

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Simone Ferreira Ribeiro

**DESENVOLVIMENTO DE ROTAS DE RECICLAGEM DE PLACAS DE CIRCUITO
IMPRESSO DE TELEFONES MÓVEIS COM EXTRAÇÃO QUÍMICA DE COBRE,
ESTANHO E NÍQUEL**

Belo Horizonte
março de 2017

Simone Ferreira Ribeiro

Desenvolvimento de rotas de reciclagem de placas de circuito impresso de telefones móveis com extração química de cobre, estanho e níquel

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Reciclagem, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte
março de 2017

Ribeiro, Simone Ferreira.
R484d Desenvolvimento de rotas de reciclagem de placas de circuito
impresso de telefones móveis com extração química de cobre,
estanho e níquel / Simone Ferreira Ribeiro. - 2017.
90 f. : il.; tabs. ; grafs ; fotos. –
Orientador: Claudinei Rezende Calado.
Co-orientador: Sidney Nicodemos da Silva.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2017.
Bibliografia.
1. Resíduos urbanos. 2. Sucata eletrônica. 3. Reciclagem. 4.
Hidrometalurgia. 5. Circuito impresso. 6. Dispositivos móveis. I.
Calado, Claudinei Rezende. II. Silva, Sidney Nicodemos da. III. Título.

CDD: 620.182



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
“DESENVOLVIMENTO DE ROTAS DE RECICLAGEM DE
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE TELEFONES
MÓVEIS COM EXTRAÇÃO QUÍMICA DE COBRE,
ESTANHO E NÍQUEL”

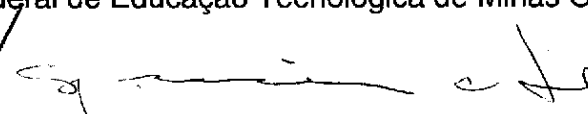
Autora: Simone Ferreira Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

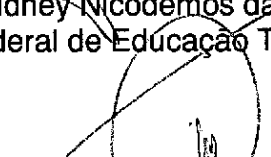
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (COORDENADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG



Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof. Dr. Ildelfonso Binatti
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 16 de Março de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa e pela confiança depositada em mim.

Também agradeço à Fernanda Maria de Paula Miranda, bolsista da Iniciação Científica por seu apoio nas atividades do laboratório de Química.

Ao Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva, coorientador, por me receber e por seus preciosos registros em relação à minha pesquisa.

Aos colaboradores do Laboratório de Caracterização do DEMAT: Larissa, Rita, Lucas e Pedro pela execução dos ensaios necessários para conclusão de minha pesquisa.

À Prof. Dra. Ângela de Mello Ferreira, por seus valiosos comentários.

À ANATEL, instituição onde trabalho, por ter me proporcionado tempo para as atividades experimentais.

Aos meus pais e irmãos e especialmente ao Dr. Ulisses Roberto dos Santos

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

“O sábio sabe que ignora” (Victor Hugo)

RESUMO

A constante demanda por novos produtos e a rápida obsolescência das tecnologias de informação e comunicação tem aumentado o descarte de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). Pretende-se contribuir para a diminuição desses resíduos e evitar a disposição final sem tratamento em aterros sanitários. Uma rota hidrometalúrgica com utilização de reagentes de baixo custo para obter compostos derivados de cobre, níquel e estanho das placas de circuito impresso (PCI) de telefones celulares e *smartphones* é apresentada nesse trabalho. A escolha desses metais foi feita devido à maior disponibilidade dos mesmos nas placas e também porque o cobre e o níquel, principalmente, são metais de amplo uso e aproveitamento econômico. E, ainda, o cobre tem sido importado pelo Brasil nos últimos anos. Esse projeto visou obter uma rota hidrometalúrgica usando um ácido oxidante forte, de baixo custo, diminuindo os custos e o número de etapas. Assim, os métodos empregados foram: processamento mecânico simples seguido de lixiviação com hidróxido de sódio para degenerar a resina reduzindo os custos com cominuição fina, necessária para liberação dos metais; uma segunda lixiviação com ácido nítrico para oxidar e solubilizar os íons metálicos. Ensaios de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) foram empregados para a caracterização da composição química dos contatos elétricos, soluções de lixiviação básica e ácida e de seus respectivos resíduos insolúveis. Micrografias das placas foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados demonstraram que a rota escolhida foi eficiente mostrando que o ácido nítrico é um reagente versátil e eficaz para oxidação de metais de base como cobre, níquel e estanho.

Palavras-chave: REEE. Reciclagem. Hidrometalurgia. PCI. Telefones celulares. *Smartphones*. Lixo eletrônico.

ABSTRACT

The constant demand for new products and the rapid obsolescence of information and communication technologies has increased the disposal of waste of electrical and electronic equipment (WEEE). The intention is to contribute to the reduction of these residues and avoid the final disposal without treatment in landfills. A hydrometallurgical route using low cost reagents to obtain copper, nickel and tin compounds from printed circuit boards (PCI) of cell phones and smartphones is presented in this paper. The choice of these metals was made due to the greater availability of them in the boards and also because copper and nickel, mainly, are metals of ample and economic use. Yet, copper has been imported by Brazil in recent years. This project aimed to obtain a hydrometallurgical route using a strong oxidizing acid, of low cost, reducing the costs and the number of steps. Thus, the methods used were: simple mechanical processing followed by leaching with sodium hydroxide to degenerate the resin reducing the costs with fine comminution, necessary for the release of metals; a second leaching with nitric acid to oxidize and solubilize the metal ions. Dispersive Energy X-Ray Spectroscopy (EDS) and Dispersive Energy X-Ray Fluorescence (EDX) tests were used to characterize the chemical composition of electrical contacts, leaching basic and acid solutions and its insoluble residues. Micrographs of the boards were made by Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed that the route chosen was efficient, showing that nitric acid is a versatile and effective reagent for the oxidation of base metals such as copper, nickel and tin.

Key-words: WEEE. Recycling. Hydrometallurgy. PCB. Mobile phones. Smartphones. E-waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do ciclo de vida	17
Figura 2: Linha de produtos da indústria brasileira de eletroeletrônicos	18
Figura 3: Fluxograma de um processo de reciclagem de telefones celulares	20
Figura 4: Mapa com densidade de recicladoras de REEE.....	22
Figura 5: Estimativa de geração de REEE	23
Figura 6: Processo hidrometalúrgico geral.....	30
Figura 7: Exemplo de Diagrama de Pourbaix.....	32
Figura 8: Silanos	38
Figura 9: Processo de produção de folhas de cobre.....	40
Figura 10: Célula eletrolítica.....	41
Figura 11: Processo convencional de manufatura de PCI	42
Figura 12: Importação de bens minerais primários em 2014	44
Figura 13: Cadeia de reciclagem do cobre	44
Figura 14: Uso do níquel em telefones celulares	47
Figura 15: Rotas hidrometalúrgicas preliminares	50
Figura 16: Nova rota hidrometalúrgica	51
Figura 17: Fluxograma da lixiviação alcalina.....	53
Figura 18: Fluxograma da lixiviação ácida	54
Figura 19: Ensaio de EDS realizado nos contatos elétricos da Amostra A.....	62
Figura 20: Ensaio de EDS realizado nos contatos elétricos da Amostra B.....	63
Figura 21: Ensaio de EDS realizado nos contatos elétricos da Amostra C.....	63
Figura 22: Ensaio de EDS realizado nas soldas da Amostra C	64
Figura 23: Sistema ideal Cu-H ₂ O à 25°C	79
Figura 24: Sistema ideal Ni-H ₂ O à 25°C	80
Figura 25: Sistema ideal Sn-H ₂ O à 25°C	81

LISTA DE FOTOS

Foto 1: Tecidos de fibra de vidro.....	39
Foto 2: Telefone celular desmontado.....	50
Foto 3: Placas da Amostra A.....	58
Foto 4: Placas da Amostra B.....	59
Foto 5: Placas da Amostra C	60
Foto 6: Elementos elétricos sobre as placas de circuito impresso.....	65
Foto 7: Porosidade da camada de resina da Amostra A.....	65
Foto 8: Espessura da camada de resina da Amostra A.....	66
Foto 9: Visualização das fibras de vidro da Amostra B.....	67
Foto 10: Placas cominuídas	68
Foto 11: Amostras após lixiviação alcalina.....	69
Foto 12: Amostras após lixiviação ácida	75
Foto 13: Micrografia da Amostra C após tratamento químico	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Mercado oficial de dispositivos móveis	24
Tabela 2: Preços na bolsa de valores	24
Tabela 3: Consumo de energia na produção primária e secundária de metais	25
Tabela 4: Padrões de lançamento de efluentes	33
Tabela 5: Uso atual de níquel	46
Tabela 6: Produção e reservas mundiais de níquel em 2014	47
Tabela 7: Especificação HNO ₃ Vetec 65% P.A.....	53
Tabela 8: Massa e tamanho das placas da Amostra A.....	58
Tabela 9: Massa e tamanho das placas da Amostra B.....	59
Tabela 10: Massa e tamanho das placas da Amostra C.....	60
Tabela 11: Resultado da caracterização por EDX para os contatos elétricos	61
Tabela 12: Massa das amostras após cominuição	68
Tabela 13: Massa das amostras após lixiviação com NaOH	70
Tabela 14: Resultados de lixiviação alcalina encontrados na literatura	70
Tabela 15: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação alcalina da Amostra A.....	71
Tabela 16: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra A.....	71
Tabela 17: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação alcalina da Amostra B.....	71
Tabela 18: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra B.....	72
Tabela 19: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação alcalina da Amostra C.....	72
Tabela 20: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra C.....	72
Tabela 21: Massa das amostras após lixiviação com HNO ₃	76
Tabela 22: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação ácida da Amostra A.....	76
Tabela 23: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra A.....	76

Tabela 24: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação ácida da	
Amostra B.....	77
Tabela 25: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da	
Amostra B.....	77
Tabela 26: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação ácida da	
Amostra C.....	78
Tabela 27: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da	
Amostra C.....	78

ABREVIATURAS E SIGLAS

ABINNE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

AISI – *American Iron and Steel Institute*

ANATEL – Agência Nacional de Telecomunicações

CE – Comissão Europeia

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem

CI – Circuito Integrado

EEE – Equipamentos Eletroeletrônicos

EDS – *Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy*

EDX – *Energy-dispersive X-Ray Fluorescence*

EPA – *Environmental Protection Agency (United States)*

GSMA – *Groupe Speciale Mobile Association*

IDC – *International Data Corporation*

ISWA – *International Solid Waste Association*

ITU – *International Telecommunications Union*

NBR – Norma Brasileira

ONU – Organização das Nações Unidas

PCI – Placa de Circuito Impresso

REEE – Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos

RoHS – *Restriction of Certain Hazardous Substances*

RPM – rotações por minuto

SMD – *Surface Mount Device*

SGCH – Sistema de Gestão de Certificação e Homologação

WEEE – *Waste Electrical and Electronic Equipment*

SUMÁRIO

1. Introdução	13
2. Justificativa.....	15
3. Objetivos	16
4. Revisão bibliográfica	17
4.1. Ciclo de vida.....	17
4.2. Reciclagem	19
4.2.1. Reciclagem no exterior	21
4.2.2. Reciclagem no Brasil.....	22
4.3. Mercado	23
4.3.1. Extração metais preciosos e consumo de energia.....	24
4.4. Legislação para Resíduos Eletroeletrônicos no mundo	25
4.5. Legislação Brasileira	26
4.5.1. Logística reversa	27
4.6. Estrutura de reciclagem de REEE	28
4.6.1. Técnicas de reciclagem.....	28
4.6.2. Processamento mecânico	31
4.6.2.1. Desmantelamento	31
4.6.2.2. Cominuição	31
4.7. Diagramas de Pourbaix.....	31
4.8. Efluentes dos processos de reciclagem de REEE	32
4.9. Placas de circuito impresso	35
4.9.1. Camada não condutora.....	35
4.9.2. Sistemas de resina.....	36
4.9.3. Retardantes de chama	36
4.9.4. Sistemas de reforço	37
4.9.5. Sistemas condutores.....	39
4.9.6. Manufatura de placas de circuito impresso	41
4.10. Metais encontrados em placas de circuito impresso	42
4.10.1. Cobre	43
4.10.2. Estanho.....	44
4.10.3. Níquel	46

5. Metodologia.....	49
5.1. Materiais	49
5.2. Equipamentos	49
5.3. Ensaio preliminar.....	49
5.4. Coleta e inspeção visual	51
5.5. Lixiviação alcalina	52
5.6. Lixiviação ácida.....	53
5.7. Caracterização química	55
6. Resultados e discussão	56
6.1. Ensaio preliminar.....	56
6.2. Coleta e inspeção visual	57
6.3. Caracterização direta química e morfológica	61
6.3.1. Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia.....	61
6.3.2. Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia	61
6.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	64
6.4. Processamento mecânico com cominuição grossa	67
6.5. Lixiviação alcalina	68
6.5.1. Amostra A.....	70
6.5.2. Amostra B.....	71
6.5.3. Amostra C	72
6.6. Metais de interesse encontrados na lixiviação alcalina.....	73
6.6.1. Cobre.....	73
6.6.2. Estanho	73
6.6.3. Níquel	74
6.7. Lixiviação ácida.....	74
6.7.1. Amostra A.....	76
6.7.2. Amostra B.....	77
6.7.3. Amostra C	78
6.7.4. Discussão dos resultados da lixiviação ácida.....	78
6.8. Microscopia das placas após os processos de lixiviação	81
6.9. Tratamento dos efluentes das lixiviações	82
7. Conclusões	83
Referências bibliográficas	84

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novos produtos e as necessidades do mercado impulsionam os fornecedores de aparelhos eletroeletrônicos a uma constante inovação em seus projetos. Ashby e Johnson (2011) citam cinco forças influenciadoras nas decisões dos fabricantes e comerciantes: mercado, ciência, sustentabilidade, produção e estética.

O mercado através do crescimento econômico motiva o desenvolvimento de produtos para serem adquiridos pelo desejo e não pela necessidade, pois em muitos casos eles já estão tecnicamente maduros. A ciência expõe novas tecnologias que habilitam a inovação em materiais e processos. A sustentabilidade é importante para projetar pensando no ciclo de vida do produto, pois ao final de sua vida útil ele será descartado. O sucesso de um determinado produto é influenciado pela estética e o *design*. Eles sim criam a diferenciação de produtos, interfaces simples e agradáveis pelo apelo das cores, tamanhos e formas (ASHBY; JOHNSON, 2011).

Essas forças influenciam os usuários a consumir cada vez mais produtos eletrônicos levando-os a dispor deles antes mesmo de atingirem o final de sua vida útil, aumentando a geração de resíduos eletroeletrônicos.

Segundo o *Groupe Speciale Mobile Association* (GSMA) (2016), aproximadamente 15% dos telefones celulares coletados anualmente no mundo devem ser reciclados. Atualmente, a massa de telefones para reciclagem está próxima de 582 toneladas, o que corresponde a 0,003% dos 50 milhões de lixo eletrônico gerado por ano. Durante a reciclagem, as baterias são separadas e classificadas em vários tipos antes do reprocessamento por empresas de reciclagem especializadas. Os metais extraídos durante o processo, incluindo ouro, platina, paládio e prata são recolocados em uso. Cerca de 16% da massa total de um telefone móvel pode ser considerada material de alto valor.

Não há até o momento, um sistema oficial de informações com dados precisos sobre a quantidade de lixo eletrônico gerada, coletada e tratada no Brasil. Mas, a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico feita pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2008) revelou que dos 5.565 municípios brasileiros, 52,79% exercia controle sobre o manejo de resíduos especiais. Destes, 10,99% controlavam

pilhas e baterias. O país produzia cerca de 2,6Kg *per capita*/ano de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE).

Após a promulgação da Política Nacional de Resíduos Sólidos – PRNS, Lei nº 12.305 de 2010, a estruturação e implementação no Brasil de sistemas de logística reversa para a cadeia de produtos eletroeletrônicos e seus componentes vem sendo organizada (ABINEE, 2016).

O relatório Cempre Review (2015) mostrou que 2,9% de metais são capturados pela coleta seletiva, responsabilidade do município, sendo que 17% das cidades brasileiras possuem esse tipo de serviço (CEMPRE, 2015).

Um levantamento realizado pela Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM/MG apresentou o diagnóstico da geração de REEE para o ano de 2009 e 2010 em Minas Gerais, com uma estimativa de 68.633 T/ano (FEAM, 2012).

Em 2016, a gestora de logística reversa, denominada Green Eletron, idealizada pela ABINEE foi criada. Ela é responsável por estabelecer metas de recolhimento e destinação dos produtos descartados (ABINEE; GREEN ELETRON, 2017).

A reciclagem e o reuso de equipamentos eletroeletrônicos é um tema atual e relevante, pois o consumo excessivo desses produtos tem proporcionado um aumento considerável de “lixo eletrônico” (MMA, 2016).

2. JUSTIFICATIVA

A tendência de extração mineral em um futuro próximo é de tratar minérios cada vez mais complexos e de teores mais baixos dos metais de interesse (CIMINELLI, 2015).

Somente essa questão tornaria a reciclagem de REEE uma alternativa para a produção de metais. Mas, há outros fatores a serem considerados no cenário da reciclagem de sucata eletrônica: o aumento da disponibilidade de REEE, alta concentração de cobre nas placas de circuito impresso (PCI), logística inteligente com distribuição de responsabilidades para coleta, triagem e armazenagem (ABDI, 2013).

No Brasil, há previsão de encerramento das atividades dos lixões, assim como os processos de tratamento térmico como a incineração sem controle em decorrência da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS, 2010). O espaço disponível para os aterros estão cada vez menores, além do custo para sua utilização. Na Europa, cobra-se uma taxa de aproximadamente €50,00 por tonelada (ASHBY, 2011).

É importante considerar também a geração de empregos para engenheiros, químicos, técnicos em meio ambiente e profissionais sem especialização para a coleta e triagem de resíduos, por exemplo, catadores de lixo eletrônico. Esta cadeia gera renda por meio de investimentos na compra de veículos e maquinário através de alianças entre atacadistas para a comercialização com a indústria e a exportação de sucata; transferência de tecnologia; geração de capacitação e treinamentos, além do fomento à pesquisa para desenvolvimento de novas técnicas de reciclagem, aplicações das matérias primas recicladas e *ecodesign*, articulando linhas de pesquisa junto às fundações de amparo à pesquisa.

Por essas razões, as PCI de equipamentos eletroeletrônicos de pequeno porte foram escolhidas, devido à alta disponibilidade de metais, principalmente cobre.

3. OBJETIVOS

GERAIS

Obter por meio da reciclagem de telefones celulares e *smartphones*, compostos de cobre, níquel e estanho oriundos dos metais presentes nas placas de circuito impresso, empregando uma nova rota hidrometalúrgica.

