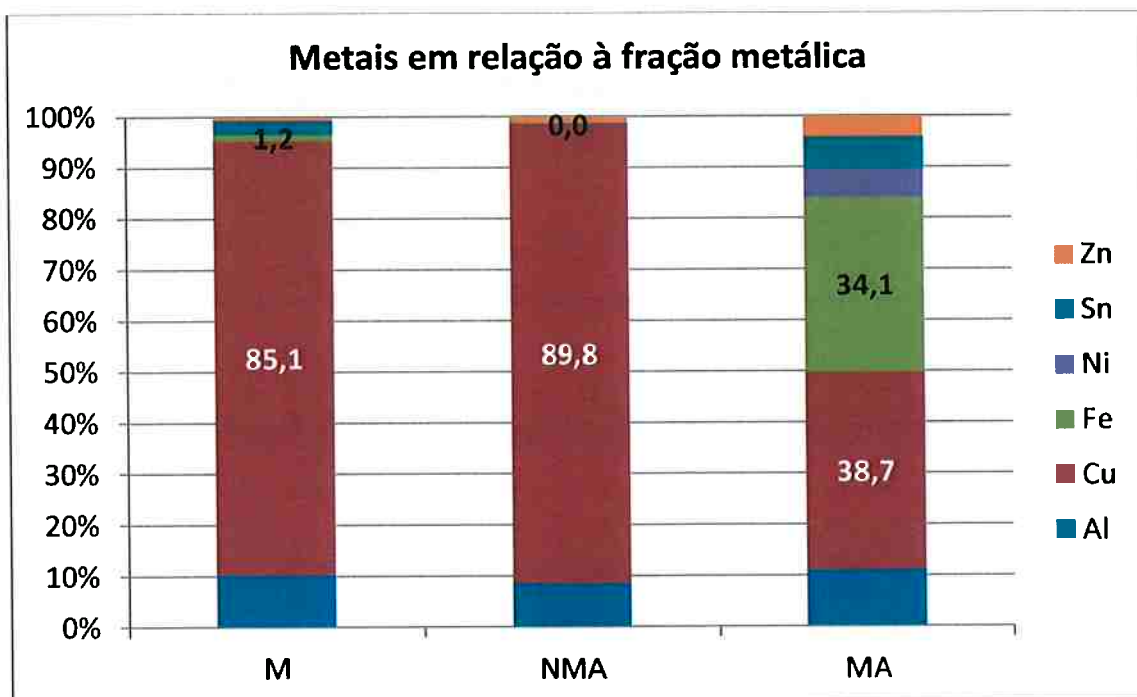


Figura 24 - Composição dos metais em relação à fração metálica.

Observa-se que a PCI estudada é isenta de chumbo, ou seja, *lead free*. Também nota-se que existe uma quantidade de metais não magnéticos (principalmente cobre) na fração magnética. Isto pode ter ocorrido por causa da fibra de vidro contaminada com material magnético (como inferido pelos resultados do ensaio de digestão em água régia e perda ao fogo), que é capaz de capturar outros metais e arrastá-los para a fração magnética. Porém, considerando-se que a quantidade de metais na fração MA é de apenas 14,2 %, a quantidade de metais não magnéticos arrastada foi considerada baixa (8,5 % do total).

Os metais ferro e níquel, que têm propriedades magnéticas, foram completamente separados da fração não magnética, o que demonstra a eficiência da separação magnética de eliminar metais magnéticos do restante da amostra.

A Tabela 9 a seguir mostra as porcentagens dos metais existentes na placa em relação à massa total da placa. A Figura 25 contém igualmente a composição dos metais em cada fração em relação à massa total de cada fração, com destaque para as porcentagens de cobre e ferro.

Tabela 9 - Porcentagem em massa de metais das amostras.

Porcentagem de Metais em relação à Massa Total de Cada Fração								
	Ag	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
M	0,0	4,6	38,3	0,5	0,0	0,0	1,3	0,3
MA	0,0	1,6	5,5	4,8	0,8	0,0	0,9	0,6
NMA	0,0	5,3	54,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,8

