

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS PRESENTES EM
SUCATAS DE TELEFONES CELULARES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Química Industrial Angela Cristina Kasper

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre, Fevereiro de 2011.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS PRESENTES EM
SUCATAS DE TELEFONES CELULARES**

Química Industrial Angela Cristina Kasper

Orientador: Dr. Hugo Marcelo Veit

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes - UFRGS

Prof^a. Dr^a. Denise Croce Romano Espinosa - USP

Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol - UFSM

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, Fevereiro de 2011.

*Dedico esta conquista aos meus pais, Arcildo e Vera,
à minha irmã Angélica e à minha sobrinha Andrea,
por todo apoio e carinho que a mim dedicaram.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho e em especial:

ao meu orientador professor Hugo Marcelo Veit, por todo estímulo, apoio e auxílio prestados no transcorrer do curso;

à professora Andréa Moura Bernardes pela oportunidade da realização do mestrado, assim como por todo o auxílio prestado;

aos demais professores do Lacor/Ufrgs pelas sugestões e contribuições;

ao professor Ivo André Schneider e ao Leamet/Ufrgs pelas análises de absorção atômica;

ao professor Carlos Arthur Ferreira e à professora Ruth Santana do Lapol/Ufrgs pela ajuda nas análises térmicas;

ao Professor Cesar Pedrini e ao laboratório de Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química da UFRGS pelo auxílio na injeção dos corpos de prova poliméricos;

ao professor Marco Antônio Siqueira Rodrigues pelas análises de absorção atômica;

aos professores Jorge Alberto Soares Tenório e Denise Croce Romano Espinosa pela recepção e ajuda nos trabalhos práticos realizados na Escola Politécnica da USP;

à Dani e a Carol pelas diversas análises de absorção atômica;

ao Tiago e a Juliana pelas análises de MEV;

à Vanda Ribeiro e a empresa SOFTER Brasil Compostos Termoplasticos Ltda pelos ensaios mecânicos realizados;

à todos os funcionários do Lacor/Ufrgs pelo auxílio prestado;

aos bolsistas de iniciação científica Alexandros, Guilherme, Bruno e Maiara pelo auxílio na realização do trabalho;

à Capes, através do Programa Proeng, pela bolsa concedida;

à todos os colegas do Lacor/Ufrgs, especialmente aos colegas da Sala 105, pelo apoio e amizade;

enfim, a todos que contribuíram para o sucesso deste trabalho e que eventualmente não foram citados.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Telefones celulares.....	4
3.2 Composição dos aparelhos de telefones celulares	5
3.3 O meio ambiente e os telefones celulares	7
3.3.1 Toxicidade	7
3.3.2 Legislação.....	9
3.3.3 Análise do ciclo de vida e análise do fim de vida	10
3.4 Tipos de reciclagem	11
3.4.1 Reciclagem de polímeros.....	11
Reciclagem primária.....	11
Reciclagem secundária	11
Reciclagem terciária	13
Reciclagem quaternária	14
3.4.2 Reciclagem das placas de circuito impresso	14
Processamento mecânico.....	14
Hidrometalurgia.....	15
Pirometalurgia	16
Eletrometalurgia	18
3.5 Reciclagem de telefones celulares	20
3.5.1 Impactos da reciclagem de telefones celulares.....	20
3.5.2 A Reciclagem no Mundo.....	21
3.5.3 A Reciclagem no Brasil.....	22
3.6 Processamento mecânico de sucatas eletrônicas.....	24

3.6.1	Cominuição.....	24
3.6.2	Classificação granulométrica.....	25
3.6.3	Separação.....	25
	Separação gravimétrica.....	25
	Separação magnética.....	26
	Separação a base de propriedades elétricas.....	28
3.7	Técnicas eletrometalúrgicas para a recuperação do cobre.....	30
3.8	Extração de ouro e prata.....	32
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1	Coleta e separação por marca e modelo.....	36
4.2	Desmontagem, pesagem e identificação.....	36
4.3	Toxicidade.....	37
	Obtenção dos extratos lixiviados.....	37
	Ensaio preliminares.....	39
	Soluções de extração.....	39
4.4	Placas de circuito impresso (PCI's).....	39
4.4.1	Caracterização das PCI's.....	39
	Fração polimérica.....	40
	Fração metálica.....	40
4.4.2	Processamento mecânico das PCI's.....	41
	Cominuição.....	41
	Classificação granulométrica.....	42
	Separação magnética.....	43
	Separação eletrostática.....	44
	Caracterização das frações obtidas após as etapas de separação.....	46
4.5	Recuperação de materiais metálicos das PCI's.....	46
4.5.1	Recuperação de cobre.....	46
	Obtenção da solução de cobre.....	46
	Recuperação do cobre.....	46
	Caracterização do material.....	47
4.5.2	Extração de ouro e prata das PCI's.....	48
4.6	Carcaças poliméricas.....	50
4.6.1	Caracterização das carcaças poliméricas.....	50

Identificação visual.....	50
Comportamento térmico	51
4.6.2 Processamento mecânico das carcaças poliméricas	52
Cominuição.....	52
Classificação granulométrica.....	52
4.7 Reciclagem de polímeros	52
Composição do material reciclado	53
Caracterização do material reciclado.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Coleta e separação por marca e modelo.....	55
5.2 Desmontagem, pesagem e indentificação	55
5.3 Toxicidade.....	56
5.4 Placas de Circuito Impresso (PCI's)	57
5.4.1 Caracterização das PCI's	57
Fração polimérica	57
Fração metálica.....	60
5.4.2 Processamento mecânico das PCI's	62
Cominuição.....	62
Classificação granulométrica.....	62
Separação magnética	64
Separação eletrostática	66
5.4.3 Caracterização química das frações obtidas	68
Separação magnética	68
Separação eletrostática	70
5.5 Recuperação de metais.....	72
5.5.1 Recuperação de cobre.....	72
Análises químicas das soluções utilizadas na eletrodeposição.....	72
Caracterização da camada depositada por MEV/EDS	74
5.5.2 Extração de ouro e de prata	81
5.6 Carcaças poliméricas.....	82
5.6.1 Caracterização das carcaças poliméricas.....	82
Identificação visual.....	82
Comportamento térmico.....	82

5.7 Reciclagem de polímeros	85
5.7.1 Comportamento térmico das amostras recicladas	85
5.7.2 Comportamento físico-mecânico das amostras recicladas	87
5.7.3 Micrografias das amostras recicladas	89
6 CONCLUSÕES	90
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Separação de materiais por indução de condutividade	29
Figura 2: Esquema de uma célula de eletrodeposição	31
Figura 3: Fluxograma do processo de reciclagem	35
Figura 4: Exemplo de celular desmontado (a) carcaça polimérica; (b) PCI; (c) bateria; (d) outros	36
Figura 5: Agitador de Wagner e Frascos Utilizados no Ensaio de Lixiviação.....	38
Figura 6: Moinhos - (a) de martelos; (b) de facas	42
Figura 7: Agitador de peneiras e conjunto de peneiras	42
Figura 8: Separador magnético de correias cruzadas	44
Figura 9: Separador eletrostático	44
Figura 10: Célula montada para a eletrodeposição.....	47
Figura 11: Identificação através dos símbolos gravados nas carcaças	51
Figura 12: Injetora utilizada na produção dos corpos de prova.....	53
Figura 13: Corpos de prova - (a) testes de impacto (b) testes de tração.....	53
Figura 14: Espectroscopia de infravermelho de componentes das PCI's.....	58
Figura 15: Espectroscopia de infravermelho de amostra da base das PCI's	59
Figura 16: Análise termogravimétrica (TGA) - Curva para material da base da PCI.....	60
Figura 17: Frações obtidas após separação granulométrica - (a) F ₁ e (b) F ₂	63
Figura 18: Percentuais de material por fração granulométrica.....	63
Figura 19: Material obtido após separação magnética - (a) alto campo; (b) imã permanente; (c) não magnética.....	64
Figura 20: Percentuais para cada tipo de fração obtida no separador magnético para as duas granulometrias	65
Figura 21: Frações obtidas após separação eletrostática - a) Condutora e (b) Não Condutora	66
Figura 22: Frações obtidas - (a) não condutora; (b) condutora; (c) magnética	68
Figura 23: Eletrodeposição do cobre em função do tempo com densidade de corrente de 1 A/dm ²	73

Figura 24: Eletrodeposição do cobre em função do tempo com densidade de corrente de 3 A/dm ²	73
Figura 25: Eletrodeposição do cobre em função do tempo com densidade de corrente de 6 A/dm ²	74
Figura 26: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 30 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	75
Figura 27: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 60 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	75
Figura 28: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 90 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	76
Figura 29: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 120 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	76
Figura 30: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 180 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	76
Figura 31: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 30 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	77
Figura 32: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 60 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	77
Figura 33: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 90 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	78
Figura 34: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 120 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	78
Figura 35: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 180 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	78
Figura 36: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 30 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	79
Figura 37: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 60 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	79
Figura 38: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 90 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	80
Figura 39: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 120 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	80
Figura 40: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 180 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS.....	80

Figura 41: Calorimetria diferencial exploratória (DSC) - Curva para a blenda PC/ABS (carcaças de sucatas de telefones celulares, sem reprocessamento).....	83
Figura 42: Análise termogravimétrica (TGA) - Curvas para a blenda PC/ABS (carcaças de sucatas de telefones celulares, sem reprocessamento).....	84
Figura 43: Análise termogravimétrica (TGA) - Curva para a blenda PC/ABS.....	85
Figura 44: Calorimetria diferencial exploratória (DSC) - Curva para a mistura 95% PC/ABS + 5% da fração não condutora das PCI's, após o reprocessamento	86
Figura 45: Análise termogravimétrica (TGA) - Curva para a mistura 95% PC/ABS + 5% da fração não condutora das PCI's, após o reprocessamento	87
Figura 46: Micrografia da região de fratura do material reciclado - (a) amostra contendo 100% de carcaças poliméricas; (b) amostra contendo 95% de carcaças poliméricas + 5% da fração não condutora das PCI's	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Regulagens testadas no separador eletrostático.....	45
Tabela 2: Condições utilizadas nos ensaios de lixiviação para material submetido aos processos de separação	48
Tabela 3: Condições utilizadas nos ensaios de lixiviação para o material apenas cominuído	49
Tabela 4: Condições utilizadas nos ensaios de lixiviação para o material apenas cominuído, porém previamente lixiviado com HNO ₃	50
Tabela 5: Exemplos de percentuais de unidades básicas de celulares.....	56
Tabela 6: Resultados dos ensaios de periculosidade	57
Tabela 7: Percentuais dos metais presentes nas PCI's	61
Tabela 8: Quantidade de material perdido durante a separação magnética.....	65
Tabela 9: Percentuais de material condutor e não condutor nas frações granulométricas para cada uma das condições testadas	67
Tabela 10: Quantidade de material perdido durante a separação eletrostática.....	67
Tabela 11: Resultados da análise de metais da fração magnética das PCI's.....	69
Tabela 12: Resultados das análises de metais após separação eletrostática - condição A	71
Tabela 13: Resultados das análises de metais após separação eletrostática - condição B.....	71
Tabela 14: Resultados das análises de metais após separação eletrostática - condição C.....	72
Tabela 15: Resultados das análises químicas para recuperação de ouro e prata para material submetido aos processos de separação	81
Tabela 16: Resultados das análises químicas para recuperação de ouro e prata para material apenas cominuído	81
Tabela 17: Resultados das análises químicas para recuperação de ouro e prata para material apenas cominuído, porém previamente lixiviado com HNO ₃	82
Tabela 18: Resultados comparativos dos ensaios mecânicos	89

LISTA DE ABREVIATURAS

ITU - International Telecommunication Union

ANATEL - Agência Nacional de Telecomunicação

EPA - United States Environmental Agency Protection

UNEP - United Nations Environment Programme

PCI - Placa de Circuito Impresso

TDMA - Time Division Multiple Access

CDMA - Code Division Multiple Access

GSM - Global System for Mobile Communications

RoHS - Restriction of Certain Hazardous Substances

PP - Polipropileno

HIPS - Poliestireno de Alto Impacto

ABS - Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

PPO/HIPS - Oxido de Polifenileno/Poliestireno de Alto Impacto

PBB - Bifenilos Polibromados

PBDE - Éter Difenil Polibromado

WEEE - Waste Electrical and Electronic Equipment

LCA - Análise do Ciclo de Vida

EOL - Análise do Fim de Vida

CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

NBR - Norma Brasileira

EAA - Espectroscopia de Absorção Atômica

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA - Análise Termogravimétrica

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

ICP/AES - Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

F₁ - Fração granulométrica com tamanho de grão inferior a 0,5 mm

F₂ - Fração granulométrica com tamanho de grão superior a 0,5 mm e inferior a 1 mm

RESUMO

A popularização da telefonia móvel, aliada à crescente evolução tecnológica com novos produtos e serviços cada vez mais sofisticados, faz com que consumidores troquem seus aparelhos de telefones celulares antigos por modelos menores, mais leves e, mais modernos. Em consequência, uma infinidade de sucatas e aparelhos obsoletos é descartada a cada ano, ocasionando perdas econômicas e poluição ambiental. Neste trabalho as sucatas de aparelhos de telefones celulares foram caracterizadas, visando a reciclagem de alguns dos seus componentes, através do uso de técnicas de processamento mecânico, hidrometalurgia e eletrometalurgia. Os aparelhos de telefones celulares obsoletos ou defeituosos foram coletados em lojas de assistência técnica. Estes aparelhos foram desmontados e suas unidades básicas foram caracterizadas. A maior parte dos aparelhos descartados tinha a sua carcaça constituída por uma mistura de PC/ABS (policarbonato/acrilonitrila-butadieno-estireno), material passível de reciclagem mecânica. Já a fração não condutora das placas de circuito impresso (PCI's) contém as resinas Epóxi e Poliéster, além de inorgânicos (fibra de vidro e cerâmicos), não passíveis de reciclagem mecânica, mas passíveis de terem um percentual (5%) incorporado como carga na reciclagem das carcaças. Ensaio físico-mecânicos realizados em corpos de prova obtidos do material reciclado comprovaram tanto a possibilidade de reciclagem das carcaças poliméricas, quanto a incorporação do percentual da fração não condutora das PCI's como carga na reciclagem das carcaças. Com relação aos metais, o uso de técnicas de processamento mecânico (moagem, classificação granulométrica, separação magnética e eletrostática) mostrou-se uma alternativa eficiente para obtenção de uma fração concentrada (principalmente ferro na fração magnética e cobre na fração condutora) e outra fração contendo polímeros e cerâmicos. O uso destas técnicas mostrou-se ineficiente na concentração alguns metais, como ouro e prata. Ao final do processamento mecânico foi possível obter frações concentradas de metais com uma concentração média de mais de 60% de cobre. Esta fração concentrada em metais foi dissolvida em água régia e realizada a eletro-obtenção, através da qual foi possível recuperar mais de 92 % do cobre dissolvido. Os cátodos obtidos possuíam teores de cobre acima de 95%, o que demonstra a viabilidade técnica da recuperação de cobre utilizando técnicas de processamento mecânico, hidrometalurgia e eletrometalurgia. Na lixiviação de ouro e prata utilizando um lixiviante alternativo, tiosulfato em meio amoniacal, os resultados obtidos não foram considerados satisfatórios, pois foram obtidos percentuais de recuperação de no máximo 30% para ouro e 17% para prata, demonstrando que a técnica deve ser melhor estudada.

ABSTRACT

The popularization of mobile phones, combined with a technological evolution of new products and services that are increasingly sophisticated, makes the consumers change their old devices for smaller, lighter and more modern ones. As a result, a large number of scrap and obsolete equipment are discarded every year, causing economic losses and environmental pollution. In this work, mobile phone scraps are characterized in order to recycle some of the device components, using techniques of mechanical processing, hydrometallurgy and electrometallurgy. To perform this study mobile phones, obsolete or defective, were collected from technical assistance workshops. These devices were disassembled and their units were characterized. Most devices discarded had a frame (or chassis) consisting of a mixture of PC/ABS (polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene), a material that could be recycled, while a fraction of them had nonconductive of printed circuit boards (PCBs) containing epoxy and polyester resins, and inorganic materials (glass fiber and ceramic), not susceptible to mechanical recycling, but could have a percentage (5%) incorporated as load on recycling of frames. Physical-mechanical tests performed on specimens obtained from recycled material proved both the possibility of recycling of polymeric frames and the incorporation of the percentage of non-conductive fraction of the PCB, as a load, in the recycling of frames. With regard to metals, the use of techniques of mechanical processing (milling, particle size classification, magnetic and electrostatic separation) was an efficient alternative to obtain a concentrated fraction (mainly iron in the magnetic fraction and copper in the conductive fraction) and another fraction containing polymers and ceramics. These techniques proved to be ineffective in the concentration of metals such as gold and silver. At the end of mechanical processing, a concentrated fraction of metals could be obtained with an average concentration of 60% copper. This concentrated fraction in metals was dissolved in aqua regia and sent to electrowinning to recover copper. The cathodes obtained have a copper content above 95%, which demonstrates the technical feasibility of recovery of copper using the techniques of mechanical processing, hydrometallurgy and electrometallurgy. In the leaching of gold and silver, an alternative system using thiosulfate in ammoniacal medium, the results obtained were not satisfactory because the maximum recovery was 30% for gold and 17% for silver, demonstrating that the technique needs further evaluation.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das grandes preocupações dos governos e, principalmente, de ambientalistas esta relacionada à questão dos resíduos sólidos gerados nas zonas urbanas. Esta preocupação justifica-se não só pela grande quantidade gerada, mas também pela toxicidade apresentada por alguns dos materiais que os compõem, e que podem causar grandes danos ao meio ambiente e a população em geral.

Uma parcela destes resíduos é composta por equipamentos eletro-eletrônicos, tais como baterias, telefones celulares, computadores, placas de circuito impresso (utilizadas em eletro-eletrônicos), monitores, impressoras, dentre outros, que chegam ao fim da sua vida útil, devido a avarias ou obsolescência tecnológica. Estimativas indicam a geração de cerca de 40 milhões de toneladas destes resíduos a cada ano, ou seja, aproximadamente 5% dos resíduos sólidos gerados no mundo ⁽¹⁾. A maior parte destas sucatas é descartada junto com o lixo doméstico ⁽²⁾ ocasionando poluição ambiental e perda de materiais, ou então, ficam guardadas em casa ou em depósitos a espera de uma destinação final.

Dentre estes aparelhos eletrônicos, podem ser destacados os telefones celulares, que a cada dia tornam-se acessíveis a uma parcela maior da população mundial. Esta maior acessibilidade, aliada aos constantes avanços tecnológicos e à busca quase que constante por produtos e serviços de melhor qualidade, leva consumidores a trocarem rapidamente seus aparelhos usados por outros menores, mais leves e modernos.

Segundo dados divulgados pela ITU (International Telecommunication Union), no final de 2008, foi atingida a marca de 4 bilhões de linhas de telefones celulares no mundo, podendo chegar aos 5 bilhões no final de 2010 ⁽³⁾. No Brasil, a ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicação) divulgou que, em outubro de 2010, o número de linhas de telefones celulares ultrapassou a marca de um celular por habitante, chegando a um total de mais de 194 milhões de linhas ⁽⁴⁾. No que se refere à quantidade de aparelhos vendidos, informações divulgadas pela empresa americana de consultoria em tecnologia da informação, Gartner, dão conta que somente no ano de 2009 foram vendidos 1,2 bilhões de aparelhos celulares no mundo, no mesmo ano foram vendidas no Brasil 45,5 milhões de novas unidades ⁽⁵⁾.

Segundo a agência americana de proteção ambiental EPA (Environmental Agency Protection), um telefone móvel é mantido pelos usuários por cerca de 9 -18 meses, após este

período muitos são esquecidos nos armários ou descartados no lixo doméstico ⁽⁶⁾. Dados divulgados pela UNEP (United Nations Environment Programme) em 2004 indicavam que, apenas nos Estados Unidos, até o ano de 2005 seriam descartados 130 milhões de celulares, o que corresponderia a 65 mil toneladas de resíduos de telefones celulares. No Japão, estima-se que até 2010 seriam descartados 610 milhões de telefones celulares ⁽⁷⁾. Dos celulares fabricados no Brasil, entre 10 e 20% entram em inatividade a cada ano ⁽⁸⁾.

Da mesma forma que a maioria dos produtos eletro-eletrônicos, os telefones celulares são compostos por materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos ⁽⁹⁾. Além das baterias, os principais componentes dos telefones celulares são: a carcaça polimérica, geralmente fabricada com polímeros termoplásticos, que por não sofrerem alterações químicas durante o seu processamento podem ser remodelados; a placa de circuito impresso (PCI), que é composta por metais, materiais cerâmicos e de resinas termofixas; e os displays ⁽¹⁰⁾.

As placas de circuito impresso apresentam uma composição bastante variada, mas em geral são compostas por uma infinidade de metais e ligas metálicas, além de compostos orgânicos e inorgânicos cuja distribuição, em peso, é de aproximadamente 30% de polímeros (principalmente epóxi e poliéster), 30% de óxidos refratários (principalmente sílica, alumina, óxidos de terras raras), 40% de metais base (cobre, ferro, estanho, níquel, chumbo, alumínio e zinco), além de metais preciosos ⁽¹⁰⁾.

Em geral, entre 65% e 80% dos componentes dos aparelhos celulares podem ser reciclados. No entanto, segundo dados de uma pesquisa realizada pela empresa Nokia ⁽¹¹⁾, no Brasil apenas 2% dos aparelhos celulares são reciclados, enquanto que 32% dos aparelhos são simplesmente guardados em casa, 29% são repassados para outras pessoas e 10% são descartados no lixo doméstico.

Além dos riscos à saúde e ao meio ambiente associados à disposição incorreta destes resíduos, deve-se levar em conta que cada tonelada de telefones celulares contém em média cerca de 3,5 kg de prata, 340 g de ouro, 140 g de paládio e 130 kg de cobre, ocasionando perdas econômicas ⁽¹²⁾. Da mesma forma, deve-se considerar os riscos ambientais associados à geração de resíduos provenientes das etapas de mineração para obtenção das matérias primas. Todos estes dados mostram a urgência na adoção de uma política que estimule a reciclagem destes materiais, pois os ganhos serão tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo caracterizar e reciclar os materiais presentes em sucatas de telefones celulares, utilizando métodos de processamento mecânico, hidrometalúrgicos e eletrometalúrgicos.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar as sucatas de telefones celulares quanto a sua periculosidade e composição;
- ✓ Caracterizar os polímeros que compõem as carcaças dos telefones, buscando alternativas para sua reciclagem;
- ✓ Verificar a possibilidade do uso de processamento mecânico para obtenção uma fração não condutora (contendo polímeros e cerâmicos) e uma fração condutora (contendo metais) das placas de circuito impresso dos telefones;
- ✓ Caracterizar a fração não condutora das placas de circuito impresso, buscando o seu reaproveitamento;
- ✓ Caracterizar a fração condutora das placas de circuito impresso;
- ✓ Buscar a recuperação do cobre presente nas PCI's, utilizando técnicas de hidrometalurgia e eletrometalurgia;
- ✓ Verificar a possibilidade do uso de soluções lixiviantes alternativas para extração do ouro e da prata provenientes das sucatas de celulares;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Telefones celulares

Historicamente, a idéia do telefone celular tem início em 1947 quando, no laboratório da Bell nos EUA, foi desenvolvido um sistema telefônico interligado por diversas antenas, as chamadas células (por isso o nome celular). O primeiro aparelho foi criado em 1956 pela Ericsson (o Ericsson MTA), pesava cerca de 40 kg e foi desenvolvido para ser instalado em porta-malas de carros. Em 1973, Martin Cooper da Motorola realizou a primeira ligação telefônica de um aparelho celular, utilizando o modelo Motorola Dynatac 8000X, que media 25 cm de comprimento e 7 cm de largura e pesava cerca de 1 kg. Em 1979, a telefonia celular entrou em operação no Japão e na Suécia, chegando aos Estados Unidos em 1983 e ao Brasil em 1990⁽¹³⁾.

Do início da entrada em operação até os dias de hoje, a telefonia móvel deu um enorme salto, tanto na quantidade de linhas em operação (quase 5 bilhões no mundo), como em abrangência (atingindo praticamente todos os lugares do mundo). Mas talvez o fator que mais tenha contribuído para este aumento espantoso na quantidade de linhas tenha sido a redução no preço dos serviços oferecidos⁽³⁾.

Os padrões de sistemas de transmissão de dados também evoluíram, partindo dos chamados sistemas de primeira geração (1G) analógico, capaz de transmitir apenas a voz, para os sistemas de segunda geração (2G) digital, permitindo a transmissão de voz e dados, até chegar ao sistema de terceira geração (3G) wireless, capaz de transmitir dados com uma velocidade muito maior, utilizada para conexão com internet. Dentro dos sistemas 2G podem ser relacionados os sistemas TDMA (Time Division Multiple Access ou, em português, Acesso Múltiplo por Divisão de Tempo), CDMA (Code Division Multiple Access ou, em português, Acesso Múltiplo por Divisão de Código) e GSM (Global System for Mobile Communications ou, em português, Sistema Global para Comunicações Móveis), sistema caracterizado pelo uso dos chips⁽¹⁴⁾.

A mesma evolução pode ser observada nos aparelhos de telefone celular, que dos modelos iniciais (os hoje ditos “tijolões”) que, além de pesados (com quase 1 kg), eram considerados caros e inacessíveis à maior parte da população mundial, chegam ao mercado

atualmente pesando menos de 100 g, com uma infinidade de novos recursos tecnológicos ⁽¹⁵⁾ e, principalmente, com preços acessíveis a uma parcela cada vez maior da população mundial.

Esta evolução constante dos aparelhos de telefones celulares não passa apenas pela estética, passa também pela sua composição material. A redução de peso dos aparelhos, por exemplo, esta relacionada a substituição de parte do ferro e do aço, que apareciam em grandes quantidade nos aparelhos antigos e que contribuía para o aumento do seu peso, por plásticos e/ou cerâmicos. O aumento dos recursos tecnológicos (telas de LCD, câmeras, cartões de memória, chips, internet, aplicativos de áudio e vídeo, dentre outros) requer cada vez mais a utilização de metais raros como os do grupo da platina, índio e outros ⁽¹³⁾.

Outro fator que tem provocado mudanças na composição dos aparelhos celulares é a preocupação ambiental. A diretiva RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances), por exemplo, proíbe a venda, em países da União Européia, de produtos que contenham quantidades de chumbo maiores do que o estabelecido, o que na pratica significa a eliminação do uso de soldas que contenham chumbo, fazendo com que as mesmas fossem substituídas por outras ligas ⁽¹³⁾.

3.2 Composição dos aparelhos de telefones celulares

Basicamente um aparelho de telefone celular é composto pelos seguintes itens: uma carcaça plástica (as vezes contendo um revestimento de metal ou forro), um circuito eletrônico (a placa de circuito impresso), uma tela de cristal liquido (LCD), uma bateria, um teclado e uma antena (que pode ser integrada ao circuito), sem falar do carregador de baterias e outros acessórios como câmeras de vídeo e fones de ouvido ⁽¹⁶⁾.

Segundo Schluep et al.⁽¹²⁾ em um único aparelho podem ser encontrados mais de 40 elementos da tabela periódica, incluindo metais como ferro (Fe), alumínio (Al), cobre (Cu), níquel (Ni) e estanho (Sn); metais raros como o cobalto (Co), índio (In), e antimônio (Sb); metais preciosos como o ouro (Au), a prata (Ag), a platina (Pt) e o paládio (Pd); e substâncias tóxicas e perigosas como o arsênio (As), o chumbo (Pb), o cádmio (Cd), o bromo (Br), entre outros ⁽¹⁶⁾.

Um aparelho de telefone celular é composto por cerca de 45% de plásticos, 35% de metais (20% de cobre), 10% de vidro e cerâmicos, 9% de eletrodos da bateria, 0,11% de materiais preciosos (ouro, prata, paládio e platina) e 0,9% de outros não metais ⁽¹⁷⁾.

Os polímeros utilizados nos aparelhos são em sua maioria termoplásticos (exceto a base das PCI's) e são encontrados nas carcaças, no teclado, em alguns componentes e conectores. Segundo Fisher ⁽¹⁸⁾, os polímeros mais utilizados na indústria eletro-eletrônica são o polipropileno (PP), poliestireno de alto impacto (HIPS), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e oxido de polifenileno/poliestireno de alto impacto (PPO/HIPS), com um crescimento da utilização do policarbonato (PC) e das blendas de PC/ABS.

Para Tarantili ⁽¹⁹⁾, os principais polímeros utilizados são as blendas de PC/ABS, materiais que aliam leveza com elevada resistência ao impacto. Já as placas de circuito impresso (PCI's) tem a sua base constituída por epóxi, poliamidas e, menos freqüentemente, polietileno tereftalato, polietileno naftalato, ou, alternativamente, compósitos de fibra de vidro coladas com uma resina termofixa ⁽²⁰⁾.

O componente mais complexo dos aparelhos celulares é a placa de circuito impresso (PCI), ela faz parte não apenas dos telefones, mas de outros equipamentos eletrônicos e, é composta por diversos materiais, tais como, polímeros, cerâmicos e metais ^(20, 21, 22). Nela estão contidos a maioria dos metais presentes dos telefones celulares.

As PCI's são compostas por 3 unidades básicas: um substrato não condutor ou laminado; circuito de condutores impressos sobre ou dentro de substratos utilizados nas PCI's, e; os componentes montados. Segundo Zhang et al. ⁽²³⁾ o tipo de substrato mais utilizado é o FR4, que é composto por fibra de vidro reforçada com resina epóxi e utiliza um retardante de chama bromado na matriz de epóxi.

Os componentes montados geralmente incluem chips, conectores, capacitores, entre outros. Cada um destes componentes com uma composição diferente de materiais. O tântalo (Ta) é utilizado nos capacitores, enquanto que elementos como o gálio (Ga), índio (In), titânio (Ti), silício (Si), germânio (Ge), arsênio (As), selênio (Se) e telúrio (Te) podem ser encontrados em chips e outras unidades, as soldas podem conter chumbo (Pb), estanho (Sn), prata (Ag) e cádmio (Cd). Semicondutores contém gálio, silício, selênio, germânio, entre outros ⁽²³⁾.