ESPECÍFICOS

- Caracterizar os metais contidos nas placas de circuito impresso;
- Propor uma nova rota hidrometalúrgica para os metais de interesse usando ácido nítrico;
- Avaliar o impacto de produtos não originais na recuperação dos metais de interesse.

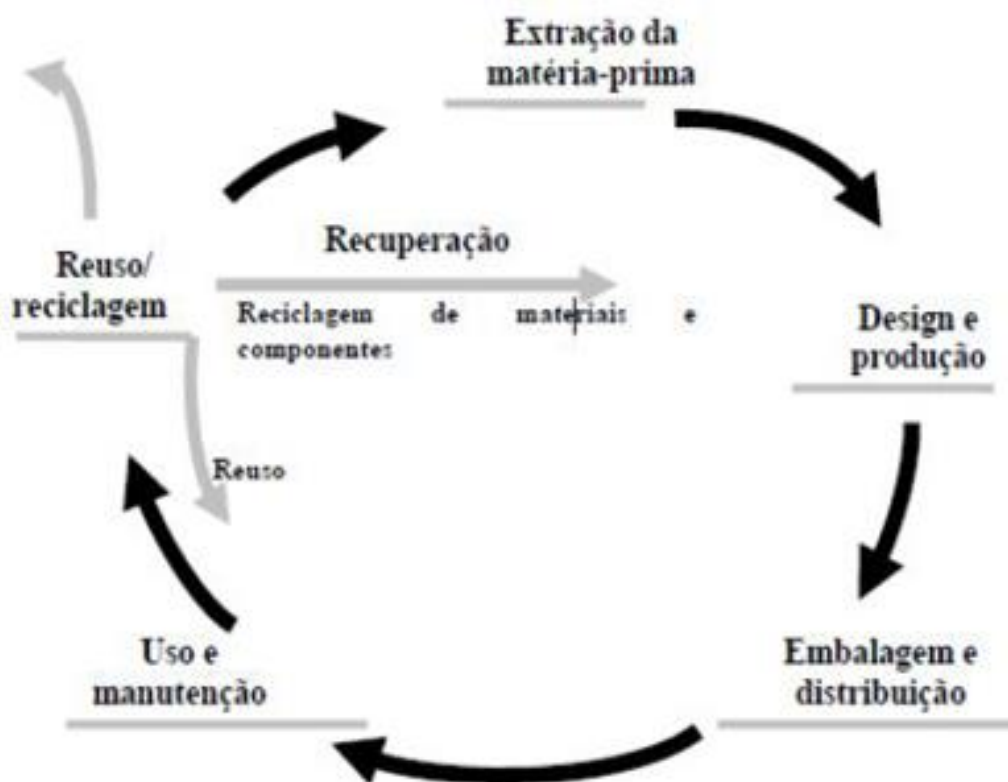
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. CICLO DE VIDA

Segundo a PNRS (2010), o ciclo de vida de um produto é um conjunto de etapas que envolvem o desenvolvimento do produto, a obtenção de matérias-primas e insumos, o processo produtivo, o consumo e a disposição final.

A análise do ciclo de vida de um produto é uma ferramenta que pode ser utilizada para determinar o impacto ambiental do tratamento de REEE, comparando dados como: efluentes líquidos e gasosos, rejeitos gerados, consumo e produção de energia, etc. O histórico de um produto está descrito em seu ciclo de vida. A Figura 1 exibe um modelo para equipamentos eletroeletrônicos.

Figura 1: Etapas do ciclo de vida



Fonte: SONNEMANN, 2005.

Em cada ponto do ciclo de vida, há consumo de energia, emissão de gás carbônico (CO₂), calor, resíduos sólidos, líquidos e gasosos. E muitas vezes, esses subprodutos ultrapassam a capacidade de absorção pelo meio ambiente.

Atualmente, a sustentabilidade tem sido um dos fatores principais e condição limite definitiva para o desenvolvimento de novos produtos. Reduzir a utilização de materiais por meio da reciclagem, priorização de uso de materiais renováveis, até mesmo a miniaturização contribuem para diminuir o consumo de energia. E por fim, aumentar a vida útil dos produtos, pois um produto já chega ao fim da vida quando o usuário não o quer mais. Projetos que se distinguem pelo uso elegante ou criativo de materiais sobrevivem enquanto que o uso de materiais inadequados ou que não despertam interesse são transitórios. Assim, diante dos desafios lançados pelo consumo intensivo de equipamentos eletroeletrônicos, a reciclagem torna-se uma destinação importante para os produtos inservíveis (ASHBY e JOHNSON, 2011).

No Brasil, a indústria de eletroeletrônicos é dividida em quatro categorias, como demonstrado na Figura 2. A vida útil estimada para telefones celulares é de 2 a 5 anos segundo o relatório de viabilidade de logística reversa produzido pela Associação Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI, 2013).

Figura 2: Linha de produtos da indústria brasileira de eletroeletrônicos



Fonte: ABDI, 2013.

O ideal, do ponto de vista ambiental é projetar telefones celulares para reuso ou reciclagem com um mínimo de descarte. O ciclo inicia com a redução de energia para a manufatura dos componentes; substituição de substâncias tóxicas e/ou perigosas, como por exemplo, o uso de soldas sem chumbo e a minimização da

mistura de materiais, como os que estão embutidos em plásticos, que podem ser de difícil separação durante o processo de reciclagem (GSMA, 2016).

Song *et al.* (2013) investigaram o tratamento de lixo eletrônico por meio da análise do ciclo de vida para um projeto experimental em Macau na China. Os resultados mostraram que a recuperação de metais, vidro e plástico dos resíduos produziram benefícios ambientais significativos. Biganzoli *et al.* (2015) encontraram na pesquisa feita na região da Lombardia (Itália) que o sistema de gestão de lixo eletrônico implantado em 2011 evitou a emissão de 65.651 ton de CO₂ e que um valor considerável de polímeros dos tipos ABS e PS foram recuperados, juntamente com metais preciosos como ouro, prata e paládio. Segundo Veit (2005), a concentração de ouro e paládio nas PCI é dez vezes maior que a existente nos minérios.

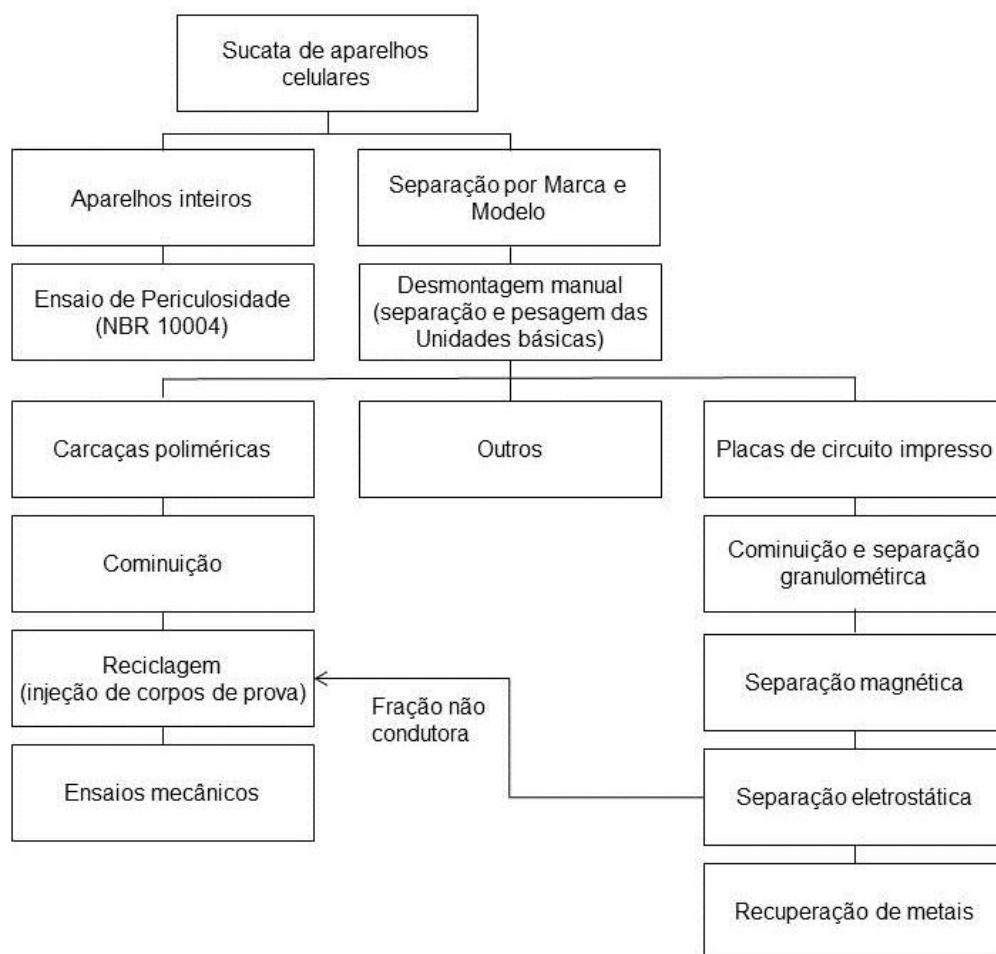
4.2. RECICLAGEM

Reciclagem é o “processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos [...]” (PNRS, 2010).

Em geral, cumpre uma série de etapas: eliminação dos dados, no caso de equipamentos de informática e telecomunicações; pesagem; desmontagem; separação por tipo de materiais (ferrosos, não-ferrosos e plásticos); compactação dos materiais de características similares; tratamento e disposição de resíduos perigosos; processamento mecânico e/ou químico para recuperação de materiais de valor; etapa que pode ser subdividida em uma ou mais fases, por exemplo: trituração e moagem, desintoxicação, filtragem, liquidificação, separação por densidade, separação por eletrólise, decantação e refinagem (ABDI, 2013).

A Figura 3, página 20, exibe um processo de reciclagem para equipamentos eletroeletrônicos de pequeno porte.

Figura 3: Fluxograma de um processo de reciclagem de telefones celulares



Fonte: KASPER, 2011.

A reciclagem pré-consumo é a reciclagem dos resíduos gerados nos processos produtivos. Reciclagem pós-consumo é a reciclagem de resíduos decorrente da utilização do bem material. Na coleta seletiva formal, a administração municipal por meio de organizações (cooperativas ou associação de catadores) apoia a coleta regular dos resíduos enquanto que na coleta seletiva informal, esse trabalho é realizado pelos catadores autônomos dispersos pela cidade cuja quantidade não é contabilizada pelos órgãos municipais. Geralmente, esses resíduos são vendidos para os sucateiros que os comercializam diretamente com as indústrias (MMA, 2016).

De acordo com a PNRS (2010), os objetivos globais a serem alcançados com a reciclagem são:

- Prevenir a contaminação por substâncias perigosas e/ou tóxicas contidas no lixo eletrônico de forma ambientalmente sustentável e evitar emissões secundárias e terciárias;
- recuperar materiais valiosos de forma tão eficaz quanto possível;
- criar negócios economicamente e ambientalmente sustentáveis (otimizar ecoeficiência);
- considerar as implicações sociais e o contexto local das operações (criação de empregos e oportunidades, competências técnicas e educacionais disponíveis, etc.).

4.2.1. Reciclagem no exterior

Para atender as exigências das legislações europeias, há iniciativas como a *European Recycling Platform* (ERP) entre empresas como Sony, Braun, Electrolux e Hewlett Packard (ERP, 2016).

Existe também o *Recycling Electrical Producers Industry Consortium* (REPIC) entre fabricantes como a Alba, Hoover Candy, Philips e Whirlpool (REPIC, 2016).

No Canadá, quatro organizações sem fins lucrativos operam como gestoras de reciclagem de REEE: *Alberta Recycling Management Authority* (ARMA), *Electronics Product Recycling Association* (EPRA), *Ontario Electronic Stewardship* (OES) e *Saskatchewan Waste Electrical Equipment Program* (SWEEP). Os fundos são baseados nas taxas cobradas dos participantes responsáveis, por exemplo, fabricantes, importadores e, em alguns casos, distribuidores (EPSC, 2016).

A *Electronics Product Stewardship Canada* (EPSC), organização com fins não lucrativos fundada em 2003 para desenvolver e implementar soluções sustentáveis para a destinação final adequada dos produtos eletrônicos é formada por mais de 20 membros das indústrias de eletrônicos. A EPSC estabeleceu em parceria com o conselho de varejistas do Canadá, programas de logística reversa em alguns estados e foi criada para trabalhar com a indústria e o governo a fim de desenvolver uma solução flexível, eficaz e eficiente para logística reversa de REEE naquele país (EPSC, 2016).

Desde 2004, os programas de reciclagem de eletrônicos em todo o Canadá desviaram mais de 500 mil ton de produtos eletrônicos em fim de vida dos aterros

sanitários na *British Columbia*, Alberta, *Saskatchewan*, Manitoba, Ontário, *Quebec*, Nova Escócia e Terra Nova (EPRA, 2017).

4.2.2. Reciclagem no Brasil

A ABDI (2013) mapeou 94 recicladoras de REEE em todo o Brasil, conforme pode ser visto na Figura 4, dentre as quais podemos citar: a Lorene com presença também em Betim/MG, a belga Umicore, a mineira Emile, a Gerdau, Essencis, o Cedir dentro da Universidade de São Paulo, a Suzaquim, entre outras empresas.

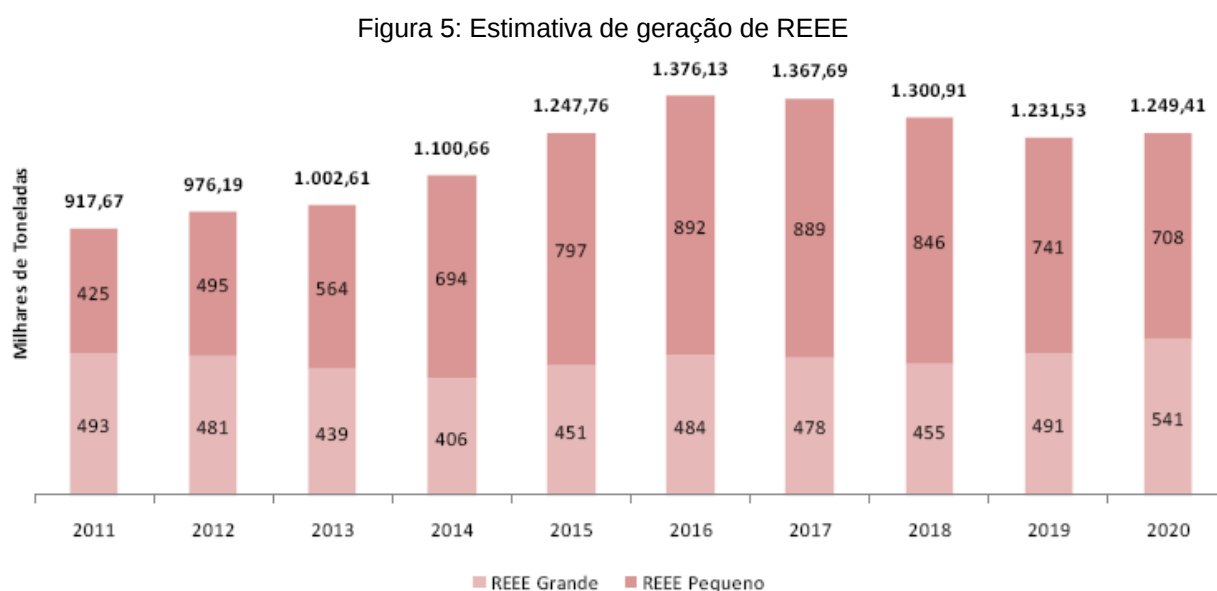
Figura 4: Mapa com densidade de recicladoras de REEE



Fonte: ABDI, 2013.

4.3. MERCADO

No estudo encomendado pela Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI, 2013), a estimativa para geração de REEE no Brasil em 2016 era de 1,38 Mton. As estimativas para os próximos anos estão na Figura 5.



É possível observar uma tendência de aumento do consumo de equipamentos eletroeletrônicos analisando alguns dados estatísticos. A pesquisa sobre o uso das tecnologias de informação e comunicação nos domicílios brasileiros (TIC Domicílios 2014), produzida pelo Comitê Gestor da Internet no Brasil (CGI), mostrou que a proporção de indivíduos que possuía telefone celular entre outubro de 2014 e março de 2015 era de 84%. Destes, 19% tinham intenção de adquirir um telefone celular nos 12 meses seguintes a esse mesmo período (CGI, 2016).

Segundo o *International Data Corporation Brazil* (IDC) e a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), foram vendidos no Brasil, de 2013 a 2016, aproximadamente 215 milhões de telefones celulares e *smartphones*, conforme apresentado na Tabela 1, página 24. Para o ano de 2016, os dados referem-se ao primeiro semestre.

Ainda, a Agência Nacional de Telecomunicações (ANATEL, 2017) cita em seu *website* que no final de novembro de 2016, havia 248,4 milhões de acessos em operação na telefonia móvel com densidade de 120,24 celulares/100 habitantes.

Tabela 1: Mercado oficial de dispositivos móveis

Ano	Celulares	Smartphones	Total
2013	31,2	35,2	66,4
2014	16,9	55,2	72,1
2015	6,7	47,8	54,5
2016	2,2	20,0	22,2
Total			215,2

Valores dados em milhões de unidades

Fonte: IDC; ABINNE, 2017.

Na Tabela 2, estão descritos os valores por tonelada de alguns metais presentes nas placas de circuito impresso dos equipamentos eletroeletrônicos.

Tabela 2: Preços na bolsa de valores

Elemento	Valor (USD/Ton)
Estanho	20.732,86
Níquel	11.006,25
Titânio	9.050,00
Cobre	5.665,40
Zinco	2.670,98
Silício	2.568,38

Fonte: LME, 2017.

4.3.1. Extração Metais Preciosos e Consumo de Energia

Um impulsionador da reciclagem de REEE é a extração de metais preciosos como ouro, prata e platina das PCI; índio das telas de cristal líquido, cobalto e níquel das baterias.

Uma tonelada de PCI produz a mesma quantidade de ouro tanto quanto 110 toneladas de minério de ouro (GSMA, 2016).

O preço do ouro no final de 2015 era USD 38,72 o grama (METAL PRICES, 2016).

A energia usada na reciclagem é em geral menor comparada com a energia para a produção primária. Comparado à extração convencional de metais, principalmente de cobre, metal de base com alto consumo; a reciclagem de sucata, denominada extração secundária, é mais econômica (VEIT, 2005).

Uma tonelada de PCI produz cerca de 330Kg de cobre, pois esse metal encontrado nas PCI pode chegar até 33% em massa (MORAES, 2011).

A sucata e o material descartado carregam com eles um investimento de energia usados nos processos de modelagem, conformação e forjamento. Ao invés de desperdiçar essa energia juntamente com as mercadorias descartadas, seria melhor recuperá-la através de uma combustão controlada, capturando o calor (ASHBY, 2011).