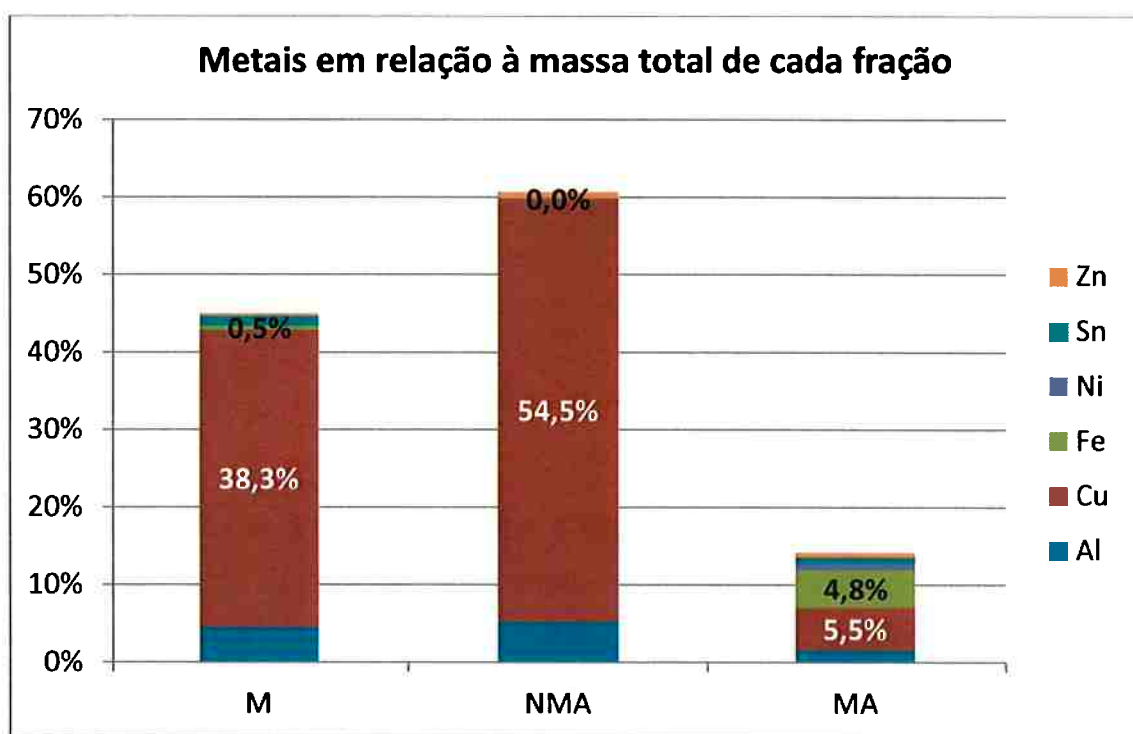


Figura 25 - Composição dos metais em relação à massa de cada fração.

5.3. Processamento Hidrometalúrgico

5.3.1. Ácido Sulfúrico

O objetivo desta etapa de lixiviação foi extrair metais que poderiam dificultar a posterior extração de cobre do material. A partir da análise química do liquor da lixiviação e do balanço de massa, calculou-se a quantidade de cada metal extraído. Os resultados estão apresentados na Tabela 10 a seguir, em porcentagem:

Tabela 10 - Porcentagem de cada metal extraído na primeira lixiviação.

Porcentagem extraída – NMA (primeira lixiviação)						
	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn
%	90	0	0	0	0	8,6
	Zn					
	40					

A maior solubilização foi do alumínio, seguido por zinco e estanho. Analisando os respectivos diagramas de Pourbaix, conclui-se que o resultado está compatível com o esperado.

O alumínio apresenta solubilização em uma ampla faixa de valores de pH e potencial, portanto é o metal cuja extração foi maior nas condições da lixiviação (pH entre 0 e 0,5 e potencial variando de 220 a 280 mV). Seu diagrama encontra-se na Figura 26:

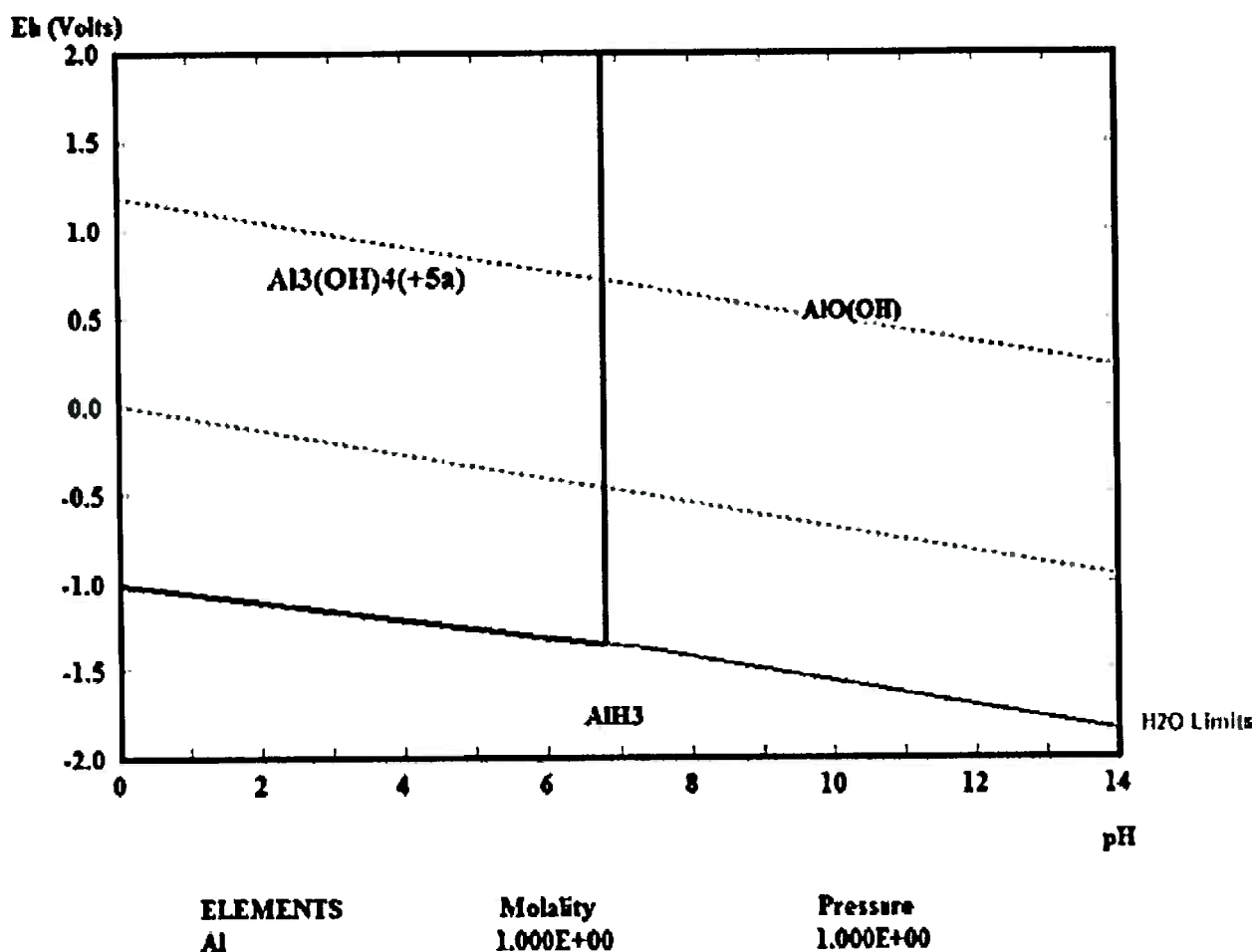


Figura 26 - Diagrama de Pourbaix do alumínio a 75°C, HSC Chemistry 7.1.