Em média, a placa de circuito impresso (PCI) de um telefone celular apresenta entre 30 e 35% de polímeros, aproximadamente 30% de óxidos e entre 35 – 40% de metais ⁽¹⁰⁾. Dentre estes metais encontram-se entre 20 – 30% de cobre, 6 – 8% são de metais ferrosos, aproximadamente 5% de níquel, 2,5% de estanho, 1,1% de chumbo, 1,1 % de zinco ⁽²⁴⁾, 250 mg de prata, 24 mg de ouro, 9 mg de paládio, além de outros metais ⁽¹⁾.

Cabe salientar que os percentuais de alguns metais presentes na composição das PCI's de telefones celulares podem variar bastante conforme o modelo e o ano de fabricação, principalmente no que se refere aos percentuais de ferro e alumínio.

3.3 O meio ambiente e os telefones celulares

3.3.1 Toxicidade

O descarte incorreto, bem como a queima de sucatas eletrônicas sem que haja um controle das emissões, são apontados por Babu et al. e Eldik et al. ^(25, 26), como causadores de graves problemas ambientais, principalmente no que se refere a poluição por chumbo, bifenilos polibromados (PBB), éteres difenil polibromados (PBDE) e outros materiais tóxicos.

Sepúlveda et al. ⁽²⁷⁾ também apontam a reciclagem incorreta de sucatas eletrônicas como causadora de graves problemas ao meio ambiente e à saúde da população. Os autores fazem uma revisão dos dados encontrados na literatura científica sobre as concentrações de chumbo (Pb), polibromados (PBDEs), dioxinas policloradas e furanos, bem como as dioxinas e furanos polibromados (PCDD/Fs e PBDD/Fs) encontradas em algumas regiões da China e da Índia, onde a reciclagem informal desempenha um papel econômico importante, comparando estes dados com os limites de concentração conhecidos e outras formas de poluição. O artigo revela dados alarmantes sobre os níveis de concentração destes poluentes, apontando a utilização de técnicas incorretas de reciclagem (queima de sucatas para obtenção de metais preciosos sem controle das emissões, lixiviação com ácidos, etc.) como a causa desta poluição e, alertando para os graves problemas ao meio ambiente e a saúde da população que vive nestas regiões.

Tsydenova e Bengtsson ⁽²⁸⁾ fazem uma revisão sobre os perigos químicos associados à reciclagem de sucatas eletrônicas, analisando algumas práticas de gestão de

resíduos (reciclagem, incineração e aterros sanitários) e os riscos associados a elas, em países desenvolvidos e em desenvolvimento. Os mesmos destacam a diferença na situação entre a gestão de resíduos eletrônicos em países desenvolvidos, onde a reciclagem é realizada de forma a minimizar os riscos de poluição, e em países em desenvolvimento, onde predomina a reciclagem informal e os riscos de poluição ambiental e a saúde da população são muito maiores.

O trabalho de Frazzoli et al. ⁽²⁹⁾ aborda de forma mais específica os problemas de saúde relacionados à questão da poluição ocasionada por resíduos eletrônicos. O artigo aponta que a existência de poucos dados sobre esta questão em países da Ásia (principalmente na China) e, inexistência dos mesmos em países da África, dificulta que sejam traçadas estratégias de prevenção da saúde, pois elas exigem o conhecimento do ambiente e dos fatores que afetam principalmente os grupos mais sensíveis como, por exemplo, crianças, gestantes e comunidades carentes. Segundo o mesmo artigo, problemas de saúde como a desregulação endócrina e a neurotoxicidade são exemplos de problemas relacionados a este tipo de resíduo e, o mais grave é que, são problemas que podem se perpetuar por gerações.

Dentre as sucatas eletrônicas, podem ser destacados os aparelhos de telefones celulares, que apesar do seu tamanho reduzido, apresentam um elevado potencial poluidor. Segundo Wu et al. ⁽¹⁰⁾ um aparelho de telefone celular pode conter até 12 elementos considerados altamente prejudiciais a saúde e ao meio ambiente.

O descarte incorreto dos telefones celulares faz com que uma grande parcela destes aparelhos acabe em aterros ou sendo incinerados de forma precária liberando materiais tóxicos no meio ambiente. Dentre estes materiais estão o mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (As), dioxinas e furanos. Estas substâncias acabam por poluir o ar, o solo ou a água. Muitas dessas substâncias nocivas podem persistir no ambiente, bioacumulando-se através da cadeia alimentar e representam risco à saúde humana e ao meio ambiente ⁽¹⁰⁾

Tanto os polímeros das carcaças, como os das PCI's podem conter compostos orgânicos de bromo, usados como retardante de chamas, além de outras substâncias perigosas para o ambiente, que podem levar à formação de dioxinas e furanos, quando submetidos a queimas descontroladas ⁽¹⁰⁾.

Segundo Fishbein ⁽³⁰⁾, a placa de circuito impresso e a tela de cristal líquido respondem por aproximadamente 98% do impacto ambiental gerado pela produção e reciclagem dos aparelhos de telefones celulares.

3.3.2 Legislação

As principais leis e normas que regulamentam a questão do lixo eletrônico no mundo são: a convenção da Basiléia; as diretivas WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*) e RoHS em vigor na União Européia; a China RoHS (que é uma cópia da RoHS Européia) em vigor na China e a *Home Appliance Recycling Law*, em vigor no Japão ⁽³¹⁾.

A Convenção de Basiléia, adotada em 22 de março de 1989 e com entrada em vigor em 05 de maio de 1992, que trata do controle de movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e seu depósito, prevê que os resíduos perigosos devem ser eliminados no país em que foi originado. Como ela enquadra os resíduos de sucatas eletrônicas como produtos perigosos, sua exportação somente é permitida em condições especiais ⁽³²⁾.

Visando reduzir o impacto ambiental gerado pelas sucatas eletrônicas, foram criadas pela União Européia a Diretiva WEEE e a Diretiva RoHS, com aplicação nos 25 países membros. A Diretiva WEEE atribui aos fabricantes a responsabilidade pelo recolhimento, reciclagem e/ou eliminação dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos. Já a diretiva RoHS, que entrou em vigor em julho de 2006, prevê a restrição ao uso de seis substâncias perigosas na fabricação de produtos, entre eles os equipamentos eletro-eletrônicos. Estas substâncias são o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), cromo hexavalente (Cr VI), bifenilos polibromados (PBB) e éteres difenil polibromados (PBDE) ⁽³³⁾.

Nos Estados Unidos, segundo a EPA, ainda não existe uma lei de abrangência nacional no que se refere a resíduos eletrônicos, no entanto, atualmente 20 estados americanos já contam com leis próprias sobre este tipo de resíduo ⁽²⁴⁾.

A *Home Appliance Recycling Law*, em vigor no Japão, tem como princípios a substituição de substâncias tóxicas, o aumento da reciclabilidade, o incentivo a reciclagem e a proibição de depósitos inadequados. Por esta lei, o consumidor paga uma taxa para reciclar o

produto, o governo é responsável pelo sistema de coleta e logística reversa e o produtor é responsável pela reciclagem e reutilização adequada dos componentes tóxicos, ou seja, as responsabilidades pelos resíduos são divididas ⁽³¹⁾. No entanto, a *Home Appliance Recycling Law* abrange apenas condicionadores de ar, TVs (com CRT), geladeiras, freezers e máquinas de lavar roupas.

No Brasil, sancionada em agosto de 2010 a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) obriga os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos eletroeletrônicos e seus componentes a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor ⁽³⁴⁾. Antes disso, em julho de 2009, já havia sido sancionada no Estado de São Paulo a Lei 13.576/2009 que institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de lixo tecnológico e, responsabiliza as empresas que fabricam, importam ou comercializam produtos eletroeletrônicos pelo seu destino final ⁽³⁵⁾.

O Rio Grande do Sul possui o decreto nº 38.356 de 01/04/1998 o qual dispõe sobre a gestão de resíduos sólidos e a lei nº 11.187 de 07/07/1998 que veta o descarte de artefatos que contenham metais tóxicos em lixo doméstico ou comercial no estado do Rio Grande do Sul ^(36, 37).

3.3.3 Análise do ciclo de vida e análise do fim de vida

Visando reduzir as emissões perigosas e controlar a poluição ambiental, nos últimos anos a indústria eletro-eletrônica tem se utilizado de ferramentas como eco-design, análise do ciclo de vida (LCA) e análise do fim de vida (EOL) para melhorar o seu desempenho ambiental ⁽¹⁰⁾.

Estudos do ciclo de vida de sucatas eletrônicas, em especial de aparelhos celulares, conforme os artigos de Wu et al. ⁽¹⁰⁾, Scharnhorst et al. ⁽³⁸⁾, Yu et al. ⁽³⁹⁾, entre outros permitem avaliar os impactos ambientais e perdas econômicas associadas a sua produção, consumo e descarte e também permitem projetar ações visando aumento de vida útil destes equipamentos e/ou estratégias de reaproveitamento e reciclagem dos seus componentes.

3.4 Tipos de reciclagem

3.4.1 Reciclagem de polímeros

Para Fisher ⁽¹⁸⁾, em geral a reciclagem de polímeros consiste de dois tipos básicos de processo, a recuperação de materiais e a recuperação de energia. A recuperação de materiais pode ser subdividida em reciclagem mecânica e reciclagem química.

Já Al-Salem et al. ⁽⁴⁰⁾ dividem os métodos de reciclagem de polímeros em quatro rotas: a reciclagem primária (re-extrusão), secundária (mecânica), terciária (química) e quaternária (recuperação de energia). Segundo os mesmos, embora os processos de reciclagem primários e secundários estejam bem estabelecidos e sejam amplamente aplicados, os sistemas de reciclagem terciários e quaternários aparecem como soluções sustentáveis.

Reciclagem primária

A reciclagem primária consiste no reaproveitamento dos resíduos provenientes do próprio processo produtivo, ou seja, é o reaproveitamento das aparas, das rebarbas e das peças defeituosas dentro da linha de montagem das próprias indústrias ⁽⁴¹⁾

Barlow ⁽⁴²⁾ cita como exemplo deste tipo de reciclagem a injeção PEBD (polietileno de baixa densidade) fora de especificação, neste caso, grades que não atendam as especificações são peletizadas e reintroduzidos no circuito de reciclagem final ou em alguma fase da produção.

Reciclagem secundária

A reciclagem secundária, ou reciclagem mecânica, também é conhecida como reciclagem física. Neste tipo de processo de reciclagem, o polímero pós-consumo é moído e depois reprocessado, produzindo um novo componente, igual ou diferente do original ⁽⁴¹⁾. A separação, a limpeza e a preparação dos polímeros são etapas essenciais para que sejam produzidos produtos de boa qualidade ⁽⁴⁰⁾.

Este tipo de processo passa pelas seguintes etapas ⁽⁴³⁾:

Separação: separação dos diferentes tipos de polímeros, de acordo com a identificação ou com o aspecto visual. Nesta etapa são separados também rótulos de diferentes materiais, tampas de garrafas e produtos compostos por mais de um tipo de polímero, embalagens metalizadas, grampos, etc.

Moagem: após separados, os polímeros são moídos e fragmentados em pequenas partes.

Lavagem: após trituração, o polímero passa por uma etapa de lavagem com água para a retirada dos contaminantes. É necessário que a água de lavagem receba um tratamento para a sua reutilização ou emissão como efluente.

Aglutinação: além de completar a secagem, o material é compactado, reduzindo o volume que será enviado à extrusora. O atrito dos fragmentos contra a parede do equipamento rotativo provoca elevação da temperatura, levando à formação de uma massa plástica. O aglutinador também é utilizado para incorporação de aditivos, como cargas, pigmentos e lubrificantes.

Extrusão: a extrusora funde e torna a massa polimérica homogênea. Na saída da extrusora, encontra-se o cabeçote, do qual sai um "espaguete" contínuo, que é resfriado com água. Em seguida, o "espaguete" é picotado em um granulador e transformado em pellet (grãos plásticos).

Após a realização destas etapas o material está pronto para ser remanufaturado.

Segundo Goodship ⁽⁴¹⁾, quando se usa este tipo de reciclagem deve-se levar em conta os efeitos a longo prazo sobre as propriedades de polímeros submetidos a repetidos processamentos. Os principais problemas da reciclagem mecânica são a degradação e a heterogeneidade dos resíduos.

No que se refere a degradação durante o reprocessamento, existe a possibilidade de ocorrência de uma aceleração da degradação durante o processamento quando materiais reciclados são misturados a material virgem. Quando forem recicladas misturas de viscosidade e/ou cores diferentes, é importante que a mistura seja realizada de forma

adequada para formar um material coerente. Neste caso deve-se utilizar roscas especiais para melhorar a homogeneização, obtendo um produto de melhor qualidade e reprodutibilidade ⁽⁴¹⁾.

Reciclagem terciária

Na reciclagem terciária ou reciclagem química, o polímero é reconvertido em petroquímico básico ou transforma-se em combustível. Após esta operação, o produto poderá ser novamente polimerizado, gerando novas resinas poliméricas ⁽⁴⁰⁾. A reciclagem química é um processo de despolimerização ou degradação, no qual as macromoléculas são quebradas de volta em unidades químicas menores. Uma vez que o monômero é recuperado, ele pode ser usado para fazer novos polímeros ⁽⁴¹⁾.

Entre os processos de reciclagem química existentes, destacam-se ⁽⁴³⁾:

Hidrogenação: As cadeias são quebradas mediante o tratamento com hidrogênio e calor, gerando produtos capazes de serem processados em refinarias.

Gaseificação: Os polímeros são aquecidos com ar ou oxigênio, gerando-se gás de síntese contendo monóxido de carbono e hidrogênio.

Quimólise: Consiste na quebra parcial ou total dos polímeros em monômeros na presença de glicol/metanol e água.

Pirólise: É a quebra das moléculas pela ação do calor, em ausência de oxigênio. Este processo gera frações de hidrocarbonetos capazes de serem processados em refinarias.

A pirólise envolve o aquecimento controlado dos polímeros, na ausência de ar em temperaturas um pouco abaixo de 400° C e bem acima de 500°C. A estas temperaturas, a maioria dos polímeros começam a quebrar formando hidrocarbonetos líquidos. A temperatura de pirólise afeta as propriedades dos líquidos, tais como ponto de ebulição e distribuição de peso molecular ⁽¹⁸⁾.

Reciclagem quaternária

É a recuperação da energia contida nos polímeros através de processos térmicos. A reciclagem energética distingue-se da incineração por utilizar os resíduos poliméricos como combustível na geração de energia elétrica. Já a simples incineração não reaproveita a energia dos materiais. A energia contida em 1 kg de polímero é equivalente à contida em 1 kg de óleo combustível. Além da economia e da recuperação de energia, com a reciclagem ocorre ainda uma redução de 70 a 90% da massa do material, restando apenas um resíduo inerte esterilizado ⁽⁴³⁾.

3.4.2 Reciclagem das placas de circuito impresso

Devido a diversidade de materiais presentes na sua composição, o componente mais complexo dos telefones celulares, em termos de reciclagem, é a PCI. Se por um lado essa diversidade de materiais torna o processo de reciclagem muito difícil, por outro, a presença de metais preciosos ou elevado valor econômico como cobre, prata e ouro, entre outros, torna as PCI's uma matéria-prima interessante para reciclagem ⁽⁴⁴⁾.

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

Processamento mecânico

Na metalurgia primária, o processamento mecânico tem sido usado como parte das etapas de tratamento e beneficiamento de metais e minérios. Já no que se refere à reciclagem de metais provenientes de sucatas eletrônicas, em geral o processamento mecânico tem sido usado como um pré tratamento para o reaproveitamento de metais ⁽²²⁾.

Fazem parte do processamento mecânico a cominuição, classificação e separação (por diferença de densidade, peso, granulometria, propriedades magnéticas e propriedade elétricas) ⁽⁴⁵⁾.

Cui e Forsberg ⁽⁴⁶⁾ apresentaram uma revisão sobre utilização da reciclagem mecânica de sucatas de equipamentos elétricos e eletrônicos. Vários autores, como Zang e Forsberg ⁽²⁾, Tenório et al. ⁽²¹⁾, Veit et al. ^(22, 47, 48), Duan et al. ⁽⁴⁹⁾, Lee et al. ⁽⁵⁰⁾, dentre outros, utilizaram o processamento mecânico em seus trabalhos, obtendo bons resultados.

Por ser o foco principal deste trabalho as etapas do processamento mecânico serão melhor discutidas no capítulo 3.6.

Hidrometalurgia

A hidrometalurgia consiste em uma série de ataques de soluções ácidas ou cáusticas (lixiviação com cianeto, com halogeneto, com tiouréia ou com tiosulfato) com o objetivo de dissolver um material sólido. As soluções são então submetidas a procedimentos de separação e purificação, como precipitação das impurezas, a extração por solvente ou líquido-líquido, adsorção e de troca iônica para isolar e concentrar os metais de interesse. Posteriormente, as soluções são tratadas pelo processo eletrolítico, redução de produtos químicos ou de cristalização para a recuperação de metais

Sum ⁽⁵¹⁾ cita como principais vantagens do processamento hidrometalúrgico de sucatas eletrônicas sobre métodos pirometalúrgicos: a melhor proteção ambiental com relação a riscos de poluição atmosférica; a maior facilidade para a separação dos principais componentes da sucata; menores custos (baixo consumo de energia e reciclagem dos reagentes químicos).

Como desvantagens deste tipo de processamento são citadas: a dificuldade em aceitar sucatas eletrônicas mais complexas; a necessidade da utilização de um pré-tratamento (tratamento mecânico) para reduzir o volume das sucatas; o ataque químico só é efetivo se o metal estiver exposto; grande volume de soluções necessário para a dissolução das sucatas; geração de efluentes contendo metais base que são corrosivos, tóxicos ou ambos e; a geração de resíduos sólidos.

Apesar de algumas críticas, principalmente no que se refere a questão da grande quantidade de efluentes gerados, a hidrometalurgia tem sido utilizada com relativo sucesso, sobretudo na recuperação de cobre ⁽⁵²⁾.

Lee et al. ⁽⁵³⁾ estudaram a recuperação de metais e a regeneração de soluções usadas. Frias et al. ⁽⁵⁴⁾ também estudaram meios para regenerar as soluções usadas na fabricação de placas de circuito impresso e posteriormente recuperar metais, em especial o cobre. A regeneração foi baseada em técnicas eletrometalúrgicas, enquanto a recuperação do cobre foi feita através de técnicas hidrometalúrgicas, entre elas a extração por solvente.

Kinoshita et al. ⁽⁵⁵⁾ utilizaram processos hidrometalúrgicos para recuperar metais de placas de circuitos impresso ainda não montadas, ou seja, rebarbas ou refugos do processo industrial, obtendo uma solução rica em níquel, com pequena quantidade de cobre, e outra solução rica em cobre, praticamente sem impurezas.

Kim et al ⁽⁵⁶⁾ estudaram os efeitos dos íons de cobre na dissolução do cobre de sucatas de placas de circuito impresso usando ácido clorídrico. Havlik et al ⁽⁵⁷⁾ estudaram a extração (dissolução) de cobre e estanho de PCI após um tratamento térmico. Segundo eles, a extração de cobre a partir de amostras pirolisadas foi maior do que a extração partindo de amostras não pirolisadas, enquanto que a quantidade de estanho extraída partindo de uma amostra pirolisada foi menor do que a extração partindo de amostras não pirolisadas.

Com relação à recuperação de metais preciosos por via hidrometalúrgica, podem ser citados os trabalhos de Gluszczyszyn et al. ⁽⁵⁸⁾, Vejnar e Hrabak ⁽⁵⁹⁾, La Marca et al. ⁽⁶⁰⁾, Park e Fray ⁽⁶¹⁾, dentre outros ^(62, 63).

Por ser um dos focos deste trabalho a recuperação de ouro e prata por via hidrometalúrgica será discutida no capítulo 3.8.

Pirometalurgia

Segundo Hoffmann ⁽⁹⁾, o processamento pirometalúrgico convencional é essencialmente um mecanismo de concentração de metais em uma fase metálica e a rejeição da maioria dos materiais estranhos em uma fase escória.

Processamentos pirometalúrgicos incluem: incineração, fusão, pirólise, sinterização, reações da fase gasosa em alta temperatura, entre outros.

Para Sum ⁽⁵¹⁾, a incineração é a maneira mais comum de desfazer-se dos materiais poliméricos e outros materiais orgânicos presentes nos concentrados de metais. A sucata triturada pode ser queimada em um forno para destruir os polímeros, deixando um resíduo metálico. A fusão de um concentrado de metal bruto pode produzir ligas metálicas impuras. Essas ligas podem então ser refinadas eletroliticamente ou pirometalurgicamente. Cabe salientar que, neste caso, a energia térmica desprendida destes materiais não é recuperada.

A pirólise é a decomposição química de materiais orgânicos por aquecimento em uma atmosfera com pouco ou nenhum oxigênio. A pirólise de materiais orgânicos contidos em resíduos de PCI leva à formação de óleos e gases que podem ser utilizados como matérias-primas químicas ou combustíveis ⁽⁵¹⁾.

Os processos pirometalúrgicos são os mais utilizados pelas indústrias de reciclagem para a recuperação de metais preciosos, devido principalmente a algumas vantagens apresentadas pelo processo como: aceitar qualquer tipo de sucata eletrônica, não requerer um pré-tratamento e ter poucas etapas ⁽⁵²⁾.

Os principais problemas relacionados ao processamento pirometalúrgico de sucatas eletrônicas são as emissões gasosas que, quando não controladas, podem gerar graves problemas ao meio ambiente e a saúde, devido à formação de dioxinas e furanos provenientes de polímeros e outros materiais isolantes. Outras desvantagens do método são: perda de metais por volatilização; aumento da quantidade de escória devido à presença de componentes como vidros e cerâmicas, causando um aumento na perda de metais nobres e metais base; baixa taxa de recuperação de alguns metais (ex. Sn e Pb) ou impossibilidade de recuperação de outros (ex. Al e Zn) ⁽⁵²⁾.

De acordo com Guo et al. ⁽⁶⁴⁾, a incineração não é o melhor método para o tratamento de materiais como os presentes nas PCI's, pois elas contêm materiais inorgânicos, como por exemplo a fibra de vidro, que podem reduzir a eficiência energética da queima.

De Marco et al. ⁽⁶⁵⁾ estudaram a possibilidade da utilização da pirólise para a recuperação de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (WEEE). Os materiais foram pirolisados em atmosfera de nitrogênio, em autoclave, á 500 °C por 30 minutos. Segundo os autores, os metais, livres de polímeros, podem ser mais facilmente separados e reciclados,

enquanto que os gases podem ser fontes de energia para sustentar o processo e os líquidos podem ser utilizados como fonte de energia ou em produtos químicos.

Zhou et al. ⁽⁶⁶⁾ estudaram o uso da pirólise no tratamento de resíduos de PCI's, obtendo bons resultados. O processo utilizado pelos autores para separar e recuperar os materiais das PCI's era constituído de duas etapas, a pirólise a vácuo e a separação centrífuga a vácuo. Já Hall e Williams ⁽²⁰⁾ estudaram a reciclagem e recuperação de materiais de sucatas de PCI's utilizando apenas a etapa de pirólise.

Tanto o trabalho de Cui e Zhang ⁽⁶⁷⁾, quanto o de Huang et al. ⁽⁶⁸⁾ afirmam que a transformação pirometalúrgica é a tecnologia mais tradicional para a recuperação de metais preciosos provenientes de sucatas eletrônicas. No entanto, os mesmos relatam que as usinas de última geração demandam grandes investimentos, devido principalmente aos cuidados ambientais necessários, o que fez com que nos últimos anos as atenções se voltassem para outros tipos de processos.

Eletrometalurgia

A eletrometalurgia é o processo de obtenção de metais através de eletrólise. Estes processos são usualmente efetuados em eletrólitos aquosos ou sais fundidos ⁽⁵²⁾.

Existem diversos estudos baseados em técnicas eletroquímicas com o objetivo de recuperar metais dos mais variados tipos de resíduos. García-Gabaldón ⁽⁶⁹⁾ estudou o desempenho de um reator eletroquímico de dois compartimentos separados em lotes por uma membrana cerâmica na remoção do estanho de soluções provenientes de operações galvânicas. Juarez e Dutra ⁽⁷⁰⁾ usaram a voltametria de varredura linear e a cronopotenciometria no estudo da recuperação do ouro de soluções de tioureia por eletrodeposição.

A maioria dos processamentos eletrometalúrgicos associados com a reciclagem de sucatas eletrônicas são passos de refino para recuperar no fim o metal puro ⁽⁹⁾. Fornari e Abbruzzese ⁽⁷¹⁾ estudaram a recuperação seletiva de cobre e níquel de soluções provenientes das indústrias galvânicas e eletrônicas utilizando a eletrodeposição. A deposição do cobre foi realizada em condições ácidas e a deposição de níquel em condições básicas.

Scott et al. ⁽⁷²⁾ em seu estudo sobre a reciclagem de metais de soluções de decapagem usadas na fabricação das PCI's, analisaram dois processos de reciclagem: a reciclagem eletroquímica dos metais e a combinação de deposição eletroquímica de cobre, com a precipitação do estanho e do chumbo que poderiam ser recuperados por pirometalurgia.

Doulakas et al. ⁽⁷³⁾ estudaram a recuperação de cobre, chumbo, cádmio e zinco de uma solução sintética por eletrodeposição e observaram que, utilizando condições potencioestáticas favoráveis, era possível a eletrodeposição seletiva dos quatro metais, com graus de pureza superiores a 99%.

Segundo Sum ⁽⁵²⁾, se os metais forem concentrados através de hidrometalurgia (ex. dissolução seletiva, troca iônica ou extração por solvente) eles podem ser eletrodepositados diretamente das soluções aquosas sobre o cátodo. Por exemplo, em uma solução de sulfato contendo cobre e níquel pode-se eletrodepositar o metal cobre, deixando o níquel em solução ⁽⁵²⁾.

Com relação a recuperação de metais preciosos Sum ⁽⁵²⁾ cita as seguintes vantagens dos processos eletrometalúrgicos:

- Poucas etapas;
- O concentrado de metais preciosos a partir da eletrólise representa 95 – 97% do metal encontrado na sucata;
- A quantidade de metais preciosos no lodo anódico depois de fundição e de eletrólise como etapa de refino é muito baixo;
- É aplicável em todos os tipos de sucatas que contenham uma camada superficial de metais preciosos sobre um substrato de metal base;
- Todos os metais preciosos podem ser dissolvidos simultaneamente ou seletivamente (se necessário), e o substrato a base de cobre permanece inalterado;
- O eletrólito pode ser reciclado.

A principal limitação desta técnica é a necessidade de se ter uma sucata pré-classificada.

Por também ser objeto de estudo deste trabalho o processo de eletrodeposição do cobre será discutido com maiores detalhes no capítulo 3.7.

3.5 Reciclagem de telefones celulares

3.5.1 Impactos da reciclagem de telefones celulares

A reciclagem de materiais quando conduzida adequadamente, ou seja, evitando o lançamento de agentes poluidores no meio ambiente (efluentes líquidos, emissões gasosas, etc.) pode trazer uma série de benefícios, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, pois além de evitar danos ambientais recupera materiais valiosos. No entanto, estes benefícios podem ser ainda mais significativos se outros fatores, como por exemplo, a poluição que deixa de ser gerada durante a extração de minérios da natureza e a própria conservação das reservas minerais, forem levados em conta ⁽¹²⁾.

Em termos de consumo de metais segundo Schluep et al. ⁽¹²⁾, para a produção dos cerca de 1,2 bilhões de aparelhos vendidos em 2007, foram utilizados cerca de 300 toneladas de prata, 29 toneladas de ouro, 11 toneladas de paládio e 11 mil toneladas de cobre. Ao final do ciclo de vida destes aparelhos estes metais devem estar disponíveis para serem recuperados, evitando e/ou reduzindo a necessidade de que os mesmos sejam extraídos da natureza.

O impacto ambiental da produção primária de metais é significativo, especialmente para os metais preciosos que são extraídos a partir de minérios em que a concentração destes minerais é baixa ⁽¹²⁾. Estima-se que, por exemplo, para obter a quantidade de ouro necessária para a PCI de um único aparelho de celular sejam gerados 220 kg de resíduos de mineração. Existe ainda o agravante do uso de cianeto na extração deste mineral, o que torna a atividade potencialmente poluidora ⁽⁷⁴⁾.

Em termos de economia de energia, pode-se afirmar que a produção de metais a partir de sucatas, gera uma grande economia de energia se compararmos este processo com a produção primária (extração de metais do mineral). Essa economia de energia pode chegar a 97% para o magnésio, 95% para o alumínio, 89% para o níquel, 83% para cobre, 72% para zinco, 64% para chumbo e 57% para o aço ⁽⁴⁵⁾, dependendo do tipo de sucata utilizada.

Segundo a EPA, a reciclagem de um milhão de telefones celulares economizaria energia suficiente para abastecer mais de 185 famílias americanas durante um ano ⁽⁷⁵⁾.

3.5.2 A Reciclagem no Mundo

Segundo Robinson ⁽⁷⁶⁾, a maioria dos resíduos eletrônicos (*e-waste*), atualmente, é gerada na Europa e nos Estados Unidos. Mas a China, os países do leste europeu e da América Latina devem se tornar grandes produtores de lixo eletrônico nos próximos 10 anos. Grande parte deste lixo eletrônico ainda é descartada em aterros sanitários e, apesar de ser considerado ilegal pela convenção da Basileia, muitos países ricos exportam lixo eletrônico para países pobres, onde as técnicas de reciclagem incluem queima e dissolução com ácidos. Segundo o mesmo ⁽⁷⁶⁾, isto ocorre porque as tecnologias de reprocessamento, que recuperam os materiais valiosos gerando um mínimo de impacto ambiental, são consideradas caras. Robinson afirma ainda que a contaminação associada ao lixo eletrônico já causou considerável degradação ambiental em países pobres, afetando a saúde das comunidades locais.

Devido ao seu alto poder calorífico e energia incorporada, em muitos países desenvolvidos, como Japão, EUA e países da Europa, os polímeros estão sendo processados termicamente, sozinhos ou em combinação com outros resíduos sólidos urbanos gerando energia para outros processos ⁽⁴⁰⁾. A utilização de resíduos poliméricos como fonte de combustível representa um efetivo meio de redução das necessidades de armazenamento em aterros, enquanto se recupera energia. No entanto, a possibilidade de controle inadequado das emissões constitui um risco de geração de poluentes, alguns sob a forma de ácidos e gases cancerígenos ⁽⁷⁷⁾.