A Tabela 3 apresenta um quadro comparativo de consumo de energia para extração primária e secundária dos principais metais explorados economicamente.

Cerca de 80% de um telefone celular pode ser reciclado ou ter sua energia recuperada, o restante pode ser usado como agregado inerte na construção civil (GSMA, 2016).

Tabela 3: Consumo de energia na produção primária e secundária de metais (GJ/Ton)

Metal	Produção Primária (GJ/Ton)	Produção Secundária (GJ/Ton)	Economia (%)
Magnésio	372	10	97
Alumínio	253	13	95
Níquel	150	16	89
Cobre	116	19	83
Zinco	68	19	72
Aço	33	14	57
Chumbo	28	10	64

Fonte: VEIT, 2005.

4.4. LEGISLAÇÃO PARA RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS NO MUNDO

A Convenção da Basiléia é um acordo entre países que procuram coibir o tráfico ilegal de resíduos perigosos e intensificar a cooperação internacional para a gestão ambientalmente adequada desses resíduos. O Brasil aderiu a esse tratado em 19 de julho de 1993, pelo Decreto nº 875.

O Protocolo de Montreal e a Emenda de Pequim são tratados internacionais sobre substâncias que empobrecem a camada de ozônio. A adesão brasileira foi em junho de 1990, pelo Decreto nº 99.280.

Em 27 de Janeiro de 2003, o Parlamento Europeu e o Conselho Europeu aprovaram duas diretivas: Diretiva 2002-96-EC - *Waste Electrical and Electronic Equipment* (WEEE) que entrou em vigor em 2005 e a Diretiva 2002-95-EC - *Restriction on the use of Hazardous Substances* (RoHS), que entrou em vigor 1º de

julho de 2006. O objetivo é aumentar as taxas de recuperação de matérias-primas dos resíduos ou sucata e reduzir as quantidades de resíduos levados ao aterro.

Desde então, não podem ser comercializados na União Europeia produtos eletroeletrônicos que contenham substâncias que coloquem em risco a saúde humana ou o meio ambiente, como chumbo, cádmio, mercúrio, cromo (VI) e os retardantes de chama bromobifenilas (PBB) e éteres de bromobifenilas (PBDE).

A nova Diretiva WEEE 2012-19-EU, que entrou em vigor em 2014 aumentou para 80% a taxa de recuperação do grupo 3, produtos das tecnologias de informação e comunicação (TIC) e do grupo 4, equipamentos de consumo. Também aumentou para 75% a taxa de reciclagem a partir de 2015.

No Japão, existe a lei de reciclagem de aparelhos eletrônicos, que obriga os varejistas de aparelhos domésticos a receberem de volta os produtos no final da vida e aos fabricantes, reciclá-los. Em geral, as leis japonesas para gestão de resíduos sólidos enfatizam a responsabilidade estendida dos produtores e a responsabilidade específica dos geradores de resíduos (ABRELPE, 2013).

Na Suécia, uma portaria sobre a Responsabilidade do produtor por REEE entrou em vigor em 2001, que tem, entre outras coisas, a obrigação de recolher o equipamento antigo gratuitamente quando o cliente compra um produto novo e apresentar um plano de retirada às autoridades locais (ABRELPE, 2013).

4.5. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

Em geral, a legislação no Brasil determina o cuidado com elementos tóxicos ou contaminantes em sua forma singular. Ainda assim, percebem-se iniciativas para organizar a disposição e destinação final de resíduos sólidos, principalmente após a promulgação da Lei nº 12.305, Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que destaca a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos e a logística reversa.

A certificação e homologação da Agência Nacional de Telecomunicações garantem ao consumidor a aquisição e o uso de produtos de telecomunicações que respeitam padrões de qualidade, de segurança e funcionalidades técnicas regulamentadas (ANATEL, 2017).

O Regulamento sobre Certificação e Homologação, Resolução nº 242/2000, estabelece que a emissão do documento de homologação é pré-requisito obrigatório

para fins de comercialização e utilização no Brasil de produtos para telecomunicações.

A ANATEL também aprovou em 2007, a Resolução nº 481 que trata sobre a certificação e homologação de baterias de lítio e carregadores utilizados em telefones celulares.

Não menos importante, são os planos estaduais, municipais e microrregionais de resíduos sólidos. Os estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Espírito Santo, São Paulo, Amazonas e Paraíba possuem leis, normas ou decretos específicos para gestão de REEE. Em Belo Horizonte/MG ainda não há legislação específica para REEE, mas em novembro de 2016, o grupo de discussão temática de resíduos reversos do Plano Municipal de Gestão Integrada dos Resíduos Sólidos (PMGIRS) se reuniu com a comunidade para consulta pública juntamente com 13 entidades, entre elas CEMPRE, FEAM, FIEMG e o Ministério Público.

4.5.1. Logística Reversa

A PNRS (2010) estabeleceu a logística reversa como um dos instrumentos de implementação da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, viabilizando um conjunto de ações que visam à coleta e à restituição dos produtos e resíduos sólidos remanescentes ao setor empresarial para reaproveitamento em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada.

Na logística reversa, os sistemas de devolução são implementados principalmente por meio de acordos setoriais firmados com a indústria. Os produtos e respectivos resíduos compreendidos pela obrigatoriedade da PNRS são: os agrotóxicos, seus resíduos e embalagens; pilhas e baterias; pneus; óleos lubrificantes, seus resíduos e embalagens; lâmpadas fluorescentes, de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista; produtos eletroeletrônicos e seus componentes (PNRS, 2010).

Uma iniciativa de logística reversa relacionadas à REEE anterior à Lei nº 12.305/2010 foi a Resolução do Conama nº 401, de 04/11/2008, que estabeleceu os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado (CONAMA, 2008).

Foram identificadas outras iniciativas de órgãos ambientais, tais como a da Secretaria de Meio Ambiente (SMA) de São Paulo, que instituiu o projeto *E-lixo*, distribuindo pontos de recebimento de lixo eletrônico. Outra ação foi proposta pela cidade do Rio de Janeiro que promoveu pela Secretaria de Meio Ambiente, a campanha “Natal da Eletro-Reciclagem” em 2010. No país são produzidas 800 milhões de pilhas e 17 milhões de baterias por ano, segundo dados da ABINEE. A partir da iniciativa de uma instituição privada foi criado o programa Papa Pilhas, em 2006, que recebe as pilhas alcalinas e baterias de lítio de telefones celulares (ABINEE, 2016).

4.6. ESTRUTURA DE RECICLAGEM DE REEE

O processo de reciclagem de lixo eletrônico é classificado em três etapas principais: (a) coleta, (b) triagem/desmantelamento/pré-processamento e (c) processamento final. Elas devem operar e interagir para alcançar os objetivos globais (ABDI, 2013).

4.6.1. Técnicas de reciclagem

De acordo com a pesquisa de Correa *et al.* (2015), para recuperar a fração metálica contida nos REEE, as técnicas de tratamento consistem de três estágios básicos: 1) pré-tratamento ou processamento mecânico, o qual inclui operações de desmontagem manual ou dismantelamento dos componentes eletrônicos; 2) processamento físico-químico ou concentração, o qual inclui operações de cominuição, classificação granulométrica, separação magnética e eletrostática, processos pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos; 3) recuperação e/ou purificação, onde podem ser aplicadas a extração por solvente, precipitação, eletrorrecuperação e/ou eletrorrefino.

Alguns dos processos físico-químicos para recuperação de metais são:

- Pirometalúrgicos - reações de fase gasosa em altas temperaturas como a incineração, fusão, pirólise e sinterização (CUI; ZHANG, 2008).

- Hidrometalúrgicos - ataques de soluções ácidas ou cáusticas (lixiviação com cianeto, halogeneto, tiouréia, tiosulfato) para dissolver o metal sólido (HABASHI, 1993).
- Eletrometalúrgicos - recuperação de metais solubilizados em meio aquoso através da eletrólise, usando eletrólitos aquosos ou sais fundidos (POPOV *et al.*, 2002).

Atualmente, tem sido empregada a biolixiviação para solubilização dos metais com o uso de bactérias, por exemplo, *Acidithiobacillus ferrooxidans* que metaboliza o ferro (ILYAS *et al.*, 2013).

O processo pirometalúrgico consiste em fundir o lixo sólido resultando numa escória derretida, na qual metais estão dissolvidos e acumulados. Os metais fundidos são chamados metais coletores e os mais usuais são o ferro, cobre, níquel, chumbo-cobre e níquel *matte*. Neste processo apenas uma separação parcial de metais é obtida, sendo necessário aplicar métodos hidrometalúrgicos ou eletrometalúrgicos posteriormente (BIRLOAGA *et al.*, 2013).

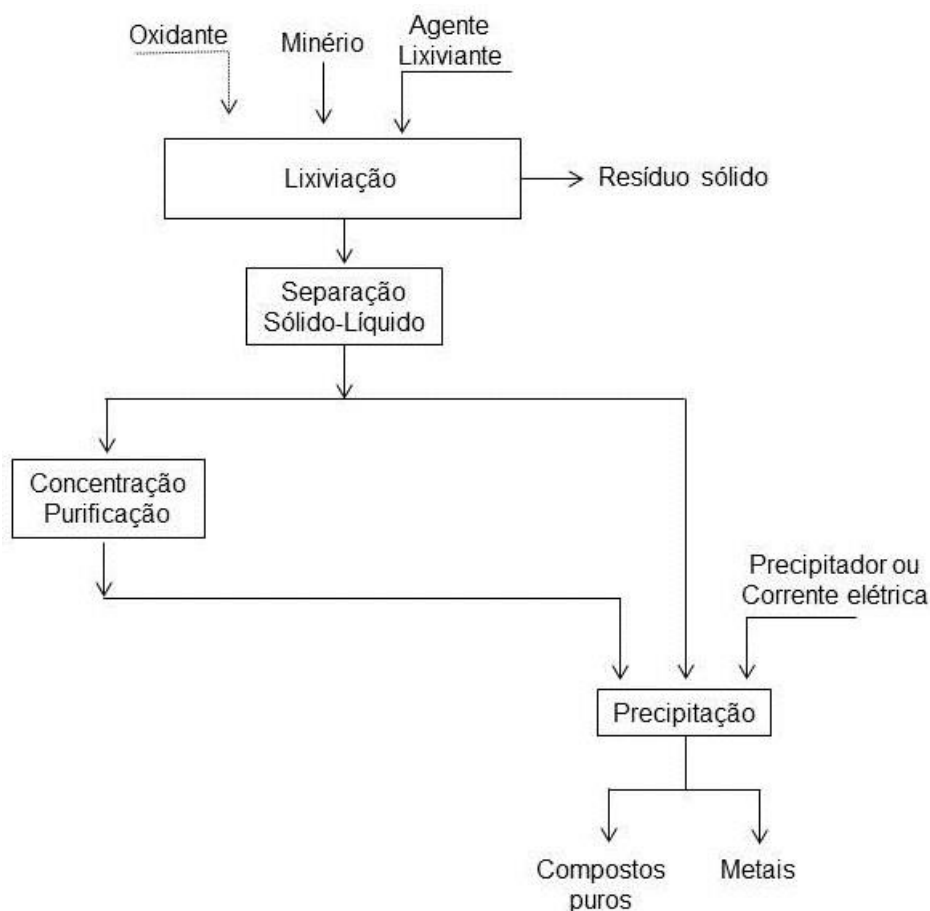
O alto custo operacional e investimento de capital em uma planta pirometalúrgica fazem com que esse processo seja utilizado para lixo eletrônico com alto teor de metais preciosos (YAZICI; DEVECI, 2013).

O processo hidrometalúrgico envolve duas etapas distintas: dissolução seletiva dos metais contidos em um minério ou sucata, denominado lixiviação, e recuperação seletiva dos metais dissolvidos contidos na solução aquosa, denominado precipitação. Pode ser necessário purificar e concentrar as soluções antes da precipitação usando métodos como: adsorção por carvão ativado, extração por solvente (geralmente orgânicos), sorção por resinas de troca iônica. As vantagens desse processo são: proteção ambiental com relação a riscos de poluição atmosférica, separação facilitada dos principais componentes da sucata, redução dos custos de processo como baixo consumo de energia e reciclagem dos reagentes químicos. As desvantagens são: dificuldade em processar sucatas eletrônicas mais complexas, necessidade de reduzir o volume a aumentar a superfície de contato das sucatas para o ataque químico, que só é efetivo se o metal estiver exposto, considerável volume de efluentes contendo metais corrosivos, tóxicos e geração de resíduos sólidos. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) era o principal agente lixiviante utilizado na hidrometalurgia. Após a proposta de Kingsley em 1909

para usar o ácido nítrico (HNO_3), os custos de produção, que eram maiores do que os do ácido sulfúrico foram reduzidos (HABASHI, 1993).

A Figura 6 exibe um fluxo geralmente usado em hidrometalurgia.

Figura 6: Processo hidrometalúrgico geral



Fonte: HABASHI, 1993

O desenvolvimento de rotas hidrometalúrgicas para tratamento e reciclagem de REEE tem atraído muita atenção nos últimos anos, devido principalmente, à adequação desse processo em aplicações de pequena escala e para tratamento de lixo com baixo teor de ouro, menor que 100g/T a baixo custo (TUNCUK *et al.*, 2012).

Pelas razões citadas, o processo hidrometalúrgico foi escolhido como técnica de extração dos metais presentes nas PCI de telefones celulares.

4.6.2. Processamento mecânico

4.6.2.1. Desmantelamento

Esse procedimento é basicamente a separação dos componentes tóxicos ou valiosos das sucatas de REEE com a finalidade de otimizar as próximas etapas de um processo de reciclagem. Ocorre geralmente de forma manual e os elementos separados são: baterias, placas de circuito impresso, telas de cristal líquido e carcaças poliméricas (MORAES, 2011).

4.6.2.2. Cominuição

O objetivo dessa técnica é reduzir, por ação mecânica externa um sólido de determinado tamanho em fragmentos de menor tamanho. A fragmentação de um material heterogêneo visa liberar os materiais valiosos. A operação de fragmentação compreende diversos estágios, por exemplo: desmonte, britagem e moagem. A moagem é a operação de fragmentação fina obtendo-se um produto adequado à concentração ou a qualquer outro processo industrial como a lixiviação. A importância da operação de fragmentação pode ser percebida em toda a sua magnitude, se for destacado o fato que a maior parte da energia gasta no processamento de minérios ou resíduos a fim de se obter metais é absorvida pela fragmentação. Isso nos leva a supor que grande parte dos custos operacionais de uma usina de tratamento de minérios ou resíduos se deve à fragmentação (CETEM; MCT, 2010).

4.7. DIAGRAMAS DE POURBAIX

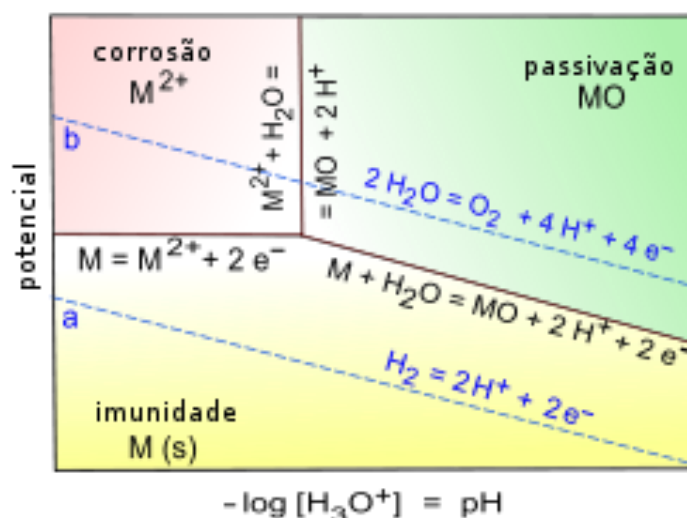
Os Diagramas de Pourbaix são uma representação gráfica das condições de equilíbrio de espécies em meio aquoso de acordo com o potencial de redução em função do potencial hidrogeniônico (pH) do sistema (VOGEL, 2002).

Os diagramas de Pourbaix podem ser usados para: definição de condições favoráveis à oxidação ou redução de uma fase (sólida/aquosa) a partir da estabilidade termodinâmica; análise de especiação e efeitos de complexação em reações de oxi-redução; predições acerca do mecanismo de dissolução de um

mineral ou metal com indícios sobre a natureza de produtos intermediários/finais da reação; definição de rotas de processo (VOGEL, 2002).

Na Figura 7, a área limitada pelas linhas a e b compreende a região de estabilidade da água, ou seja, acima da linha b, há decomposição da água com evolução de oxigênio (potencial oxidante) e abaixo da linha a, há decomposição da água com liberação de hidrogênio (potencial redutor). Também é possível identificar as regiões que representam a estabilidade termodinâmica dos diferentes compostos metálicos em função do pH e potencial eletroquímico para uma temperatura específica. Na região descrita como imunidade, o metal está estável e não sofre corrosão. A região chamada passivação é onde ocorre a formação de óxidos, hidróxidos ou sais. E na região denominada corrosão é onde as reações de lixiviação acontecem e o metal é transformado em íons dissolvidos na solução (MORAES, 2011).

Figura 7: Exemplo de Diagrama de Pourbaix



Fonte: NUNES, 2007

4.8. EFLUENTES DOS PROCESSOS DE RECICLAGEM DE REEE

A proposta de um processo de reciclagem é recuperar o máximo possível das substâncias de interesse, mas a tecnologia disponível para tratamento físico-químico apresenta alguns problemas, favorecendo perdas e possível contaminação do ar, do solo, da água e principalmente dos trabalhadores.

Estudos realizados por Julander *et al.* (2014), em três plantas formais de reciclagem de lixo eletrônico na Suíça, usando biomarcadores de exposição à vinte potenciais metais tóxicos combinado ao monitoramento de exposição ao ar demonstraram uma elevada contaminação de cromo, cobalto, índio e mercúrio no sangue e na urina dos trabalhadores, as amostras de ar indicaram uma exposição de 10 a 30 vezes maior do que para aquelas pessoas que não manipulavam lixo eletrônico.

Ceballos e Dong (2016) revisaram 37 publicações dos bancos de dados PubMed, Web of Science, Environmental Index e NIOSHTIC-2. As informações quanto à exposição dos funcionários nas usinas de reciclagem de REEE a metais eram sempre maiores que as recomendados pela saúde ocupacional, ou seja, os níveis de retardadores de chama bromados no ar inalado e nas amostras biológicas; da concentração de metais no ar, na poeira e no solo; de dioxinas, furanos, hidrocarbonetos policícloaromáticos ou bifenilas policloradas encontrados dentro ou próximo às usinas eram muito maiores que os valores de referência.