A solubilização do zinco foi alta também devido à ampla faixa de solubilidade apresentada no diagrama de Pourbaix (Figura 27). Porém, o alumínio é preferencialmente solubilizado, o que pode indicar que parte do zinco está em liga metálica, não sendo facilmente lixiviado nessas condições.

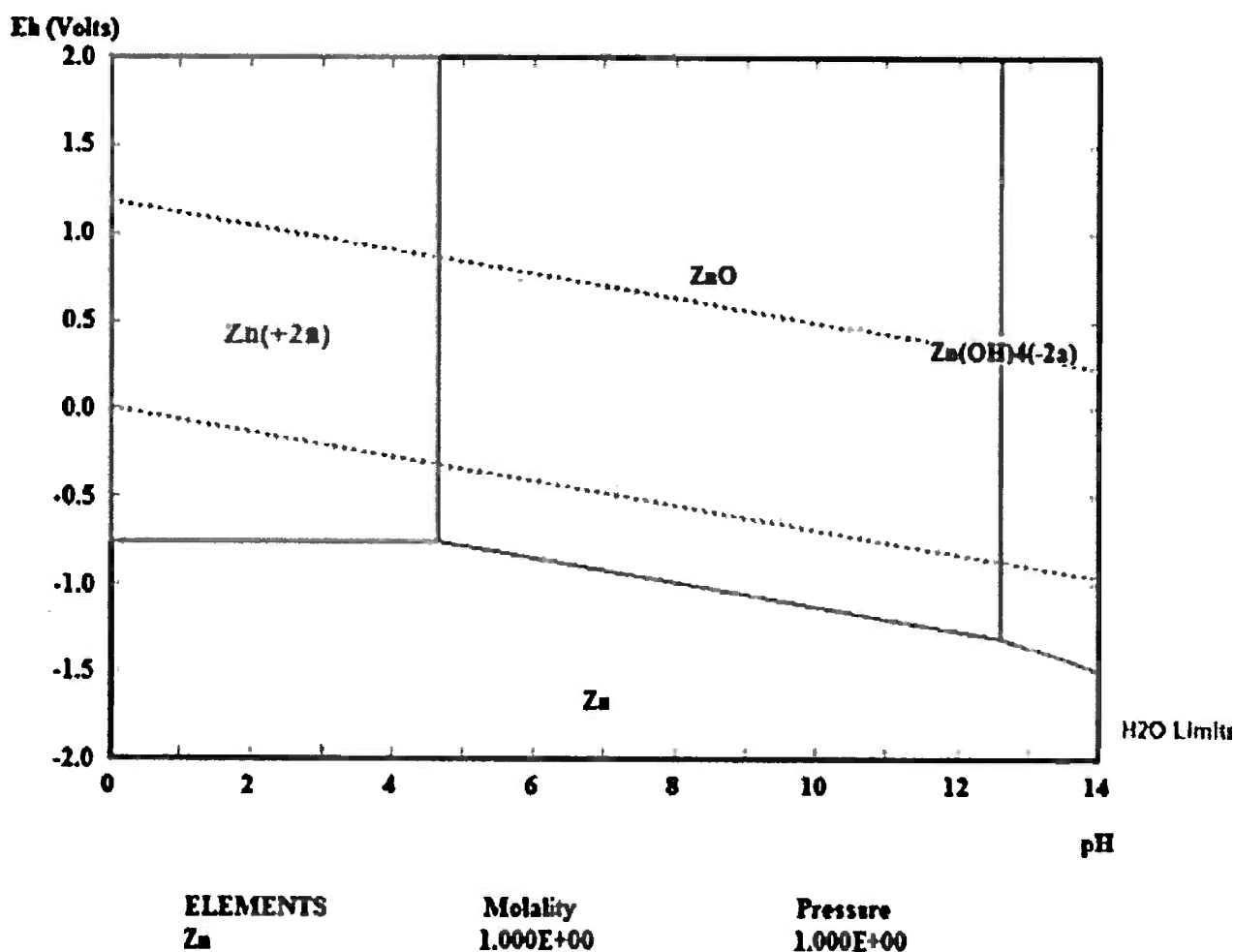


Figura 27 - Diagrama de Pourbaix do zinco a 75°C, HSC Chemistry 7.1.

Como esperado através da análise do diagrama de solubilização do estanho (Figura 28), a quantidade lixiviada foi baixa. Isto ocorre devido à pequena faixa de solubilização deste metal, além da preferência do alumínio e do zinco na reação.