Em países em desenvolvimento, como China e Índia, devido ao baixo custo e a fácil operação, a maioria das sucatas ainda são tratadas em quintais ou pequenas oficinas utilizando métodos primários, tais como queima a céu aberto e lavagem ácida, visando principalmente a recuperação de metais de interesse econômico ⁽²⁷⁾. Nestes processos artesanais, normalmente, os polímeros não são recuperados.

Neste sentido, Yu et al. ⁽⁷⁸⁾ fazem uma revisão sobre a atual estrutura de gestão do lixo eletrônico na China incluindo as políticas de regulação e de projetos-piloto que foram estabelecidos com a intenção de testar novos sistemas formais para substituir a reciclagem informal. Segundo Shinkuma e Managi ⁽⁷⁹⁾ após a entrada em vigor, em 1992, da Convenção de Basiléia, e da proibição do comércio de resíduos para destinação final, a alternativa encontrada pelos países desenvolvidos foi substituir este tipo de comércio, pelo comércio de resíduos para reutilização e reciclagem. No entanto, devido à poluição causados pela reutilização e reciclagem inadequada destes produtos, vários países estão proibindo a importação destes produtos de segunda mão e de sucatas de lixo eletrônico.

A empresa Umicore ^(80, 81, 82, 83) tem publicado trabalhos sobre o seu processo de refino de metais em Hoboken, na Bélgica, principalmente voltado a recuperação de metais preciosos. A indústria processa vários resíduos industriais e subprodutos de metais não-ferrosos, incluindo PCI's, recuperando cerca de 20 metais preciosos e outros metais não-ferrosos. O processo utilizado pela Umicore segue um complexo fluxograma, com várias etapas que incluem técnicas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas e processos eletroquímicos. A empresa utiliza sistemas de controle de gases que prevê a recuperação de energia utilizando técnicas como filtros manga, eletrofiltros e purificadores ⁽⁶⁷⁾.

No que se refere à reciclagem de aparelhos de telefones celulares, não existem dados concretos sobre as taxas de reciclagem no mundo, mas pesquisa realizada pela empresa NOKIA ⁽¹¹⁾ em 13 países, incluindo Brasil, aponta que apenas 3% dos celulares são reciclados. Nos Estados Unidos, em 2007, segundo a EPA, foram descartados mais de 140 milhões de aparelhos de telefones celulares, destes apenas 10%, ou seja, 14 milhões foram reciclados ⁽⁷⁵⁾.

3.5.3 A Reciclagem no Brasil

O CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem) relaciona em seu site 16 empresas que trabalham com resíduos tecnológicos no Brasil, entre elas a Umicore, a Suzaquin, a Ativa, a Lorene, a Oxil e a Reverse ⁽⁸⁴⁾.

A Umicore ⁽⁸⁵⁾ é uma das principais processadoras de celulares e baterias de celulares que prestam serviço no mercado brasileiro. Em 2008, ela exportou para suas fábricas na Europa 50 toneladas de celulares e 90 toneladas de baterias de celulares de várias operadoras no Brasil.

A Suzaquim ⁽⁸⁶⁾ possui licenciamento junto ao órgão ambiental do estado de São Paulo, a CETESB, para beneficiar resíduos industriais das classes I e II, entre eles os resíduos de sucatas eletrônicas. A Ativa ⁽⁸⁷⁾, a Oxil ⁽⁸⁸⁾, a Reverse ⁽⁸⁹⁾ e a Lorene ⁽⁹⁰⁾, oferecem serviços de desmontagem, descaracterização e destinação final de equipamentos elétricos e eletrônicos. No entanto, nenhuma das empresas citadas recicla as PCI's no Brasil, a reciclagem deste tipo de material normalmente é realizada em países da Europa, seguindo as normas de segurança ambiental.

Podem ser destacados ainda os Centros de Recondicionamento de Computadores (CRC's) que são projetos da Rede Marista em parceria com o Governo Federal, através do Programa Computadores para Inclusão, coordenado pela Secretaria Nacional de Logística e Tecnologia da Informação (SLTI) do Ministério do Planejamento. Estes CRC's reaproveitam e recuperam equipamentos de informática descartados que posteriormente são doados a entidades, escolas e telecentros de todo o Brasil ⁽⁹¹⁾.

Assim como em outras partes do mundo, no Brasil também não existem dados concretos sobre a reciclagem de sucatas eletrônicas, sobretudo sobre a reciclagem de telefones celulares. Pesquisa da NOKIA ⁽¹¹⁾ apurou que apenas 2% das pessoas pensam em destinar para a reciclagem os seus telefones antigos.

No Brasil, as operadoras de telefonia (Vivo e Claro) e alguns fabricantes de aparelhos celulares (Nokia e Motorola) se anteciparam a aprovação da lei 12.305/2010, e lançaram os primeiros programas de recebimento de celulares. Elas se responsabilizam pelo recebimento e destinação destes aparelhos a recicladoras credenciadas por órgãos ambientais. A empresa Vivo, somente em 2008, coletou mais de 130 mil aparelhos no Brasil e tem um acordo de parceria com a empresa americana ReCellular para que os telefones semi-novos coletados sejam reciclados e revendidos em países em desenvolvimento. As sucatas são enviadas para processamento a Umicore, na Bélgica, mesmo destino de aparelhos coletados pela Claro, Nokia e Motorola.

3.6 Processamento mecânico de sucatas eletrônicas

Conforme dito anteriormente, fazem parte do processamento mecânico a cominuição, classificação e separação (por diferença de densidade, granulometria, propriedades magnéticas e propriedades elétricas).

3.6.1 Cominuição

A cominuição ou redução de tamanho ou moagem nada mais é do que a ação de uma força bruta fragmentando a sucata pelo movimento de “martelos”, “bolas” ou “facas” dentro de um compartimento fechado. O mecanismo utilizado pode ser: pressão, impacto, abrasão ou corte. Dois tipos de moinhos são usados no processamento de resíduos sólidos: moinhos verticais e horizontais.

Nos moinhos verticais, o resíduo entra pelo topo e deve ser quebrado de modo a passar o mais rápido possível pelos “martelos” ou “facas” em movimento. O controle do tamanho da partícula é ajustado pela distância entre os “martelos” ou “facas” e as paredes. Nos moinhos horizontais os “martelos” oscilam acima de uma grade que pode ser mudada dependendo do tamanho do produto requerido ⁽⁴⁵⁾.

Moinho de Martelos: a redução é obtida por martelos que giram sobre um eixo. O material é fragmentado pelos martelos e pela colisão com as paredes do moinho. Um moinho de martelos tem uma grade na parte inferior onde o material cai após ser suficientemente reduzido ⁽⁹²⁾.

Moinho de Corte: a redução é obtida pelo corte do material usando facas montadas em um eixo ou em dois eixos girando em direções opostas. Frequentemente há uma grade no fundo. Moinhos de corte são especialmente adequados para reduzir materiais elásticos (dúcteis) ⁽⁹²⁾.

Fragilização Criogênica: é um processo que utiliza o congelamento a temperaturas muito baixas com a ajuda de nitrogênio líquido para reduzir materiais, aumentando a fragilidade do material e, desta forma, aumentando a eficiência do moinho e a separação dos materiais ⁽⁵²⁾.

3.6.2 Classificação granulométrica

A classificação granulométrica é feita através de peneiras que são superfícies perfuradas ou vazadas sobre a qual se dá o movimento de partículas. As partículas menores que as perfurações tendem a passar através dessas perfurações, enquanto as partículas maiores permanecem acima da superfície vazada. Esse processo separa o material somente pelo tamanho das partículas e não identifica o material por qualquer outra propriedade ⁽⁴⁵⁾.

A eficiência do peneiramento pode ser afetada por vários fatores: material (densidade, distribuição do tamanho de partículas, forma das partículas, superfície das partículas); equipamento (área da peneira, % de área que é vazada, tamanho dos orifícios, forma dos orifícios e espessura da peneira); movimento (amplitude, frequência, direção); ângulo de inclinação; método de alimentação da peneira ⁽⁴⁵⁾.

3.6.3 Separação

A separação dos materiais pode ser feita por: diferença de densidade (gravimétrica), granulometria, propriedades magnéticas e propriedade elétricas.

Separação gravimétrica

Esse tipo de separação e concentração de materiais é baseado na diferença de densidade que existe entre os diversos tipos de materiais.

Fazem parte de separação gravimétrica, entre outros processos, a utilização de líquidos densos e suspensões.

Líquidos Densos - envolve o uso de líquidos de alta densidade relativa. Essa técnica é usada para separar partículas sólidas por meio da diferença de densidade. As partículas que têm de ser separadas são imersas em um líquido que tem um valor de densidade entre os valores de densidade dos dois componentes que se pretende separar. As partículas mais pesadas vão para o fundo enquanto as partículas mais leves flutuam na superfície ⁽⁹²⁾.

Veit ^(47, 93) estudou esta técnica utilizando Tetrabromoetano (TBE) a fim de separar os metais (parte que afundava) dos polímeros e cerâmicos (parte que flutuava). A densidade de corte usada foi de 2,5 g/cm³, obtida com a adição de 27% de acetona ao TBE (0,27 : 1). Neste estudo, a técnica mostrou-se bastante eficiente, pois foi possível separar os metais dos polímeros e cerâmicos. A desvantagem da técnica é a toxicidade dos líquidos orgânicos empregados e também o custo destes líquidos.

Suspensões - A separação utilizando suspensões é um processo baseado na diferença de densidades entre dois produtos que se deseja obter, os quais são colocados em um líquido ou polpa com densidade intermediária, sendo que um destes produtos afunda, formando o chamado produto afundado, e outro flutua, o qual é chamado produto flutuado ⁽⁵²⁾.

A técnica consiste, basicamente, na formação de uma polpa, (mistura de água e um sólido finamente cominuído), com densidade intermediária entre os produtos que se deseja separar. Assim, misturando-se esta polpa com o produto a ser beneficiado, com uma determinada granulometria, obtém-se um produto flutuado de densidade menor do que a da polpa ⁽⁵²⁾.

Separação magnética

Todos os materiais são afetados de alguma maneira pela presença de um campo magnético. Para objetivos práticos os materiais tratados em processos de seleção de partículas magnéticas, que baseiam-se no movimento diferencial de materiais em campo magnético, podem ser divididos em duas grandes categorias ⁽⁴⁵⁾:

Materiais Diamagnéticos – materiais que são repelidos por um campo magnético e que se movem para posições de mais baixa intensidade de campo.

Materiais Paramagnéticos – materiais que são atraídos por um campo magnético e que se movem para posições de mais alta intensidade de campo.

Ferro, Ferri e Antiferromagnetismo podem, para os objetivos dessa discussão, ser considerados como casos especiais de paramagnetismo.

A magnitude de interação de um material com um campo magnético é freqüentemente descrita em termos de suscetibilidade magnética X , onde $X = M / H$; sendo M a intensidade de magnetização do material e H o campo magnético aplicado. A intensidade do campo, B , dentro de um material sujeito a um campo magnético é dado pela expressão ⁽⁹⁴⁾:

$$B = \mu_0 (H + M) \text{ (Tesla)}$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Em materiais diamagnéticos e paramagnéticos as relações entre M e H são aproximadamente lineares, isto é, X é constante para um dado material.

Materiais diamagnéticos têm um valor negativo muito pequeno de X , materiais paramagnéticos têm pequena suscetibilidade positiva e materiais ferromagnéticos têm um grande valor mas variável, dependendo do campo magnético aplicado e da prévia história magnética da amostra ⁽⁹⁴⁾.

As propriedades magnéticas de um material são dependentes tanto da estrutura eletrônica dos elementos presentes quanto do arranjo dos átomos no sólido. Essas propriedades magnéticas são conhecidas como propriedades extensivas isto é, elas dependem diretamente de quão cada material está presente. As propriedades de partículas compostas, entretanto, dependem do volume fracional de várias fases nas partículas. Os tamanhos, formas e distribuição dos grãos dentro das partículas têm somente uma pequena função na determinação do comportamento desses materiais compostos em um campo magnético ⁽⁹⁴⁾.

As características magnéticas do material dependem criticamente de diferentes fatores como: elementos presentes, seus estados de ionização e suas concentrações no sólido; a estrutura cristalina do sólido; no caso de ferro e ferrimagnéticos, da história anterior do material. Quando uma partícula suscetível a um campo magnético é colocada em um separador magnético, uma força magnética irá agir sobre esta partícula possibilitando a sua separação dos demais materiais restantes ⁽⁹⁴⁾.

Existem vários esquemas de classificação de separadores magnéticos, no entanto, o mais prático e lógico é o que os classifica em separadores a seco e separadores úmidos. Estes separadores podem operar com campos de alta ou baixa intensidade e/ou gradientes altos e baixos.

Segundo Svoboda e Fujita ⁽⁹⁵⁾ a escolha da classe do separador a ser empregado depende de várias considerações, sendo as mais importantes a distribuição granulométrica e a distribuição magnética do produto a ser beneficiado e ainda a capacidade do equipamento.

Separação a base de propriedades elétricas

A seleção de partículas sólidas de uma mistura pode ser feita utilizando as forças que atuam nas partículas carregadas ou polarizadas em um campo elétrico. Já que cada material tem suas próprias características elétricas, isso resulta em movimentos diferentes das partículas no campo e sua subsequente seleção dentro de diferentes processos a base de um fluxo ⁽⁴⁵⁾.

Há três mecanismos importantes pelo qual as partículas podem adquirir uma carga superficial: o contato elétrico, a indução de condutividade e o bombardeamento de íons ⁽⁹⁴⁾.

Quando dois materiais diferentes em contato um com o outro são movidos aparte, uma troca de carga acontece, provavelmente pela transferência de elétrons. Repetidos contatos de partículas que são pobres condutoras elétricas resultam na construção de uma carga “estática”. Apesar de comumente observado, o contato elétrico é difícil de controlar por causa da variabilidade de propriedade dos materiais ⁽⁹⁴⁾.

O mecanismo de indução de condutividade é mais claramente entendido. Se uma partícula sólida é colocada em um rotor (Figura 1) na presença de um campo elétrico, a partícula irá desenvolver uma carga superficial por indução. Partículas condutoras irão, num curto espaço de tempo, assumir o potencial do rotor, que é oposto ao do eletrodo sem descarga. As forças eletrostáticas nas partículas condutoras irão atraí-los em direção ao eletrodo. Partículas não condutoras que são incapazes de adquirir carga do rotor permanecem polarizadas e são atraídas pelo rotor ou passam através do campo relativamente intactas. Um separador irá separá-las ⁽⁹⁴⁾.

Na indução de condutividade nenhuma corrente elétrica passa entre o eletrodo e o rotor; já em bombardeamento por íons usando um eletrodo com descarga ocorre uma transferência de carga entre os dois locais. Pela aplicação de uma diferença de voltagem muito alta entre o eletrodo e o rotor, átomos carregados ou moléculas podem ser gerados no gás. As

partículas passam então através desse fluxo de íons que se movem entre os eletrodos, e as cargas são bombardeadas na superfície das partículas ⁽⁹⁴⁾.

A força atrativa entre as partículas carregadas e o rotor resulta que essas partículas permanecem com o rotor. A diferença no caminho feito pelas partículas torna a separação possível.

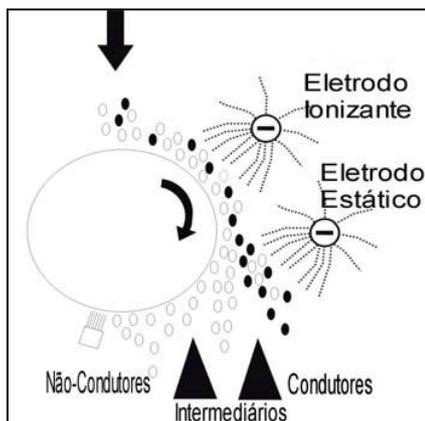


Figura 1: Separação de materiais por indução de condutividade ⁽⁹⁴⁾

Além desses mecanismos, existe a técnica chamada de eddy current, em que pelo uso da condutividade dos materiais, materiais ferrosos e não-ferrosos podem ser separados ou materiais não-ferrosos podem ser removidos ⁽⁹²⁾.

Trazendo uma partícula condutora para dentro de um campo magnético flutuante, uma contra corrente é gerada na partícula. A força atuante na contra corrente pela variação do campo magnético é usada para separar as partículas. Partículas condutoras são desviadas enquanto partículas não condutoras não são desviadas, deste modo uma separação é obtida ⁽⁹²⁾.

Li et al. ⁽⁹⁶⁾ analisaram a velocidade de rotação do separador eletrostático corona na separação de materiais de PCI pois, segundo os autores, esta velocidade é o fator que mais afeta a eficiência deste tipo de processo. Hongzhou et al. ⁽⁹⁷⁾ estudaram a influência do formato da partícula dos materiais de sucatas de PCI's na eficiência da separação eletrostática.

Wu et al. ⁽⁹⁸⁾ e Jiang et al. ⁽⁹⁹⁾ compararam a eficiência de um separador eletrostático clássico, composto por um rolo tipo corona, com um equipamento composto por dois rolos, para aumentar a eficiência do processo de separação eletrostática no

processamento de PCI's. Em ambos os estudos o equipamento composto por dois rolos se mostrou mais eficiente.

Em outro trabalho Li et al. ⁽¹⁰⁰⁾ utilizaram um software para simular a distribuição de campo elétrico, verificando que as variações dos parâmetros de eletrodos e da aplicação das tensões influenciava diretamente a distribuição de campo elétrico. Através da comparação dos resultados simulados e experimentais, puderam otimizar os parâmetros operacionais para melhorar os resultados da separação.

3.7 Técnicas eletrometalúrgicas para a recuperação do cobre

Na recuperação do cobre de sucatas eletrônicas, assim como na metalurgia primária do cobre, as técnicas mais utilizadas para a obtenção do metal puro são as técnicas eletrometalúrgicas, entre elas a eletro-obtenção e o eletro-refino.

Eletro-obtenção

A eletro-obtenção é uma técnica na qual os íons metálicos dissolvidos na solução são convertidos em depósitos sólidos cristalinos. Em uma solução de um sal metálico, o sal é dissociado em um cátion carregado positivamente e um ânion carregado negativamente. Quando um potencial é aplicado entre dois eletrodos imersos nesta solução, o cátion carregado positivamente “migra” em direção ao cátodo e o ânion carregado negativamente em direção ao ânodo. Na Figura 2 pode ser observada uma representação deste processo.

Veit ⁽⁵²⁾ cita como vantagens deste processo a possibilidade de recuperação de mais de 99 % do metal e a redução de custos no consumo de produtos químicos. Como desvantagens são citadas a ineficiência para tratar soluções com baixa concentração de metais e a geração de gases que evoluem do ânodo e podem formar uma mistura de ácidos.

Dos metais base, o cobre é o mais depositado, por causa do seu alto potencial em relação ao hidrogênio. Além do cobre, o cobalto, níquel, estanho, zinco e metais preciosos também podem ser recuperados desta maneira ⁽⁵²⁾.

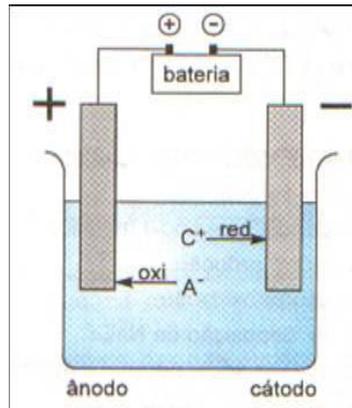


Figura 2: Esquema de uma célula de eletrodeposição

Giannopoulou e Panias ⁽¹⁰¹⁾ estudaram o uso da eletro-obtenção na recuperação de cobre e níquel de soluções aquosas ácidas polimetálicas. Já Das e Panda ⁽¹⁰²⁾ estudaram as variáveis (concentração de cobre, concentração de ácido sulfúrico, eficiência de corrente, qualidade do depósito, etc.) na eletro-obtenção de cobre de soluções a base de sulfato na presença de ácido sulfúrico e concluíram que o aumento na concentração de SO_2 no eletrólito diminuía a voltagem da célula, o potencial do ânodo e o consumo de energia e não alterava a eficiência de corrente do cobre depositado.

Giannopoulou et al. ⁽¹⁰³⁾ estudaram a eletrodeposição do cobre a partir de soluções concentradas de sulfato amoniacal e observaram que a deposição de cobre por eletrólise de soluções amoniacaís segue uma curva do tipo sigmóide (em forma de s) como uma função do tempo, devido ao mecanismo de redução em duas etapas. Inicialmente há um período de indução com a redução do $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ para $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, seguido por uma aceleração na taxa de deposição de cobre. Segundo os autores, a duração da indução e períodos de aceleração são substancialmente reduzidas com o aumento da tensão aplicada à célula e o aumento de potenciais negativos e/ou diminuição na concentração do cobre.

Grujicic e Pesic ⁽¹⁰⁴⁾ estudaram os mecanismos de nucleação de cobre durante a eletrodeposição a partir de soluções de sulfato, utilizando técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria) e microscopia de força atômica (AFM).

Veit et al. ⁽¹⁰⁵⁾ utilizaram a eletrodeposição para recuperar o cobre presente nas placas de circuito impresso. Os autores utilizaram o processamento mecânico (cominuição, separações granulométrica, magnética e eletrostática) para concentrar a maior parte do metal

em única fração, que após lixiviado, foi eletrodepositado, obtendo um percentual de recuperação de 98% na maioria dos casos.

Eletro-refino

No processo de eletro-refino, a célula eletrolítica usada consiste de um ânodo fundido do metal a ser refinado, contendo impurezas, e um cátodo, que são colocados em um eletrólito contendo o metal em solução. O cátodo é um fino pedaço de metal puro ou uma fina chapa de aço inox. Íons metálicos são dissolvidos do ânodo impuro e passam através da solução para serem depositados no cátodo ⁽¹⁰⁶⁾. O cobre, metais preciosos, chumbo e estanho são refinados desta maneira.

Amer ⁽¹⁰⁷⁾ estudou métodos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos para tratar o lodo anódico gerado no processo de eletro-refino do cobre. Cifuentes et al. ⁽¹⁰⁸⁾ estudaram o processo de eletrodialise para as soluções aquosas contendo sulfato de cobre, ácido sulfúrico, além das impurezas arsênio e antimônio típicas dos eletrólitos usados no eletro-refino do cobre.

3.8 Extração de ouro e prata

O processo de cianetação é o mais empregado em todo o mundo para extrair ouro de seus minérios. A técnica de cianetação é conhecida desde 1887. Trata-se de um processo reconhecidamente eficiente e simples na maioria dos casos. No entanto, o cianeto não é eficiente e/ou economicamente adequado para o uso em minérios ditos "refratários", como por exemplo os que estão associados a carvão ou sulfetos como arsenopirita, pirita ou estibinita. Esses minérios geralmente são submetidos a um pré-tratamento envolvendo flotação, ustulação oxidante e lixiviação bacteriana ou sob pressão, em autoclave, a fim de tornar o ouro acessível à cianetação ⁽¹⁰⁹⁾.

O cianeto é um componente altamente tóxico e, portanto, deve ser manipulado e descartado para o meio ambiente com extremo cuidado. Além disso, o processo pode sofrer de baixas taxas cinéticas causadas principalmente pela baixa solubilidade do oxigênio na água

(juntamente com o cianeto, o oxigênio exerce papel chave no mecanismo de dissolução do ouro). Essa dificuldade pode ser ainda agravada com o aumento da temperatura, em locais de elevada altitude e na prática da lixiviação em pilha, onde o ouro localizado nas partes mais internas pode não ser dissolvido por causa da total falta de oxigênio. Um outro aspecto é o pH da solução durante a cianetação, o qual deve ser mantido sempre alcalino. Por essas razões, além do aspecto ambiental, tem havido nos últimos anos um renovado interesse nos chamados lixiviantes alternativos, ainda que o processo de cianetação mantenha sua larga supremacia como principal opção para tratar minérios de ouro e prata em todo o mundo ⁽¹⁰⁹⁾.

Vários autores tratam da recuperação do ouro por via hidrometalúrgica, tendo como objetivo principal a busca de alternativas para o uso do cianeto como agente lixiviante.

Sheng e Etsell ⁽¹¹⁰⁾ utilizaram a água régia como agente lixiviante e sulfato ferroso para precipitar o ouro de sucatas de PCI's de computadores. Ubaldini et al. ⁽¹¹¹⁾ buscaram avaliar a viabilidade do uso da tioureia como agente lixiviante na extração do ouro de minérios. Neste estudo foram avaliados a temperatura, a concentração do reagente, a densidade da polpa e tempo necessário para a dissolução do ouro. Após a otimização das condições experimentais do processo, cerca de 80% do ouro foi recuperado. Park e Fray ⁽⁶¹⁾ também utilizaram água régia como agente lixiviante de ouro e prata presentes em PCI's, obtendo uma recuperação de 98% de prata e 97% de ouro.

Segundo Cui e Zhang ⁽⁶⁷⁾, a lixiviação de ouro com cianeto tem sido utilizado pelas indústrias de mineração por mais de 100 anos. No entanto, uma série de acidentes ambientais em minas de ouro, em vários lugares do mundo, levou a uma generalizada preocupação com a utilização deste produto. Segundo eles, com base em uma comparação crítica dos métodos de lixiviação de diferentes pontos de vista da viabilidade econômica e do impacto ambiental, a lixiviação de ouro pela tiouréia pode ser o substituto mais realista. Eles afirmam ainda que lixiviação de ouro pela tiouréia deve ser levado em consideração devido a reação rápida com o ouro e pelo menor impacto ambiental.

Arslan e Sayiner ⁽¹¹²⁾ estudaram a possibilidade de lixiviação de ouro e prata de amostras de minério com soluções de tiosulfato amoniacal. O trabalho analisou as influências da temperatura, da concentração de sulfato de cobre, da concentração de amônia, da concentração de tiosulfato, da concentração de sulfato de sódio e a relação sólido-líquido na lixiviação. Nas melhores condições analisadas obtiveram a recuperação de 99,57% de

Au e 95,87% de Ag. Senanayake ⁽¹¹³⁾ analisou os mecanismos envolvidos e a cinética da lixiviação de ouro com tiosulfato, através da oxidação por cobre (II) amoniacal.

Ha et al. ⁽¹¹⁴⁾ estudaram a lixiviação de ouro de PCI's de sucatas de telefones celulares utilizando como agente lixiviante o tiosulfato amoniacal. No trabalho foram analisadas a influência das concentrações de tiosulfato, amônia e de sulfato de cobre na lixiviação de ouro .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho teve como ponto de partida a criação do fluxograma mostrado na Figura 3. Nele estão descritas as etapas seguidas no decorrer do trabalho.

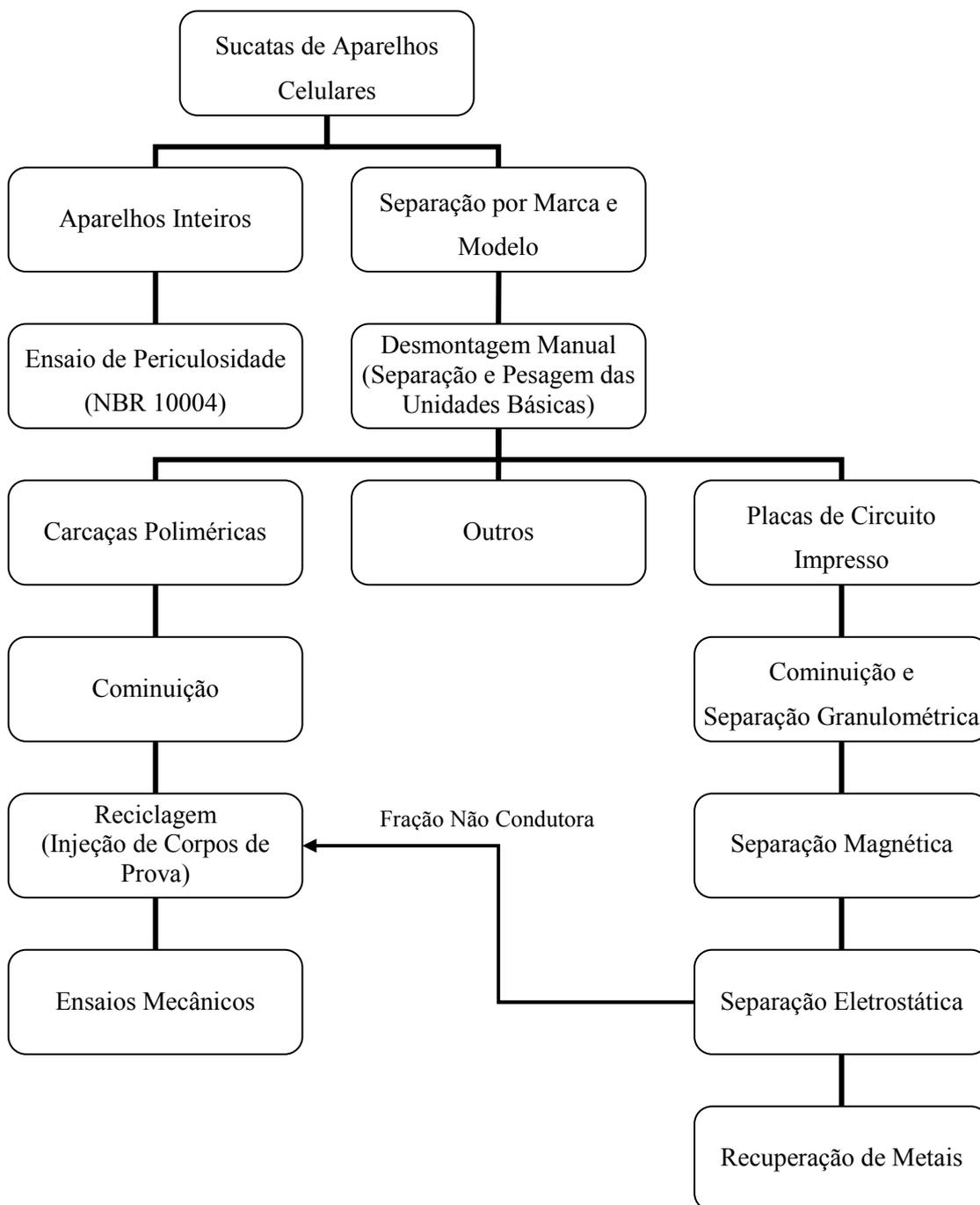


Figura 3: Fluxograma do processo de reciclagem

4.1 Coleta e separação por marca e modelo

As sucatas de telefones celulares foram coletadas em lojas de assistência técnica e operadoras de telefonia móvel de Porto Alegre/RS. Estas sucatas pertenciam a diversas marcas, modelos e ano de fabricação.