No Brasil, ainda não há uma etapa de tratamento na cadeia de reciclagem formal de REEE como outros países já possuem. Entretanto, existem iniciativas como as do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para delimitar padrões de lançamento de efluentes. Alguns deles estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Padrões de lançamento de efluentes

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Bário total	5,0 mg/L
Boro total	5,0 mg/L
Cádmio total	0,2 mg/L
Chumbo total	0,5 mg/L
Cobre dissolvido	1,0 mg/L
Estanho total	4,0 mg/L
Ferro dissolvido	15,0 mg/L
Níquel total	2,0 mg/L
Prata total	0,1 mg/L
Zinco total	5,0 mg/L

Fonte: RES CONAMA nº 430, 2011.

Dentre as condições de lançamento, podem-se destacar o pH entre 5 e 9 e a temperatura inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura (CONAMA, 2016).

Cobre, chumbo, níquel, prata e zinco estão entre os “poluentes prioritários”, elementos e compostos químicos de natureza tóxica, identificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), assim chamados em função de suas potencialidades com relação à carcinogenicidade, mutagenicidade, toxicidade e toxidez aguda. Metais pesados, cujo número atômico é maior do que o ferro e densidade maior que 5g/cm^3 , classificados como poluentes prioritários são prejudiciais à saúde mesmo em baixas concentrações. Dada sua elevada toxicidade, constituem grande preocupação, pois bioacumulam-se ao complexarem com as paredes das células dos organismos (CAVALCANTI, 2016).

No entanto, o cobre não é considerado um veneno cumulativo sistêmico. Seus sais (carbonatos, hidróxidos, óxidos, sulfetos) são insolúveis em água. Assim, íons cúpricos introduzidos em águas naturais com pH 7 ou superior, provocarão a precipitação como hidróxido ou carbonato básico de cobre (CAVALCANTI, 2016).

Níquel metálico não constitui um problema de poluição de água por ser insolúvel, mas os seus sais não são (acetatos, cloretos, nitratos, sulfatos amoniacais e sulfatos). Níquel combina rapidamente com cianeto e forma um complexo relativamente estável, podendo estar presente em águas moderadamente alcalinas em concentrações maiores do que 100mg/L sem prejuízos à vida marinha, mas em águas ácidas, o complexo se rompe e libera o ácido cianídrico (CAVALCANTI, 2016).

Os sais de prata (cloreto, sulfeto, fosfato, arsenato) são insolúveis em água. A deposição e absorção de sais de prata pelos tecidos da pele pode conduzir a um contínuo azulamento da mesma ou *argyria* (CAVALCANTI, 2016).

O zinco não apresenta efeitos deletérios aos seres humanos, exceto em altas concentrações. É benéfico na nutrição humana com ingresso estimado de 10 a 15 mg/dia. Sua toxicidade se manifesta nos peixes e na vida aquática, pois mesmo em baixas concentrações, forma compostos com a mucosa que cobre as guelras dos peixes. Sais de zinco como acetato, cloreto e sulfato são muito solúveis em água (CAVALCANTI, 2016).

4.9. PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

A tecnologia das placas de circuito impresso (PCI) foi inventada pelo austríaco Dr. Paul Eisner em 1936. Elas são uma das partes mais complexas dos equipamentos eletroeletrônicos (COOMBS, 2008).

As PCI são formadas por uma camada não condutora (substrato ou base), componentes elétricos e circuitos impressos condutores. A principal função de uma PCI é prover suporte para os componentes e a interconexão entre os circuitos. Os componentes são soldados ao substrato com uma liga chumbo-estanho (37-63%) (KHANDPUR, 2006).

As PCI são classificadas segundo diversos atributos como, por exemplo: a natureza do substrato, ou seja, base orgânica ou inorgânica; a forma que o circuito é gravado, circuitagem gráfica ou discreta; pela natureza física, se rígida ou flexível; pela formação da fase condutora, ou seja, subtrativa ou aditiva; pelo número de camadas, face simples, face dupla ou multicamada e pela existência ou ausência de metalização (KHANDPUR, 2006).

Os materiais utilizados na fabricação de PCI são divididos em três sistemas: um sistema de resina, um sistema de reforço e um sistema condutor. A especificação usual para materiais de base para placas rígidas e multicamadas é dada pela IPC-4101, *Specification for Base Materials for Rigid and Multilayer Printed Boards* (JAWITZ, 1997).

4.9.1. Camada não condutora

A base das PCI é um compósito em microescala que inclui materiais como plásticos reforçados com fibra de vidro (PRFV). Esses compósitos oferecem ganhos significativos nos valores de resistência específica (ASKELAND, 2012).

Substratos orgânicos consistem de camadas de papel impregnadas com resina fenólica ou camadas de manta de vidro impregnado com resina epóxi, poliamida, éster cianato, resina BT, etc. O uso depende de características físicas tais como temperatura, frequência de operação e resistência mecânica (KHANDPUR, 2006).

Substratos não orgânicos consistem principalmente de cerâmica e materiais metálicos como alumínio, ferro leve e a liga cobre-*invar*-cobre. O uso normalmente é ditado pela necessidade de dissipação do calor (KHANDPUR, 2006).

De acordo com a pesquisa de Stuhlpfarrer *et. al* (2016), a espessura das PCI está entre 1,0mm a 1,6mm. A fração polimérica é composta de polietileno (9,9% em peso), polipropileno (4,8% em peso), poliéster (4,8% em peso), epóxi (4,8% em peso), cloreto de polivinila (2,4% em peso), politetrafluroetano (2,4% em peso) e nylon (0,9% em peso).

4.9.2. Sistemas de resina

O sistema de resina para placas de circuito impresso mais comumente utilizado é o de resina epóxi (COOMBS, 2008).

Resinas epóxis são uma classe de materiais poliméricos termofixos caracterizados pela presença de dois ou mais anéis oxiranos ou grupos epóxi dentro da estrutura molecular. As propriedades dos epóxis mais interessantes para este tipo de aplicação são a robustez, pouca deformação, resistência à água e à corrosão, capacidade de trabalho em altas temperaturas e baixa condutividade elétrica (RATNA, 2005).

Uma das versões mais comuns de resina epóxi para PCI é feita reagindo epicloridrina (ECH, do inglês *epichlorohydrin*) e bisfenol-A, formando uma resina epóxi difuncional (devido à presença de dois grupos funcionais epóxidos nas extremidades da molécula, os anéis triatômicos). Bromando o bisfenol-A produz-se tetrabromobisfenol-A (TBBPA), que provê retardamento à chama ao sistema final. Na polimerização da resina, os grupos epóxis reagem e esta reação é comumente chamada de cura. Os grupos –OH também reagem com os grupos epóxis formando uma ligação entre as moléculas (KHANDPUR, 2006).

A estrutura química e as propriedades mecânicas e térmicas das resinas termofixas dependem da estrutura química dos epóxis difuncionais, e por isso elas apresentam temperatura de transição vítrea (T_g) inferiores a 120°C (COOMBS, 2008).

4.9.3. Retardantes de chama

Uma das características necessárias aos polímeros usados em PCI é a sua resistência à chama, por isso a adição de retardadores de chama. Os compostos halogenados como o tetrabromobisfenol-A (TBBPA), hexabromociclododecano

(HBCD) ou éter difenil polibromados (PBDE) são atualmente os mais utilizados, pois proveem um robusto retardamento à chama para uma variedade de polímeros (ZHOU, 2015).

O mecanismo de retardamento à chama promovido por compostos halogenados com ácido bromídrico é uma combinação entre envenenamento e intumescência. No envenenamento, os gases liberados são mais pesados e densos que o oxigênio, não alimentando a chama pelo comburente que é então obstruída e a presença de antioxidantes na fase gasosa inibe a propagação da chama. Na intumescência, uma espuma carbonizada é criada para formar uma barreira à propagação da chama e evitar que o oxigênio atinja o substrato. Esse efeito é conseguido por uma estrutura rica em carbono contendo grupos funcionais como $-OH$, $-COOH$ (MORGAN; WILKIE, 2014).

O material isolante mais comum empregado na manufatura de PCI é o *Frame Retardant-4* (FR-4). Ele é um material de base, um substrato orgânico multicamada, termofixo. É feito de tecido de fibra de vidro impregnado com resina epóxi ou blenda de resina epóxi. Possui excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas, como por exemplo, alta temperatura de transição vítrea (T_g), o que o torna mais confiável (COOMBS, 2008).

4.9.4. Sistemas de reforço

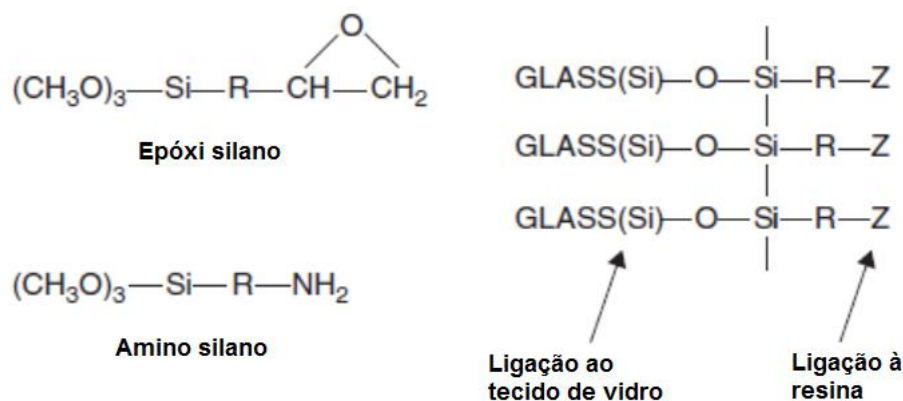
Apesar de existir uma variedade de sistemas de reforço para placas de circuito impresso, tecidos de fibra de vidro são os mais utilizados. Outros materiais empregados são o papel, vidro fosco (*glass matte*), fibras de aramida não tecido, fibras de vidro não tecido e uma variedade de preenchimentos (*fillers*). Reforços à base de papel são muito econômicos se usados em grande quantidade. Geralmente, são empregados em aplicações de pouca tecnologia como rádios e calculadoras (JAWITZ, 1997).

A boa combinação de propriedades mecânicas e elétricas, possibilidade de criar várias espessuras de laminados e economia são as principais vantagens ao usar fibras de vidro. Há muitos tipos de fibras de vidro, por exemplo: quartzo, Electrical glass (E-glass) para aplicações elétricas, vidro alumino-silicado (S-glass), sendo que o S é devido à *strenght*, robustez; vidro borossilicado, D-glass, nomeado assim por sua baixa constante *dielétrica*. A composição química do *E-glass*, um tipo de fibra de

vidro muito utilizado na fabricação de PCI é de 52 a 56% de óxido de silício, 16 a 25% de óxido de cálcio, 12 a 16% de óxido de alumínio, 5 a 10% de óxido de boro, máximo de 2% de óxidos de sódio e potássio, máximo de 5% de óxido de manganês, 0,05 a 0,4% de óxido de ferro, máximo de 0,8% óxido de titânio e máximo de 1% de fluoretos. A concentração dessas substâncias afetam as propriedades químicas, elétricas e mecânicas das fibras de vidro. O E-glass é livre de álcalis, pois as primeiras fibras de vidro eram feitas de óxidos alcalinos (COOMBS, 2008).

O diâmetro dos filamentos de vidro varia de 5 a 9 microns. A combinação de vários tipos de fios no processo de tecelagem leva à criação de tecidos diferentes, mas o mais empregado é o tecido plano, o qual consiste em fios entrelaçados alternadamente, providenciando boa estabilidade. O resultado final é um tecido tramado bidimensionalmente coberto com um agente de ligação para melhorar a adesão entre os filamentos de vidro e a resina (JAWITZ, 1997). Tipicamente, um composto organosilano é utilizado, exibido na Figura 8.

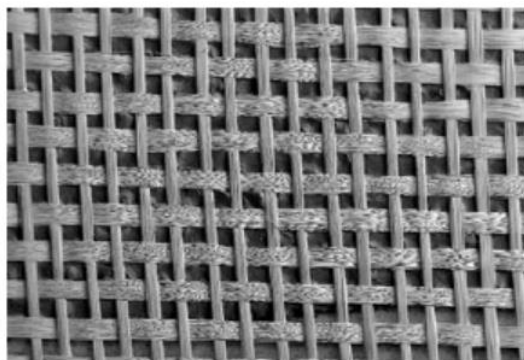
Figura 8: Silanos



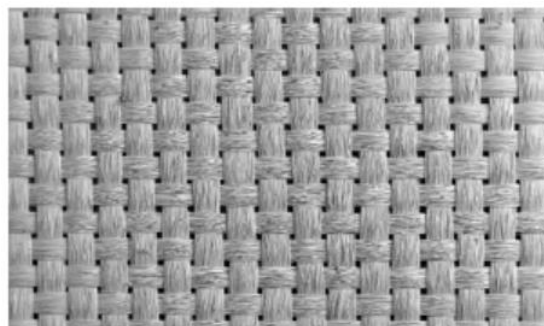
Fonte: COOMBS, 2008

Os três tipos de tecido de fibra de vidro utilizados na manufatura de PCI estão exibidos na Foto 1, página 38.

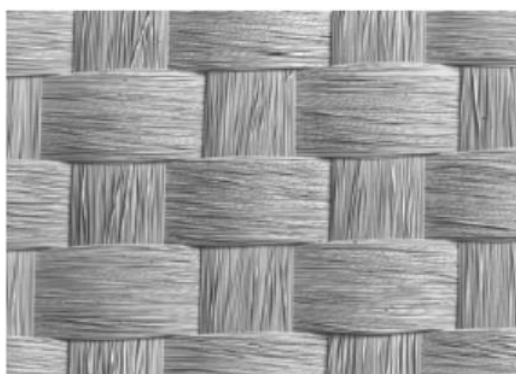
Foto 1: Tecidos de fibra de vidro



a) 1080



b) 2116



c) 7628

Fonte: COOMBS, 2008

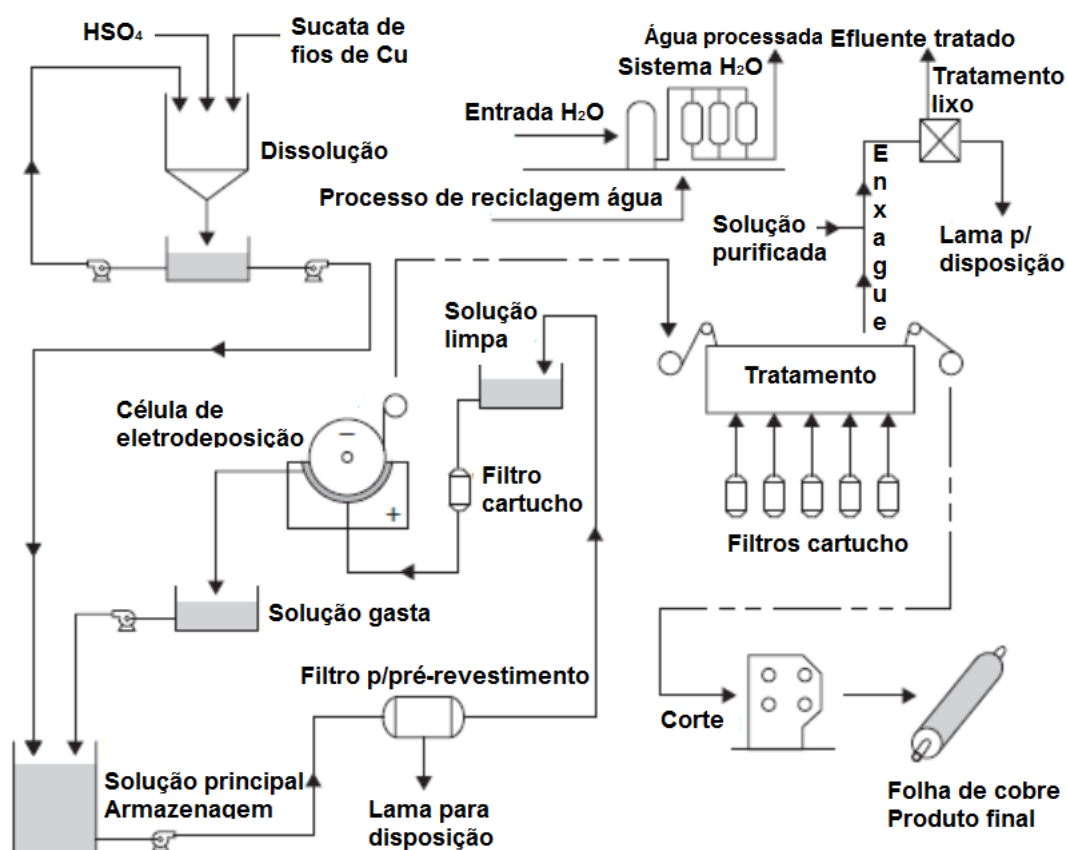
4.9.5. Sistemas condutores

O principal material condutor utilizado nos circuitos impressos (CI) é a folha de cobre eletrodepositada, com pureza mínima de 99,8%. No entanto, a densificação de circuitos tem forçado o desenvolvimento de novas tecnologias nesta área. Assim, folhas de cobre têm sido revestidas com outros tipos de ligas metálicas para fabricar CI com componentes resistivos na forma de estruturas multicamada. As folhas de níquel eletrodepositado também têm sido empregadas (KHANDPUR, 2006).

Para produzir folhas de cobre, pode-se usar o processo eletroquímico como ilustra a Figura 9, página 40, no qual se adiciona o cobre metálico a uma solução de ácido sulfúrico. A solução ácida purificada é então usada para eletrodepositar cobre em um tambor cilíndrico feito de aço inoxidável ou titânio, resultando, como ilustrado na Figura 10, página 41, numa folha de superfície relativamente lisa e brilhante, com o outro lado rugoso e fosco, o que auxilia na ligação com o sistema de resina. A folha produzida passa por um tratamento, aonde eletrodeposita núcleos de cobre que irão aumentar a rugosidade da superfície e aplicar camadas de metais

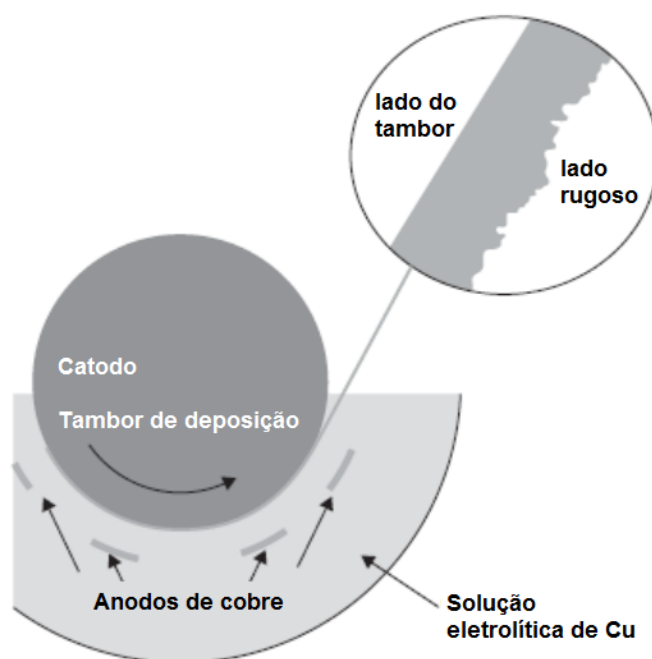
protetoras e anti-embacantes. Mas, a rugosidade não pode ser grande, para não aumentar a atenuação dos sinais elétricos, pois em altas frequências, a condução de eletricidade é praticamente sobre a superfície do condutor. Revestimentos de zinco, níquel ou bronze são usualmente aplicados sobre os núcleos de cobre para prevenir degradação térmica ou química na ligação entre a folha de cobre e a resina durante a manufatura do laminado e montagem das placas. Agentes de ligação, principalmente silanos tais como os utilizados para promover a adesão de fibra de vidro à resina, também podem ser usados em folhas de cobre. Estes ligantes melhoram a ligação química entre as folhas e a resina, previnem oxidação e contaminação (COOMBS, 2008).