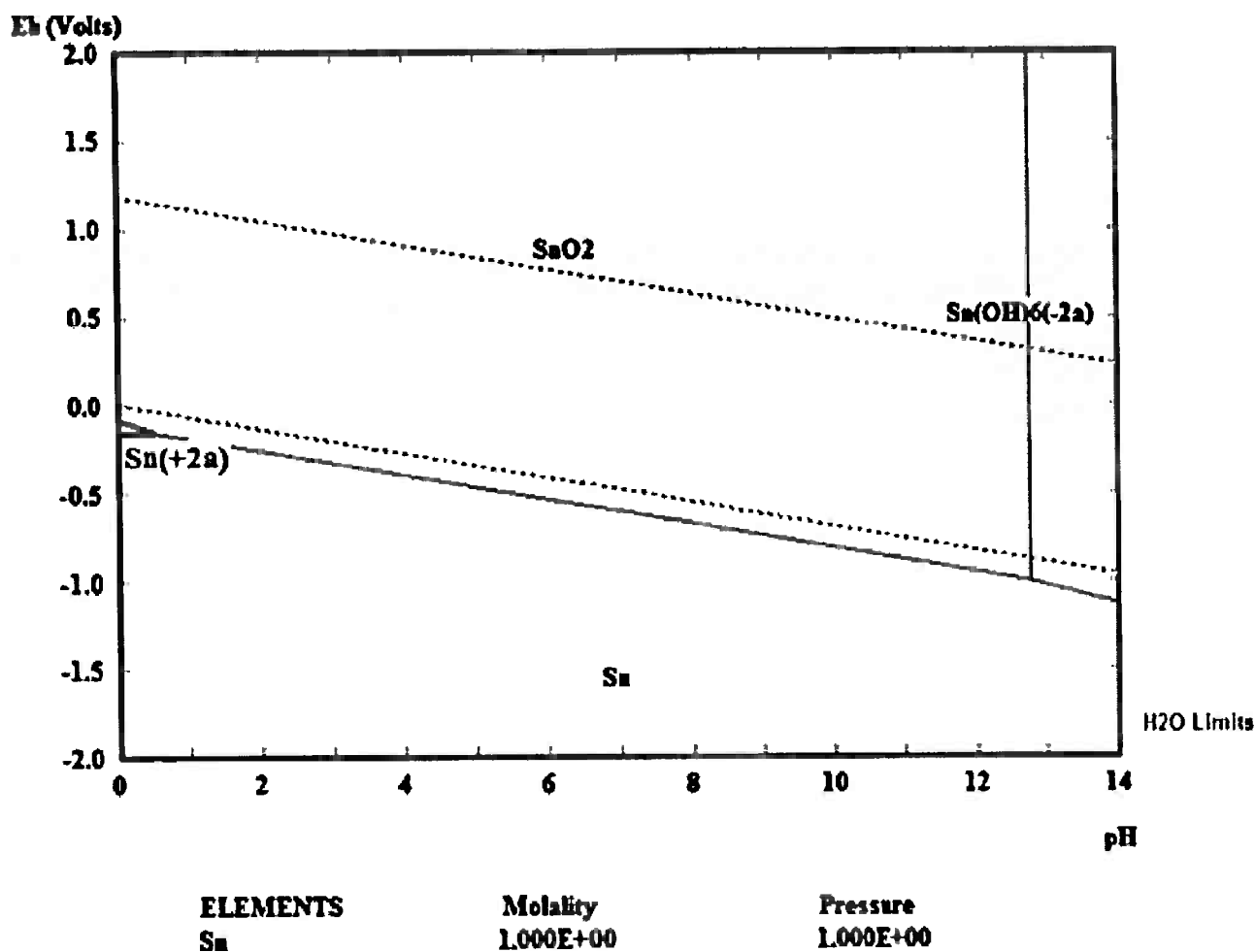


Figura 28 - Diagrama de Pourbaix do estanho a 75°C, HSC Chemistry 7.1.

Não havia presença de ferro, níquel e chumbo como esperado, já que se concluiu anteriormente que estes metais não foram encontrados na fração não magnética das amostras. Também não houve extração de cobre na lixiviação por ácido sulfúrico nas condições do estudo, o que será analisado mais adiante.

5.3.2. Ácido Sulfúrico e Meio Oxidante

O objetivo desta etapa foi obter um concentrado de cobre com uma pequena quantidade de impurezas que não fossem extraídas na primeira lixiviação. Deste modo, a eletrodeposição de cobre para recuperação seria

facilitada. Os resultados calculados através da análise química e do balanço de massa encontram-se na Tabela 11 a seguir:

Tabela 11 - Porcentagem de cada metal extraído na segunda lixiviação.

Porcentagem extraída – NMA (segunda lixiviação)							
	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
%	10	100	0	0	0	0	60

A adição de peróxido de hidrogênio em meio ácido o torna oxidante, aumentando seu potencial de redução. Nas condições desse estudo, o pH da solução variou de 0 a 4, e o potencial se manteve acima de 0,4 V.

Deste modo, não houve solubilização de estanho, pois a lixiviação ocorreu fora da região de solubilização do estanho apresentada no diagrama de Pourbaix. Nesta etapa houve solubilização do restante de alumínio e zinco, que são contaminantes no concentrado de cobre, uma vez que esses elementos se solubilizam também em potenciais mais altos.

A solubilização de cobre foi de 100 %. Analisando-se o diagrama de Pourbaix do cobre (Figura 29), observa-se que este é solubilizado quando se aumenta o potencial acima do potencial de solubilização do cobre (+0,34 V), em pH menor que 4. Portanto, conclui-se que a adição de peróxido de hidrogênio foi efetiva no aumento do potencial e na lixiviação do cobre, que não ocorre nas condições da primeira lixiviação.