Após a coleta as sucatas foram separadas por marca e modelo.

4.2 Desmontagem, pesagem e identificação

As sucatas inicialmente foram desmontadas manualmente e separadas em 4 unidades básicas (conforme pode ser visto na Figura 4): carcaça polimérica, placa de circuito impresso, bateria e outros (parafusos, alto falantes, antenas, leds, etc.). Após a desmontagem os componentes destas unidades básicas foram pesadas.

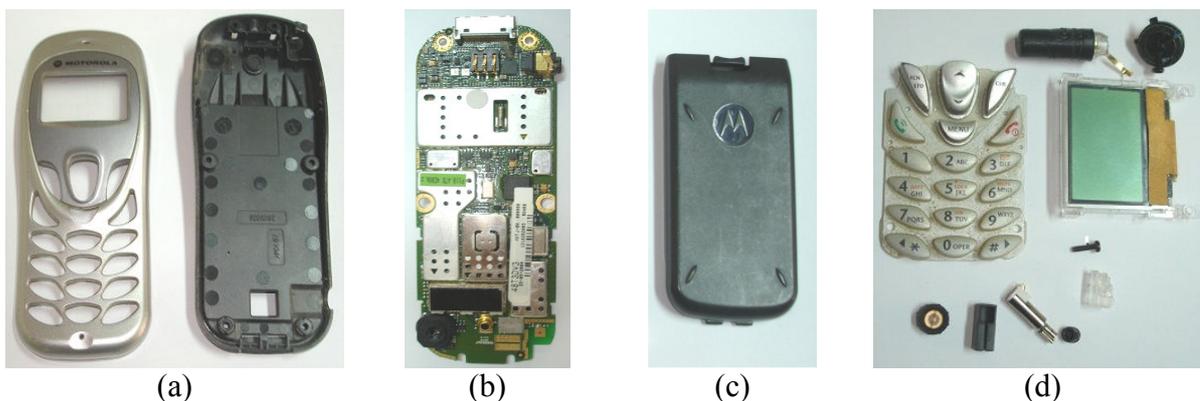


Figura 4: Exemplo de celular desmontado
(a) carcaça polimérica; (b) PCI; (c) bateria; (d) outros

Como este trabalho concentrou-se basicamente no estudo da caracterização e busca de alternativas para a reciclagem da carcaça polimérica e da PCI de telefones celulares, as baterias coletadas junto com os aparelhos foram separadas e armazenadas no laboratório, não fazendo parte deste estudo. Da mesma forma, os componentes pertencentes ao grupo denominado “outros” (Display, parafusos, alto falantes, antenas, leds, etc.) também foram segregados e armazenados no laboratório para trabalhos futuros.

Depois da pesagem procedeu-se a caracterização dos componentes poliméricos e metálicos presentes nas sucatas dos telefones celulares, com exceção dos materiais das baterias.

4.3 Toxicidade

Para avaliar a toxicidade das amostras de sucatas de aparelhos celulares foram obtidos extratos lixiviados deste material. Nestes extratos foram analisados, por absorção atômica, as concentrações de cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg).

Para a obtenção deste extrato foram utilizados os procedimentos descritos na norma ABNT NBR 10005 ⁽¹¹⁵⁾, que fixa os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.

Já a classificação dos resíduos foi realizada com base na ABNT NBR 10004, que classifica os resíduos sólidos como classe I (perigosos), classe II - A (não perigosos e não inertes) e classe II - B (não perigosos e inertes) ⁽¹¹⁶⁾.

Obtenção dos extratos lixiviados

Com a entrada em vigor na União Européia, em 2006, da Diretiva RoHS que prevê a restrição ao uso de algumas substâncias perigosas na fabricação de produtos eletroeletrônicos, entre elas o chumbo, o cádmio e o mercúrio, a tendência é que estas substâncias sejam substituídas ou tenham suas quantidades reduzidas na fabricação destes equipamentos também no Brasil, por isso, neste ensaio foram avaliados separadamente sucatas de telefones produzidos antes e depois de 2005.

Inicialmente, os telefones celulares foram divididos em dois lotes, um com aparelhos produzidos antes de 2005 e outro com aparelhos produzidos após 2005. O passo seguinte foi a retirada das baterias de todos os aparelhos.

Após a separação dos lotes (antes e após 2005) e retirada das baterias, foram pegos aleatoriamente aproximadamente 700g de celulares inteiros (sem bateria) de marcas e

modelos variados, de cada um dos lotes. Este material foi moído em um moinho de martelos até uma granulometria inferior a 9,5mm. Após a moagem foram realizados ensaios preliminares, de acordo com a NBR 10005, para determinação da solução a ser utilizada no ensaio de lixiviação.

Após os ensaios preliminares, 100g de amostra de cada lote de material (previamente homogeneizado) foi transferido para um frasco de extração. Neste frasco foram juntadas a amostra e a solução extratora, em quantidade 20 vezes a massa da amostra. O frasco foi mantido sob agitação durante (18 ± 2) h, à temperatura de até 25°C com uma rotação de (30 ± 2) rpm em agitador rotatório (Agitador de Wagner, visto na Figura 5).



Figura 5: Agitador de wagner e frascos utilizados no ensaio de lixiviação

Decorrido o tempo descrito acima o extrato lixiviado (previamente filtrado) foi enviado para análise química. Cádmio e chumbo foram determinados por espectroscopia de absorção atômica, enquanto que o mercúrio foi determinado por EAA/Geração de Hidretos.

Ensaio preliminares

Os ensaios preliminares para a determinação da solução utilizada na extração foram realizados conforme ABNT NBR 10005.

O ensaio consiste na transferência de 5 g de amostra para um béquer, adição de 96,5 mL de água deionizada e agitação vigorosa por 5 minutos. Decorrido este tempo, mede-se o pH da solução.

Se o pH for menor ou igual a 5,0 deve-se utilizar a solução de extração nº 1 descrita na mesma norma. Se o pH for maior do que 5,0 deve-se adicionar 3,5 mL de HCl 1 N, homogeneizar a solução, cobrir com vidro de relógio e aquecer a 50°C durante 10 min. Após, deve-se esfriar a solução e medir novamente o pH. Se o pH for menor ou igual a 5,0, deve-se utilizar a solução de extração nº 1 e se for maior 5,0 a solução de extração nº 2.

Soluções de extração

- Solução de extração nº 1: adição de 5,7 mL de ácido acético glacial em água deionizada, seguida da adição de 64,3 mL de NaOH 1,0 N, completando o volume a 1 L. O pH desta solução deve ser $4,93 \pm 0,05$;

- Solução de extração nº 2: adição de 5,7 mL de ácido acético glacial em água deionizada completando o volume de 1 L. O pH desta solução deve ser $2,88 \pm 0,05$.

4.4 Placas de circuito impresso (PCI's)

4.4.1 Caracterização das PCI's

Nas PCI's foram caracterizadas a fração polimérica e a fração metálica. Como fração polimérica foram consideradas a base das PCI's e os componentes poliméricos a ela fixados, enquanto que na fração metálica foram quantificados os percentuais de 9 metais de maior representatividade na amostra ou de maior interesse econômico. Os metais quantificados foram Cu, Al, Pb, Fe, Sn, Ni, Zn, Au e Ag.

Fração polimérica

A fração polimérica das PCI's foi caracterizada por:

- Espectroscopia de infravermelho (FTIR), utilizando um equipamento modelo Spectrum 1000, Perkin-Elmer;

- Análise termogravimétrica (TGA), utilizando equipamento TGA 2050, da TA Instruments; ensaio realizado em atmosfera de nitrogênio, aquecimento de 0 - 1000°C e taxa de 20°C/min.

As amostras da base das PCI's utilizadas nos ensaios de infravermelho e análise térmica foram obtidas através da retirada de pequenos pedaços (aproximadamente 1 cm²) do material de base, este material foi triturado e parte dele (aproximadamente 20 mg) foi submetido aos ensaios. As amostras do material dos componentes foram obtidas da mesma forma.

Fração metálica

Para a caracterização da fração metálica das PCI's foram utilizados os seguintes procedimentos:

- Moagem das PCI's, até granulometrias inferiores a 1 mm;
- Quarteamento das amostras (10g);
- Lixiviação em água régia - proporção sólido:líquido = 1:20, temperatura de 60 °C, 2 horas;

- Caracterização por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado Indutivamente, utilizando o equipamento ICP-AES, modelo Optima 7300 DV, marca Perkin-Elmer.

Cabe salientar que, antes da realização dos ensaios de caracterização da fração metálica das PCI's, os procedimentos de separação por marca e modelo e desmontagem das sucatas de telefones já haviam sido realizados. Deste modo, os resultados verificados na

separação por marca e modelo possibilitaram a divisão das sucatas coletadas em três lotes: marca A, marca B e outras marcas.

O lote de placas retiradas dos aparelhos coletados era constituído por aproximadamente 5,5 kg de material, sendo aproximadamente 2,3 kg da marca A, 2,2 da marca B e 1 kg de outras marcas. Os três lotes de PCI's foram totalmente cominuídos para a retirada das amostras (por quarteamento) utilizadas nos ensaios de caracterização, o restante do material, posteriormente, passou pelas demais etapas de processamento mecânico e pelos processos de recuperação de metais e polímeros.

O processo de cominuição deste material será descrito no item 4.4.2.

4.4.2 Processamento mecânico das PCI's

Cominuição

Para que os materiais ficassem com a granulometria inferior a 1mm, foram utilizados um moinho de martelos e um moinho de facas (Figura 6), conforme descrito abaixo.

- Moinho de Martelos - moagem grosseira (partículas < 10 mm), realizada em um moinho de martelos marca Tigre, modelo A4R;
- Moinho de Facas - obtenção de partículas mais finas (partículas < 1 mm), realizada em um moinho de facas marca Retsch, modelo SM2000.

Conforme citado no item 4.4.1 foram moídos aproximadamente 5,5 kg de PCI's de telefones celulares, das várias marcas e modelos coletados. Os resultados obtidos na caracterização possibilitaram que este material anteriormente separado em marca A, marca B e outras marcas, conforme descrito na caracterização, fosse misturado e homogeneizado para o prosseguimento do processamento mecânico (classificação e separação) e recuperação de metais (cobre, ouro e prata).

Todo o processo de cominuição foi realizado nos moinhos do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



(a)



(b)

Figura 6: Moinhos - (a) de martelos; (b) de facas

Classificação granulométrica

Após a moagem, o material cominuído das PCI's passou por uma classificação granulométrica. Esta classificação foi realizada no separador granulométrico marca Retsch, equipado com um conjunto de peneiras, mostrado na Figura 7.



Figura 7: Agitador de peneiras e conjunto de peneiras

O procedimento de classificação consistiu em colocar cerca de 400g de material moído na peneira superior e deixar em agitação por 1 hora, após decorrido este tempo as frações do material eram recolhidas. O material que passava pela peneira seguia para o reprocessamento (reciclagem de polímeros), enquanto que o material que ficava retido voltava para o processo de moagem. O procedimento foi repetido até que todo o material cominuído fosse classificado.

Para o material das sucatas de PCI's foram utilizadas 2 peneiras, uma de 16 mesh (1 mm) e uma de 32 mesh (0,5 mm). Após o peneiramento, o material retido na peneira superior (16 mesh) voltava para a moagem, até que todo o material ficasse com uma granulometria menor que 1 mm.

O procedimento foi repetido até que todo o material moído tivessem sido classificados. Obtendo-se neste processo duas frações com granulometrias distintas:

F_1 – para partículas menores do que 0,5 mm.

F_2 – para partículas entre 0,5 mm e 1,0 mm;

O processo de classificação granulométrica foi realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Separação magnética

A separação magnética foi realizada em um separador magnético de correias cruzadas (Figura 8), composto por um pólo de alta intensidade magnética (Alto campo) e um pólo de baixa intensidade magnética (imã permanente). A intensidade do campo magnético variou entre 6000 e 6500 Gauss.

Após a passagem do material pelo separador magnético foram obtidas três frações distintas, para cada uma das granulometrias (F_1 e F_2):

- Fortemente magnética (imã permanente);
- Fracamente magnética (Alto campo);

- Não magnética

Para que se obtivesse um melhor resultado nesta separação cada uma das frações passou 2 vezes pelo equipamento. A fração não magnética foi conduzida ao separador eletrostático.

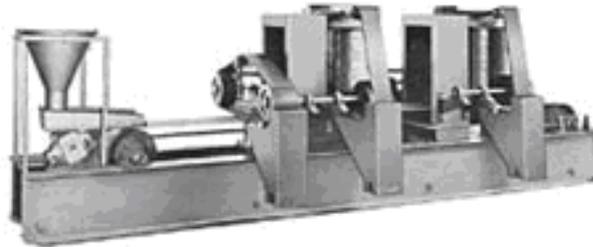


Figura 8: Separador magnético de correias cruzadas⁽¹¹⁷⁾

O processo de separação magnética foi realizado no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

Separação eletrostática

Os separadores eletrostáticos são usados para separar materiais condutores de não condutores. A extrema diferença entre a condutividade elétrica ou resistência elétrica específica entre metais e não metais proporciona uma excelente condição para a implementação com sucesso de um separador eletrostático em reciclagem de resíduos.

Neste trabalho, foi utilizado um separador eletrostático marca Equimag, modelo ES1010 (Figura 9).

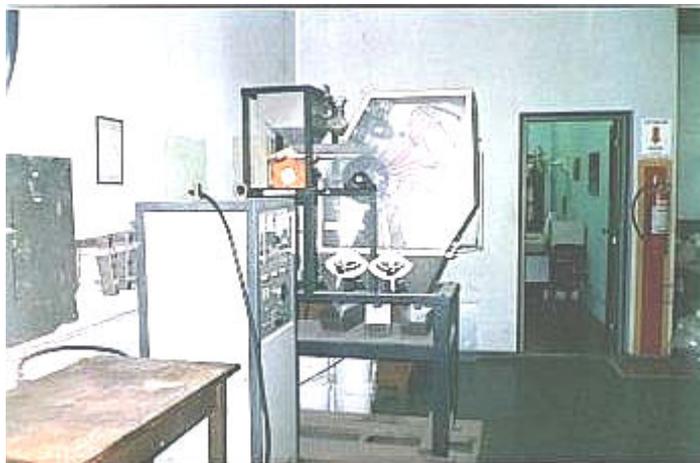


Figura 9: Separador eletrostático

Na separação eletrostática foram testadas 3 diferentes regulagens no equipamento (Tabela 1). Neste teste buscou-se avaliar se uma pequena alteração de distância entre o eletrodo ionizante e a amostra ocasionaria alguma alteração na eficiência de separação.

Os demais parâmetros foram mantidos constantes: rotação do rotor em 85 rpm; fonte de alta tensão entre 45 – 46 kV. Com o objetivo de se obter uma melhor separação a fração não condutora passou 2 vezes pelo processo de separação eletrostática.

Tabela 1: Regulagens testadas no separador eletrostático

Eletrodo		Distância da amostra (cm)	Ângulo (Graus)
A	Ionizante	25	80
	Estático	25	52,5
B	Ionizante	20	80
	Estático	25	52,5
C	Ionizante	20	80
	Estático	20	52,5

O processo de separação eletrostática foi realizado no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

Após as etapas de separação (magnética e eletrostática) foram obtidas 16 amostras denominadas como:

- Magnética de Imã Permanente (F_1 e F_2)
- Magnética de Alto Campo (F_1 e F_2);
- Condutoras – A (F_1 e F_2); B (F_1 e F_2) e C (F_1 e F_2);
- Não condutoras – A (F_1 e F_2), B (F_1 e F_2) e C (F_1 e F_2).

Após as etapas de separação também foi possível calcular as perdas ocorridas em cada etapa.

Caracterização das frações obtidas após as etapas de separação

Cada uma das 16 amostras obtidas foi lixiviada em água régia e, posteriormente, analisada quimicamente para verificar a concentração de metais presentes em cada uma delas. O método de análise química utilizado foi a Espectroscopia de Absorção Atômica, utilizando o Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo AA240FS, marca Varian.

Em cada um dos ensaios foram utilizados aproximadamente 10g de amostra. A proporção sólido: líquido utilizada foi de 1:20.

4.5 Recuperação de materiais metálicos das PCI's

4.5.1 Recuperação de cobre

Obtenção da solução de cobre

A solução (eletrólito) utilizada para a eletro-obtenção foi obtida pela dissolução de 10 g de amostra da fração condutora das PCI's em água régia.

Após a dissolução da amostra o pH da solução foi elevado para 6,0 - 7,0, para que não houvesse a dissolução do cátodo na água régia.

Recuperação do cobre

A recuperação do cobre foi estudada através da aplicação da técnica de eletro-obtenção. Para este ensaio foi montada uma célula composta por um cátodo de cobre e uma placa de platina como ânodo, conforme pode ser visto na Figura 10.

Foram realizados ensaios de eletrodeposição variando a densidade de corrente e também o tempo de deposição. Para cada densidade de corrente testada e intervalo de tempo de deposição a célula era desmontada e a solução e o cátodo eram armazenados para posterior avaliação.

Condições de ensaio:

- Área superficial do cátodo - aproximadamente 18 cm²;

- Temperatura - ambiente (em torno de 20°C);
- Fonte de corrente - potenciostato modelo PS 7000, da ICCEL Manaus;
- Densidades de corrente - 1 A/dm², 3 A/dm² e 6 A/dm²;
- Duração dos ensaios - 30, 60, 90, 120 e 180 minutos.



Figura 10: Célula montada para a eletrodeposição

Os cátodos utilizados neste trabalho passaram inicialmente por um processo de limpeza (decapagem) em uma solução contendo 30% de ácido nítrico e 70 % de água. Após a limpeza os cátodos foram secos e pesados antes de dar início ao ensaio de eletro-obtenção. Os cátodos não foram isolados.

Caracterização do material

Para verificação dos resultados obtidos na eletrodeposição do cobre (para cada densidade de corrente e tempo de deposição) foram utilizadas as seguintes técnicas:

- A camada eletrodepositada no cátodo foi analisado por MEV/EDS, utilizando microscópio marca Jeol, modelo 5800, acoplado com um equipamento de análise dispersiva de raio X (EDS), marca Noran. E microscópio marca Jeol, modelo 6060 ;
- As soluções foram caracterizadas por espectroscopia de absorção atômica.

4.5.2 Extração de ouro e prata das PCI's

A extração do ouro e da prata foi realizada em amostras de frações processadas mecanicamente, utilizando como agente lixiviante, em alternativa ao cianeto usualmente empregado, o tiosulfato de sódio em meio amoniacal.

As condições utilizadas no primeiro ensaio de lixiviação (ensaio 1) estão descritas na Tabela 2. Para este ensaio foram utilizadas 10 g de amostra F₂ (fração de maior granulometria) obtida após a separação magnética na fração denominada Alto campo (ímã de maior intensidade). Decidiu-se pela utilização desta fração porque, como veremos posteriormente, após a realização de todas as etapas de separação foi a fração que apresentou os maiores percentuais de ouro e prata.

Tabela 2: Condições utilizadas nos ensaios de lixiviação para material submetido aos processos de separação

Ensaio	Material de Amostra	Reagentes	Tempo
1	10 g de material F ₂	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ – 0,1 M CuSO ₄ – 0,02 M NH ₄ OH – 0,3 M	4 h

As condições utilizadas nos ensaios de lixiviação 2 - 5 estão descritas na Tabela 3. Nestes ensaios foram utilizadas 10g de amostra de material de PCI's apenas cominuído, sem passar pelas etapas de separação (magnética ou eletrostática). A granulometria do material utilizado nestes ensaios foi inferior a 1 mm. Além da variação dos reagentes foram testadas variações no tempo de lixiviação.

Segundo Aylmore e Muir ⁽¹¹⁸⁾ a presença de íons de cobre catalisa a dissolução de ouro e prata em soluções de tiosulfato amoniacal, podendo acelerar o processo em 18 – 20 vezes, pois neste caso o cobre age como um agente oxidante. No entanto, concentrações elevadas de íons cobre na solução podem ser prejudiciais a dissolução do ouro, pois, o cobre passa a reagir com o tiosulfato, reduzindo a eficiência do processo.

Devido a essa ação catalítica do cobre, nos ensaios 1 e 2 foram utilizados pequenas concentrações de sulfato de cobre (0,02M). A análise dos resultados obtidos nestes dois ensaios, e o teor de cobre residual verificado, nos levou a concluir que parte do cobre da

amostra estava sendo lixiviado, interferindo na lixiviação do ouro e da prata. A partir disso, nos demais ensaios não foi adicionado o sulfato de cobre.

Tabela 3: Condições utilizadas nos ensaios de lixiviação para o material apenas cominuído

Ensaio	Material de Amostra	Reagentes	Tempo
2	10 g de amostra	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ – 0,12 M CuSO ₄ – 0,02 M NH ₄ OH – 0,2 M	2 h
3	10 g de amostra	NaS ₂ O ₃ – 2M NH ₄ OH – 4M	3 h
4	10 g de amostra	NaS ₂ O ₃ – 2M NH ₄ OH – 2M	3 h
5	10 g de amostra	NaS ₂ O ₃ – 2M NH ₄ OH – 1M	20 h

As condições utilizadas nos ensaios 6 e 7 estão descritas na Tabela 4. Estes ensaios foram divididos em duas partes. Na primeira parte do ensaio 80g de amostra de material de PCI's apenas cominuídos, com granulometria inferior a 1mm e sem passar por processos de separação (magnética ou eletrostática), foi lixiviado com ácido nítrico concentrado para que o cobre, que em concentrações mais elevadas interfere na lixiviação do ouro com o tiossulfato, fosse previamente retirado da amostra. Após a lixiviação da amostra com o ácido nítrico, o extrato foi filtrado e reservado para ensaios de recuperação de cobre, enquanto que o resíduo foi levado a estufa para secagem. Esta lixiviação preliminar com o ácido nítrico tinha por objetivo reduzir a presença de íons cobre na amostra e desta forma aumentar a eficiência do processo de lixiviação do ouro e da prata com o tiossulfato em meio amoniacal.

Na segunda parte destes ensaios, foram tomados, para cada um dos ensaios, 10g do resíduo seco para que fossem realizados os ensaios de lixiviação com o tiossulfato em meio amoniacal. Nestes dois ensaios foram testadas duas variações de tempo de lixiviação.

Tabela 4: Condições utilizadas nos ensaios de lixiviação para o material apenas cominuído, porém previamente lixiviado com HNO₃

Ensaio	Material de Amostra	Reagentes	Tempo
6	10 g de amostra do resíduo seco obtido após lixiviação com HNO ₃ concentrado	NaS ₂ O ₃ – 2M NH ₄ OH – 0,5 M	3 h
7	10 g de amostra do resíduo seco obtido após lixiviação com HNO ₃ concentrado	NaS ₂ O ₃ – 0,5 M NH ₄ OH – 1M	20 h

Todos os ensaios foram conduzidos em pH entre 10 - 10,5, temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C), sob agitação mecânica e utilizando a relação sólido:líquido = 1:25.

Para que se pudesse fazer uma análise do percentual de ouro e prata extraídos em cada um dos ensaios utilizou-se como referência extratos obtidos da lixiviação de amostras do mesmo lote de material lixiviado com água régia (1:20).

Após os ensaios os extratos lixiviados foram analisados por absorção atômica, para verificar o percentual de ouro e prata extraídos.

4.6 Carcaças poliméricas

4.6.1 Caracterização das carcaças poliméricas

Identificação visual

O primeiro passo para a caracterização das carcaças poliméricas foi separar os aparelhos que traziam de fábrica a identificação do tipo de material (conforme os símbolos padronizados – NBR 13230, Figura 11), dos que não possuíam identificação alguma e, desta forma, separar as amostras pelo tipo de material em que eram produzidas.



Figura 11: Identificação através dos símbolos gravados nas carcaças

Comportamento térmico

Na caracterização das carcaças poliméricas foram utilizadas as seguintes técnicas:

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizando equipamento DSC Q20, da TA Instrumentos; ensaio realizado em atmosfera de nitrogênio, aquecimento de 0 - 300°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.
- Análise Termogravimétrica (TGA), utilizando equipamento TGA 2050, da TA Instruments; ensaio realizado em atmosfera de nitrogênio, aquecimento de 0 - 1000°C e taxa de 20°C/min.

Nos ensaios de DSC, foram realizados dois aquecimentos, sendo o primeiro para remoção do histórico térmico da amostra, e o segundo para determinação das transições térmicas. No entanto, a fim de facilitar a visualização das transições térmicas, são apresentados neste documento apenas o segundo aquecimento de cada amostra.

As amostras utilizadas nestes ensaios foram obtidas de pedaços de material retirados aleatoriamente das carcaças de telefones. Estes pequenos pedaços (1 cm²) foram triturados, homogeneizados e parte deles (aproximadamente 20 mg) foram submetidos aos ensaios de análise térmica.

4.6.2 Processamento mecânico das carcaças poliméricas

Cominuição

Da mesma forma que foi realizada com o material das PCI's, a cominuição do material das carcaças foi realizada em duas etapas, utilizando primeiramente moinho de martelos e posteriormente moinho de facas.

Foram cominuídos aproximadamente 5 kg de carcaças poliméricas das mais variadas marcas e modelos. Durante a cominuição o material das diversas marcas e modelos foi misturado e homogeneizado.

Classificação granulométrica

Após a moagem, o material cominuído das sucatas das carcaças poliméricas passou pelo mesmo processo de classificação granulométrica utilizado no material das PCI's. No entanto, para o material das carcaças foi utilizada apenas a peneira de 16 mesh (1 mm).

4.7 Reciclagem de polímeros

O método de reciclagem de polímeros utilizado neste trabalho foi a reciclagem mecânica, com a produção de amostras injetadas de material reciclado em formato de corpos de prova.

A matéria prima utilizada neste trabalho era inicialmente constituída pelo material das carcaças poliméricas de telefones celulares cominuído (conforme descrito no item 4.4.1) contendo uma mistura das mais variadas marcas e modelos, perfazendo um total de cerca de 5 kg. Este material posteriormente foi dividido em duas frações, sendo que em uma delas foi incorporado 5% do material não condutor das PCI's. A partir destas duas frações de material foram produzidos os dois tipos de amostras conforme será descrito a seguir.

O equipamento utilizado para produção destas amostras foi a injetora horizontal modelo BA 350/75 Plus, da Battenfeld, que pode ser vista na Figura 12.



Figura 12: Injetora utilizada na produção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram produzidos visando a avaliação das características físico-mecânicas de impacto, tração e dureza e por isso apresentavam dois formatos diferentes, conforme especificado nas normas ASTM D256 e ASTM D638 referentes a estes tipos de ensaios. Os dois tipos de corpos de prova podem ser vistos na Figura 13.

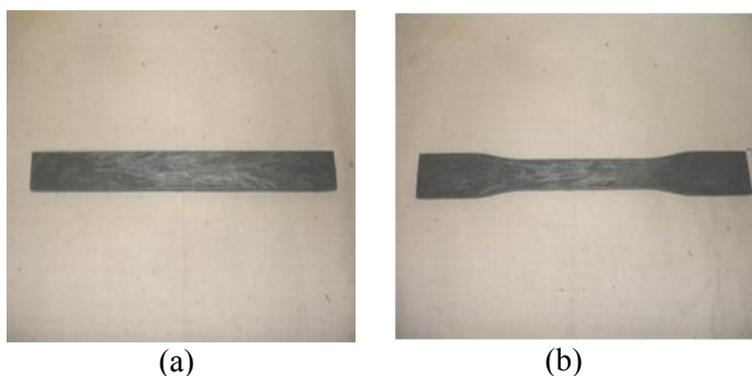


Figura 13: Corpos de prova - (a) testes de impacto (b) testes de tração

A injeção dos corpos de prova foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Composição do material reciclado

Foram produzidos dois tipos de amostras com duas composições diferentes:

- 100% do material das carcaças e;
- 95% do material das carcaças + 5% do material não condutor das PCI's.

As temperaturas utilizadas para a injeção dos corpos de prova variaram entre 200 e 230° C.

Caracterização do material reciclado

As amostras do material reciclado foram caracterizadas por:

a) Comportamento Térmico

- Ensaios termogravimétricos de DSC e TGA, seguindo os mesmos parâmetros utilizados anteriormente para caracterizar os polímeros das carcaças. O procedimento utilizado para a obtenção das amostras analisadas foi o mesmo utilizado para a obtenção das amostras do material das carcaças.

b) Comportamento físico-mecânico

- Impacto - ensaio realizado seguindo procedimentos descritos na norma ASTM D256, utilizando equipamento modelo Impactor II, da marca CEAST;

- Tração - ensaio realizado seguindo procedimentos descritos na norma ASTM D638, utilizando uma máquina universal de ensaios 2000 Emic, modelo DL;

- Dureza - ensaio realizado seguindo procedimentos descritos na norma ASTM D2240, utilizando durômetro analógico Bareiss.

- Densidade – ensaio realizado seguindo procedimentos descritos na norma ASTM D792, método hidrostático, utilizando água como líquido de imersão e balança analítica Marte AM 2220.

c) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – utilizando microscópio marca Jeol, modelo 5800.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Coleta e separação por marca e modelo

Após a coleta dos aparelhos, os mesmos foram separados por marca e modelo para que fossem desmontados, e cada uma das suas unidades básicas fossem pesadas.

Devido ao fato da coleta ter sido realizada em lojas de assistência técnica multi-marcas pode-se observar uma grande variedade de marcas. No entanto, a maior parte dos aparelhos pertenciam a apenas três marcas, aqui denominadas marca A, marca B e marca C. Quanto aos modelos de aparelhos, também foram coletados uma grande variedade de modelos, que iam desde os mais antigos (os “tijolões”, produzidos até meados da década de 90) até modelos mais novos (produzidos em 2008).

Após separação dos aparelhos celulares por marca e modelo verificou-se que os mesmos pertenciam a 6 marcas e 42 modelos diferentes. As marcas foram identificadas por letras (ex. marca A, marca B), enquanto que os modelos foram identificados por letras e números (ex. A1, A2). Verificou-se ainda que, do total de aparelhos coletados, 82% pertenciam as marcas A e B.

5.2 Desmontagem, pesagem e indentificação

A pesagem de todos os modelos utilizados no trabalho mostrou que a massa das carcaças poliméricas varia de 20 – 50% do aparelho, enquanto que a massa das PCI's fica entre 20 – 40% e o percentual de “outros” varia de 13 – 50% da composição do telefone, variando conforme marca ou modelo. Na Tabela 5 estão apresentados exemplos de percentuais das unidades básicas de modelos pertencentes as 4 marcas com maior numero de sucatas coletadas.