Figura 9: Processo de fabricação de folhas de cobre



Fonte: COOMBS, 2008

Figura 10: célula eletrolítica



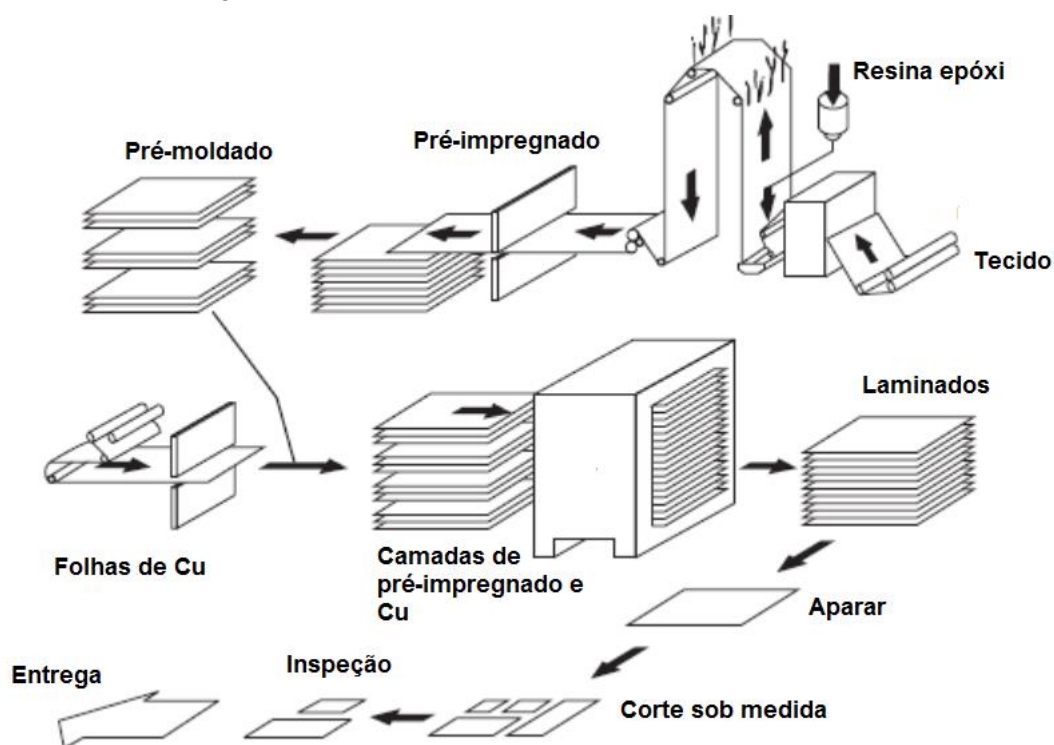
Fonte: COOMBS, 2008

4.9.6. Manufatura de placas de circuito impresso

Os processos empregados na manufatura de PCI visam diminuir o custo de fabricação, melhorar o desempenho do material ou ambos. É muito comum produzir um laminado revestido de cobre e as folhas de ligação ou pré-impregnados (*prepegs*) em circuitos multicamadas. Pré-impregnado também é chamado de Estágio B e o laminado é chamado Estágio C. O método convencional está ilustrado na Figura 11, página 42, e é subdividido em: fabricação do pré-impregnado e fabricação do laminado (KHANDPUR, 2006).

Os termos fase B e fase C referem-se ao grau em que o sistema de resina é polimerizado ou curado. O estágio B refere-se a um estado de cura parcial. O estágio B é projetado para continuar a reação de polimerização quando o mesmo é exposto a determinadas temperaturas. O estágio C refere-se a um estado de cura "completa". Tipicamente a cura completa nunca é realizada, no sentido de que nem todos os locais reativos nas moléculas de resina tem reticulado. No entanto, a maioria dos sítios reage e a exposição adicional à temperatura influenciará pouco no estado de cura (COOMBS, 2008).

Figura 11: Processo convencional de manufatura de PCI



Fonte: COOMBS, 2008

4.10. METAIS ENCONTRADOS EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

As PCI de telefones móveis contém cerca de 63% de metal, 24% de cerâmica e 13% de polímero, dependendo da data de fabricação e do modelo. Os metais normalmente presentes são o cobre, em maior percentual; níquel, zinco, ferro, estanho, chumbo, prata, ouro e paládio. A pureza de metais preciosos contidos nas PCI descartadas é cerca de 10 vezes maior que nos minérios mais ricos, de modo que as PCI estão sendo chamadas de recursos minerais urbanos (HUANG *et al.*, 2015).

Segundo Coombs (2008), o bário é um elemento empregado na manufatura de PCI para aumentar a constante dielétrica da camada polimérica do laminado e o cálcio é encontrado nas fibras de vidro usadas nas PCI.

O zinco ou ligas de zinco são utilizados para proteção contra corrosão (galvanização, metalização, eletrogalvanização, tintas ricas em zinco); fundição sob pressão e por gravidade de equipamentos automotivos, aparelhos domésticos, acessórios, brinquedos e ferramentas; produção de laminados e produção de baterias (BARNHURST, 1992).

As ligas de ferro, principalmente o aço são mais utilizadas do que o ferro puro, o qual é pouco encontrado no comércio, pois é quimicamente muito reativo e oxida rapidamente, principalmente em climas úmidos e temperaturas elevadas. O ferro é o quarto metal mais abundante, mais barato e mais utilizado no planeta. O minério mais comum é a hematita, Fe_2O_3 . A magnetita, Fe_3O_4 , é frequentemente vista como areia preta ao longo das praias (LIDE, 2007).

4.10.1. Cobre

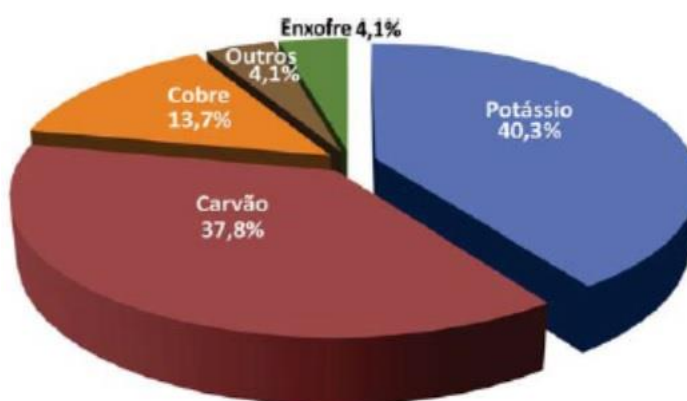
O cobre e suas ligas é um dos metais mais comercialmente empregados na atualidade na manufatura de PCI, devido a sua resistência à corrosão, alta resistência mecânica e excelente condutividade elétrica e térmica. É avermelhado, macio, maleável, dúctil, insolúvel em água e ácido clorídrico (ASKELAND, 2012).

O cobre pode existir como cobre metálico na natureza, por isso, foi extraído com sucesso de rochas muito antes do ferro, visto que as baixas temperaturas necessárias para sua extração podiam ser alcançadas mais facilmente. No entanto, a maior parte do cobre está na forma de sulfetos e é normalmente produzido por processo pirometalúrgico em altas temperaturas. Outros métodos para a extração do cobre incluem a lixiviação desse metal a partir de minérios de baixo teor de enxofre com um ácido, seguido da extração eletrolítica do cobre a partir da solução (ASKELAND, 2012).

As reservas mundiais de minério de cobre registraram em 2014 um total de 703×10^3 ton em metal contido, enquanto que as reservas lavráveis brasileiras somaram $10,84 \times 10^3$ ton. O estado do Pará se destacou com 82% desse total, seguido por Goiás, Alagoas e Bahia. A produção mundial do concentrado de cobre alcançou $18,71 \times 10^3$ ton e a produção mundial de cobre refinado (primário e secundário) atingiu $22,48 \times 10^3$ ton. A China (32,5%), o Chile (13,0%), o Japão (6,8%) e os EUA (5,0%) foram os principais produtores. A produção brasileira de cobre primário e secundário registrou em 2014, 236.685 ton, correspondendo a 1% da produção mundial de refinado e o consumo aparente, ou seja, soma dos valores da produção com as importações, deduzidas as exportações, foi de 390.412 ton.

Segundo o *International Cooper Study Group* (ICSG), o mercado mundial do cobre apresentou um déficit de produção frente ao consumo de 407 mil ton e o Brasil importou cobre em 2014 (Figura 12, página 44) (DNPM, 2016).

Figura 12: Importação de bens minerais primários em 2014



Fonte: DNPM, 2016

O cobre é um metal 100% reciclável, haja vista sua cadeia de reciclagem na Figura 13, na qual a sucata de fábrica e de consumo é incorporada à produção, pois não há perda de seu desempenho ou em sua qualidade após reaproveitamento. Não há diferença entre o cobre reciclado e o cobre oriundo da mineração primária. Vinte e quatro milhões de toneladas de cobre foram utilizadas globalmente em 2010, sendo 35% oriundas de reciclagem (PROCOBRE, 2016).

Figura 13: Cadeia de reciclagem do cobre



Fonte: PROCOBRE, 2016.

4.10.2. Estanho

O estanho foi um dos primeiros metais conhecidos pela humanidade. Atualmente, é produzido por fontes primárias e secundárias (materiais reciclados). É

branco prateado, maleável, pouco dúctil e com baixo ponto de fusão (HAMPSHIRE, 1992; LIDE, 2007).

A liga eutética estanho-chumbo é a mais comum na montagem de circuitos eletrônicos, pois a baixa temperatura de fusão do estanho é muito apropriada para a maioria dos materiais associados à manufatura de PCI (COOMBS, 2008).

O uso do estanho no Brasil está dividido em cinco segmentos na seguinte ordem de importância: indústria siderúrgica (folhas-de-flandres), indústria de soldas, indústria química, objetos de *pewter* e bronze (DNPM, 2016). Solda é uma importante aplicação porque o estanho seca e adere à maioria dos metais de base em temperaturas abaixo de seus respectivos pontos de fusão (USGS, 2016; HAMPSHIRE, 1992).

O estanho é encontrado na natureza na forma de óxido, SnO_2 , em seu minério mais importante economicamente, a cassiterita. O metal é produzido reduzindo o minério com carvão em um forno reverberatório (LIDE, 2007). A massa da produção mundial de estanho é obtida de depósitos de baixo teor de cassiterita derivada de corpos de minério primário ou de veias associadas a granitos ou rochas de composição granítica (HAMPSHIRE, 1992).

As reservas mundiais de estanho em 2014 eram de aproximadamente $4,5 \times 10^6$ ton de metal contido. A Ásia possuía as maiores reservas do mundo com 54% do total, a América 19%, a África 13%, a Austrália 8% e o restante 4% (USGS, 2016). O Brasil se destacou como principal produtor do continente, terceira maior reserva mundial (9%) e terceira maior produção do mundo, com 25.534 ton, aproximadamente 8% do total. A maior parte das reservas brasileiras está localizada na região amazônica. Houve um crescimento considerável na produção de estanho em 2014 devido aos investimentos da maior mineradora desse metal no país, registrando um aumento de 88% comparado a 2013. No entanto, o Brasil importou dos EUA e da China nesse mesmo período, produtos manufaturados (pós, escamas, barras e fios de estanho), seguidos de compostos químicos como sais e ésteres. O consumo aparente de estanho metálico no Brasil apresentou média de 4 a 5 mil ton/ano na última década (DNPM, 2016).

Estanho não tem sido extraído nos Estados Unidos (EUA) desde 1993, consequentemente esse país importa o metal ou o recicla. Em 2014, foram reciclados nos EUA, 10.600 ton de estanho oriundo de produtos de consumo (USGS, 2016).

4.10.3. Níquel

O níquel foi descoberto por A.F. Cronstedt enquanto trabalhava para a *Swedish Department of Mines* em 1751 na cidade de Kupfernickel (Niccolite). É produzido comercialmente a partir de pentlandita e pirrotita. Sudbury, região de Ontário no Canadá foi um dos grandes produtores mundiais de níquel. É um sólido branco prateado com alto brilho, duro, maleável, dúctil, conduz calor e eletricidade. Raramente é encontrado puro na natureza (LIDE, 2007).

O níquel é amplamente utilizado na manufatura de aço inoxidável e outras ligas resistentes à corrosão tais como Invar®, Monel®, Inconel® e Hastelloys®. Galvanização com níquel é usada em revestimento de proteção de outros metais. Também é usado em cerâmicas, na fabricação de ímãs e baterias (LIDE, 2007). A Tabela 5 mostra a distribuição do uso mundial de níquel por segmento em 2011. Nos produtos eletrônicos, o níquel é essencial em baterias, mesmo as de íon lítio. Possibilita o uso de soldas sem chumbo, previne interferência eletromagnética (EMI) e corrosão (NICKEL INSTITUTE, 2016).

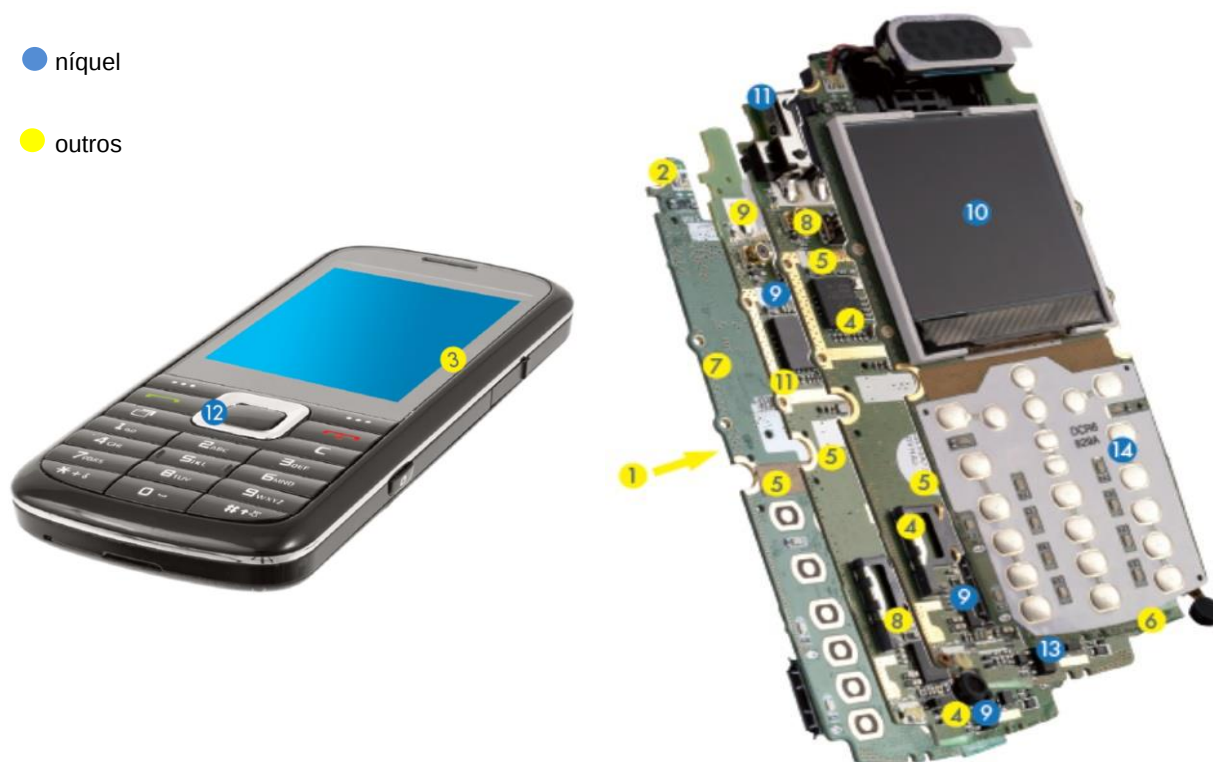
Tabela 5: Uso atual de níquel

Aplicação	Quantidade consumida
Aço inoxidável	61%
Ligas a base de níquel	9%
Galvanização	13%
Outros	17%

Fonte: NICKEL INSTITUTE, 2011.

A Figura 14, página 47, ilustra os pontos em um telefone celular onde o níquel é empregado na forma de ligas ou de revestimentos. Por exemplo, no anodo da bateria de íon lítio; proteção contra interferência eletromagnética e contra oxidação na parte dos circuitos e até mesmo na câmera óptica; revestimento de lentes antireflexivas e tintas para imprimir informação sobre os componentes, sobre os chips e sobre as próprias placas.

Figura 14: Uso do níquel em telefones celulares



Fonte: NICKEL INSTITUTE, 2016.

As reservas brasileiras de níquel correspondem a 14,7% das reservas mundiais, conforme Tabela 6. Houve uma redução na produção mundial de níquel de 4,8% em relação a 2013, entretanto, um significativo aumento na produção nacional (59,4%) foi verificado, este aumento pode ser justificado pela contínua melhoria da estabilidade operacional das empresas produtoras nos estados de Goiás e Pará. O Brasil ocupa atualmente a 6ª posição no ranking internacional de oferta do metal (DNPM, 2016).

Tabela 6: Produção e reservas mundiais de níquel em 2014

Países	Reservas (10 ³ ton)	Produção (ton)	(%) Produção mundial
Brasil	12.419	167.063	6,8
Filipinas	3.100	440.000	17,8
Rússia	7.900	260.000	10,5
Indonésia	4.500	240.000	9,7
Canadá	2.900	233.000	9,4
Austrália	19.000	220.000	8,9
Nova Caledônia	12.000	165.000	6,7
China	3.000	100.000	4,0
Colômbia	1.100	75.000	3,0
Cuba	5.500	66.000	2,7

Tabela 6: Produção e reservas mundiais de níquel em 2014 (continuação)

Países	Reservas (10³ ton)	Produção (ton)	(%) Produção mundial
África do Sul	3.700	54.700	2,2
Madagascar	1.600	37.800	1,5
Estados Unidos	160	3.600	0,1
República Dominicana	930	-	-
Outros países	6.500	410.000	16,6
TOTAL	84.309	2.472.163	100,0

Fonte: USGS; DNPM, 2016.