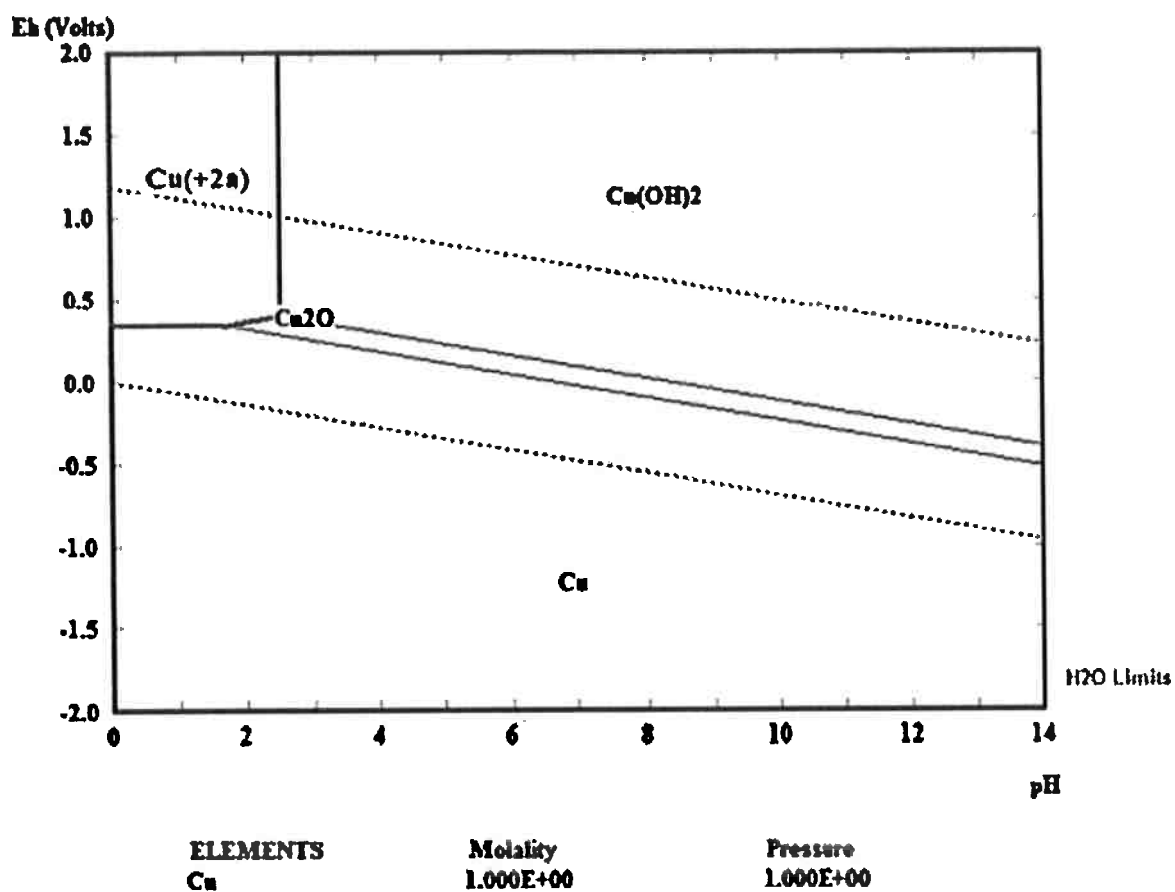


Figura 29 - Diagrama de Pourbaix do cobre a 75°C, HSC Chemistry 7.1.

6. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, conclui-se que:

- As placas de circuito impresso das impressoras estudadas contêm 26,5 % de materiais cerâmicos, 28,5 % de materiais poliméricos e 45 % de materiais metálicos.
- A moagem em moinhos de martelo, por ser abrasiva e não apenas cisalhante, libera maior quantidade de materiais do que a moagem em moinho de facas;
- A porcentagem de metais na placa é de 4,6 % de alumínio, 38,3 % de cobre, 0,5 % de ferro, 1,3 % de estanho e 0,3 % de zinco. Não se encontrou chumbo, portanto a placa é *lead free*.
- A separação magnética foi eficiente, pois a fração não magnética continha 0 % de materiais magnéticos, como ferro e níquel. Isso pode facilitar outras etapas de recuperação de metais.
- A separação magnética, contudo, arrastou 8,5 % do total dos metais não magnéticos para a fração magnética.
- A grande quantidade de materiais cerâmicos na fração magnética, além da existência de materiais poliméricos e uma pequena fração de metais não magnéticos, se deve ao fato de que a fibra de vidro particulada é facilmente contaminada por material magnético, e arrasta outros materiais para a fração magnética.
- A lixiviação em meio sulfúrico da fração não magnética extraiu 90 % de alumínio, 40 % de zinco e 8,6 % de estanho.
- A lixiviação em meio sulfúrico oxidante extraiu o restante do alumínio (10 %) e de zinco (60 %) como contaminantes, e não houve extração de estanho.
- Em ambas as lixiviações não houve presença de ferro e níquel, como esperado, por causa da separação magnética.

- Em ambas as lixiviações não houve presença de chumbo, como esperado, pois se concluiu que a PCI utilizada é lead-free.
- A extração de cobre do material não magnético na lixiviação em meio sulfúrico oxidante foi de 100 % (fator de recuperação de 96,4 % do total). Este pode ser recuperado por técnicas como, por exemplo, a eletrodeposição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Li, J.; Shrivastava, P.; Gao, Z; Zhang, H. Printed Circuit Board Recycling: A State-of-the-Art Survey, IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing, vol 27, no 1, p 33-42, 2004.
- [2] Baldé, C. P.; Wang, F.; Kuehr, R.; Huisman, J. The global e-waste monitor, United Nations University, 2015.
- [3] Ilyas, S.; Lee, J.-C.; Kim, B.S. Bioremoval of heavy metals from recycling industry electronic waste by a consortium of moderate thermophiles: process development and optimization, Journal of Cleaner Production vol 70, p 194-202, 2014.
- [4] He, W.; Li, G.; Ma, X.; Wang, H.; Huang, J.; Xu, M.; Huang, C. WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. Journal of Hazardous Materials B136, p 502–512, 2006.
- [5] Khatriwal, D.S.; Kraeuchi, P.; Widmer, R. Producer responsibility for e-waste management: key issues for consideration e learning from the Swiss experience. Journal of Environmental Management vol 90, p 153–165, 2009.
- [6] Babu, B.R.; Parande, A.K.; Basha, C.A. Electrical and electronic waste: a global environmental problem. Waste Management & Research vol 25, p 307–318, 2007.
- [7] Lee, J.; Song, H.T.; Yoo, J.M. Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea. Resources, Conservation and Recycling vol 50, p 380–397, 2007.
- [8] Tenorio, J. A. S.; Menetti, R. P.; Chaves, A. P. Production of non-ferrous metallic concentrates from electronic scrap. Minerals, Metals and Materials Society/AIME (USA), p 505-509, 1997.