Durante a pesagem não foi observada uma relação direta entre o ano de fabricação com o percentual mássico das unidades.

Tabela 5: Exemplos de percentuais de unidades básicas de celulares

	Modelo	Carcaça (%)	PCI (%)	Outros (%)
Marca A	A1	48	23	29
	A2	27	27	46
	A3	34	28	38
	A4	37	39	23
Marca B	B1	23	32	46
	B2	32	37	31
	B3	47	38	25
Marca C	C1	47	21	32
	C2	39	28	33
	C3	50	23	28
Marca D	D1	40	28	32
	D2	49	24	27

5.3 Toxicidade

Os resultados dos ensaios preliminares indicaram o uso da solução nº 1, como a solução a ser usada no ensaio de lixiviação. Conforme dito anteriormente esta solução é composta por 5,7 mL de ácido acético glacial, 64,3 mL de NaOH 1,0 N e água até completar o volume a 1 L. O pH desta solução deve ser $4,93 \pm 0,05$.

Os resultados das análises químicas para determinação de cádmio, chumbo e mercúrio no extrato lixiviado estão apresentados na Tabela 6. Estes ensaios detectaram uma quantidade de chumbo muito superior aos limites máximos estabelecidos na norma ABNT NBR 10004 (Norma Brasileira que classifica resíduos sólidos em perigosos ou não perigosos), anexo F, para extrato obtido no ensaio de lixiviação (NBR 10005).

Nota-se que os modelos anteriores a 2005 apresentavam teores de chumbo superiores aos vistos em modelos produzidos após 2005, podendo evidenciar uma redução no uso deste elemento, ou mesmo a sua substituição por outros elementos. Existe uma grande

possibilidade de que a entrada em vigor na Europa da diretiva RoHS, possa estar causando mudanças nos materiais utilizados na fabricação de aparelhos aqui no Brasil.

As análises realizadas não detectaram a presença de cádmio e mercúrio nos extratos lixiviados.

Tabela 6: Resultados dos ensaios de periculosidade

	Aparelhos anteriores a 2005	Aparelhos pós 2005	Limite Máximo (ABNT NBR 10004)
Cádmio	ND	ND	0,5 mg/L
Chumbo	9,94 mg/L	2,19 mg/L	1,0 mg/L
Mercúrio	ND	ND	0,1 mg/L

ND= Não Detectado

Cabe salientar que a quantidade de chumbo detectada nesta análise, bem como a não detecção de cádmio e mercúrio, não significam que sejam estas as quantidades de chumbo presentes nos aparelhos ou que cádmio e mercúrio não estejam sendo utilizados, mas apenas que o lixiviante utilizado no teste, e que simula uma exposição direta das sucatas ao meio ambiente em um aterro ou lixão, não são capazes de lixiviar estes metais, no tempo em que dura o teste.

5.4 Placas de Circuito Impresso (PCI's)

5.4.1 Caracterização das PCI's

Fração polimérica

Tendo em vista que um dos objetivos deste trabalho é caracterizar e reciclar o material polimérico presente nos telefones celulares como um todo e não apenas a parte das carcaças, da mesma forma que foi realizado com o material das carcaças, buscou-se primeiramente caracterizar os polímeros presentes nas Placas de Circuito Impresso para posteriormente verificar a possibilidade da sua reciclagem. A caracterização de materiais

poliméricos presentes em placas de circuito impresso foi realizada por meio de análises em espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por análise termogravimétrica (TGA).

O espectro de infravermelho (FTIR) mostrado na Figura 14, obtido do polímero dos componentes fixados na base da placa de circuito impresso, na região 3400–3500 cm^{-1} observa-se a banda característica do estiramento -OH, na região entre 2900–3000 cm^{-1} o estiramento C–H alifático, entre 1710–1720 cm^{-1} aparece a banda correspondente ao estiramento C=O que, junto com a absorção devido à ligação C–O em 1245 cm^{-1} , indica a presença de grupamento éster. Em 728 cm^{-1} aparece a banda de substituição do anel aromático⁽¹¹⁹⁾. As bandas observadas neste espectro de FTIR sugerem que o material dos componentes seja constituído por uma resina de poliéster.

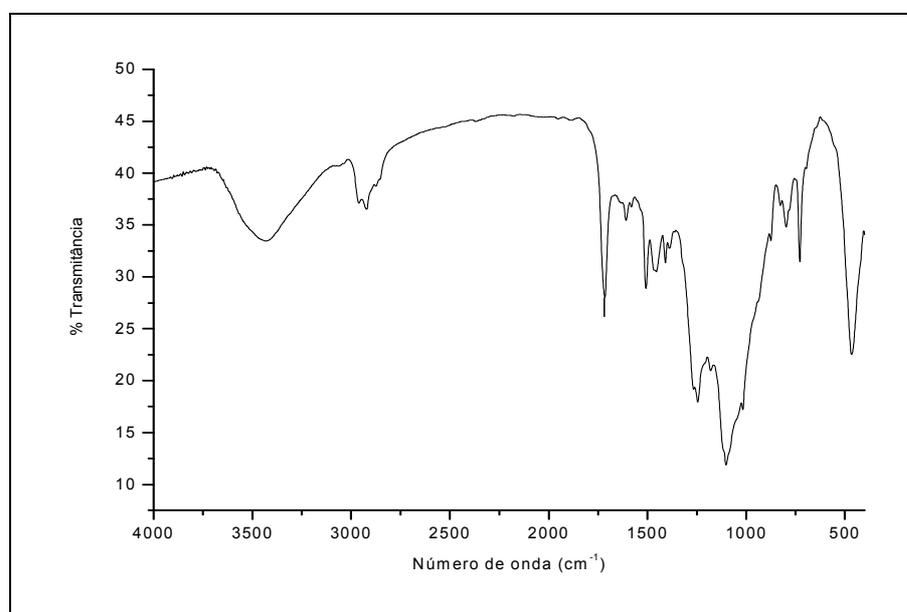


Figura 14: Espectroscopia de infravermelho de componentes das PCI's

Já no espectro de infravermelho (FTIR) apresentado na Figura 15, obtido do polímero da base das placas de circuito impresso, observa-se em torno de 3400 cm^{-1} a banda de absorção de vibração da hidroxila (-OH), entre 2800–3000 cm^{-1} aparecem as bandas de vibração das deformações CH alifáticas, entre 1500 – 1620 cm^{-1} as bandas de estiramento das ligações C–C do anel aromático. Em torno de 1250 cm^{-1} aparece a banda característica do estiramento fenil-oxigênio, próxima 1040 cm^{-1} a banda característica das vibrações de estiramento C–O alifáticos e em 829 cm^{-1} a banda de absorção referente a flexão para fora do plano das ligações C–H características do anel aromático dissubstituído.

As bandas em 1250, 1040 e 830 cm^{-1} são características de resinas epóxi ⁽¹¹⁹⁾, o que nos leva a afirmar que a base das placas de circuito impresso (PCI) é basicamente constituída por uma resina epóxi.

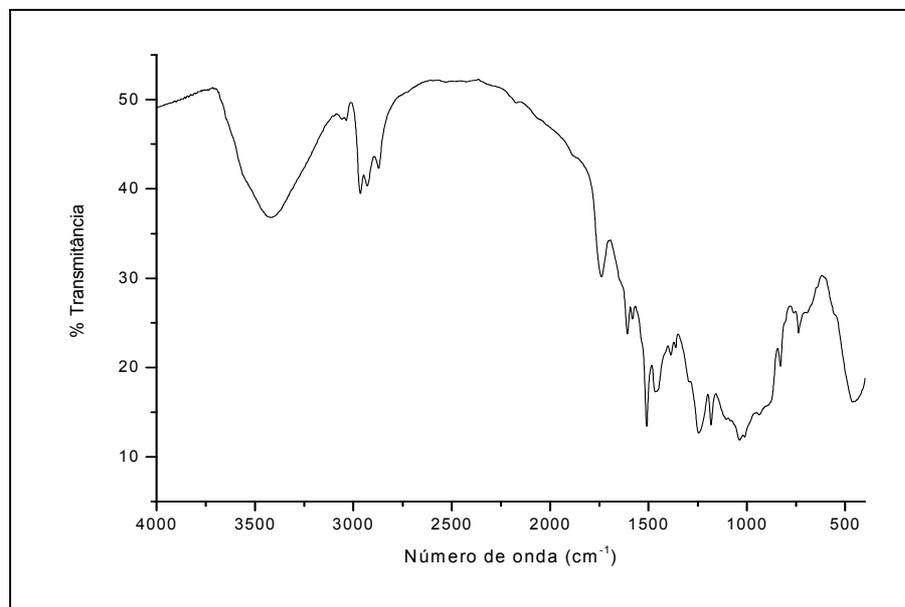


Figura 15: Espectroscopia de infravermelho de amostra da base das PCI's

Além do material polimérico, podem ser encontrados ainda materiais como fibra de vidro ⁽²³⁾, que é utilizado juntamente com a resina epóxi na composição do material base da placa, materiais cerâmicos e ainda um pequeno percentual de metais retido no material polimérico das PCI's. Isto fica evidenciado pelo elevado percentual de resíduo (71,72%) verificado no ensaio de TGA realizado na material base das PCI's (Figura 16).

A resina epóxi, largamente utilizada na base das PCI's, é um polímero termofixo, que causa sérios problemas ambientais devido à sua estrutura que contém ligações cruzadas e, portanto, difíceis de quebrar após a cura, tornando sua reciclagem muito complexa ⁽¹²⁰⁾. Assim, a alternativa estudada neste trabalho para reutilizar este material é usá-lo como um aditivo (carga) na reciclagem do material das carcaças poliméricas.

No entanto, as quantidades elevadas de material considerado não condutor (principalmente polímeros e cerâmicos) provenientes do processamento proposto neste trabalho para as sucatas de placas de circuito impresso não podem ser totalmente adicionadas ao material das carcaças poliméricas (blenda PC/ABS), pois como foi visto no TGA (Figura

42), esta mistura já tem originalmente cerca de 5% de resíduos, possivelmente os aditivos inorgânicos.

Assim, apenas 5% da fração considerada não condutora das placas de circuito impresso foram adicionadas, a fim de evitar que as propriedades mecânicas dos materiais reciclados fossem afetadas, pois como pode ser observado no TGA (Figura 16), obtido de uma amostra do material base da PCI, a quantidade de resíduo presente nesta fração é muito elevada e, portanto, percentuais maiores deste material poderiam afetar a resistência do material.

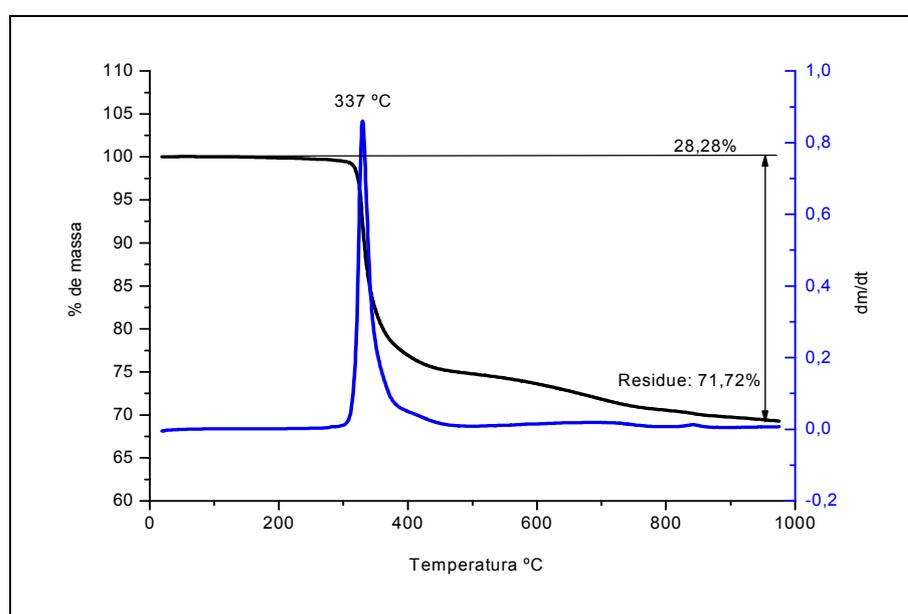


Figura 16: Análise termogravimétrica (TGA) - Curva para material da base da PCI

Fração metálica

Para as marcas de telefones celulares A e B (marcas com maior quantidade de unidades coletadas) a caracterização foi realizada individualmente. Já as demais marcas foram agrupadas, devido à menor representatividade na amostra de sucata coletada. A técnica de análise química utilizada para a caracterização destas amostras foi a espectroscopia de absorção atômica, realizada após cominuição e digestão das amostras em água régia.

Os resultados de caracterização da fração metálica de placas de circuito impresso obtidos neste trabalho, observados na Tabela 7, indicam grandes quantidades de cobre, além

de pequenas quantidades de metais preciosos (ouro e prata), o que pode tornar a reciclagem destes resíduos economicamente muito interessante. Além disso, a presença de metais perigosos ao meio ambiente, como chumbo, torna o processo de reciclagem necessário para proteção do ambiente.

Não foram encontrados dados específicos sobre os percentuais de cobre em placas de circuito impresso de telefones celulares, no entanto, alguns autores e entidades como Neira et al.⁽¹³⁾, EPA⁽²⁴⁾, Cui & Zhang⁽⁶⁷⁾ e Hagelüken⁽¹²¹⁾ relatam percentuais de cobre entre 10 – 15% da massa total do aparelho, o que significa um percentual entre 25 – 45% da massa da placa. Desta forma, apesar de os percentuais de cobre observados neste trabalho a principio parecerem um tanto elevados, eles são similares aos encontrados por outros trabalhos científicos.

Os mesmos autores relatam percentuais de prata entre 0,6 – 0,8%, no entanto, neste estudo foram encontrados percentuais entre 0,05 e 0,06%. Esta diferença pode estar associada aos modelos de sucatas estudadas em cada trabalho ou então à uma baixa eficiência na extração de prata através dos métodos utilizados neste trabalho.

Tabela 7: Percentuais dos metais presentes nas PCI's

%	Marca A	Marca B	Outras marcas
Cobre	39,56	38,33	37,81
Alumínio	0,31	0,99	0,61
Chumbo	1,17	1,26	1,23
Ferro	1,42	6,53	4,85
Estanho	2,09	3,11	2,55
Níquel	3,42	1,67	2,54
Zinco	3,43	0,97	1,82
Prata	0,06	0,06	0,05
Ouro	0,06	0,10	0,09
Total	51,56	52,98	51,55

No que se refere à quantidade de ferro nas amostras, pode-se verificar que dependendo da marca de aparelho pode haver grandes variações na quantidade do metal. A quantidade de ferro detectada em celulares da marca B (6,53%) é cerca de 4,5 vezes maior do

que a detectada em celulares da marca A (1,42%). No entanto, cabe salientar que a marca do aparelho não é o único fator capaz de influenciar nesta diferença de percentual.

Os demais metais apresentam resultados compatíveis aos descritos pela EPA ⁽²⁴⁾, por Cui & Zhang ⁽⁶⁷⁾ e Hagelüken ⁽¹²¹⁾.

5.4.2 Processamento mecânico das PCI's

Cominuição

Neste trabalho foram cominuídas aproximadamente 5,5 kg de PCI's de telefones celulares. Conforme citado anteriormente estas PCI's apresentam uma composição bastante complexa, onde estão presentes polímeros, cerâmicos e metais. Para que estes metais possam ser separados é necessário que os mesmos estejam “disponíveis”, ou seja, libertos da fração não metálica das PCI's.

Segundo Cui e Forsberg ⁽⁴⁶⁾ o tamanho das partículas, a forma e o grau de liberação desempenham um papel crucial nos processos de reciclagem mecânica. Zhang e Forsberg ⁽¹²²⁾ afirmam que para partículas inferiores a 2 mm é possível se obter um grau de liberação praticamente completo. No entanto, para garantir um maior grau de eficiência no processo, neste trabalho, utilizou-se uma granulometria inferior a 1 mm.

Para se obter esta granulometria inferior a 1 mm, foram utilizados dois tipos de moinhos. Primeiramente, foi utilizado um moinho de martelos, com o intuito de se obter uma moagem mais grosseira, com granulometrias superiores a 10 mm. Posteriormente, foi utilizado um moinho de facas, para a moagem final (granulometria inferior a 1 mm).

As perdas de massa ocorridas durante o processo de cominuição não foram mensuradas.

Classificação granulométrica

Após a cominuição, os cerca de 5,3 kg de PCI's moídos passaram por uma classificação granulométrica, utilizando duas peneiras uma de 16 mesh e outra de 32 mesh.

Neste processo de separação foram obtidas duas frações distintas: $F_1 < 0,5$ mm e $0,5 < F_2 < 1,0$ mm. As duas frações estão apresentadas na Figura 17.

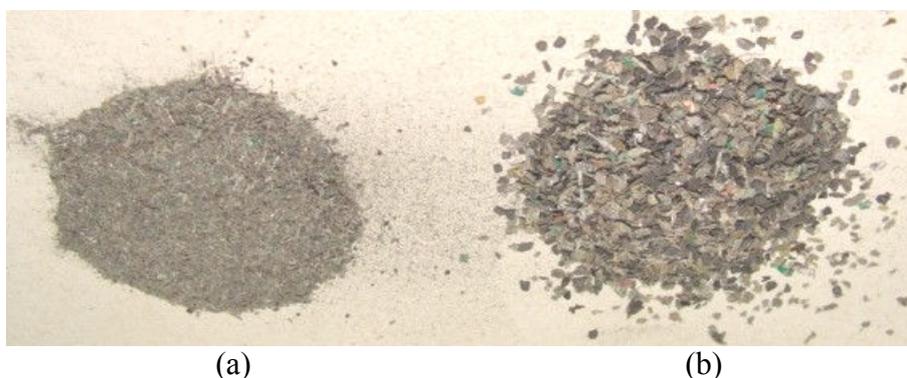


Figura 17: Frações obtidas após separação granulométrica - (a) F_1 e (b) F_2

Os percentuais obtidos em cada uma das frações granulométricas estão apresentados na Figura 18. Pode-se notar a produção de um percentual maior (58%) de material da fração com maior granulometria (F_2) em relação ao percentual obtido do material com menor granulometria (42%).

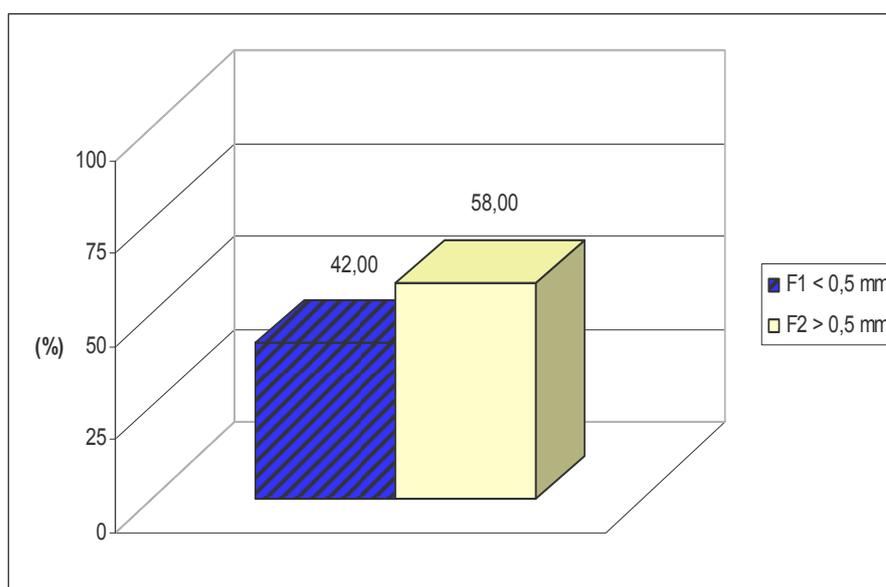


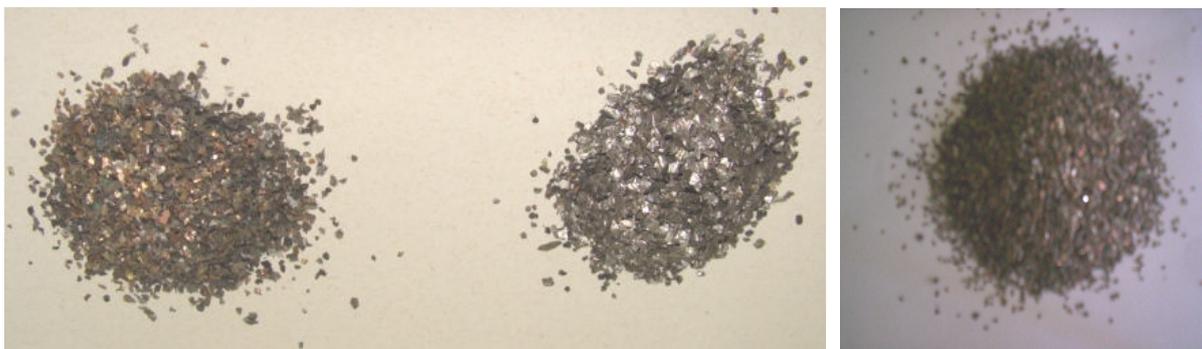
Figura 18: Percentuais de material por fração granulométrica

Após separação granulométrica ambas as frações foram submetidas a separação magnética e separação eletrostática.

Separação magnética

Após a passagem das frações F_1 e F_2 pelo separador magnético de correias cruzadas foram obtidas 3 frações distintas, para cada uma das granulometrias. Estas frações foram denominadas fração magnética de Alto campo (campo magnético de maior intensidade), fração magnética de imã permanente (campo magnético de menor intensidade) e fração não magnética.

Na Figura 19 estão apresentadas as três frações obtidas para a granulometria F_2 .



(a)

(b)

(c)

Figura 19: Material obtido após separação magnética - (a) alto campo; (b) imã permanente; (c) não magnética

Na da Figura 20, estão apresentados os percentuais de material de cada uma das frações obtidas. Estes resultados revelam uma concentração maior de material magnético (tanto imã permanente, quanto alto campo) na fração de maior granulometria (F_2), em relação as quantidades destes materiais presentes na fração de menor granulometria (F_1). Esta maior concentração deve-se principalmente a maior dificuldade na moagem de materiais metálicos.

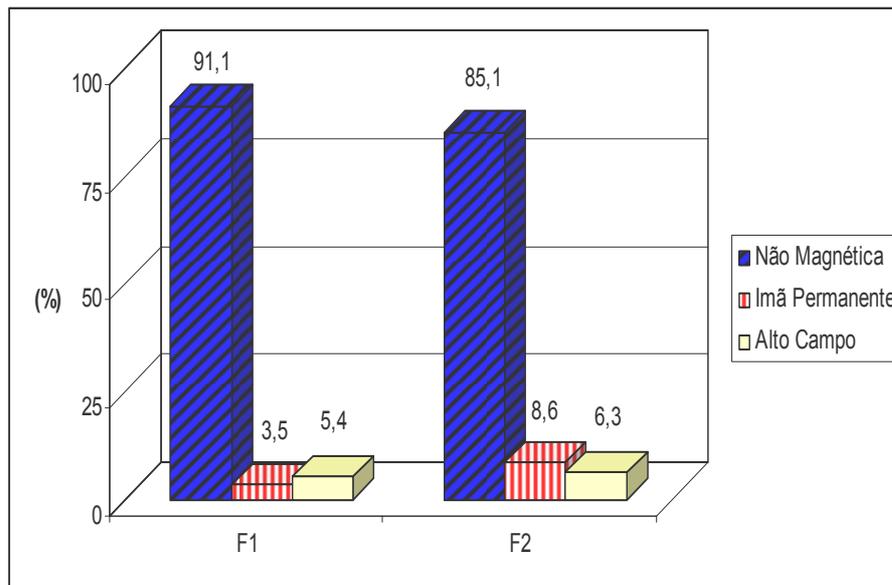


Figura 20: Percentuais para cada tipo de fração obtida no separador magnético para as duas granulometrias

Na Tabela 8 estão tabulados os percentuais de material perdido durante o processo em cada uma das frações granulométricas. Pode-se verificar que no processamento da fração de menor granulometria (F_1) foi perdido um percentual maior de material. Isto deve-se, provavelmente, ao tamanho das partículas, pois devido ao pequeno tamanho estas partículas ficam mais suscetíveis, podendo ser mais facilmente carregadas pelo movimento do ar ambiente durante a sua passagem pelo separador magnético, assim como ficarem retidas entre os componentes do próprio equipamento.

Tabela 8: Quantidade de material perdido durante a separação magnética

	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Massa Perdida (g)	% Perdido
F_1	2100,0	1917,0	183,0	8,70
F_2	2900,0	2832,4	68,0	2,35

Cabe salientar, que as massas iniciais indicadas na Tabela 8 para cada uma das frações apresentam valores inteiros porque a parte excedente aos valores descritos acima foi retirada para permitir a realização de ensaios futuros e também para facilitar os cálculos de perda de massa.

Após esta separação a fração não magnética foi levada para o separador eletrostático.

Separação eletrostática

Após a separação magnética, o material não magnético obtido foi dividido, por quarteamento, em três frações. Este quarteamento foi realizado para que pudessem ser testadas três diferentes regulagens do separador eletrostático. Estas diferenças de regulagem, conforme visto anteriormente na Tabela 1, consistiam na alteração da distância do eletrodo ionizante e visavam verificar qual a distância entre as amostras e os eletrodos produziria uma melhor separação.

As frações condutoras e não condutoras obtidas neste processo podem ser observadas na Figura 21. Deve ser salientado que por ser uma condição já testada anteriormente com sucesso por Veit ⁽⁹³⁾ a quantidade de material utilizada na condição A (eletrodo ionizante a 25 cm e eletrodo estático também a 25 cm) foi maior, pois o trabalho tem como meta seguinte a recuperação dos metais. Para esta condição foi utilizado 2/4 do material não magnético, enquanto que para as duas outras condições (I= 20 cm, E= 25cm) e (I=20 cm, E=20cm) foram utilizadas 1/4 do material em cada uma delas.



**Figura 21: Frações obtidas após separação eletrostática -
(a) Condutora e (b) Não Condutora**

Na Tabela 9 é apresentado um comparativo dos percentuais de material para cada uma das frações granulométricas nas três regulagens testadas no separador eletrostático.

Pode-se observar que na fração granulométrica F_1 o percentual de material condutor é cerca de 3 vezes menor do que o percentual de material não condutor. Já na fração granulométrica F_2 o percentual de material condutor é maior do que o percentual de material não condutor.

Tabela 9: Percentuais de material condutor e não condutor nas frações granulométricas para cada uma das condições testadas

	Condição A		Condição B		Condição C	
	% Condutor	% Não condutor	% Condutor	% Não condutor	% Condutor	% Não condutor
F₁	24,13	75,87	22,18	77,82	20,81	79,19
F₂	58,92	41,08	56,37	43,63	58,37	41,63

Os resultados obtidos nestes ensaios nos levam a concluir que há uma concentração maior de materiais condutores nas frações com maiores granulometrias. Uma explicação para este fato está na densidade dos materiais que compõem as PCI's. Os metais (materiais condutores) apresentam uma densidade específica maior do que polímeros e cerâmicos, o que significa que embora o volume de material não condutor seja maior, a sua massa é menor. Deve-se levar em conta ainda o comportamento dos materiais frente a moagem. Polímeros termorrígidos, como epóxi, e cerâmicos tendem a formar partículas menores quando cominuídos, pois tem um comportamento mais frágil, enquanto que metais, pela sua maior ductilidade, apresentam uma dificuldade maior de quebra.

Pode-se verificar também, que as alterações nas condições do separador eletrostático realizadas neste trabalho não acarretaram alterações significativas nos percentuais de materiais condutores e não condutores obtidos em cada uma das frações granulométricas.

Na Tabela 10 estão apresentados os percentuais de material perdido durante a separação eletrostática. Mais uma vez verifica-se um percentual de perda de material maior na fração de menor granulometria. A explicação para esta ocorrência provavelmente é a mesma que a da separação magnética, ou seja, o tamanho das partículas.

Tabela 10: Quantidade de material perdido durante a separação eletrostática

	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Massa Perdida (g)	% perdido
F₁	1747,8	1552,1	195,7	11,2
F₂	2409,4	2359,1	50,3	2,1

5.4.3 Caracterização química das frações obtidas

Para a caracterização dos metais presentes em cada uma das frações (magnética de ímã permanente, magnética de Alto campo, condutora e não condutora) foram dissolvidos 10g de cada uma das amostras em água régia. Após a dissolução, as soluções obtidas foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica. Na Figura 22 estão apresentadas as quatro frações obtidas após o processamento mecânico das PCI's.

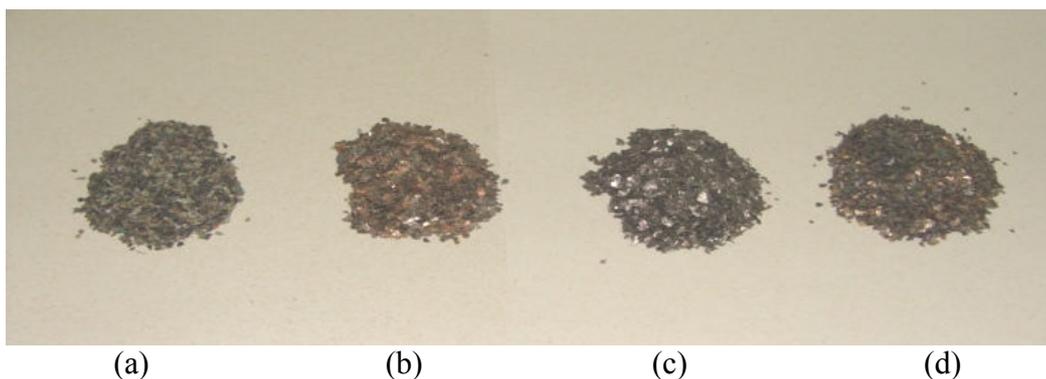


Figura 22: Frações obtidas - (a) não condutora; (b) condutora; (c) magnética de ímã permanente; (d) magnética de alto campo

Separação magnética

Os resultados das análises químicas dos metais presentes em cada uma das frações magnéticas obtidas encontram-se tabulados na Tabela 11.