Em 2014, a Indonésia proibiu a exportação de minério não processado na tentativa de estimular no país a criação de indústrias que produzam produtos de maior valor agregado, estimulando assim o aumento na cotação internacional do metal (DNPM, 2016).

Os Estados Unidos (EUA) passaram a produzir níquel a partir de 2013, possuindo apenas uma mina. Assim, precisam importar e reciclar o metal, pois apenas para a manufatura do aço inoxidável, consomem 45% do total de níquel. Nesse país, há uma empresa norte-americana que recicla níquel oriundo de sucata, inclusive de baterias usadas de níquel-cádmio, de níquel-ferro e de níquel-metal-hidreto (NiMH). Em 2013, o total reciclado foi de 88.800 ton (USGS, 2016).

5. METODOLOGIA

5.1. Materiais

- a) Ácido Nítrico (HNO_3) 65% P.A. marca Vetec;
Concentração molar: $15,7 \text{ mol.L}^{-1}$
- b) Ácido Clorídrico (HCl) 37% P.A./ACS marca Neon;
Concentração molar: $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- c) Hidróxido de Sódio (NaOH) sólido em micro pérola P.A. marca Neon;
- d) Papel de filtro quantitativo $\varnothing$ 12,5 cm, faixa branca, filtração média, marca Unifil.

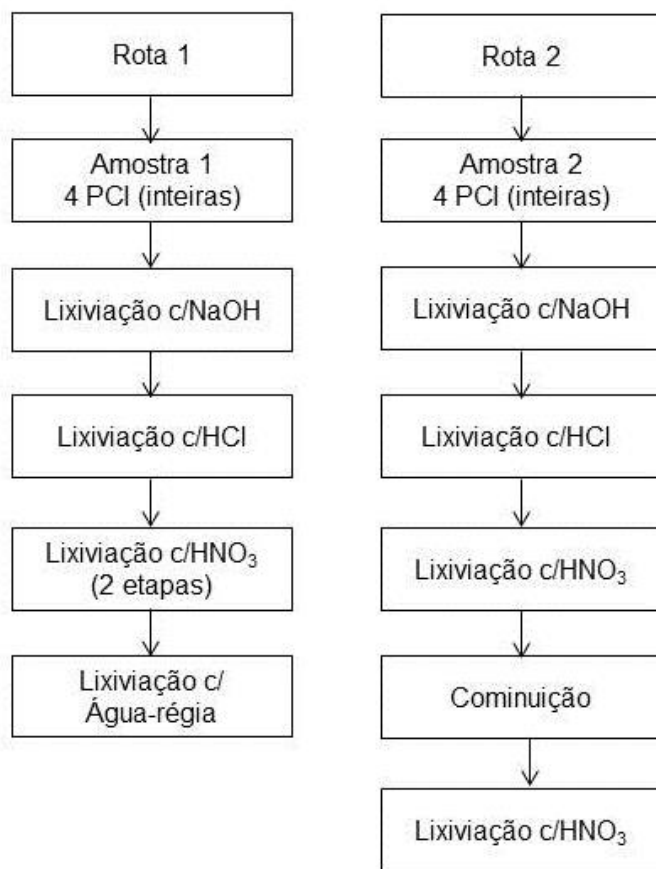
5.2. Equipamentos

- a) Guilhotina para cominuição grosseira das PCI;
- b) Chapa aquecedora marca IKA® C-MAG modelo HS7, sem agitação automática;
- c) Balança analítica marca METTLER TOLEDO modelo NewClassic ML 204 para pesagem das amostras;
- d) Estufa Heratherm Oven;
- e) Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan;
- f) Microscópio eletrônico de varredura Hitachi;
- g) Espectômetro Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) marca Shimadzu, modelo EDX 720.

5.3. Ensaios preliminares

Foram realizados experimentos preliminares para delinear uma rota de processo. Assim, quatro PCI completas exibidas na Figura 15, página 50, de mesma marca e modelo foram lixiviadas consecutivamente em soluções aquosas contendo hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) e água-régia.

Figura 15: Rotas hidrometalúrgicas preliminares



Fonte: da autora, 2016

A Foto 2 exibe como os telefones celulares estavam antes do desmantelamento.

Foto 2: Telefone celular desmontado



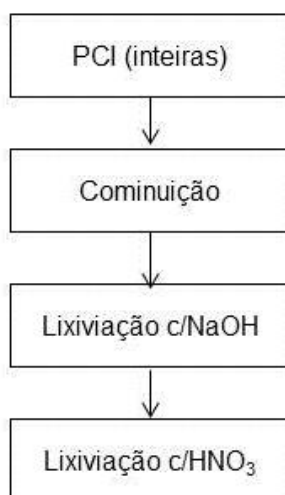
Fonte: MIRANDA, 2016

A solução de hidróxido de sódio (NaOH) foi preparada com o intuito de remover a camada de resina que revestia as placas. As soluções de ácido clorídrico (HCl),

ácido nítrico (HNO_3) e água-régia, para oxidar os metais de interesse, convertendo-os em íons metálicos solúveis.

A partir dos resultados obtidos nessa fase e com o intuito de diminuir o número de procedimentos, nova sequência de experimentos foi definida conforme a Figura 16.

Figura 16: Nova rota hidrometalúrgica



Fonte: da autora, 2016

5.4. Coleta e Inspeção Visual

Foram recolhidos *smartphones* e telefones celulares convencionais para realização da pesquisa, com objetivo de obter modelos de terceira ou quarta geração (3G/4G) em um *shopping* popular, lojas de assistência técnica comum e uma loja especializada em *smartphones*, mas não autorizada, localizada em um bairro de classe média na cidade de Belo Horizonte. Doze PCI foram doadas.

Após a coleta dos aparelhos, foi realizado desmantelamento das unidades que ainda precisavam ser separadas, já que a maioria das placas estava isolada quando foram recebidas.

As placas passaram por uma inspeção visual para avaliação do estado em que se encontravam. Foi verificado o tipo e quantidade de conectores, *chips* existentes e principalmente a quantidade de camadas, ou seja, face simples ou dupla; informações do fabricante e modelo. Os dissipadores de calor foram removidos mecanicamente com uma pinça e as placas foram fotografadas, pesadas e medidas com régua comum de 15 cm na escala 1:100.

As PCI foram então separadas e três conjuntos diferentes foram formados:

- Amostra A – placa principal de telefones celulares de um mesmo fabricante internacional, com 5 unidades;
- Amostra B – placa principal de *smartphones* não originais, de fabricantes variados com 6 unidades;
- Amostra C – placa principal de *smartphones* de um mesmo fabricante nacional com 2 unidades.

5.5. Lixiviação alcalina

Para liberar os metais, retirar a camada de resina e o retardante de chama que cobria o substrato, as placas foram lixiviadas em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), assim como fez Afonso *et. al.* (2013).

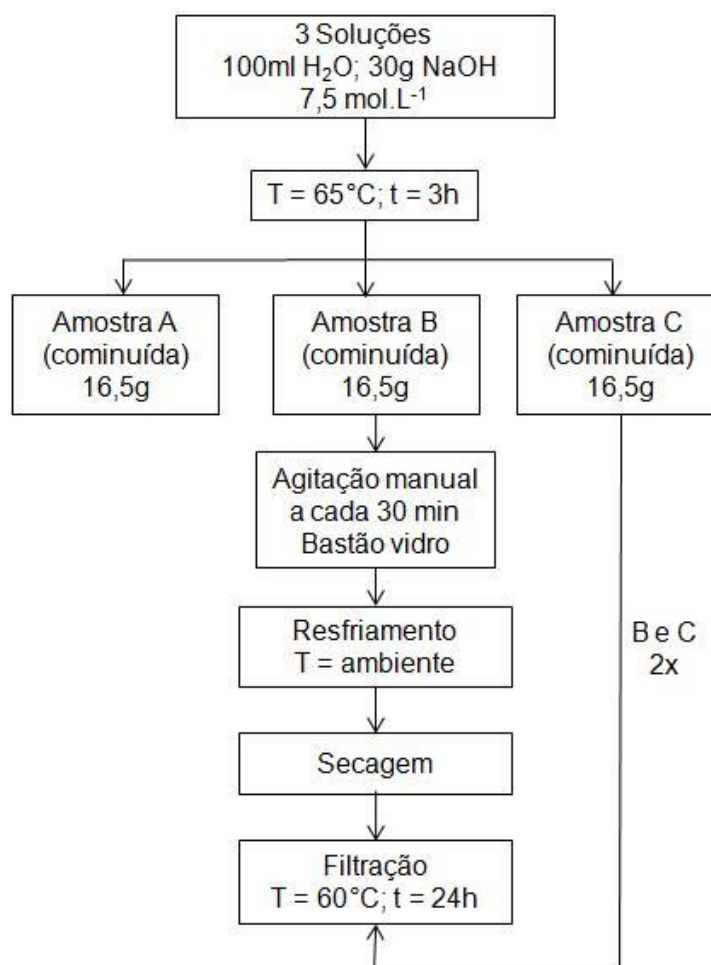
Três soluções foram preparadas. Cada uma com 100mL de água e 30g de NaOH ($7,5\text{mol.L}^{-1}$). As Amostras A, B e C foram mergulhadas nas soluções separadamente e colocadas sobre chapa aquecedora, à temperatura de 65°C , durante 3h. Agitação manual usando bastão de vidro foi empregada a cada 30 min, conforme a Figura 17, página 53.

Após resfriamento das soluções à temperatura ambiente, as placas foram removidas com uma pinça, lavadas com água destilada, secadas, separadas em seus respectivos conjuntos e pesadas. As soluções com os metais dissolvidos foram filtradas em papel de filtro quantitativo, os quais foram secos em estufa à temperatura de 60°C por 24h. Em seguida, foram resfriados à temperatura ambiente.

A massa do filtro aferida antes das filtrações era 1,055g e o teor de cinza 0,00009g, segundo o fabricante.

Todos os procedimentos foram realizados dentro da capela de exaustão no Laboratório de Pesquisa do Departamento de Química do CEFET/MG.

Figura 17: Fluxograma da lixiviação alcalina



Fonte: da autora, 2016

5.6. Lixiviação ácida

Após a etapa de lixiviação alcalina, as Amostras A, B e C foram novamente mergulhadas em três soluções distintas, preparadas com ácido nítrico (HNO₃), cada uma com 50mL de água e 50mL de ácido (7,2 mol.L⁻¹).

A Tabela 7 mostra a especificação do ácido nítrico P.A. utilizado nos ensaios.

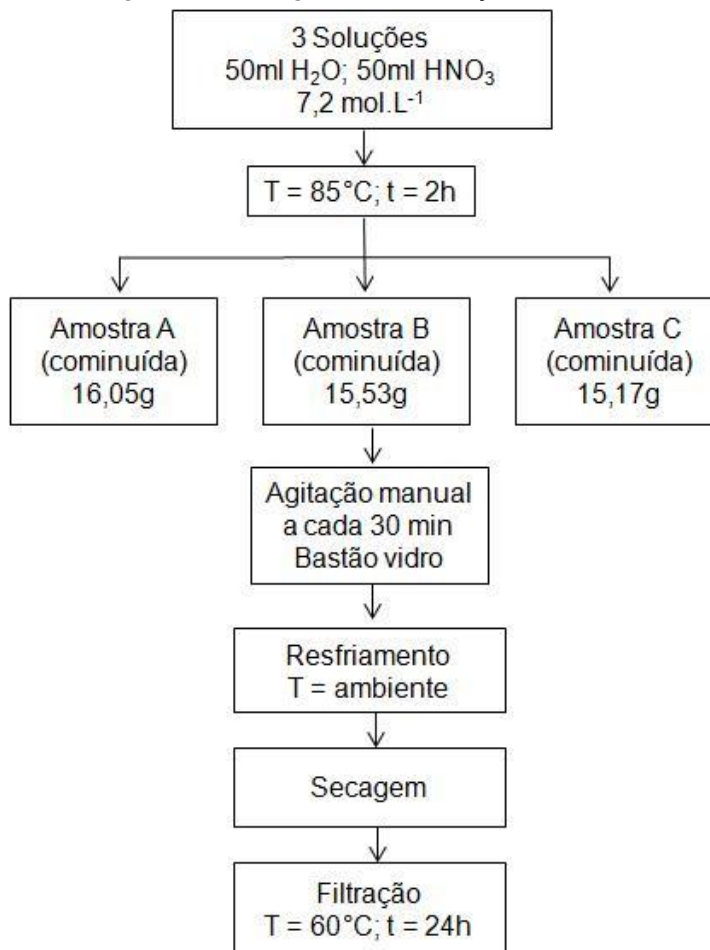
Tabela 7: Especificação HNO₃ Vetec 65% P.A.

Composição	Teor máximo (%)
Cloreto	0,00005
Sulfato	0,0001
Arsênico	0,000001
Ferro	0,00002
Chumbo	0,00002

Fonte: fabricante, 2012

As placas permaneceram nestas soluções durante 2h à temperatura de 85°C sobre chapa aquecedora. Agitação manual usando bastão de vidro foi empregada a cada 30 min, conforme Figura 18.

Figura 18: Fluxograma da lixiviação ácida



Fonte: da autora, 2016

Após resfriamento das soluções à temperatura ambiente, as placas foram removidas com uma pinça, lavadas com água destilada, secadas, separadas em seus respectivos conjuntos e pesadas. As soluções com os metais dissolvidos foram filtradas em papel de filtro quantitativo, os quais foram secos em estufa à temperatura de 60°C por 24h e resfriados à temperatura ambiente.

A massa do filtro aferida antes das filtrações era 1,055g e o teor de cinza 0,00009g, segundo o fabricante.

Todos os procedimentos foram realizados dentro da capela de exaustão no Laboratório de Química do CEFET/MG.

5.7. Caracterização química

A caracterização realizada foi a análise química elementar semiquantitativa por Fluorescência de Raios-X, técnica de Espectrometria por Energia Dispersiva (EDX), usando o equipamento SHIMADZU, modelo EDX 720. Assim, os resultados indicaram uma probabilidade alta ou baixa de encontrar o elemento químico na amostra observada. Esse método foi escolhido devido à acessibilidade, facilidade de operação e baixo custo.

Os parâmetros empregados para os ensaios foram: atmosfera à ar, colimador de 10 mm, gerador de elétrons de Ti-U de 50kV e de 15kV.

As soluções pós-lixiviadas com NaOH, com HNO₃ e seus respectivos papéis de filtro após o processo de filtração foram enviados para a caracterização química elementar por EDX. Uma alíquota de aproximadamente 2,0mL da solução com NaOH e 1,0mL da solução com HNO₃ foi retirada para cada amostra.

Os componentes das PCI, tais como contatos elétricos e circuitos integrados (CI) foram caracterizados por EDX e EDS.

Imagens via MEV foram realizadas para analisar a morfologia da fração polimérica.

Todos os ensaios foram executados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Materiais (DEMAT) do CEFET-MG.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Ensaio preliminares

Nesta parte da dissertação foi avaliado o efeito do uso de soluções concentradas de hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃) e água régia na lixiviação de PCI de telefones celulares e *smartphones*.

Observou-se que o tratamento com a solução de hidróxido de sódio foi muito eficiente na remoção da resina que é aplicada sobre as placas. A caracterização química da solução concentrada de hidróxido de sódio por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), após o processo de lixiviação, apresentou um teor mássico de 57,7% e 42,3% em peso, de óxido de zinco e óxido de cálcio, respectivamente. O cálcio é usado nas fibras de vidro segundo Coombs (2008).

Após o tratamento com a solução de hidróxido de sódio, as placas foram lavadas com água destilada e submetidas a uma solução concentrada de ácido clorídrico, o qual não lixiviou nenhum metal em quantidade considerável, uma vez que a solução continha 97,7% em composição molar de cloro (análise química por EDX), proveniente do próprio ácido. Desta forma concluiu-se que a solução de ácido clorídrico não deveria ser empregada em estudos posteriores.

As PCI foram novamente lavadas com água destilada e submersas em uma solução concentrada de ácido nítrico. A lixiviação com ácido nítrico foi realizada em duas rotas distintas, mostradas no fluxograma da Figura 15, página 50. A Rota 1 foi executada empregando as placas não cominuídas e a Rota 2, placas cominuídas. A solução concentrada de ácido nítrico da Rota 1, após o processo de lixiviação, apresentou um teor mássico de 96,7% e 3,3% em peso, de óxido de cobre e óxido de níquel, respectivamente, segundo a caracterização química por EDX. A cominuição executada na Rota 2, aumentou a superfície de contato e mostrou que ainda havia cobre a lixiviar, pois na análise química dessa solução, também foi encontrado óxido de cobre.

Na etapa de lixiviação com água-régia da Rota 1, a caracterização química usando EDX foi realizada apenas no precipitado contido no filtro de papel qualitativo. Segundo Vogel (1981), este reagente é capaz de oxidar e dissolver metais nobres.

Na análise química foram encontrados óxido de ouro (8% em peso) e óxido de prata (3,5% em peso). No entanto, não foram objeto dessa dissertação.

6.2. Coleta e Inspeção visual

As lojas autorizadas de assistência técnica não forneceram nenhum exemplar. As mesmas informaram que o refugo ou sucata é recolhido e enviado ao fabricante, o que foi analisado como efeito positivo, já que a *Green Eletron*, gestora de logística reversa, foi criada em março de 2016.

Poucos exemplares precisaram ser desmantelados (carcaça, tela de cristal líquido e PCI). Os conectores e *chips* não foram removidos. Os chips por serem muito pequenos e possivelmente estarem colados ao substrato, dificultariam a remoção e poderiam provocar grandes danos ao substrato.

Os exemplares da amostra A apresentaram informações do fabricante e não estavam desmantelados quando foram recebidos. Passaram primeiramente pelo processo de separação da carcaça polimérica, tela de cristal líquido (LCD), bateria e PCI. Eram todas de um mesmo fabricante internacional (FI), mas de modelos diferentes. Com essas informações, conseguiu-se localizar o ano de fabricação, possivelmente 2006.

Essas placas apresentaram de um lado, circuitos de LCD e do teclado, que pode ser observado na Foto 3b, página 58. Do outro lado, suporte para os elementos *surface mount device* (SMD) e CI; trilhas grossas e pontos de contato, possivelmente de cobre e muitos elementos poliméricos para suporte dos conectores. A cor dos substratos de 3 placas era verde e de 2 placas era azul.

Havia uma película polimérica de cor branca sobre o teclado, como na Foto 3a, página 58, afixada por uma cola que foi removida com pinça.