- [9] Zhang, S; Forssberg, E; Menad, N; BJorkman, B. Metals recycling from electronic scrap by air table separation - theory and application. Minerals, Metals and Materials Society/AIME (USA), p 497-515, 1998.
- [10] Tomasek, K; Vadasz, P; Rabatin, L. Gold extraction from the electronical scrap. Acta Metallurgica Slovaca (Slovak Republic), vol 6, no 2, p 116-124, 2000.
- [11] Wang, H. P.; Chien, Y. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes. Chemosphere, vol 40, p 383-387, 2000.
- [12] Veit H.M.; Pereira C.D.; Bernardes A.M. Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. JOM, 54(6), p 45-47, 2002.
- [13] Kozłowski, J; Mazurek, T; Czyzyk, H. The recovering metals and alloys from the electronic scrap. Metall (Germany), vol 54, no 11, p 645-649, 2000.
- [14] Zhou, Y.; Wu, W.; Qiu, K. Recycling of organic materials and solder from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis-centrifugation coupling technology. Waste Management, vol 31, p. 2569–2576, 2011.
- [15] Iji, M.; Yokoyama, S. Recycling of printed wiring boards with mounted electronic components. Circuit World, vol 23, p 10–15, 1997.
- [16] Ciminelli, V. S. T. Tendências Biológicas Brasil 2015, Geociências e tecnologia mineral, Capítulo 4, Hidrometalurgia 2007, p 157-174, 2007.
- [17] Menikpura, S.N.M.; Santo, A.; Hotta, Y. Assessing the climate co-benefits from waste electrical and electronic equipment (WEEE) recycling in Japan. Journal of Cleaner Production vol 74, p 183-190, 2014.

[18] Widmer, R.; Krapf, H. O.; Khatriwal, D.S.; Schnellmann, M.; Boni, H. Global perspective on e-waste. *Environmental Impact Assessment review*. vol 25, p 436-468, 2005.

[19] Yamane, H.L.; Moraes, V.T.; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S. Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Manage*, vol 31, p 2553–2558, 2011.

[20] Culver J. The life cycle of a CPU, 2005.
<http://www.cpushack.com/life-cycle-of-cpu.html> (acesso em 11/05/2017).

[21] Orac, D.; Kukurugya, F.; Havlik, T. Treatment possibilities of waste from electric and electronic equipments. *Modern Trends in Secondary Raw Materials Treatment of Non-ferrous Metals* p 92–95, 2008.

[22] UNEP. Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), *Official Journal of the European Union*, 2012.

[23] European Commission, Draft proposal for a European parliament and council directive on waste electric and electronic equipment, Brussels, 2000. Belgium. Final Proposal June 2000.

[24] Cui, J.; Forssberg, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials* B99, p. 243-263, 2003.

[25] LaDou, J. Printed circuit board industry. *Int. J. Hyg. Environ.-Health*, p 211-219, 2006.

[26] NAS (National Academy of Sciences. *Linkages: Manufacturing Trends in Electronics Interconnection Technology*. The National Academies Press, Washington, DC, 2005.

[27] Andrade, R. Caracterização e classificação de placas de circuito impresso de computadores como resíduos sólidos. Dissertação de mestrado – Unicamp, Campinas, SP, 2002.

[28] ABRACI, Associação Brasileira de Circuitos Impressos. Ampliando mercado de placa de circuitos impressos através da certificação. ABRACI. [online] ABRACI. <http://www.abraci.org.br/arquivos/ICI.pdf>.

[29] Goosey, M.; Kellner, R. Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs). Circ. World, vol 29, p 33-37, 2003.

[30] Hall, W. J.; Williams, P. T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. Resources, conservation and recycling, vol 51, p 691-709, 2007.

[31] Moraes, V.T. Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos. Tese de doutorado – USP, São Paulo, SP, 2011.

[32] Fórmica. Prepeg formiline (FR-4). Fórmica. [online] [citado em 10 de julho de 2010] <http://www.formica.com.br/produtos/laminadoprepegs.htm>.

[33] Fisk, P.R.; Girling, A. E.; Wildey, R. J. Prioritisation of flame retardants for risk assessment. UK: Environment Agency. 2003.

[34] Lassen, C.; Lokke, S. Brominated flame retardants substance flow analysis and assessment of alternatives. Copenhagen, Denmark: Danish Environmental Protection Agency, 1999.

[35] Jawitz, M. W. Printed circuit board materials handbook. New York, USA: McGraw-Hill, 1997.

[36] Zhang, Z. The status of electronic waste recycling in China, Ministry of Environmental Protection, China, 2016.

[37] Ongondo, F.O.; Williams, I.D.; Cherrett, T.J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management* vol 31, p 714-730, 2011.

[38] Tsydenova, O.; Bengtsson, M. Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. *Waste Management* vol 31, p 45-58, 2011.

[39] Song, Q.; Li, J. A systematic review of the human body burden of e-waste exposure in China. *Environment International* vol 68, p 82-93, 2014.

[40] Leung, A.O.W.; Luksemburg, W.J.; Wong, A.S.; Wong, M.H. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China. *Environmental Science and Technology* vol 41 (8), p 2730–2737, 2007.

[41] Wong, M.H.; Wu, S.C.; Deng, W.J.; Yu, X.Z.; Luo, Q.; Leung, A.O.W.; Wong, C.S.C.; Luxemburg, W.J.; Wong, A.S. Export of toxic chemicals - a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. *Environmental Pollution* vol 149, p 131–140, 2007.

[42] Koyanaka, S.; Endoh, S.; Ohya, H.; Iwata, H. Particle shape of copper milled by swing–hammer-type mill, *Powder Technology* vol 90, p 135–140, 1997.

[43] Yokoyama, S.; Iji, M. Recycling of Printed wiring board waste. *Proceedings of 1993 IEEE / Tsukuba International Workshop on Advanced Robotics*. p 55– 58, 1993.