Pelos resultados pode-se afirmar que o ferro ficou concentrado no ímã permanente, pois, tanto as frações alto campo, quanto as frações não magnéticas (vistas nas tabelas subseqüentes) apresentaram teores muito baixos de ferro (menos de 1% da massa das amostras). Isso mostra a eficiência da técnica na separação de metais ferrosos de outros materiais. Já o níquel, apesar de ser um material magnético, não teve uma separação considerada eficiente, já que percentuais elevados deste metal foram encontrados em outras frações.

Tabela 11: Resultados da análise de metais da fração magnética das PCI's

	%			
	Imã Permanente F ₁	Alto Campo F ₁	Imã Permanente F ₂	Alto Campo F ₂
Cobre	10,20	39,94	2,12	53,20
Chumbo	2,28	3,84	0,88	3,00
Ferro	38,31	0,01	59,17	0,01
Estanho	2,21	6,23	0,54	1,91
Níquel	10,80	7,11	17,46	5,26
Zinco	0,39	1,03	0,14	2,90
Alumínio	0,07	0,27	0,04	0,04
Prata	0,44	0,33	0,07	0,23
Ouro	0,19	0,25	0,07	0,20
Total	64,89	59,01	80,49	66,75

A presença de um percentual considerável de cobre presente na fração magnética de alto campo, na granulometria F₁, pode ser explicada pelo tamanho das partículas (inferiores a 0,5 mm), que por este motivo são mais facilmente arrastadas e, também, pela intensidade do campo magnético (6000 gaus), que possibilita o arraste de partículas fracamente magnéticas, como é o caso do cobre. Deve ser considerado ainda que apesar de nominalmente o percentual de cobre nesta fração ser elevado, em termos reais a quantidade de cobre é muito pequena, pois, esta fração corresponde a uma massa muito pequena da amostra inicial.

Quanto aos percentuais de ouro e prata pode-se observar que não houve concentração destes metais em nenhuma das frações. Isso pode ser explicado, em parte pela pequena quantidade destes metais na amostra inicial que causa a pulverização dos mesmos por todas as frações.

Quanto aos percentuais totais dos metais analisados pode-se verificar que somente na fração F₂ do imã permanente o percentual ultrapassou os 80%, nas demais amostras os valores ficaram próximos aos 60%, isto deve-se a presença de material polimérico que provavelmente está sendo arrastado juntamente com os metais. Deve-se considerar ainda a

possibilidade que, apesar da quantidade de água régia utilizada na digestão das amostras (20:1), metais não tenham se dissolvido completamente. Ou ainda a presença de outros metais além dos determinados nestas análises.

Separação eletrostática

Os resultados das análises químicas realizadas nas amostras de materiais obtidos após a separação eletrostática podem ser vistos nas tabelas 12, 13 e 14.

Na Tabela 12 encontram-se os resultados obtidos para as amostras obtidas após a separação eletrostática com o equipamento regulado na condição A (eletrodo ionizante a 25 cm e eletrodo estático a 25 cm), na Tabela 13 os resultados para a regulagem B (I= 20 cm, E= 25cm) e na Tabela 14 os resultados para a condição C (I=20 cm, E=20cm).

Pode-se observar que a maior parte do cobre, independentemente da granulometria ou da regulagem utilizada no equipamento, ficou concentrada na fração condutora. Neste ínterim pode-se afirmar que o processo foi eficiente nas três regulagens utilizadas, apesar de a condição C concentrar um maior percentual total de metais.

Verifica-se também a presença de teores bastante interessantes de níquel e zinco na fração condutora, principalmente na fração granulométrica F₁. Já a presença de chumbo mostrou-se mais pronunciada na fração condutora F₂, para todas as condições. Como dito anteriormente, o teor de ferro nestas frações é muito baixo, o que demonstra que a separação magnética foi bastante eficiente no que se refere a este metal.

Quanto aos percentuais de ouro e prata obtidos nas análises, pode-se notar que estes metais se dividiram em todas as frações, o que nos leva a crer que os processos mecânicos de separação (magnética e eletrostática) estudados não são boas alternativas para concentrar estes metais neste tipo de material.

Tabela 12: Resultados das análises de metais após separação eletrostática - condição A

	%			
	Condutor F ₁	Não Condutor F ₁	Condutor F ₂	Não Condutor F ₂
Cobre	66,04	21,90	65,22	18,04
Chumbo	1,80	0,66	4,76	1,06
Ferro	0,05	0,06	0,04	0,87
Estanho	0,07	0,21	5,24	0,60
Níquel	9,00	3,11	3,54	6,31
Zinco	8,46	2,33	2,37	0,43
Alumínio	0,53	0,04	0,27	0,19
Prata	0,20	0,05	0,29	0,06
Ouro	0,03	0,11	0,14	0,07
Total	86,18	28,47	81,87	27,63

Tabela 13: Resultados das análises de metais após separação eletrostática - condição B

	%			
	Condutor F ₁	Não Condutor F ₁	Condutor F ₂	Não Condutor F ₂
Cobre	61,92	21,96	65,18	24,02
Chumbo	1,62	0,67	5,47	1,68
Ferro	0,04	0,05	0,04	0,01
Estanho	0,73	0,29	2,63	0,88
Níquel	8,32	0,31	3,89	0,70
Zinco	7,92	0,20	2,66	0,58
Alumínio	0,57	0,07	0,31	0,45
Prata	0,01	0,06	0,35	0,06
Ouro	0,03	0,13	0,17	0,07
Total	81,16	23,74	80,07	28,45

Tabela 14: Resultados das análises de metais após separação eletrostática - condição C

	%			
	Condutor F ₁	Não Condutor F ₁	Condutor F ₂	Não Condutor F ₂
Cobre	69,94	25,34	63,42	14,44
Chumbo	1,41	0,67	5,12	1,19
Ferro	0,03	0,01	0,04	0,01
Estanho	1,76	0,17	4,15	0,66
Níquel	6,92	0,32	3,85	0,53
Zinco	8,18	0,22	2,77	0,46
Alumínio	0,83	0,11	0,25	0,15
Prata	0,08	0,05	0,38	0,06
Ouro	0,03	0,19	0,18	0,06
Total	89,18	27,08	86,16	17,56

5.5 Recuperação de metais

5.5.1 Recuperação de cobre

A recuperação do cobre foi avaliada de duas maneiras: analisando o teor de cobre na solução e analisando a camada eletro-depositada sobre o cátodo, a fim de verificar a presença de contaminantes.

Análises químicas das soluções utilizadas na eletrodeposição

As figuras 23, 24 e 25 mostram os resultados das análises químicas realizadas nas soluções utilizadas no processo de eletrodeposição de cobre. Os resultados mostram a variação da concentração de cobre em função do tempo de aplicação de corrente. As densidades de corrente utilizadas foram: 1 A/dm², 3 A/dm² e 6 A/dm².

O tempo 0 (zero) representa a concentração de cobre de uma amostra concentrada através do processamento mecânico (fração granulométrica F₁, após separações magnética e eletrostática) digerida com água régia, conforme descrito anteriormente no item 4.7.1.

Na Figura 23 estão apresentados os resultados para uma densidade de corrente de 1 A/dm^2 . O melhor resultado, ou seja, a menor concentração de cobre foi obtido com o tempo de 180 minutos. Isto significa que após 180 minutos, 80,4 % do cobre presente na solução foram depositados, ou seja, recuperados na superfície do cátodo.

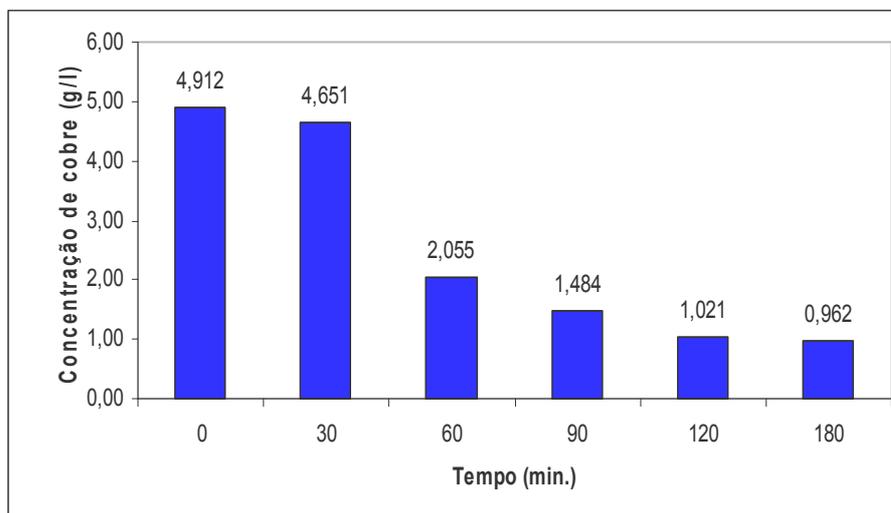


Figura 23: Eletrodeposição do cobre em função do tempo com densidade de corrente de 1 A/dm^2

Na Figura 24 estão apresentados os resultados para a densidade de corrente de 3 A/dm^2 . Os melhores resultados para esta condição também foram obtidos com o tempo de 180 minutos, onde 88% do cobre presente na solução foi depositado na superfície do cátodo.

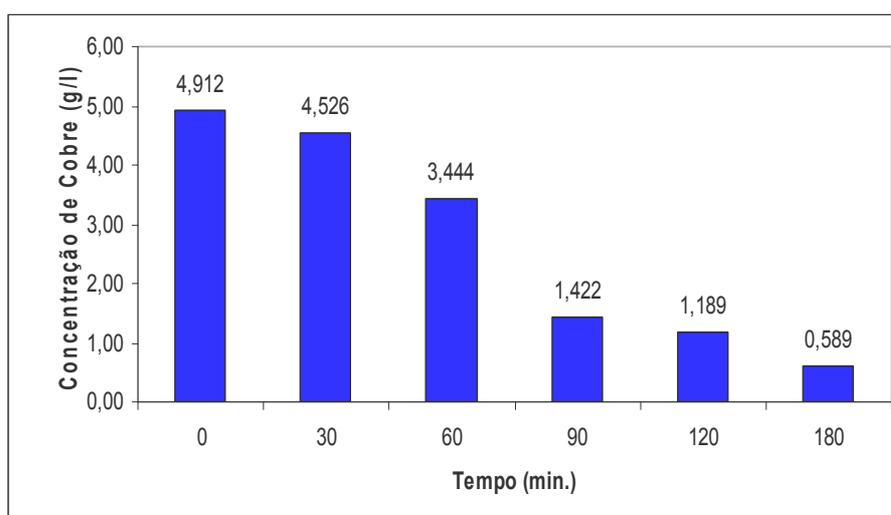


Figura 24: Eletrodeposição do cobre em função do tempo com densidade de corrente de 3 A/dm^2

No gráfico da Figura 25 estão apresentados os resultados para a densidade de corrente de 6 A/dm^2 . Nesta figura observa-se que as concentrações de cobre na solução foram decaindo até o tempo de 90 minutos, nos tempos de 120 e 180 minutos o teor de cobre voltou a se elevar. Esta elevação na concentração pode ser explicada pela combinação de dois fatores: a grande quantidade de cobre na solução e o pequeno tamanho do cátodo onde o cobre deveria se depositar. O acompanhamento visual do processo mostrou que quando a quantidade de cobre atingia um determinado valor a camada depositada desprendia-se novamente do cátodo, ou seja, não era aderente, voltando para a solução. Isso poderia ser resolvido através do uso de um cátodo de maiores dimensões, ou então definindo o tempo de 90 minutos como limite para esta eletrodeposição.

Nesta condição, com 90 minutos 92,8 % do cobre em solução tinha se depositado sobre o cátodo.

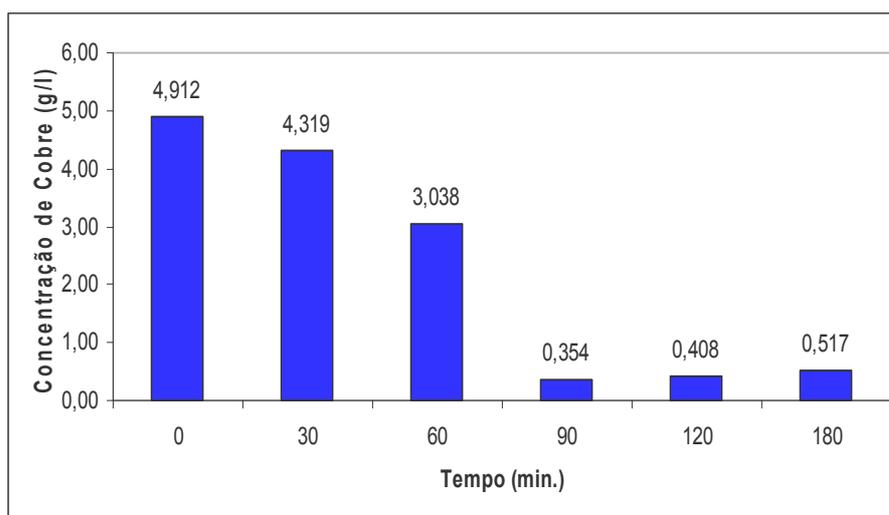


Figura 25: Eletrodeposição do cobre em função do tempo com densidade de corrente de 6 A/dm^2

Considerando-se os resultados obtidos nas análises químicas a melhor relação tempo \times densidade de corrente foi obtida para o tempo de 90 minutos e densidade de corrente de 6 A/dm^2 .

Caracterização da camada depositada por MEV/EDS

A camada eletrodepositada de cobre sobre o cátodo foi analisada através de MEV/EDS a fim de verificar a presença ou não de outros metais contaminantes em

quantidades significativas. Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 26 – 40 divididos de acordo com a densidade de corrente utilizada na eletrodeposição.

Observa-se que em todos os casos houve deposição de cobre, o que já era esperado, visto que o teor de cobre na solução diminuiu em relação ao tempo de ensaio. Nos ensaios realizados utilizando a densidade de corrente de 1 A/dm^2 (Figuras 26, 27, 28, 29 e 30) os pontos analisados em todas as amostras indicam uma composição de 100% de cobre, sem a presença de outros metais. Cabe ressaltar que a análise química realizada através de EDS é qualitativa e que pequenos teores de outros metais podem estar presentes, porém não serem detectados.

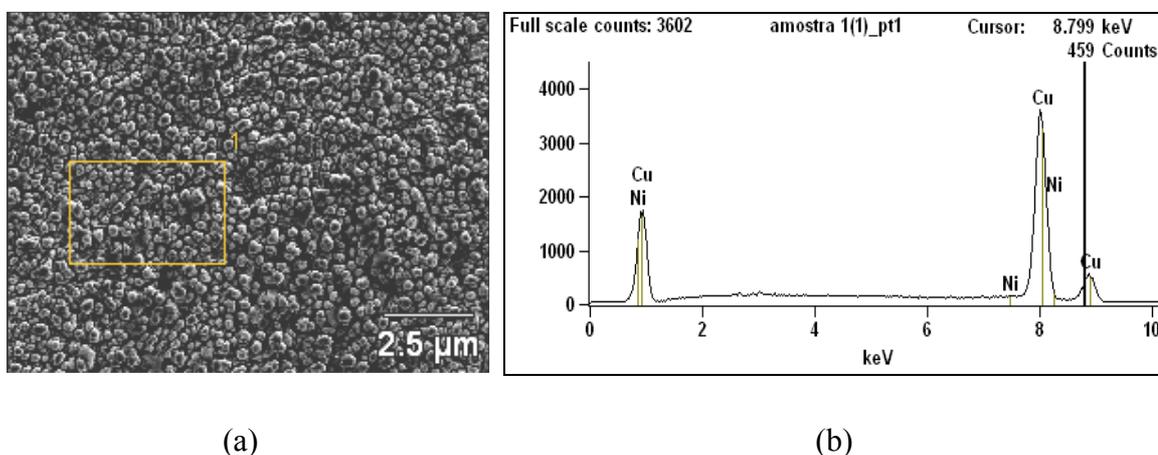


Figura 26: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 30 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

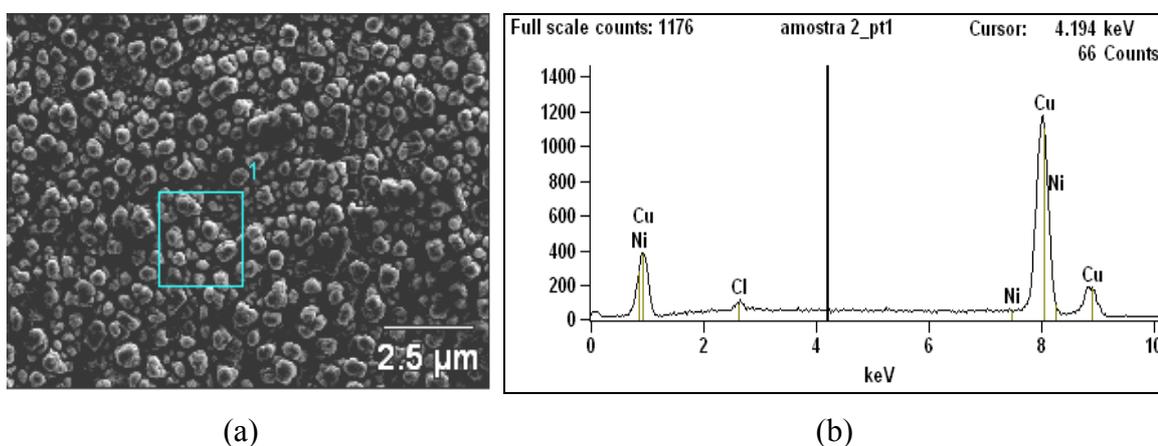
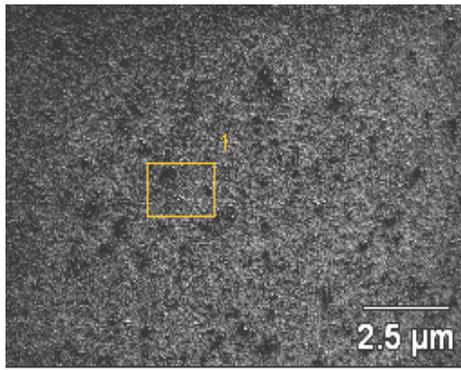
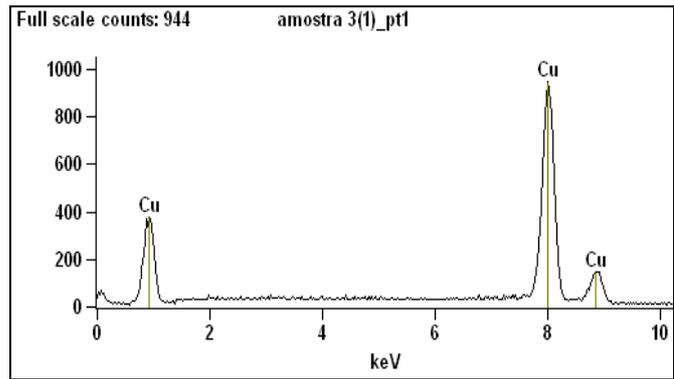


Figura 27: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 60 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

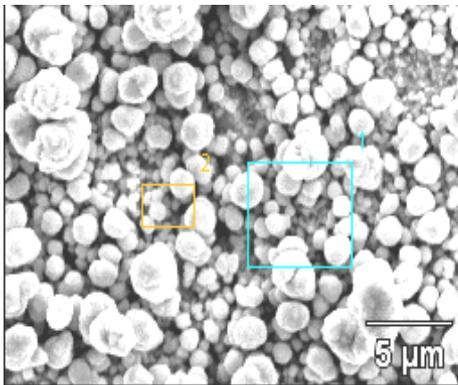


(a)

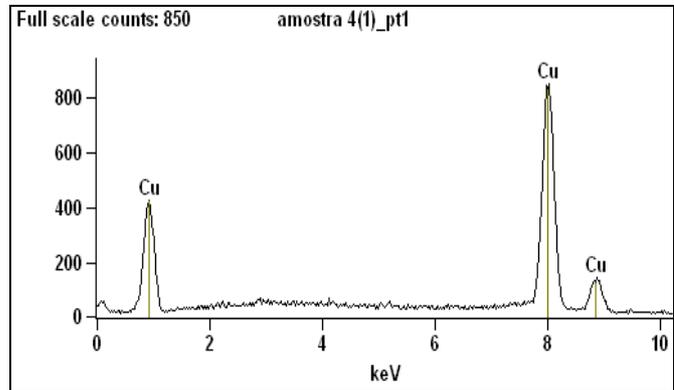


(b)

Figura 28: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 90 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

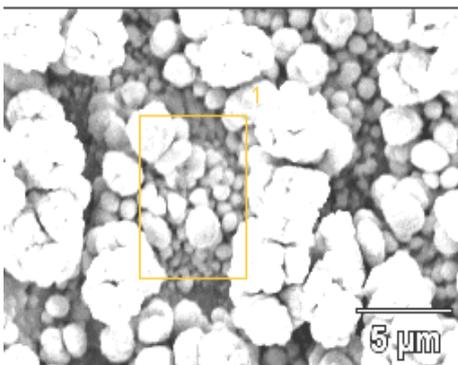


(a)

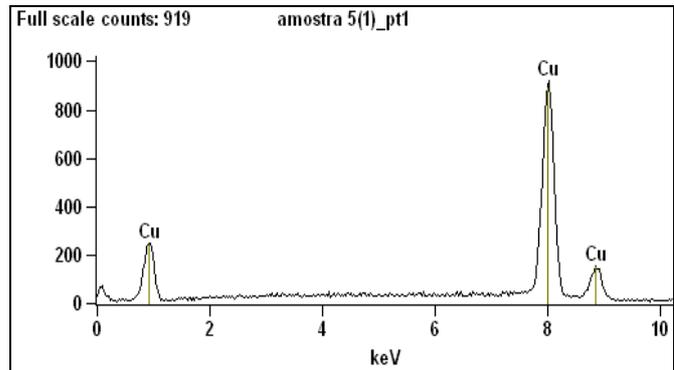


(b)

Figura 29: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 120 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS



(a)



(b)

Figura 30: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 180 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

Quando se utilizou uma densidade de corrente de 3 A/dm² (Figuras 31, 32, 33, 34 e 35) foi possível observar que em todas as amostras os pontos analisados apresentaram pequenas impurezas de Ni e/ou Cl. A presença de cloro, provavelmente, se deve ao ácido clorídrico da água régia utilizada na lixiviação do material. A presença de níquel também é possível, pois a solução contém íons de níquel.

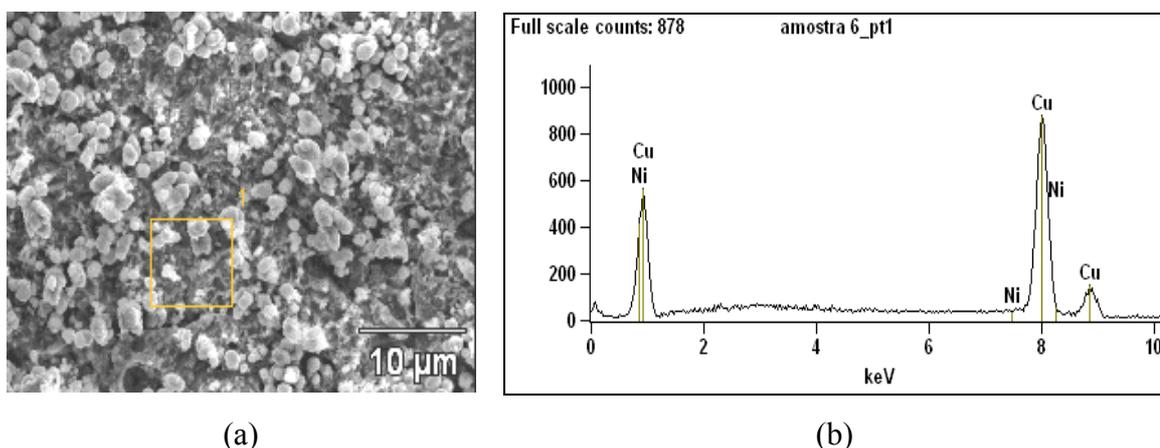


Figura 31: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 30 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

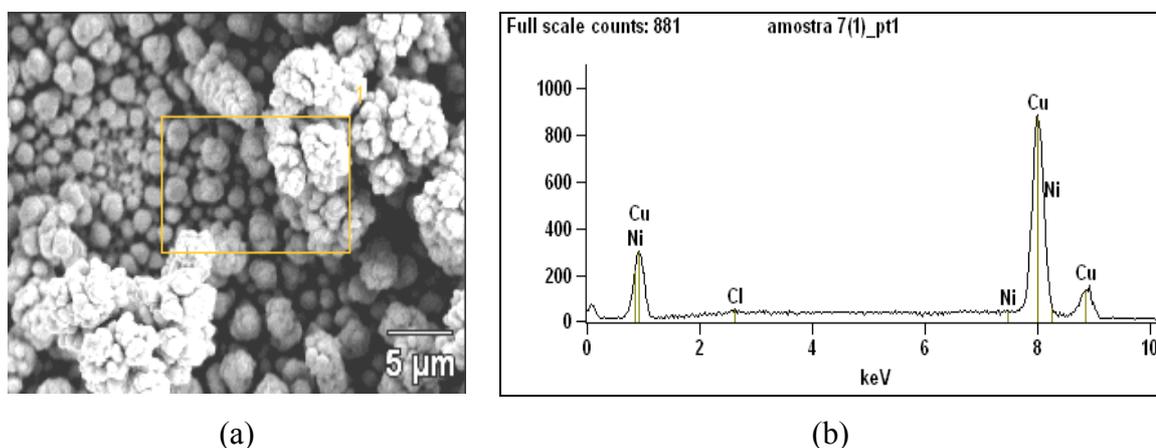
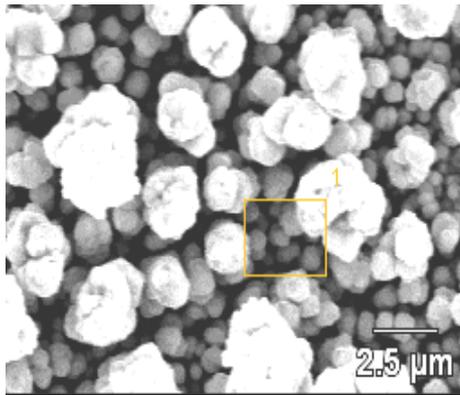
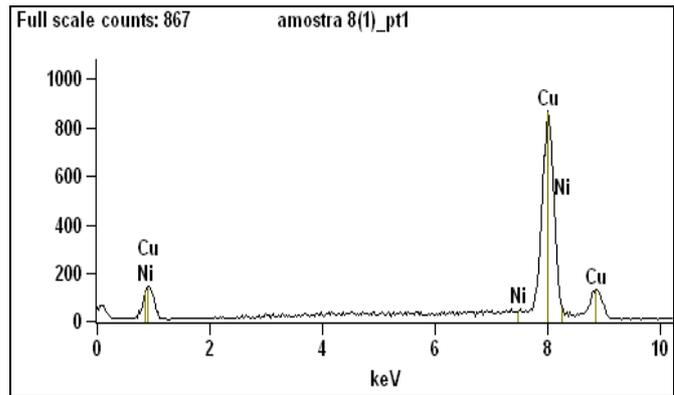


Figura 32: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 60 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

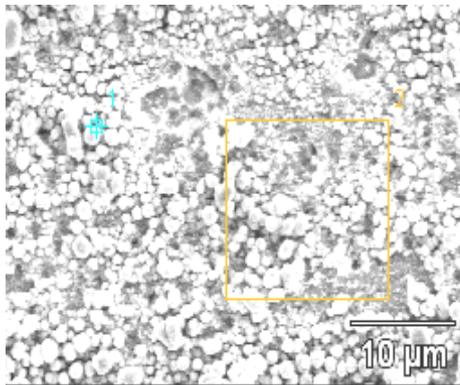


(a)

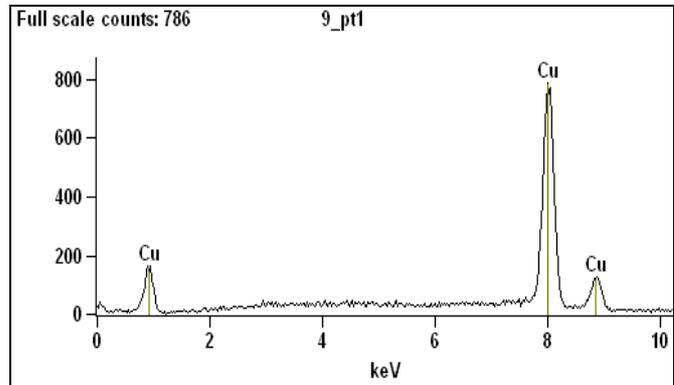


(b)

Figura 33: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 90 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

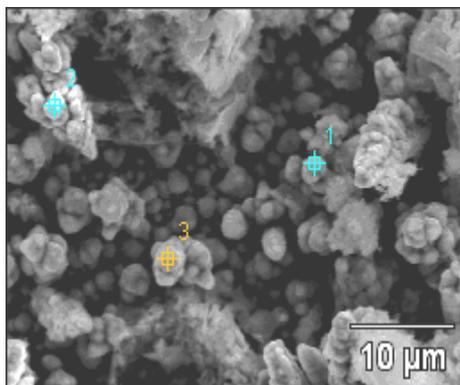


(a)

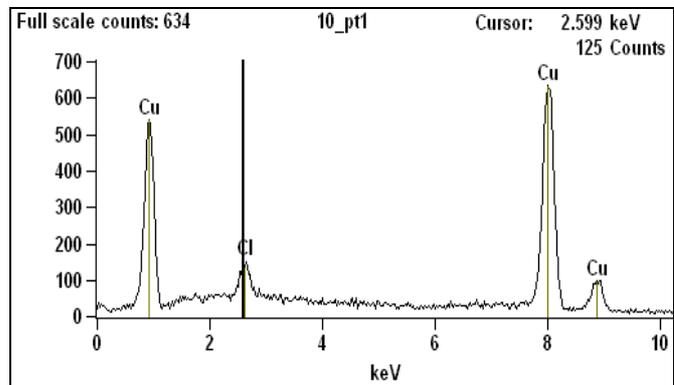


(b)

Figura 34: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 120 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS



(a)



(b)

Figura 35: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 180 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

Para a densidade de corrente de 6 A/dm^2 (Figuras 36, 37, 38, 39 e 40) foram encontradas amostras com pontos onde havia 100% de cobre e amostras onde se observa algumas impurezas, sobretudo na amostra de 180 minutos, onde foram detectados, além do cobre, cloro, níquel e prata.