As placas foram pesadas e os resultados estão apresentados na Tabela 8, página 58, onde m_1 corresponde à massa com os dissipadores de calor (DC), como pode ser visualizado na Foto 3c, página 58; m_2 é igual à massa sem os dissipadores de calor e S equivale às medidas de largura e comprimento. Segundo Khandpur (2006), a montagem em dupla face significa que a placa possui circuitos elétricos em ambos os lados.

Tabela 8: Massa e tamanho das placas da Amostra A

Nº	m ₁ (g)	m ₂ (g)	DC (%)	S (cm)	Montagem
1	16,7946	15,7191	6,40	3,9 X 9,9	Dupla face
2	15,3214	14,2227	7,17	3,9 X 9,9	Dupla face
3	15,8213	15,0490	4,88	3,9 X 9,9	Dupla face
4	17,6805	16,5493	6,40	3,9 X 9,9	Dupla face
5	13,3045	12,8442	3,46	3,9 X 9,9	Dupla face
Σ	78,9213	74,3843	5,75		

Fonte: da autora, 2016.

Foto 3: Placas da Amostra A

a) película polimérica branca



b) circuitos do teclado e LCD



c) dissipadores de calor



Fonte: da autora, 2016.

O conjunto de placas da amostra B não apresentou informações sobre os fabricantes e já estavam separadas quando foram recebidas, exceto uma. Acredita-se, terem sido construídas a partir de 2007, devido ao tamanho das placas (Tabela 9, página 59).

Três placas eram majoritariamente compostas de circuitos apenas de um lado, com CI e elementos SMD afixados, nenhuma trilha de circuito visível, presença de elementos poliméricos para suporte de conectores e também conectores presos diretamente ao substrato. As cores dos substratos de 3 placas eram verdes e de 2 placas eram azuis.

Foi verificada a presença de muita cola entre os dissipadores de calor e circuitos integrados de uma PCI da Amostra B. Também foi visto um início de degradação dos CI, que são materiais poliméricos.

As placas foram pesadas e os resultados apresentados na Tabela 9, onde m_1 corresponde à massa com os dissipadores de calor (DC), como pode ser visualizado na Foto 4a; m_2 é igual à massa sem os dissipadores de calor e S equivale às medidas de largura e comprimento. Segundo Khandpur (2006), a montagem em dupla face significa que a placa possui circuitos elétricos em ambos os lados.

Tabela 9: Massa e tamanho das placas da Amostra B

Nº	m_1 (g)	m_2 (g)	DC (%)	S (cm)	Montagem
1	22,2334	17,2675	22,34	5,3 X 12,3	Face simples
2	25,9522	19,9982	22,94	6,0 X 12,4	Face simples
3	25,2619	20,0767	20,53	5,8 X 11,9	Face simples
4	11,0310	9,5321	13,59	5,4 X 9,5	Dupla face
5	8,0635	7,2093	10,59	5,5 X 4,5	Dupla face
6	1,3199	1,3199	0,00	1,5 X 4,5	Face simples
Σ	93,8619	75,4037	19,67		

Fonte: da autora, 2016

Foto 4: Placas da Amostra B

a) com dissipador



b) sem dissipador



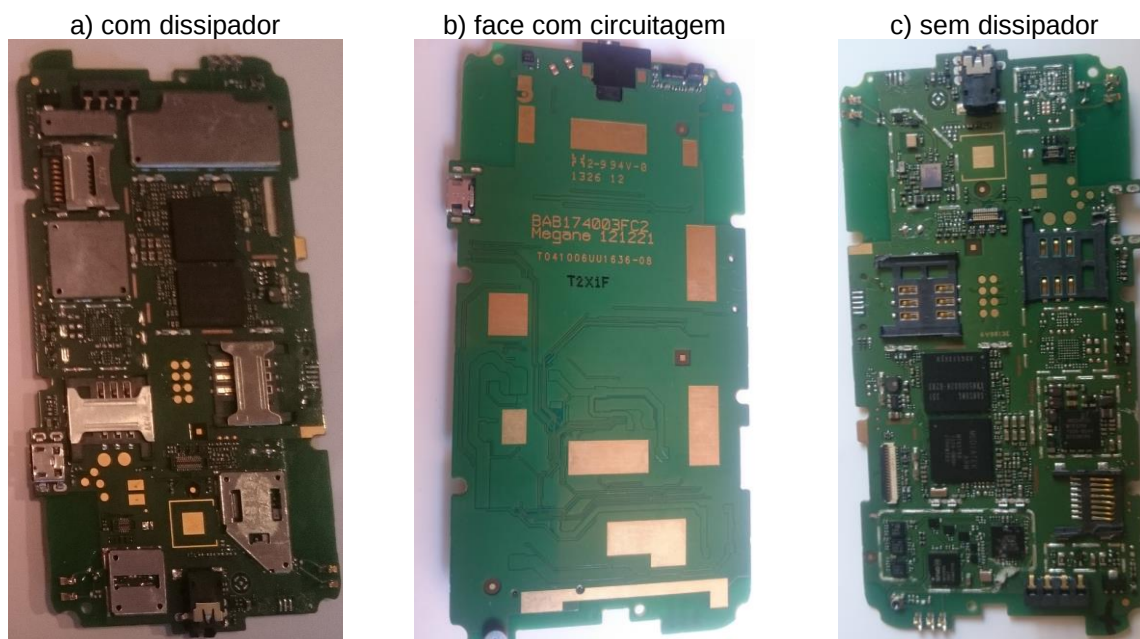
Fonte: da autora, 2016

O conjunto de placas da amostra C apresentou informações sobre o fabricante e já estava desmontado quando foi recebido. São todas de um mesmo fabricante e modelo. Dessa forma, conseguiu-se identificar que foram montadas no Brasil, em Manaus a partir de 2013.

Observou-se a presença de CI, elementos SMD e conectores afixados diretamente no substrato de um lado da placa sem trilhas de circuitagem. Do outro

lado, apenas retângulos amarelos, possivelmente circuitos de cobre e trilhas de circuitagem em baixo relevo, provavelmente de outra camada. A cor dos substratos era verde.

Foto 5: Placas da Amostra C



Fonte: da autora, 2016

As placas foram pesadas e os resultados estão apresentados na Tabela 10, onde m_1 corresponde à massa com os dissipadores de calor (DC), como pode ser visualizado na Foto 5a; m_2 é igual à massa sem os dissipadores de calor e S equivale às medidas de largura e comprimento. Segundo Khandpur (2006), a montagem em dupla face significa que a placa possui circuitos elétricos em ambos os lados.

Tabela 10: Massa e tamanho das placas da Amostra C

Nº	m_1 (g)	m_2 (g)	DC (%)	S (cm)	Montagem
1	20,0336	17,4678	12,81	5,6 X 11,3	Dois lados
2	20,0336	17,4678	12,81	5,6 X 11,3	Dois lados
Σ	40,0672	34,9356	12,81		

Fonte: da autora, 2016

6.3. Caracterização direta química e morfológica

6.3.1. Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia

Antes de realizar qualquer tratamento físico-químico, pedaços de placas das Amostras A, B e C foram retirados para análise química elementar por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX) no equipamento Shimadzu EDX 720 do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Materiais (DEMAT) do CEFET/MG.

O ensaio semiquantitativo sem tratamento prévio foi executado diretamente sobre os contatos elétricos das placas, ou seja, pontos de conexão aparente entre a parte interna e externa dos circuitos.

Na Tabela 11 estão os resultados dessa análise, onde pode ser visto que havia bastante cobre e níquel nos contatos elétricos das amostras analisadas.

Tabela 11: Resultado da caracterização por EDX para os contatos elétricos

Analito	Amostra A (%)	Amostra B (%)	Amostra C (%)
Cobre	48,891 ± 0,077	70,768 ± 0,058	42,167 ± 0,075
Níquel	40,875 ± 0,076		
Ouro	10,234 ± 0,066	9,334 ± 0,064	9,383 ± 0,063
Fósforo		1,330 ± 0,081	
Silício		4,640 ± 0,246	
Estanho		13,928 ± 0,047	
Sódio			48,450 ± 0,239

Fonte: da autora, 2016

6.3.2. Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia

As Amostras A, B e C também passaram por análise química elementar por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) no equipamento Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Materiais (DEMAT) do CEFET/MG.

O ensaio semiquantitativo sem tratamento prévio foi executado diretamente sobre os contatos elétricos das placas, ou seja, pontos de conexão aparente entre a parte interna e externa dos circuitos e nos pontos de solda.

Para realização das imagens, foi demarcada uma área de 405µm X 278µm.

As Figuras 19, 20, 21 e 22 mostram os resultados em termos de predominância do elemento, ou seja, aqueles cuja contagem está alta tem maior probabilidade de estarem presentes naquele ponto da amostra. Essa análise é semiquantitativa e identifica elementos químicos com número atômico maior que 11 (DEDAVID *et al.*, 2007).

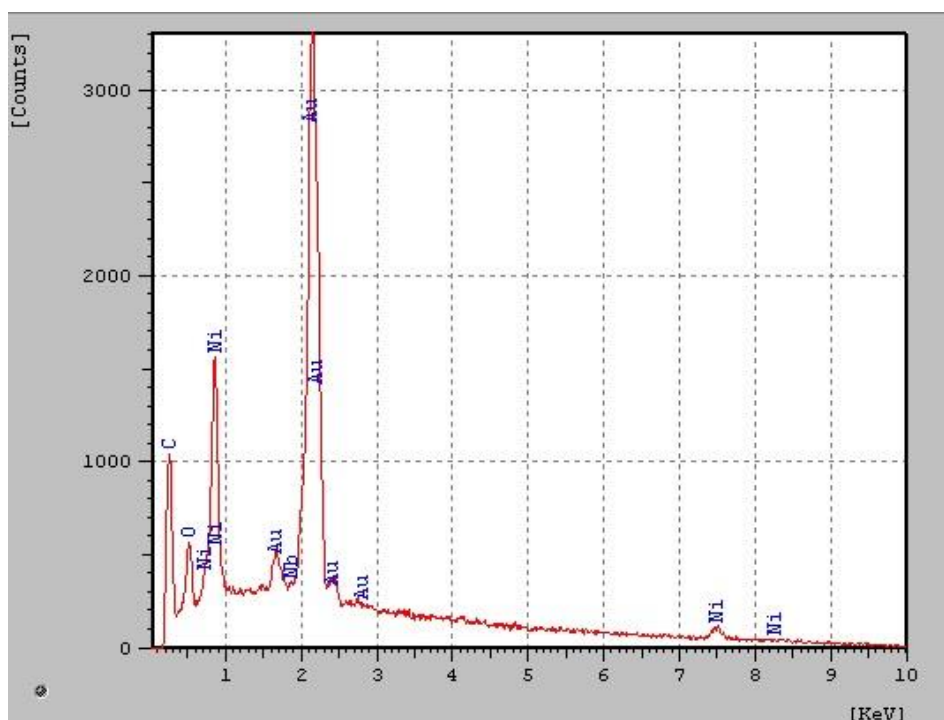
Na figura 19, há predominância de níquel e ouro. Esse ensaio foi realizado nos contatos elétricos da Amostra A.

Na Figura 20, página 63, também há predominância de níquel e ouro. Esse ensaio foi realizado nos contatos elétricos da Amostra B.

Na Figura 21, página 63, há predominância de ouro. Esse ensaio foi realizado nos contatos elétricos da Amostra C.

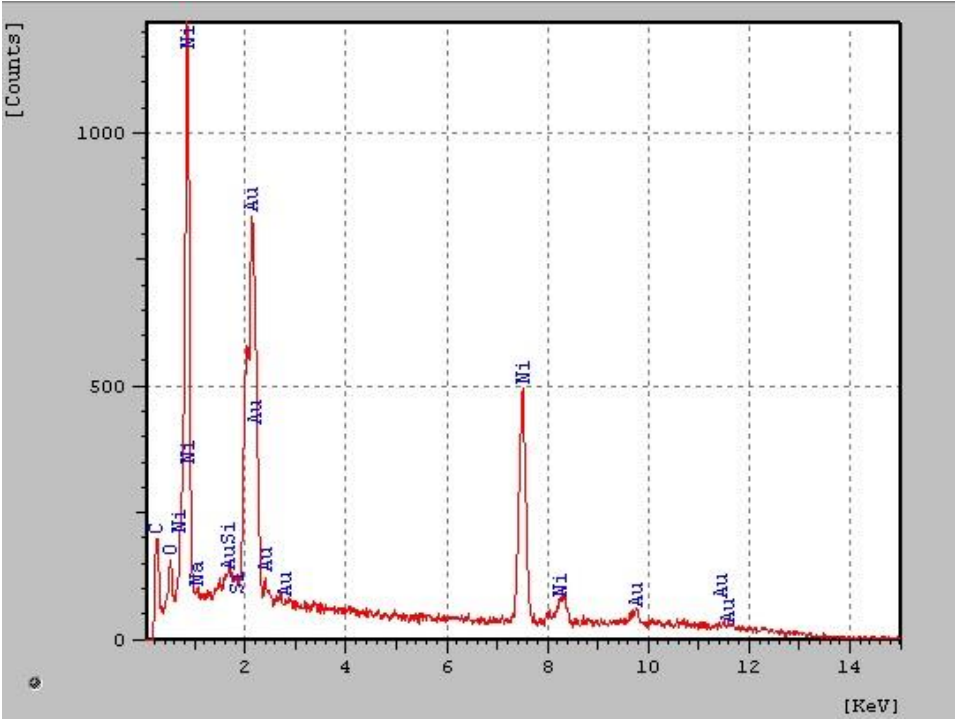
Na Figura 22, página 64, há predominância de estanho. Esse ensaio foi realizado nas soldas da Amostra C.

Figura 19: Ensaio de EDS realizado nos contatos elétricos da Amostra A



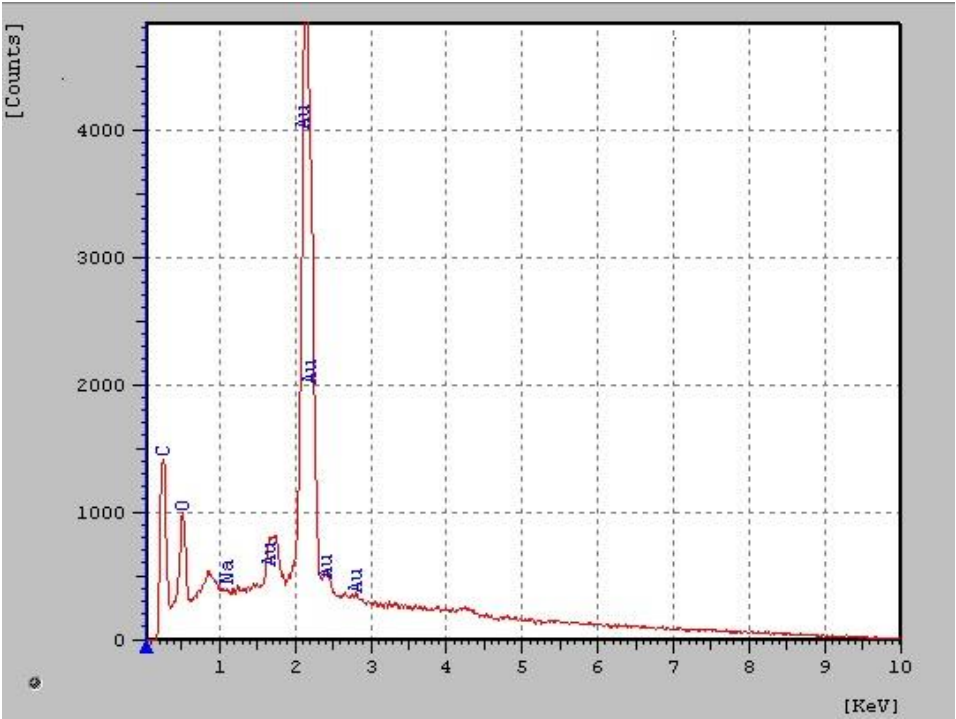
Fonte: da autora, 2016

Figura 20: Ensaio de EDS realizado nos contatos elétricos da Amostra B



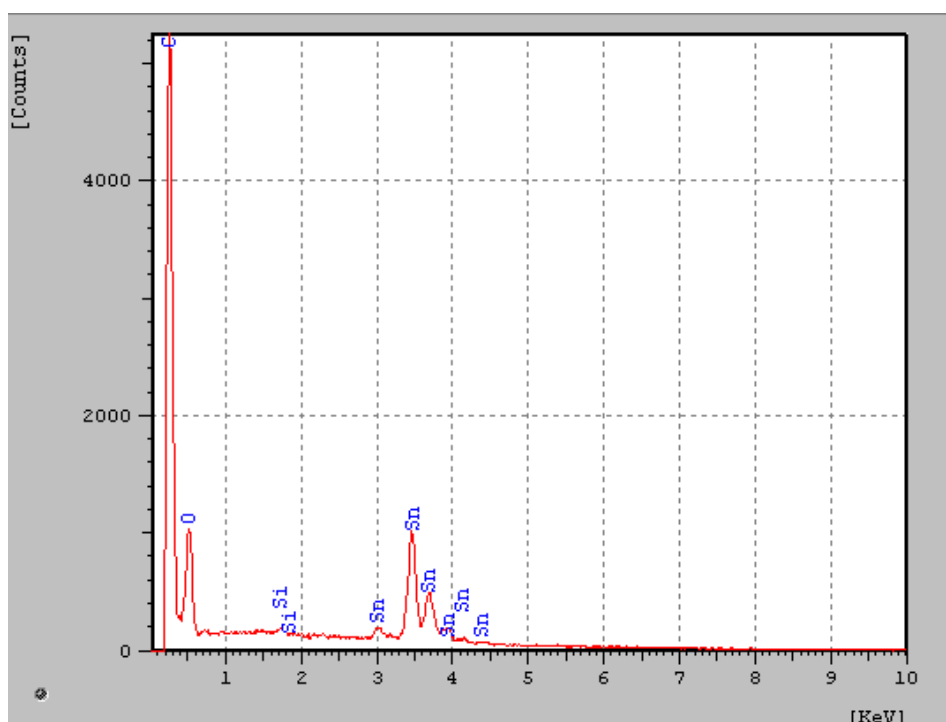
Fonte: da autora, 2016

Figura 21: Ensaio de EDS realizado nos contatos elétricos da Amostra C



Fonte: da autora, 2016

Figura 22: Ensaio de EDS realizado nas soldas da Amostra C



Fonte: da autora, 2016

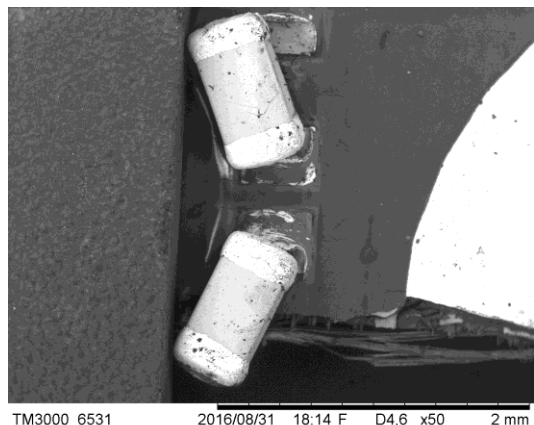
6.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Antes de iniciar a rota hidrometalúrgica escolhida, as Amostras A, B e C passaram pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para visualização ampliada dos elementos e dispositivos elétricos sobre as placas, da camada polimérica e da espessura dessa camada.