- [44]** 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 Manage* vol 25, p 67–74, 2005.
- [45]** Li, J.; Lu, H.; Guo, J.; Xu, Z.; Zhou, Y. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards. *Environ. Sci. Technol.* 41, p 1995–2000, 2007.
- [46]** Li, J.; Xu, Z. Environmental friendly automatic line for recovering metal from waste printed circuit boards. *Environ. Sci. Technol.* Vol 44, p 1418–1423, 2010.
- [47]** Eswaraiah, C.; Kavitha, T.; Vidyasagar, S.; Narayanan, S.S. Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier. *Chem. Eng. Process.* Vol 47, p 565–576, 2008.
- [48]** Das, A.; Vidyadhar, A.; Mehrotra, S.P. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. *Resour. Conserv. Recycl.* vol 53, p 464–469, 2009.
- [49]** Duan, C.; Wen, X.; Shi, C.; Zhao, Y.; Wen, B.; He, Y. Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium. *J. Hazard. Mater.* vol 166, p 478–482, 2009.
- [50]** Guo, J.; Li, J.; Rao, Q.; Xu, Z. Phenolic molding compound filled with nonmetals of waste PCBs, *Environ. Sci. Technol.* vol 42, p 624–628, 2008.
- [51]** Guo, J.; B. Cao, B.; Guo, J.; Xu, Z. A plate produced by nonmetallic materials of pulverized waste printed circuit boards, *Environ. Sci. Technol.* vol 4, p 5267– 5271, 2008.

[52] Guo, J.; Guo, J.; Wang, S.; Xu, Z. Asphalt modified with nonmetals separated from pulverized waste printed circuit boards, *Environ. Sci. Technol.* Vol 43, p 503–508, 2009.

[53] Zheng, Y.; Shen, Z.; Cai, C.; Ma, S.; Xing, Y. The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites, *J. Hazard. Mater.* Vol 163, p 600–606, 2009.

[54] Gloe, K.; Mühl, P.; Knothe, M. Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waste products of the thick-layer technique, *Hydrometallurgy* vol 25, p 99–110, 1990.

[55] Pozzo, R.L.; Malicsi, A.S.; Iwasaki, I. Removal of lead from printed circuit board scrap by an electrodisolution–delamination method, *Resour. Conserv. Recycl.* Vol 5, p 21–34, 1991.

[56] Hoffmann, J.E. Recovery of precious metals from electronic scrap, *JOM* vol 44, n 7 , p 43–48, 1992.

[57] Shibata, J.; Matsumoto, S. Development of environmentally friendly leaching and recovery process of gold and silver from wasted electronic parts, 1999.

[58] Marca, F.L.; Massacci, P.; Piga, L. Recovery of precious metals from spent electronic boards, in: *Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, 16–20 June, Lulea, Sweden, 2002.

[59] Felix, N.; Riet, C. Recycling of electronic scrap, in: *Proceedings of the Precious Metals Conference*, Vancouver, Canada, p 159– 169, 1994.

[60] Shichang, Z.; Yuquan, Z.; Meixuan, C.; Ying, W.; Xikang, Z. Recycling of electric materials, *Trans. Mater. Res. Soc.* 18A, p 201–206, 1994.

- [61] Bernardes, A.M.; Bohlinger, I.; Milbrandt, H.; Rodriguez, D.; Wuth, W. Recycling of printed circuit boards by melting with oxidising/reducing top blowing process. TMS Annual Meeting, Florida, EUA, 1997.
- [62] Szczygiel, Z.; Lara, C.; Escobedo, S.; Mendoza, O. The direct reduction of sulfide minerals for the recovery of precious metals, JOM, p 55–59, 1998.
- [63] Kim, E.; Kim, M.; Lee, J.; Jeong, J.; Pandey, B.D. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution. Hydrometallurgy vol 107, p 124–132, 2011.
- [64] Kinoshita, T.; Akita, S.; Kobayashi, N.; Nii, S.; Kawaizumi, F.; Takahashi, K. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. Hydrometallurgy vol 69, p 73–79, 2003.
- [65] Le, H.L.; Jeong, J.; Lee, J.C.; Pandey, B.D.; Yoo, J.M.; Huyunh, T.H. Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs). Miner. Process. Extr. Metall. Rev. Int. J. vol 32, p 90–104, 2011.
- [66] Lee, M.S.; Ahn, J.G.; Ahn, J.W. Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution. Hydrometallurgy vol 70, p 23–29, 2003.
- [67] Oishi, T.; Koyama, K.; Alam, S.; Tanaka, M.; Lee, J.C. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. Hydrometallurgy vol 89, p 82–88, 2007.
- [68] Yang, H.; Liu, J.; Yang, J. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. J. Hazard. Mater. Vol 187, p 393–400, 2011.
- [69] Menad, N. Björkman, B. Allain, E.G. Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap, Resour. Conserv. Recycl. Vol 24, p 65–85, 1998.

[70] Veit, H. M.; Bernardes, A. M.; Bertuol, D. A.; Oliveira, C. T. Utilização de processos mecânicos e eletroquímicos para reciclagem de cobre de sucatas eletrônicas REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 61 (20), p 159 – 164, 2008.

[71] Luz, A. B. da; Costa, L. S. N.; Possa, M. V.; Almeida, S. L. M. de. Tratamento de minérios. CETEM/CNPq, p 155, 174, p 187-200, p 258-332, 1995.

[72] Luz, A. B. da; Sampaio, J. A.; Almeida, S. L. M. de. Tratamento de minérios. 4ª Edição revisada e ampliada. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, p 113-117, p 168-169, 2004.

[73] Chaves, A. P.; Peres, A. E. C. Teoria e prática do tratamento de minérios: britagem, peneiramento e moagem. Signus, São Paulo, vol 3, p 563, 511, 523-529, 1999.

[74] Havlik, T.; Orac, D.; Petranikova M.; Miskufova, A. Hydrometallurgical treatment of used printed circuit boards after thermal treatment. Waste Management vol 31, p 1542-1546, 2011.