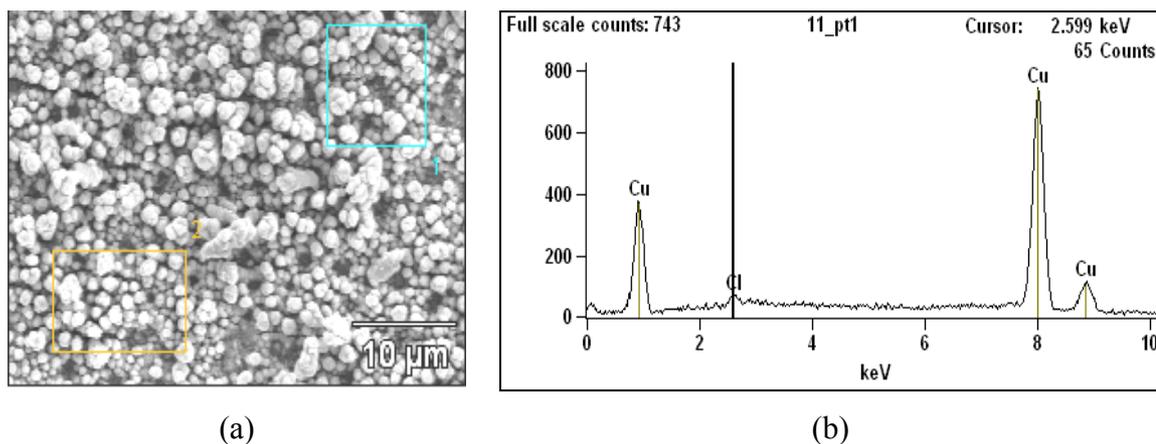


Figura 36: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 30 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

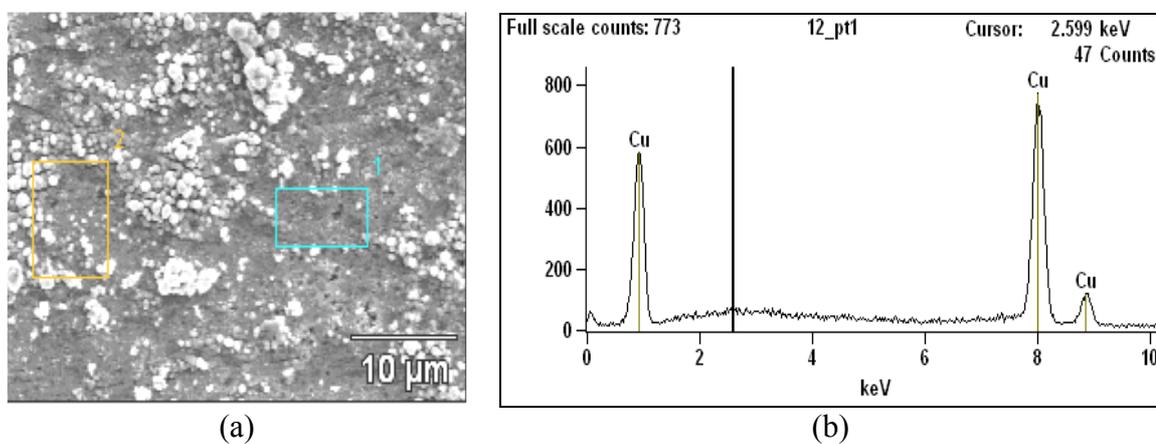
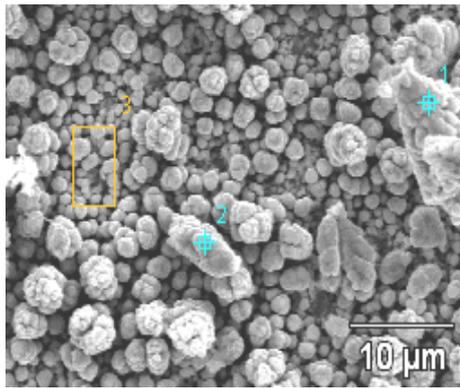
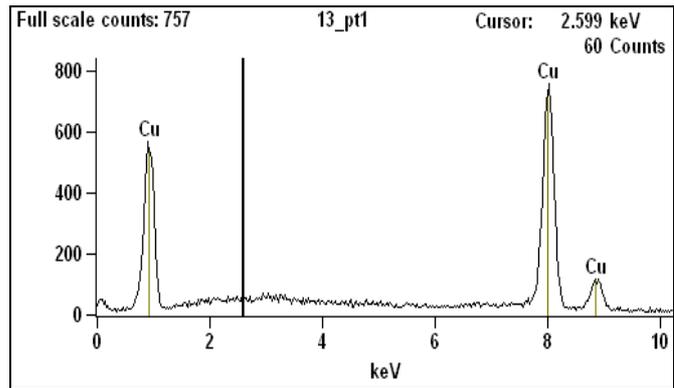


Figura 37: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 60 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

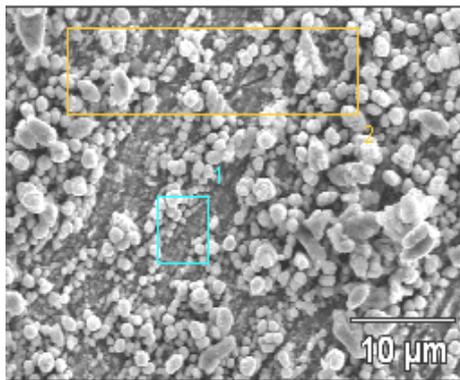


(a)

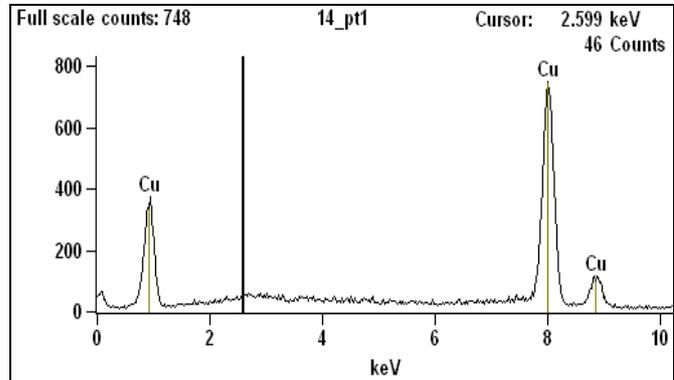


(b)

Figura 38: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 90 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

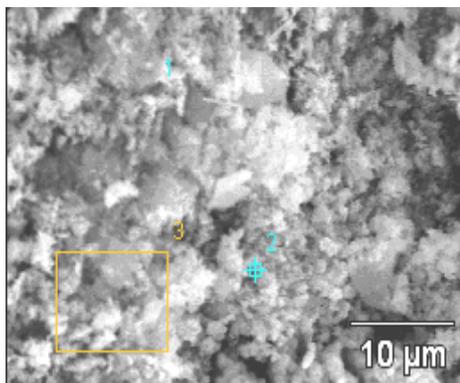


(a)

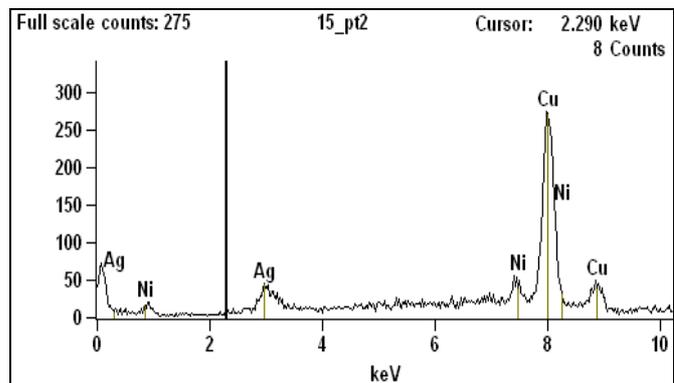


(b)

Figura 39: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 120 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS



(a)



(b)

Figura 40: Análise da camada eletrodepositada através de MEV/EDS para um tempo de eletrodeposição de 180 minutos. (a) micrografia (b) espectro de EDS

5.5.2 Extração de ouro e de prata

Nesta etapa a avaliação foi realizada através das análises químicas dos extratos lixiviados a fim de verificar os teores de ouro e prata extraídos das amostras sólidas utilizando o lixiviante alternativo.

Os resultados das análises químicas realizadas nos extratos lixiviados com tiosulfato em meio amoniacal encontram-se nas Tabelas 15, 16 e 17. Para efeito comparativo da eficiência da lixiviação de ouro e prata com o tiosulfato em meio amoniacal, foram utilizados como referências os resultados obtidos quando se utilizou água régia como agente lixiviante.

Pode-se observar nas tabelas 15, 16 e 17 que os percentuais de recuperação de ouro e prata foram bastante baixos, se considerarmos a água régia como referência. No entanto, neste trabalho, não foram realizados ensaios comparativos utilizando o cianeto como agente lixiviante, o que daria uma idéia mais próxima dos processos atualmente usados na indústria.

Tabela 15: Resultados das análises químicas para recuperação de ouro e prata para material submetido aos processos de separação

Ensaio	Ouro		Prata	
	mg	%	mg	%
Referência	19,86		23,00	
1 (4 h)	0,70	3,52	0,44	1,91

Tabela 16: Resultados das análises químicas para recuperação de ouro e prata para material apenas cominuído

Ensaio	Ouro		Prata	
	mg	%	mg	%
Referência	11,25		43,00	
2 (2 h)	0,83	7,37	1,58	3,67
3 (3 h)	1,78	15,82	0,28	0,65
4 (3 h)	2,05	18,22	0,08	0,18
5 (20 h)	2,29	20,35	2,24	5,20

Tabela 17: Resultados das análises químicas para recuperação de ouro e prata para material apenas cominuído, porém previamente lixiviado com HNO₃

Ensaio	Ouro		Prata	
	mg	%	mg	%
Referência	11,25		43,00	
6 (3 h)	2,99	26,58	0,62	1,44
7 (20 h)	3,53	31,38	7,30	16,98

Pode-se observar também que a alteração de algumas condições de ensaio, como o tempo de lixiviação, fez com que a eficiência do processo fosse gradualmente sendo aumentada. Desta forma, entende-se que mais testes, com outras variações das condições dos ensaios, devam ser realizados utilizando o tiosulfato como agente lixiviante.

5.6 Carcaças poliméricas

5.6.1 Caracterização das carcaças poliméricas

Identificação visual

Através da inspeção visual das carcaças poliméricas, foi possível verificar que a grande maioria das mesmas, cerca de 95% do material coletado, era constituída por uma blenda de PC/ABS (policarbonato + acrilonitrila-butadieno-estireno), que são materiais com viabilidade de reciclagem. Enquanto que os 5% restantes eram constituídas por PA (Poliamida) ou PA+ fibra de vidro ou não possuíam símbolo de identificação.

Como a maior parte das amostras coletadas era constituída por um mesmo material (a blenda PC/ABS) e, como os materiais constituintes desta blenda apresentavam maior facilidade de processamento do que a poliamida (PA), decidiu-se trabalhar apenas com as amostras contendo a identificação PC/ABS.

Comportamento térmico

Como ABS e PC são polímeros amorfos e que, portanto, não apresentam ponto de fusão definido, as informações obtidas pelo ensaio de DSC sobre a interação entre os

componentes da mistura limitam-se as mudanças na temperatura de transição vítrea (Tg) da blenda.

De acordo com Fekete et al ⁽¹²³⁾, a miscibilidade de polímeros amorfos pode ser inferida por mudanças na temperatura de transição vítrea (Tg) dos componentes da mistura, mas isso pode ser feito apenas nos casos em que os polímeros apresentam uma diferente Tg. Se a amostra apresenta uma única Tg, é possível dizer que a blenda ou mistura tem um elevado grau de miscibilidade, enquanto duas temperaturas de transição vítrea indicam miscibilidade parcial ou imiscibilidade dos componentes ⁽¹²³⁾. A temperatura de transição vítrea (Tg) do PC é de aproximadamente 150°C e ABS é de 100°C ^(124, 125).

Através da observação da Tg obtida para as carcaças de aparelhos celulares, foi possível verificar a miscibilidade da blenda PC/ABS. O resultado do ensaio de DSC (Figura 41) para a mistura de PC/ABS encontrado nas carcaças, apresentou uma única Tg, perto de 135,8 °C, o que indica uma mistura totalmente miscível.

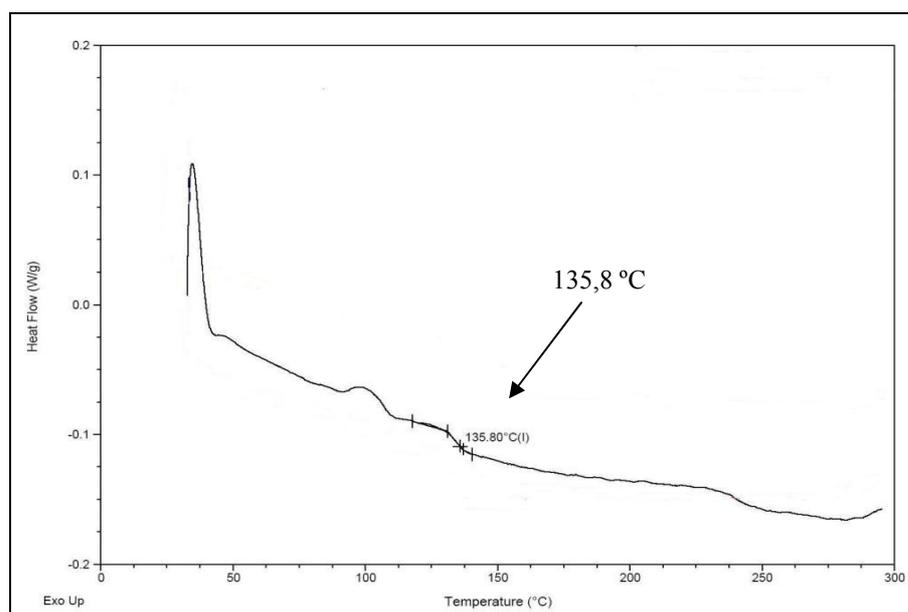


Figura 41: Calorimetria diferencial exploratória (DSC) - Curva para a blenda PC/ABS (carcaças de sucatas de telefones celulares, sem reprocessamento)

Segundo Tjong e Meng ⁽¹²⁶⁾, Balart et al ⁽¹²⁷⁾ e Lee-Sullivan e Yasdy ⁽¹²⁸⁾ os dois componentes da blenda (PC/ABS) são parcialmente miscíveis e, portanto, deveria se esperar a presença de duas temperaturas de transição vítrea (Tg). No entanto, Balart et al ⁽¹²⁷⁾ cita análises de sistemas PC/ABS nos quais foram obtidas apenas uma Tg. Tarantili et al ⁽¹⁹⁾

observou o registro de uma única Tg para as composições 20/80 e 80/20, correspondente ao polímero de mais alta concentração na mistura, observando também uma mudança de alguns graus para ambas as Tg's.

Esta miscibilidade da blenda PC/ABS utilizada nas carcaças de telefones celulares parece estar ligada à composição da blenda (proporção da mistura de cada um dos componentes). Por outro lado, outra explicação para a aparente miscibilidade dos componentes PC e ABS seria a utilização de compatibilizantes. No entanto, por tratar-se de material de sucata proveniente de várias fontes não é possível determinar com absoluta certeza.

Na curva obtida no ensaio de TGA (Figura 42), observou-se que a degradação da blenda inicia-se em aproximadamente 280 °C. Também foi observado que há uma elevada taxa de perda de massa em 478 °C. Observa-se ainda cerca de 5% de resíduo na amostra, que podem estar relacionados à adição de carga mineral no polímero.

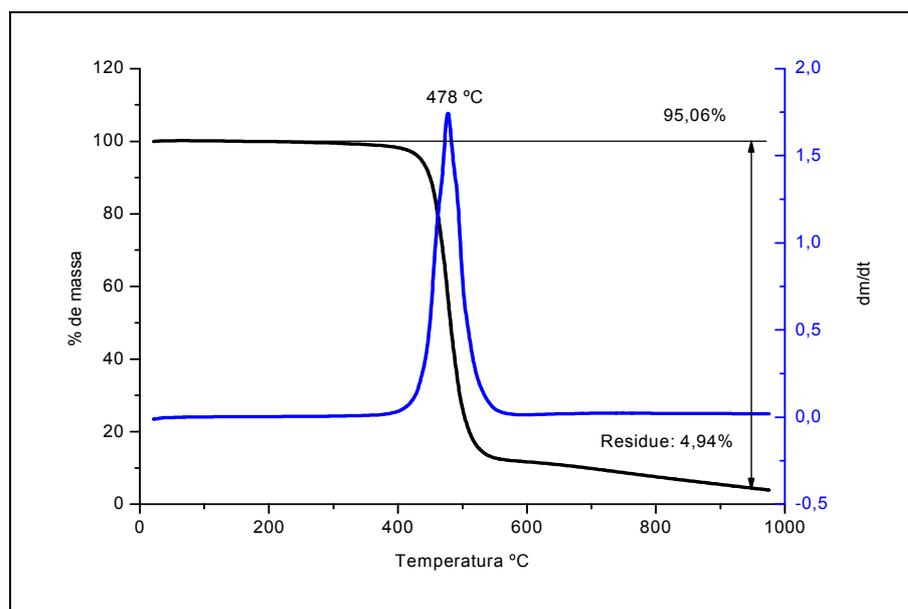


Figura 42: Análise termogravimétrica (TGA) - Curvas para a blenda PC/ABS (carcaças de sucatas de telefones celulares, sem reprocessamento)

Estes ensaios de DSC e TGA ajudam a obter uma faixa de temperatura na qual é possível a extrusão e/ou injeção de polímeros das carcaças (PC/ABS), uma vez que a temperatura de processamento do PC fica entre 250 – 300 °C, enquanto a do ABS fica entre 167-260 °C ⁽¹²⁴⁾. Portanto, o reprocessamento deve ocorrer em um intervalo de temperatura em que o policarbonato possa ser processado sem que haja a degradação do ABS. Assim,

determinou-se que a temperatura de processamento do material deve ser em torno de 200 - 230 °C.

5.7 Reciclagem de polímeros

5.7.1 Comportamento térmico das amostras recicladas

Amostras contendo 100% de carcaça polimérica (PC/ABS)

Na Figura 43 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de TGA realizado após o reprocessamento do material das carcaças poliméricas. Os resultados indicam uma degradação inicial em torno de 250 °C e uma importante perda de massa em 455°C.

Pode-se observar ainda, que a quantidade de resíduo (7,65%) é maior do que a observada anteriormente em carcaças não recicladas (aproximadamente 5%). Esta diferença na quantidade de resíduos pode ser explicada pela mistura de carcaças de diferentes marcas de telefones celulares, visto que as quantidades de carga utilizadas não são padronizadas, podendo haver variações de uma marca para outra, ou de um modelo para outro, ou até mesmo pelo ano de fabricação destes aparelhos.

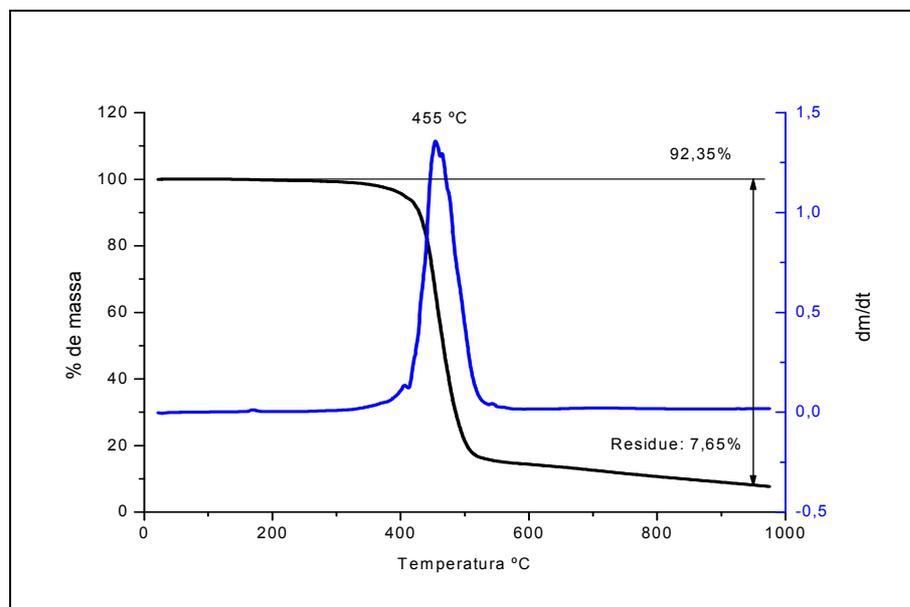


Figura 43: Análise termogravimétrica (TGA) - Curva para a blenda PC/ABS (Carcaças poliméricas após o reprocessamento)

Amostras contendo 95% de carcaças poliméricas + 5% material não condutor das PCI's

Neste material foi realizado, além do ensaio de TGA, um ensaio de DSC para verificação da homogeneidade da mistura. Estes dois ensaios foram realizados a fim de avaliar alterações no comportamento térmico destas amostras recicladas com relação ao material original das carcaças.

No resultado do ensaio de DSC (Figura 44) para a mistura observa-se uma única Tg, próxima a 138°C, o que indica uma mistura de composição muito homogênea, com boa miscibilidade entre a mistura PC/ABS e a fração não-condutora das PCI's (principalmente epóxi e poliéster).

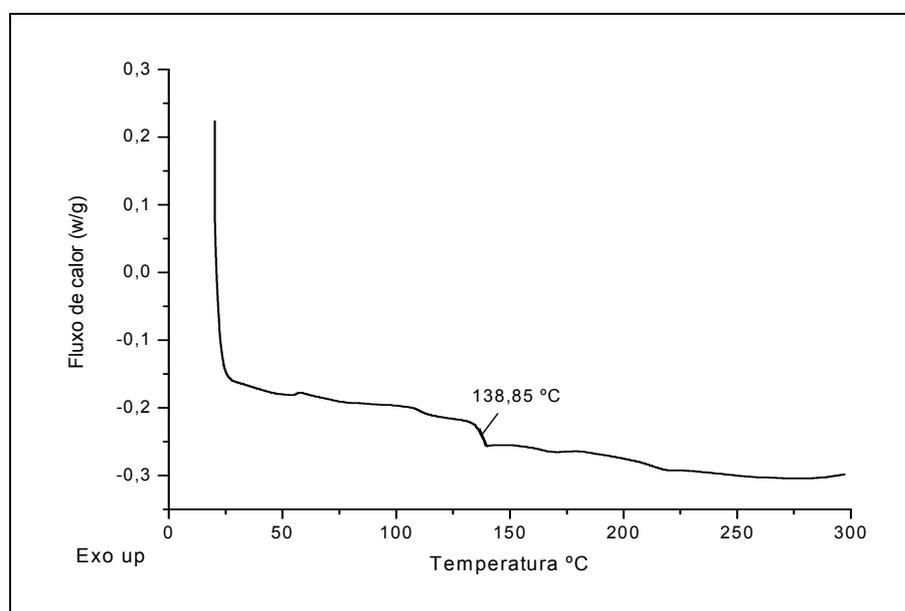


Figura 44: Calorimetria diferencial exploratória (DSC) - Curva para a mistura 95% PC/ABS + 5% da fração não condutora das PCI's, após o reprocessamento

Na curva obtida no ensaio de TGA (Figura 45) para a mistura, observou-se que a adição de 5% da fração não-condutora das PCI's não alterou significativamente o comportamento do material, uma vez que a degradação do material iniciou-se a uma temperatura de 240°C, muito próxima da temperatura observada para a blenda PC/ABS. Da mesma forma, a temperatura onde ocorre uma taxa maior de perda de peso é em 440°C, muito próximo ao observado para a blenda PC/ABS.

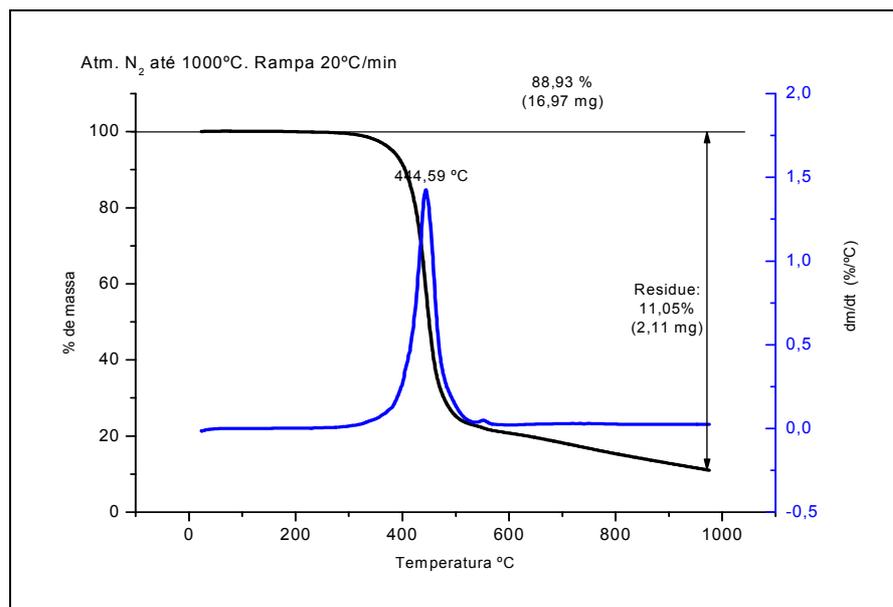


Figura 45: Análise termogravimétrica (TGA) - Curva para a mistura 95% PC/ABS + 5% da fração não condutora das PCI's, após o reprocessamento

Também na Figura 45 pode-se observar que a quantidade de resíduos ficou em aproximadamente 11%. Este aumento na quantidade de resíduos (de 7,65% para 11%) já era esperado, pois o material não condutor das PCI's é composto por outros tipos de materiais, além de polímeros.

5.7.2 Comportamento físico-mecânico das amostras recicladas

A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de amostras recicladas contendo 100% do material das carcaças poliméricas (100% de PC/ABS) e amostras recicladas da mistura contendo 95% do material das carcaças (PC/ABS) + 5 % da fração não condutora das PCI's.

Amostras contendo 100% de carcaças poliméricas

Os resultados mostram que os valores obtidos quando se utiliza o material reciclado são muito próximos aos dos valores de referência para matérias-primas virgens.

Os valores obtidos no ensaio de tração (tensão de ruptura) foram superiores a 40MPa, ou seja, muito semelhantes aos obtidos em blendas de material virgem. A densidade obtida ($1,08 \text{ g.cm}^{-3}$), está mais próxima da densidade de ABS, indicando um alto teor de ABS na mistura. Os valores de dureza verificados ficaram acima do encontrado no material virgem, provavelmente devido à presença de elementos inorgânicos (aditivos) na mistura de materiais.

A resistência ao impacto verificada no material reciclado pode ser considerada satisfatória, uma vez que a densidade indica que o material tem uma maior proporção de ABS, o que reduz a resistência ao impacto.

Portanto, foi comprovada a viabilidade de reaproveitamento de polímeros presentes nas carcaças de telefones celulares para confecção de novas carcaças ou então para fabricação de peças e/ou componentes que exijam níveis compatíveis de resistência mecânica.

Amostras contendo 95% de carcaças poliméricas + 5% material não condutor das PCI's

Os resultados mostram que a adição de 5% da fração não-condutora das placas de circuito impresso causou um pequeno aumento na resistência à tração, tornando o material ainda mais resistente, o que é um fator positivo. Enquanto que, a resistência ao impacto diminuiu ligeiramente em comparação com as amostras recicladas com 100% de material das carcaças. Verificou-se também um aumento na densidade (de $1,08$ para $1,18 \text{ g/cm}^{-3}$), que pode ser indesejável, dependendo do uso futuro do material reciclado.

No entanto, pode-se considerar que a adição de 5% da fração não-condutora de placas de circuito impresso no material das carcaças poliméricas (PC/ABS) não altera significativamente as propriedades mecânicas do material resultante e pode ser considerada como uma alternativa eficaz para o processo de reciclagem/reaproveitamento deste tipo de resíduo polimérico.

Tabela 18: Resultados comparativos dos ensaios mecânicos

Teste	Amostra reciclada (100% Carcaça)	Amostra reciclada (95% carcaças + 5% PCI)	Valores de referência ^{(125, 129, 130, (131))}
Impacto Izod c/ entalhe ($J.m^{-1}$)	156,0 ($\pm 8,420$)	135 ($\pm 10,40$)	120 – 190
Tensão de Ruptura (MPa)	40,2 ($\pm 4,417$)	42,8 ($\pm 1,125$)	35 – 41
Dureza (Shore D)	75 ($\pm 1,0$)	69 ($\pm 1,0$)	ABS = 68,3 PC = 74,5
Densidade ($g.cm^{-3}$)	1,08 ($\pm 0,0065$)	1,18 ($\pm 0,0078$)	ABS = 1,05 PC = 1,20

5.7.3 Micrografias das amostras recicladas

As imagens de MEV mostradas na Figura 46 foram obtidas na superfície da região de fratura (teste de impacto). Pelas imagens pode-se verificar que a amostra contendo 100% de material das carcaças poliméricas (PC/ABS) apresenta uma constituição mais homogênea do que a amostra que contém 95 % de material das carcaças e 5% da fração não condutora das PCI's. No entanto, em ambos os casos o resultado pode ser considerado satisfatório uma vez que não se observa grandes defeitos ou falhas no interior das amostras, o que mostra que houve uma boa interação entre os componentes.