[75] Zhang, S.; Forssberg, E. Mechanical separation-oriented characterization of eletronic scrap. Resources, Conservation and Recycling vol 21, p 247-269, 1997.

[76] Chao, G.; Hui, W.; Wei, L.; Jiangang, F.; Xin, Y. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). Waste Management vol 31, p 2161-2166, 2011.

[77] Veit, H. M. Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2005.

[78] Veit, H. M. Emprego do Processamento Mecânico na Reciclagem de Sucatas de Placas de Circuito Impresso. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2001.

[79] Veit, H. M.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z.; Tenório, J. A. S.; Malfatti, C. de F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and hydrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials* B137, p 1704-1709, 2006.

[80] Caponero, J. Reciclagem de pneus. Tese de doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, 2002.

[81] Menetti, R. P.; Chaves, A. P.; Tenório, J. A. S. Recuperação de ouro e prata de concentrados obtidos a partir de sucata eletrônica. In: 51º congresso anual da ABM, Porto Alegre, RS, 1996.

[82] Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S. Thermal behavior of mixed household portable batteries. *EPD Congress TMS 2009*, San Francisco, p 1075-1078, 2009.

[83] Zhou, Y.; Qiu, K. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* vol 175, p 823-828, 2010.

[84] Gupta, C. K. *Chemical Metallurgy principles and practice*. India, p 343, 516-518, 2003.

[85] Havik, T.; Orac, D.; Petranikova, M.; Miskufova, A.; Kukurugya, F.; Takacova, Z. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials* vol 183, p 866-873, 2010.

[86] Volsky, A.; Sergievskaya, E. *Theory of metallurgical processes*. Mir Publishers: Moscow. p 12-19, 1978.

[87] Jackson, E. Hydrometallurgical extraction and reclamation. Ellis Horwood Limited, Nova Iorque, p 29-39, 1986.

[88] Gupta, C. K.; Mukherjee, T. K. Hydrometallurgy in extraction process, vol. II, p 63, 166-169, 1990.

[89] Veglio, F.; Quaresma, R.; Fornari, P.; Ubaldini, S. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. Waste Management vol 23, p 245-252, 2003.

[90] Ozgur, C.; Coskun, S.; Akcil, A.; Beyhan, M.; Üncü, I. S.; Civelekoglu, G. Combined oxidative leaching and electrowinning process for mercury recovery from spent fluorescent lamps. Waste Management vol 57, p 215-219, 2016.

[91] Chen, C.S.; Shih, Y.J.; Huang, Y.H. Recovery of lead from smelting fly ash of waste lead-acid battery by leaching and electrowinning. Waste Management vol 51, p 212-220, 2016.

[92] Burkin, A. R. The Chemistry of Hydrometallurgical Processes. E. and F. N. Spon, Londres, 1966.

[93] Habashi, F. Hydrometallurgy. Chem. Eng. News, fevereiro, p 46-58, 1982.

[94] Pourbaix, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon Press, Nova Iorque, 1966.

[95] Sari, A.; Tuzen, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. Journal of Hazardous Materials, vol 171, p 973-979, 2009.

[96] Shoktollahi, A.; Ghaedi, M.; Niband, M.S.; Rajabi, H.R. Selective and sensitive spectrophotometric method for determination of submicro-molar

amounts of aluminum ion. *Journal of Hazardous Materials*, vol 151, p 642–648, 2008.

[97] Schneider, C. H. Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina: caso da mina UM II Verdinho. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

[98] Kane, A. B; Kumar, V. Patologia nutricional e ambiental. *Patologia - bases patológicas das doenças*. 7º ed. Rio de Janeiro Elsevier, Cap. 9, p 433-490, 2005.

[99] Lemos, J. L. S. Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados. *Série Tecnologia Ambiental*, v. 43. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, 2008.

[100] Callister Jr.; W. D. *Ciência e engenharia dos materiais - uma introdução*. São Paulo : LTC, 5ª ed, 2002.

[101] Vogel, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo : Mestre Jou, 5ª ed, 1981.

[102] US Geological Survey (USGS). *Minerals Commodity Summary – Copper* 2012.

[103] Mudd, G. M. The ultimate sustainability of mining – linking key megatrends with 21st century challenges. *Sustainable Mining 2010 Conference*, AusIMM, Kalgoorlie, Western Australia, Australia, p 351–373, 2010.

[104] Northey, S.; Haque, N.; Mudd, G. Using sustainability reporting to assess the environmental footprint of copper mining. *Journal of Cleaner Production* vol 40, p 118-128, 2013.

[105] Walsh, C. T.; Sandsteas, H. H.; Prasar, A. S.; Newberne, P. M; Fraker, P. J. Zinc: health effects and research priorities from the 1990's. *Environmental Health Perspectives*, vol 102, p 5–46, 1994.

[106] Radhika, V.; Subramanian, S. & Natarajan, K. A. Bioremediation of zinc using *Desulfotomaculum nigrificans*: bioprecipitation and characterization studies. *Water Research*, vol 40, p 3628-3636, 2006.

[107] Fosmire, G. J. Zinc toxicity. *American Journal of Clinical Nutrition*, vol 51, p 225-227, 1990.

[108] Rahman, F.; et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *The science of the total environment*. vol 275, p 1-17, 2001.

[109] Grause, G.; et al. Pirolysis of tetrabromobisphenol - A containing paper laminated printed circuit boards. *Chemosphere*. vol 71, p 872-878, 2008.

[110] Zuo, X. and Zhang, L. Green combustion of waste printed wiring boards. *TMS – The minerals, metals e materials society*. p 1063 – 1068, 2009.

[111] Zhang, S.; Forssberg, E. Intelligent liberation and classification of electronic scrap. *Powder Technology*, vol 105, p 295–301, 1999.