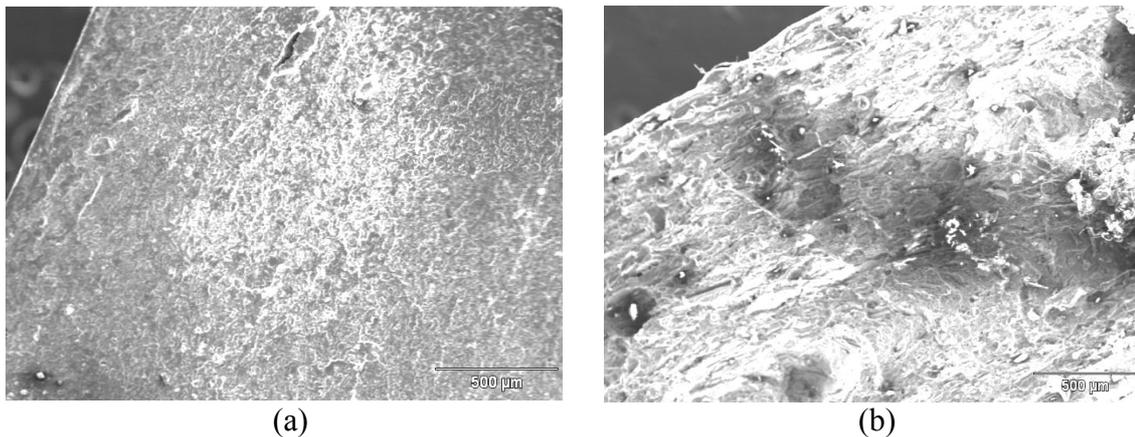


Figura 46: Micrografia da região de fratura do material reciclado - (a) amostra contendo 100% de carcaças poliméricas; (b) amostra contendo 95% de carcaças poliméricas + 5% da fração não condutora das PCI's

6 CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho foi possível obter as seguintes conclusões a respeito da caracterização e reciclagem de materiais presentes em sucatas de telefones celulares:

- O lote de telefones celulares coletados para a realização deste trabalho continha 6 marcas e 42 modelos, dos mais variados anos de fabricação o que fez com que o material estudado fosse bastante heterogêneo, e de certa maneira, simulasse de forma mais realista a situação a ser encontrada em uma escala industrial;
- A massa das carcaças poliméricas varia entre 20 – 50% do aparelho, a massa das PCI's entre 20 – 40% e massa de “outros” entre 13 – 50% da composição do telefone, variando conforme marca ou modelo;
- Os aparelhos de telefones celulares são compostos por materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos, entre os quais encontram-se materiais de elevado valor econômico, e materiais tóxicos;
- No ensaio de toxicidade foi observado um percentual de chumbo acima do limite permitido, enquanto que cádmio e mercúrio não foram detectados. Desta forma, as sucatas de aparelhos celulares devem ser classificados como resíduos classe I, ou seja, perigosos;
- O material da base das PCI's era composto por uma resina epóxi; enquanto que os componentes poliméricos fixados a base das PCI's são de poliéster,
- A fração metálica das PCI's é composta de metais de interesse econômico, como o cobre e metais preciosos (ouro e prata).
- Além dos metais de interesse econômico, também são encontrados nesta mesma fração metálica metais perigosos ao meio ambiente, como chumbo, que torna o processo de reciclagem necessário para proteção do ambiente;
- Na separação magnética, pode-se verificar que uma quantidade maior de material magnético ficou concentrado na fração de granulometria maior (F₂).
- Já na separação eletrostática, verifica-se que a fração de menor granulometria (F₁) apresenta uma quantidade de material não condutor cerca de 3 vezes maior do que a de material condutor; enquanto que a fração de maior granulometria (F₂) apresenta uma

quantidade de material condutor superior a quantidade de material não condutor. A alteração no parâmetro “distância do eletrodo ionizante” não afetou de maneira significativa a separação dos materiais;

- No que se refere a perda de massa durante o processamento verificou-se perdas de 8,7% e 11,25% nas separações magnética e eletrostática para a fração granulométrica F_1 . Já para a fração granulométrica F_2 as perdas foram de 2,3% e 2,1% nas separações magnética e eletrostática respectivamente. Isso ocorre porque as frações mais finas tendem a ter maiores perdas durante o processamento.

- A utilização de técnicas de processamento mecânico, como cominuição e separação (granulométrica, magnética e eletrostática) mostrou-se eficiente para concentração de alguns metais como o cobre e o ferro, mas mostrou-se ineficiente para a concentração de outros metais como o ouro e a prata;

- O processamento mecânico utilizado neste trabalho mostrou-se bastante eficiente na concentração do cobre, possibilitando o uso de técnicas eletroquímicas para a recuperação do mesmo.

- Quanto ao ouro e a prata pode-se afirmar que uso de técnicas mecânicas de separação (granulométrica, magnética e eletrostática) são prejudiciais a sua recuperação, pois, estes metais além da pequena quantidade presentes nas sucatas acabam se dividindo pelas várias frações;

- O uso do tiosulfato em meio amoniacal como agente lixiviante na extração de ouro e prata deve ser melhor estudado, pois, os resultados obtidos neste trabalho não foram considerados satisfatórios;

- As carcaças poliméricas da maioria dos telefones coletados (cerca de 95%) era composta pela blenda PC/ABS, portanto passível de reciclagem;

- Os materiais poliméricos reciclados obtidos das carcaças de telefones celulares apresentaram um comportamento mecânico similar ao verificado em blendas virgens de PC/ABS, comprovando a possibilidade do uso deste material em outras peças de exigências semelhantes;

- A adição de 5% do material não condutor das PCI's ao material das carcaças não alterou significativamente as propriedades mecânicas do material reciclado, indicando a viabilidade do seu uso;

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A recuperação dos diversos tipos de materiais presentes em sucatas de aparelhos de telefones celulares ainda exige muitos estudos a serem realizados. Como sugestões para trabalhos futuros podem ser destacadas os seguintes:

- Otimizar a técnica de eletro-obtenção do cobre;
- Aumentar a eficiência do tiosulfato na lixiviação do ouro e da prata, alterando parâmetros do processo;
- Testar outras alternativas de agentes lixiviantes na extração de ouro e prata, como por exemplo a tiouréia;
- Testar técnicas de obtenção de ouro e prata a partir das soluções lixiviadas;
- Buscar a recuperação de outros metais de interesse, além de cobre, ouro e prata;
- Estudar outros percentuais de adição da fração não condutora das PCI's na reciclagem das carcaças poliméricas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] HUISMAN, J., MAGALINI, F., KUEHR, R., MAURER, C., OGILVIE, S., POLL, J., DELGADO, C., ARTIM, E., SZLEZAK, J., STEVELS, A. (2008) **Review of Directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)**. Bonn: United Nations University, 2007.

[2] ZHANG, S., FORSSBERG, E. (1998) **Mechanical recycling of electronics scrap - The current status and prospects**. Waste Management e Research, 16, 119–128.

[3] ITU, (2009). **“Measuring the Information Society.” A report from the International Telecommunication Union**, 2009, Page 3. Disponível em: http://www.itu.int/ITU-D/ict/publications/idi/2009/material/IDI2009_w5.pdf

[4] ANATEL (2010). Disponível em: <http://www.anatel.gov.br/Portal>. Acesso em: Dezembro de 2010.

[5] GARTNER. **Gartner says worldwide mobile phone sales to end users grew 8 per cent in fourth quarter 2009**. Disponível em: <http://www.gartner.com>. Acesso em: Novembro de 2010.

[6] EPA (United States Environmental Protection Agency), (2004). **The life cycle of a mobile phone, Solid waste and emergency response**.

[7] UNEP, **E-waste, the hidden side of IT equipment’s manufacturing and use**, **Environment Alert Bulletin**. Disponível em: <http://www.grid.unep.ch/product/publication/EABs>. Acesso em: Agosto de 2010.

[8] MAWAKDIYE, A. (2007) **Meio ambiente - Poluição eletrônica**. Revista da Indústria, 129 (7), p. 50-53, jun. 2007.

[9] HOFFMANN J. E. (1992). **Recovering precious metals from electronic scrap**. JOM, 44(7), p.43-48, jul. 1992.

[10] WU, B. Y., CHAN, Y. C., MIDDENDORF, A., GU, X., ZHONG, H. W. (2008). **Assessment of toxicity potential of metallic elements in discarded electronics: A case study of mobile phones en China**. Journal of Environmental Science, 20, 1403–1408.

[11] NOKIA Brasil (2008). **Reciclagem de telefones celulares**. Disponível em: <http://www.nokia.com.br/a-nokia/meio-ambiente/we-recycle/por-que-reciclar>. Acesso em: março 2009.

[12] SCHLUEP, M., HAGELUEKEN, C., KUEHR, R., MAGALINI, F., MAURER, C., MESKERS, C., MUELLER, E., WANG, F. (2009) **Recycling – From e-waste to resources, Final report**. United Nations Environment Programme e United Nations University, 2009. Disponível em: www.unep.org/PDF/.../E-waste_publication_screen_FINALVERSION-sml.pdf. Acesso em: outubro de 2009.

[13] NEIRA, J., FAVRET, L., FUJI, M., MILLER, R., MAHDAVI, S., BLASS, V. D. (2006) **End-of-life management of cell phones in the United States**. Dissertação de mestrado em Ciências Ambientais e Gestão para a Donald Bren School of Environmental Science and Management. Universidade da Califórnia. Santa Barbara. USA. 2006.

[14] XAVIER, J., MUZZI, M., CAMARGO, E., CAETANO, R., MATOS, F. (2006). **Estudo da evolução da telefonia móvel no brasil**. X Encontro de Iniciação Científica e VI Encontro de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos-SP.

[15] NOKIA Brasil. Disponível em: <http://www.nokia.com.br/produtos/celulares>. Acesso em: dezembro de 2010

[16] IPMI. (2003). **Environmentally sound management: used mobile phones**. International Precious Metals Institute, IPMI, July 14.

[17] NOKIA Brasil. Disponível em: <http://www.nokia.com.br/a-nokia/meio-ambiente/we-recycle>. Acesso em Dezembro 2010.

[18] FISHER, M. (2006). **Feedstock recycling technologies in the sustainable recycling of plastics from end-of-life electrical and electronic products**. Prepared for: IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, American Chemistry Council, Arlington, VA USA 2006.

[19] TARANTILI, P. A., MITSAKAKI, A. N., PETOUSSI, M. A. (2010) **Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE)**. *Polymer Degradation and Stability* 95, 405–410.

[20] HALL, W. J., WILLIAMS, P. T. (2007). **Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards**. *Resources, Conservation and Recycling*, 51, 691–709.

-
- [21] TENÓRIO, J. A. S., MENETTI, R. P., CHAVES, A. P. (1997). **Production of non-ferrous metallic concentrates from electronic scrap**. In: TMS Annual Meeting, Orlando, EUA, p.505–509.
- [22] VEIT, H. M. PEREIRA, C. C., BERNARDES, A. M.. (2002a) **Using mechanical processing in recycling printed wiring boards**. JOM, June, 45–47.
- [23] ZHANG, H. C. (2004). **Printed Circuit board recycling: A state-of-the-Art Survey**. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, vol. 27, n. 1, Janeiro de 2004.
- [24] EPA (United States Environmental Protection Agency). Disponível em: <http://www.epa.gov/waste/conserva/materials/recycling/index.htm>. Acesso em: Dezembro de 2010.
- [25] BABU, B. R., PARANDE, A. K., BASHA, C. A. (2007). Electrical and electronic waste: a global environmental problem. *Waste Management e Research*, 25, 307–318.
- [26] ELDIK, R. V., SCHLUMMER, M., GRUBER, L., MAURER, A., WOLZ, G. (2007) **Characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management**. *Chemosphere*, 67, 1866–1876.
- [27] SEPÚLVEDA, A., SCHLUEP, M., RENAUD, F. G., STREICHER, M., KUEHR, R., HAGELÜKEN, C., GERECKE, A. C.. (2010). A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India. *Environmental Impact Assessment Review* 30, 28–41.
- [28] TSYDENOVA, O., BENGTSSON, M. (2011) **Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment**. *Waste Management* 31, 45–58.
- [29] FRAZZOLI, C., ORISAKWE, O. E., DRAGONE, R., MANTOVANI, A. (2010). **Diagnostic health risk assessment of electronic waste on the general population in developing countries' scenarios**. *Environmental Impact Assessment Review* 30, 388–399.
- [30] FISHBEIN, B.K. (2002). **Waste in the wireless world, the challenge of cell phones**. New York: INFORM Inc; 2002.

[31] LIXO ELETRÔNICO . Disponível em: <http://www.lixoeletronico.org>. Acesso em: Dezembro de 2010.

[32] CONVENÇÃO DA BASILÉIA. Disponível em: <http://www.basel.int/>. Acesso em: Dezembro de 2010.

[33] EUROPEAN COMMISSION ENVIRONMENT. Disponível em: http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm. Acesso em: Dezembro de 2010.

[34] REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL. Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, nº 147. Brasília. 3 de Agosto, 2010.

[35] ESTADO DE SÃO PAULO. Lei LEI Nº 13.576, de 6 julho de 2009. Institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de lixo tecnológico. Diário de São Paulo, nº 125. São Paulo. 7 de Julho de 2009.

[36] GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Decreto Nº 38.356, de 01 de abril de 1998. Aprova o Regulamento da Lei nº 9.921, de 27 de julho de 1993, que dispõe sobre a gestão dos resíduos sólidos no Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial da União, 02 abril de 1998.

[37] GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Lei Nº 11.187, de 07 de julho de 1998. Altera a Lei nº 11.019, de 23 de setembro de 1997, acrescentando normas sobre o descarte e destinação final de lâmpadas fluorescentes, baterias de telefone celular e demais artefatos que contenham metais pesados. Diário Oficial da União. Julho de 1998.

[38] SCHARNHORST, W., HILTY, L. M., JOLLIET, O. (2006). **Life cycle assessment of second generation (2G) and third generation (3G) mobile phone networks**. Environment International 32, 656–675.

[39] YU, J., WILLIAMS, E., JU, M. (2010). **Analysis of material and energy consumption of mobile phones in China**. Energy Policy, 38, 4135–4141.

[40] AL-SALEM, S. M., LETTIERI, P., BAEYENS, J. (2009). **Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review**. Waste Management 29, 2625–2643.

[41] GOODSHIP, V. (2007). **Introduction to Plastics Recycling**. Second Edition, United Kingdom, 2007.

-
- [42] BARLOW, C., (2008). **Intelligent Recycling** (presentation). Department of Engineering, Institute for Manufacturing, University of Cambridge.
- [43] AMBIENTE BRASIL. Disponível em: <http://ambientebrasil.com.br> Acesso em: Dezembro de 2010.
- [44] PETRANIKOVA, M., ORAC, C., MISKUFOVA, A., HAVLIK, T. (2009). **Hydrometallurgical Treatment of Printed wiring boards from used Computers after Pyrolytic Treatment**. In: European Metallurgical Conference. Innsbruck, Austria. July, 2009.
- [45] HAYES, P. C.. **Process Principles in Minerals and Materials Production**. Hayes Publishing CO. p. 29. Brisbane, Austrália, 1993.
- [46] CUI, J., FORSSBERG, E. (2003). **Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review**, Journal of Hazardous Materials. 99 (2003) 243–263.
- [47] VEIT, H. M., PEREIRA, C. C., HÖRLLE, L. F., BERNARDES, A. M.. (2002). **Recycling of metals from PCB by dense medium separation processes**. In: Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, Lulea, Sweden, 16–20 June.
- [48] VEIT, H.M., DIEHL, T. R., SALAMI, A. P., RODRIGUES, J. S., BERNARDES, A. M., TENÓRIO, J. A. S. (2005). Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit board scrap. Waste Management, 25 (1), 67–74.
- [49] DUAN, C., WEN, X., SHI, C., ZHAO, Y., WEN, B., HE, Y. (2009). **Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium**. Journal of Hazardous Materials 166, 478–482. 2009.
- [50] LEE, J-C., JEONG, J., YOO, K., YOO, J-M., KIM, W. (2009) **Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill**. Waste Management 29, 1132–1137.
- [51] SUM, E. Y. L. (1991). The recovery of metals from electronic scrap. JOM, p. 53-61.
- [52] VEIT, H. M. (2005). **Reciclagem de Cobre de Sucatas de Placas de Circuito Impresso**. Tese de Doutorado. UFRGS. Porto Alegre/RS. 2005.
- [53] LEE, M. S., AHN, J. G., AHN, J. W. (2003) **Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution**. Hydrometallurgy 70, p. 23-29.

-
- [54] FRIAS, C., LOZANO, J. I., PALMA, J., DIAZ, G. (2004). **Valorisation of effluents from the printed circuit boards manufacturing industry**. In: Rewas'2004 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. Madrid, Spain. p. 2635-2644. 2004.
- [55] KINOSHITA, T., AKITA, S., KOBAYASHI, N., NII, S., KAWAIZUMI, F., TAKAHASHI, K. (2003). **Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing**. *Hydrometallurgy* 69., p. 73-79.
- [56] KIM, E. Y., KIM, M. S., LEE, J. C., JHA, M. K., YOO, K., JEONG, J. (2008). Effect of cuprous ions on Cu leaching in the recycling of waste PCBs, using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution. *Minerals Engineering* 21, 121–128. 2008.
- [57] HAVLIK, T., ORAC, D., PETRANIKOVA, M., MISKUFOVA, A., KUKURUGYA, F., TAKACOVA, Z. (2010). **Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment**. *Journal of Hazardous Materials* 183, 866–873.
- [58] GLUSZCZYSZYN, A., ZAKRZEWSKI, J., SMIESZEK, Z., ANYSZKIEWICZ, K. (1990). **Secondary gold, recovery from electronic scrap in Poland**. *Recycling of Metalliferous Materials*. IMM . The Institution of Mining and Metallurgy. p. 87–91. Birmingham, Inglaterra. Apr. 1990.
- [59] VEJNAR, P., HRABÁK, V. (1990). **Recovery of non-ferrous and Precious Metals from secondary raw Materials**. *Recycling of Metalliferous Materials*. IMM . The Institution of Mining and Metallurgy. p. 275–281. Birmingham, Inglaterra. Apr. 1990.
- [60] LA MARCA, F., MASSACCI, P., PIGA, L. (2002). **Recovery of precious metals from spent electronic boards**. In: *Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.
- [61] PARK, Y. J. E FRAY, D. J. (2009). **Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards**. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1152–1158.
- [62] FENG, D., VAN DEVENTER, J.S.J. (2007). **The effect of sulphur species on thiosulphate leaching of gold**. *Minerals Engineering* 20, 273–281.
- [63] FICERIOVA, J., BALÁZ, P., BOLDIZÁROVA, E. (2005). **Combined mechanochemical and thiosulphate leaching of silver from a complex sulphide concentrate**. *International Journal Mineral Processing*. 76, 260–265

[64] GUO, J., GUO, J., CAO, B., TANG, Y., XU, Z. (2009). **Manufacturing process of reproduction plate by nonmetallic materials reclaimed from pulverized printed wiring boards**. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1019 – 1025.

[65] DE MARCO, I., CABALLERO, B.M., CHOMÓN, M.J., LARESGOITI, M.F., TORRES, A., FERNÁNDEZ, G., ARNAIZ, S. (2008). **Pyrolysis of electrical and electronic wastes**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 179–183.

[66] ZHOU, Y., Wu, w., Qiu, k. (2010). **Recovery of materials from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis and vacuum centrifugal separation**. *Waste Management*.

[67] CUI, J., ZHANG, L. (2008). **Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review**. *Journal of Hazardous Materials* 158, 228–256.

[68] HUANG, K., GUO, J., XU, Z. (2009). **Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China**. *Journal of Hazardous Materials* 164, 399–408.

[69] GARCÍA-GABALDÓN, M., PÉREZ-HERRANZ, V., GARCÍA-ANTÓN, J., GUIÑÓN, J. L. (2006). **Electrochemical recovery of tin from the activating solutions of the electroless plating of polymers Galvanostatic operation**. *Separation and Purification Technology*, 51, 143–149.

[70] JUAREZ, C. M., DUTRA, A. J. B. (2000). **Gold Electrowinning From Thiourea Solutions**. *Minerals Engineering*, Vol 13, No. 10-11, pp 1083-1096.

[71] FORNARI, P. E ABBRUZZESE, C. (1999). **Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions**. *Hydrometallurgy* 52, 209–222.

[72] SCOTT, K., CHEN, X. , ATKINSON, J. W. , TODD, M. , ARMSTRONG, R, D. (1997). **Electrochemical recycling of tin, lead and copper from stripping solution in the manufacture of circuit boards**. *Resources, Conservation and Recycling* 20, 43-55.

[73] DOULAKAS, L., NOVY, K., STUCKI, S., COMNINELLIS, C. (2000). **Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from synthetic mixture by selective electrodeposition in chloride solution**. *Electrochimica Acta* 46, 349–356.

[74] FORUM FOR THE FUTURE. earth calling...The environmental impacts of the mobile telecommunications industry. Disponível em www.forumforthefuture.org.uk. Acesso em: setembro de 2010.

[75] EPA (United States Environmental Protection Agency). Disponível em: <http://www.epa.gov/wastes/partnerships/plugin/cellphone/>. Acesso em: Dezembro de 2010.

[76] ROBINSON, B. H. (2009). **E-waste: An assessment of global production and environmental impacts**. *Science of the Total Environment* 408, 183–191.

[77] GENT, M. R., MENENDEZ, M., TORAÑO, J., DIEGO, I. (2009). **Recycling of plastic waste by density separation: Prospects for optimization**. *Waste Management & Research* 27, 175–187.

[78] YU, J., WILLIAMS, E., JU, M., SHAO, C. (2010). **Managing e-waste in China: Policies, pilot projects and alternative approaches**. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 991–999.

[79] SHINKUMA, T. E. MANAGI, S. (2010). **On the effectiveness of a license scheme for E-waste recycling: The challenge of China and India**. *Environmental Impact Assessment Review* 30, 262–267.

[80] HAGELUKEN, C. (2007). **Recycling of e-scrap in a global environment: opportunities and challenges**. in: K.V. Rajeshwari, S. Basu, R. Johri (Eds.), *Tackling e-Waste Towards Efficient Management Techniques*, TERI Press, New Delhi, 2007, pp. 87–104.

[81] BRUSSELAERS, J., HAGELUKEN, C., MARK, F., et al (2005). **An eco-efficient solution for plastics-metals-mixtures from electronic waste: the integrated metals smelter**, in: 5TH IDENTIPLAST 2005, the Biennial Conference on the Recycling and Recovery of Plastics Identifying the Opportunities for Plastics Recovery, Brussels, Belgium, 2005.

[82] VAN HEUKELEM, A., REUTER, M., HUISMAN, J., HAGELÜKEN, C., BRUSSELAERS, J. (2004). **Eco efficient optimization of pre-processing and metal smelting**. In: *Electronics goes green 2004: driving forces for future*. Berlin, Germany. *Electronics* 657–661.

[83] HAGELUKEN, C. (2006). **Recycling of electronic scrap at umicore's integrated metals smelter and refinery**, *World of Metallurgy – ERZMETALL* 59 (3), 152–161.

[84] CEMPRE. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/>. Acesso em: dezembro de 2010.

-
- [85] REVISTA SUSTENTABILIDADE. **Claro, GM&C e Umicore firmam parceira para ampliar coleta de celulares usados.** Disponível em: <http://www.revistasustentabilidade.com.br/reciclagem/>. Acesso em: Dezembro de 2010.
- [86] SUZAQUIN INDÚSTRIAS QUÍMICAS LTDA. Disponível em: <http://www.suzaquim.com.br/>. Acesso em: dezembro de 2010.
- [87] ATIVA RECICLAGEM DE MATERIAIS. Disponível em: <http://www.ativareciclagem.com.br/>. Acesso em: Dezembro de 2010.
- [88] OXIL - MANUFATURA REVERSA E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS. Disponível em: <http://www.oxil.com.br/>. Acesso em: dezembro de 2010.
- [89] REVERSE – GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS TECNOLÓGICOS LTDA. Disponível em: <http://www.reversereciclagem.com.br>. Acesso em: dezembro de 2010.
- [90] LORENE IMPORTAÇÃO E EXPORTAÇÃO LTDA. Disponível em: <http://www.lorene.com.br/pt/reciclagem/>. Acesso em: dezembro de 2010.
- [91] CENTRO DE RECONDICIONAMENTO DE COMPUTADORES. Disponível em: <http://socialmarista.org.br/inclusao-digital/centro-de-recondicionamento-de-computadores-crc>. Acesso em: dezembro de 2010.
- [92] RON, A., PENEV, K. (1995). **Disassembly and recycling of electronic consumer products: an overview.** Technovation. Vol. 15. Nº 6. p.363-374.
- [93] VEIT, H. M.. **Emprego do processamento mecânico na reciclagem de sucata de placas de circuito impresso.** Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS. Porto Alegre 2001.
- [94] LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., SALVADOR, L. M. A. (2004). **Tratamento de Minérios.** Rio de Janeiro. Cetem, 4ª Edição, p. 305 – 335.
- [95] SVOBODA, J. E FUJITA, T. (2003). **Recent developments in magnetic methods of material separation.** Minerals Engineering 16, 785–792
- [96] LI, J., LU, H., XU, Z., ZHOU, Y. (2008). **Critical rotational speed model of the rotating roll electrode in corona electrostatic separation for recycling waste printed circuit boards.** Journal of Hazardous Materials 154, 331–336.
- [97] HONGZHOU, L. (2008). **Movement behavior in electrostatic separation: Recycling of metal materials from waste printed circuit board.** Journal of Materials Processing Technology 197, 101–108.

[98] WU, J. (2008). **Electrostatic separation for multi-size granule of crushed printed circuit board waste using two-roll separator**. Journal of Hazardous Materials 159, 230–234.

[99] JIANG, W., JIA, L., ZHEN-MING, X. (2009). **A new two-roll electrostatic separator for recycling of metals and nonmetals from waste printed circuit board**. Journal of Hazardous Materials 161, 257–262.

[100] LI, J., LU, H., LIU, S., XU, Z. (2008). **Optimizing the operating parameters of corona electrostatic separation for recycling waste scraped printed circuit boards by computer simulation of electric field**. Journal of Hazardous Materials 153, 269–275.

[101] GIANNOPOULOU, I., PANIAS, D. (2007). **Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions**. Minerals Engineering.

[102] DAS, S. C., PANDA, B. (2001). **Electrowinning of copper from Sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid**. Hydrometallurgy 59. p. 55-67.

[103] GIANNOPOULOU, I., PANIAS, D., PASPALIARIS, I. (2009). **Electrochemical modeling and study of copper deposition from concentrated ammoniacal sulfate solutions**. Hydrometallurgy 99 (2009) 58–66

[104] GRUJICIC, D., PESIC, B. (2002). **Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms**. Electrochimica Acta 47, 2901- 2912.

[105] VEIT, H. M., BERNARDES, A. M., FERREIRA, J. Z., TENÓRIO, J. A. S., MALFATTI, C. F. (2006). Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1704–1709

[106] INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. European Commission. Sevilla, Espanha. Maio 2000.

[107] AMER, A. M.. **Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals**. Waste Management 23, p. 763-770, 2003.

[108] CIFUENTES, L., CRISTOSTOMO, G., IBÁÑEZ, J. P., CASAS, J. M., ALVAREZ, F., CIFUENTES, G. (2002) **On the electrodialysis of aqueous H₂SO₄ – CuSO₄ electrolytes with metallic impurities**. Journal of Membrane Science 207, p. 1-16.

-
- [109] TRINDADE, R. B. E. (1994). **Tiouréia e bromo como lixivantes alternativos à cianetação de ouro.** – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. Pag. 4-5.
- [110] SHENG, P. P., ETSSELL, T. H. (2007). **Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia.** Waste Management & Research. 25, 380–383.
- [111] UBALDINI, S., FORNARI, P., MASSIDDA, R., ABBRUZZESE, C. (1998). **An innovative thiourea gold leaching process.** Hydrometallurgy 48, 113–124.
- [112] ARSLAN, F., SAYINER, B. (2008). **Extraction of gold and silver from Turkish gold ore by ammoniacal thiosulphate leaching.** Mineral Processing e Extractive Metall. 29, 68–82.
- [113] SENANAYAKE, G. (2004). **Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions.** Hydrometallurgy 75, 55–75.
- [114] HA, V. H., LEE, J. C., JEONG, J., HAI, H. T., JHA, M. K. (2010). **Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones.** Journal of Hazardous Materials 178, 1115–1119.
- [115] ABNT NBR 10005 (Associação Brasileira de Normas Técnicas – Norma Brasileira) (2004). **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.
- [116] ABNT NBR 10004 (Associação Brasileira de Normas Técnicas – Norma Brasileira) (2004). **Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.
- [117] INBRAS. Catalogo de produtos. Disponível em: <http://www.inbras.com.br/>. Acesso em: dezembro de 2010.
- [118] AYLMORE, M. G. E MUIR, D. M. (2001). **Thiosulfate leaching of gold - a review.** Minerals Engineering, 14 (2), p. 135-174.
- [119] JULIAN, J. M., ANDERSON, D. G., BRANDAU, A. H., MCGINN, J. R., MILLON, A. M. (1991). **An infrared spectroscopy atlas for the coatings industry.** Fourth Edition, Vol. 1.
- [120] DANG, W., KUBOUCHI, M., YAMAMOTO, S., SEMBOKUYA, H., TSUDA, K. (2002). **An approach to chemical recycling of epoxy resin cured with amine using nitric acid.** Polymer, 43, 2953–2958.

-
- [121] HAGELÜKEN, C. (2007). **Umicore Precious Metals Refining. Metals Recovery from e-scrap in a global environment Technical capabilities, challenges e experience gained.** In: 6th session of OEWG Basel Convention Geneva, September, 2007.
- [122] ZHANG, S., FORSSBERG, E. (1997). **Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap.** Resources, Conservation and Recycling 21, 247–269.
- [123] FEKETE, E., FÖLDES, E., PUKÁNSZKY, B. (2005). **Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blend.** European Polymer Journal, 41, 727–736.
- [124] ASM Publication. (1988). Engineered Materials Handbook - Engineering Plastics: ASM Publications, Vol. 2.
- [125] MANO, E. B., MENDES, L. C. (1999). **Introdução a Polímeros.** São Paulo, Ed. Blucher, 2º ed., p. 95–100.
- [126] TJONG, S. C. AND MENG, Y. Z. (2000). **Effect of reactive compatibilizers on mechanical properties of polycarbonate/poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) blends.** European Polymer Journal, 36, 123– 129.
- [127] BALART, R., LÓPEZ, J., GARCÍA, D., SALVADOR, M. D. (2005). **Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends.** European Polymer Journal, 41, 2150–2160.
- [128] LEE-SULLIVAN, P., YASDY, M. H. (2009). **Determination of dual glass transition temperatures of a PC/ABS blend using two TMA modes.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 96, 1, 7– 14.
- [129] FDM Technology (2006), **Blenda Policarbonato/ABS.** Ficha técnica de produto.
- [130] FORTUS 3D (2009). **Production Systems.** Ficha técnica de produto.
- [131] FRIED, J. R. (2003). **Polymer Science e Technology.** Massachusetts, Prentice Hall, Second Edition, p. 393-395, 539-540.