As imagens foram feitas no microscópio Hitachi no Laboratório de Caracterização e não passaram por nenhum tratamento ou metalização prévia. As Fotos 6a e 6b, página 65, mostram com ampliação de 50 e 30 vezes, respectivamente, pequenos elementos tais como capacitores e outros dispositivos montados diretamente sobre a superfície, *surface-mount device* (SMD).

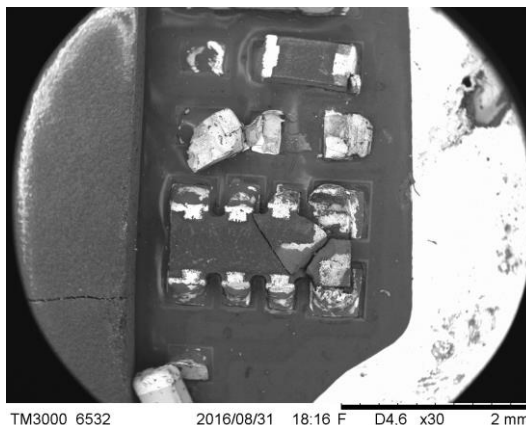
Foto 6: Elementos elétricos sobre as placas de circuito impresso

a) capacitor



TM3000_6531 2016/08/31 18:14 F D4,6 x50 2 mm

a) SMD



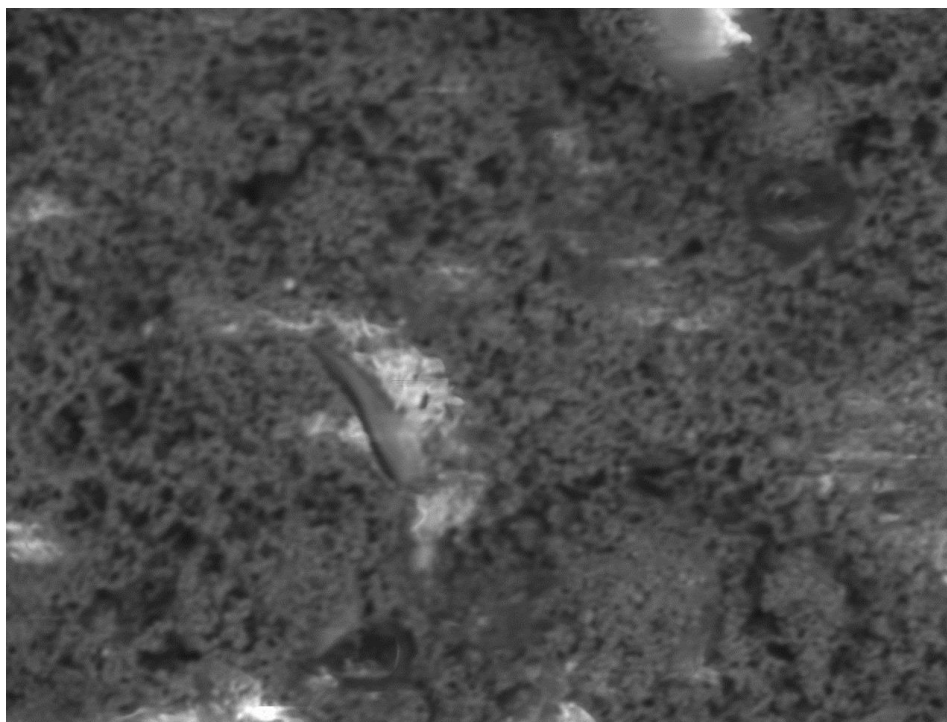
TM3000_6532 2016/08/31 18:16 F D4,6 x30 2 mm

Fonte: da autora, 2016

A porosidade e a espessura da camada polimérica de uma parcela de placa da Amostra A foram visualizadas e estão representadas nas Fotos 7 e 8 (página 66).

A espessura dessa camada é de $705,7\mu\text{m}$. Na literatura, esse valor varia entre 700 a $2400\mu\text{m}$ (JAWITZ, 1997).

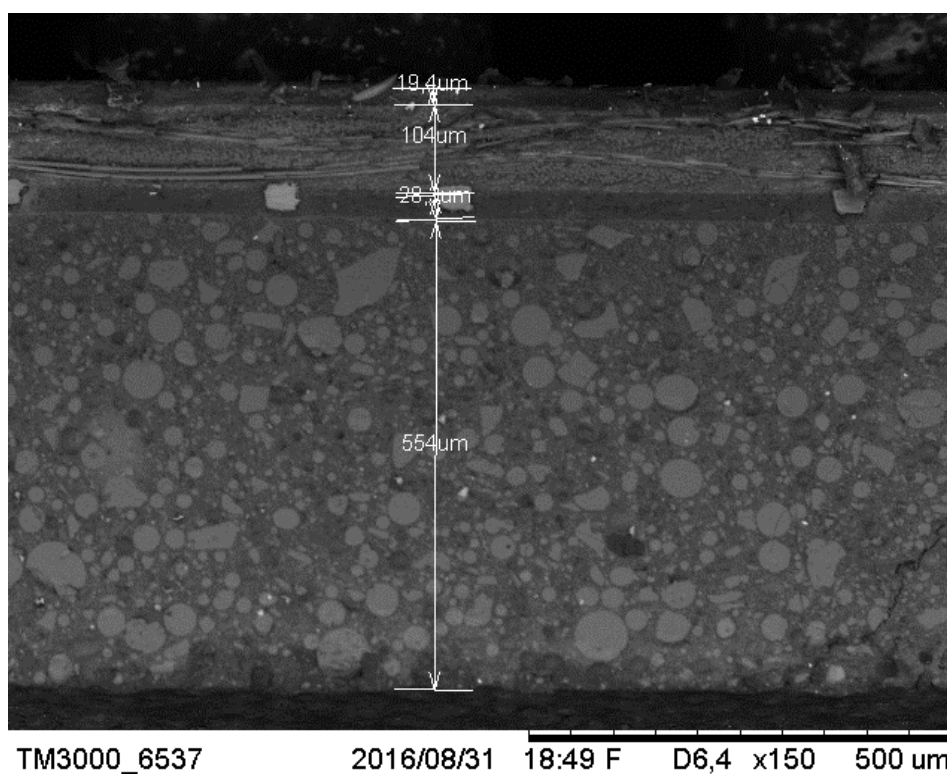
Foto 7: Porosidade da camada de resina da Amostra A



TM3000_6533 2016/08/31 18:20 F D4,6 x2,0k 30 um

Fonte: da autora, 2016

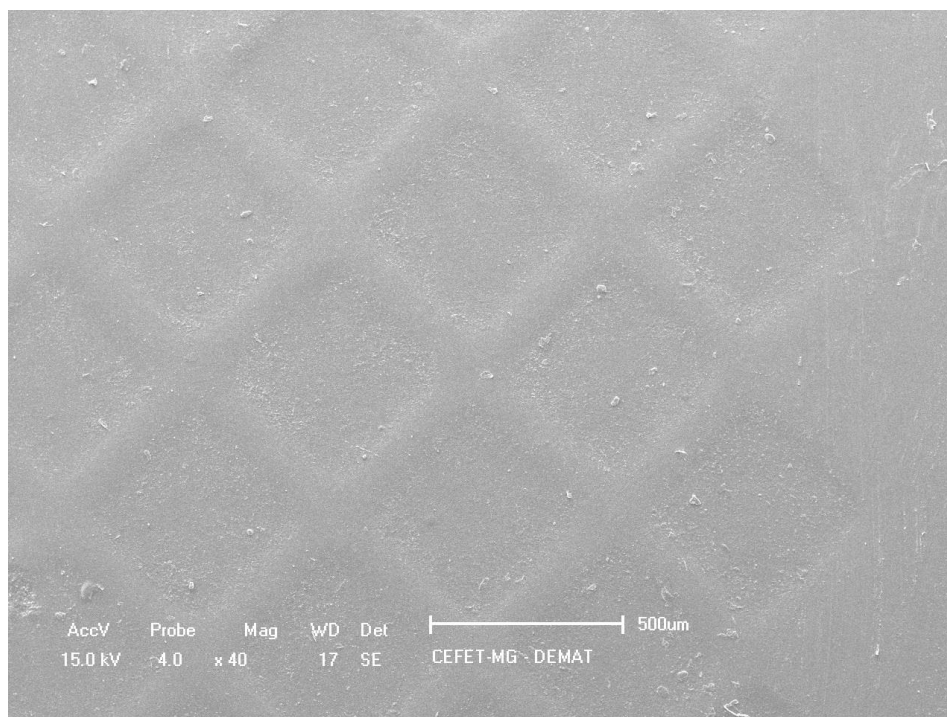
Foto 8: Espessura da camada de resina da Amostra A



Fonte: da autora, 2016

Com o intuito de visualizar as fibras de vidro, foi utilizado o microscópio Shimatzu SSX-550 Superscan do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Materiais (DEMAT) do CEFET/MG, com ampliação de 40 vezes. Esse ensaio foi executado diretamente sobre as placas, sem precisar remover a camada polimérica e a folha de cobre. No entanto, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro. Foi possível visualizar as fibras apenas da Amostra B (Foto 9, página 67), as quais correspondem ao sistema 1080 de tecidos de fibra de vidro, conforme pode ser visto na Foto 1, página 39.

Foto 9: Visualização das fibras de vidro da Amostra B



Fonte: da autora, 2016

6.4. Processamento mecânico com cominuição grossa

Segundo Sun *et. al.* (2015), a cominuição é a parte mais cara do processo mecânico, principalmente a cominuição fina, modelo aplicado na mineração primária.

Assim, para aumentar a área superficial de contato, mas sem encarecer o processo, uma cominuição grossa foi realizada em todas as placas, com corte em guilhotina, na Caldeiraria do Departamento de Engenharia de Materias (DEMAT) do CEFET-MG, conforme pode ser visto na Foto 10, página 68. O corte foi feito na direção longitudinal da maior dimensão de cada placa formando filetes que foram posteriormente quebrados para que coubessem no béquer. Nenhuma classificação granulométrica foi executada. Segundo Moraes (2011), essa técnica não demonstrou ser eficaz, pois não apresentou concentração de metais em uma faixa granulométrica específica.

Após a cominuição, nova pesagem foi feita para avaliação das perdas. As amostras foram quarteadas e novos conjuntos com massa aproximada de 16,5g passaram a constituir as Amostras A, B e C.

Foto 10: Placas cominuídas

a) Amostra A



b) Amostra B



c) Amostra C



Fonte: da autora, 2016

O corte em guilhotina mostrou-se eficiente, pois a maior perda, 13,98% em peso para a Amostra C (Tabela 12) foi aproximadamente duas vezes menor que a obtida por Moraes (2011) e por Yamane (2011), as quais utilizaram cominuição no moinho de facas com granulometrias de 4mm e 2mm e perdas de 25% e 29%, respectivamente. Segundo Oguchi *et al.* (2012) *apud* Correa *et al.* (2015), o uso do moinho de facas é eficaz em escala industrial e as perdas durante a cominuição ocorrem devido à expulsão de partículas finas e leves como fibras de vidro. A Foto 10 exhibe o formato de cada amostra após a cominuição. Todas as amostras foram novamente pesadas (m_c) e verificou-se a formação de pó após a cominuição das Amostras A e C.

Tabela 12: Massa das amostras após cominuição

Amostra	m_a (g)	m_c (g)	Perdas (%)
A	74,384	69,624	6,40
B	75,404	67,389	10,63
C	34,936	30,051	13,98

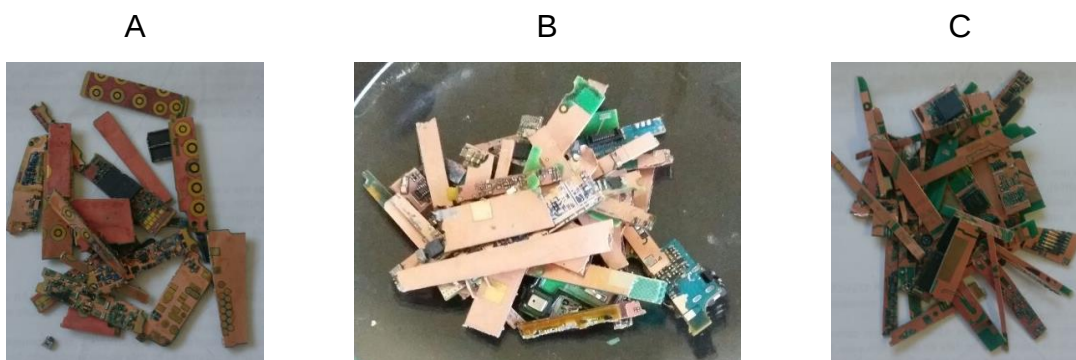
Fonte: da autora, 2016

6.5. Lixiviação alcalina

A lixiviação alcalina foi realizada com hidróxido de sódio $7,5\text{mol.L}^{-1}$ em sistema aberto. O estado das placas após a lixiviação está exibido na Foto 11, página 69.

No início do procedimento, todas as soluções apresentaram aspecto transparente.

Foto 11: Amostras após lixiviação alcalina



Fonte: da autora, 2016

A cor da solução da amostra A ficou amarelada após o processo. A água destilada usada para lavagem das placas apresentou um tom verde-azulado claro, devido à resina. Com o passar do tempo, a solução e a água de lavagem apresentaram a formação de precipitado no fundo dos recipientes de contenção.

A solução da Amostra B apresentou um tom amarelado no início do procedimento. Sob agitação com o bastão de vidro, a solução ficou esverdeada, devido à degradação da resina, pois o substrato da maior parte das placas dessa amostra era de cor verde. Ao final do processo de lixiviação, observou-se que essa amostra ainda apresentava restos de resina. Assim, foi feita uma escovação sobre as placas e elas foram submetidas à nova lixiviação. Após a filtração, a solução apresentou cor verde musgo. Com o tempo, tornou-se cada vez mais escura. A água de lavagem da Amostra B também foi filtrada e sua cor era esverdeada. Com o tempo, transformou-se em verde musgo bem escuro. Foi observado um precipitado verde no fundo dos frascos de vidro âmbar que armazenavam a solução concentrada de hidróxido de sódio após a lixiviação e a água de lavagem.

A solução alcalina da Amostra C ficou verde bem escuro, quase negra. A água de lavagem ficou verde escura e houve precipitação no fundo dos frascos com o passar do tempo. Essa amostra também passou por escovação e nova lixiviação, sendo que da segunda vez, a água de lavagem permaneceu verde clara.

Na Tabela 13, página 70, onde m_i corresponde à massa inicial das amostras antes da lixiviação, m_{NaOH} é igual à massa após a lixiviação com hidróxido de sódio e % corresponde à perda de massa em porcentagem, pode-se constatar que essa perda foi de 3 a 8% em peso, devido à degradação da resina e à oxidação e solubilização de metais.

Tabela 13: Massa das amostras após lixiviação com NaOH

Amostra	m_i (g)	m_{NaOH} (g)	Diferença	%
A	16,592	16,050	0,542	3,27
B	16,421	15,531	0,890	5,42
C	16,529	15,165	1,364	8,25

Fonte: da autora, 2016

Os papéis de filtro usados na filtração das soluções apresentaram cor verde para as Amostras A e B e esverdeado para a Amostra C. Já aqueles empregados na filtração das águas de lavagem estavam azuis para as Amostras A e B e verde bem escuro, quase preto para a Amostra C.

Comparada aos resultados de Afonso *et al.* (2013), a lixívia com hidróxido de sódio apresentou basicamente os mesmos elementos no resíduo insolúvel e na solução (Tabela 14).

Tabela 14: Resultados de lixiviação alcalina encontrados na literatura

Amostra	Composição (%m/m [sólidos]) ou concentração (mg.L ⁻¹ [soluções])	
Resíduo insolúvel	SiO ₂ : 57,3 ± 0,9 BaO: 25,0 ± 1,5 SO ₃ : 10,4 ± 0,7 Al ₂ O ₃ : 2,7 ± 0,5 Fe ₂ O ₃ : 1,8 ± 0,3 MgO: 0,6 ± 0,1	CaO: 0,6 ± 0,2 Br: 0,4 ± 0,1 SrO: ~ 0,1 PbO: ~ 0,1 ZnO, NiO, SnO ₂ : < 0,1
Solução de NaOH	Al: 395 ± 20 Si: 375 ± 15 Sn: 10 ± 2	

Fonte: Afonso *et al.*, 2013

6.5.1. Amostra A

Após a lixiviação, estanho e cálcio dissolvidos na solução concentrada de hidróxido de sódio da Amostra A foram encontrados majoritariamente. Os resíduos nos filtros continham compostos de bário, de enxofre, de silício, de ferro, de níquel, de cálcio e de cobre. Comparado ao ensaio preliminar (amostras similares) não houve dissolução do zinco. Os resultados encontrados em termos de composição química elementar estão apresentados nas Tabelas 15 e 16, página 71, onde AL é abreviação para água de lavagem.

Tabela 15: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação alcalina da Amostra A

Analito	Solução NaOH (% peso)	Água lavagem (% peso)
Estanho	50,000 ± 0,001	
Cálcio	40,000 ± 0,001	100,000
Cobre	10,000 ± 0,001	

Fonte: da autora, 2016

Tabela 16: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra A

Analito	Resíduo NaOH (% peso)	Resíduo AL (% peso)
Bário	73,542 ± 0,143	59,101 ± 0,153
Enxofre	10,784 ± 0,051	24,420 ± 0,140
Silício	5,478 ± 0,139	12,282 ± 0,351
Ferro	5,034 ± 0,020	1,472 ± 0,017
Níquel	2,123 ± 0,012	
Cálcio	1,761 ± 0,015	2,725 ± 0,040
Cobre	1,278 ± 0,009	

Fonte: da autora, 2016

6.5.2. Amostra B

Após a lixiviação, bário, enxofre e silício dissolvidos na solução concentrada de hidróxido de sódio da Amostra B foram encontrados majoritariamente. Cálcio e cobre dissolvidos também foram encontrados nas águas de lavagem. Os resíduos insolúveis nos filtros contiam altas concentrações de compostos de bário. Segundo Coombs (2008), o bário é empregado na manufatura de PCI para aumentar a constante dielétrica da camada polimérica do laminado. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 17 e 18 (página 72, onde AL é abreviação para água de lavagem).

Tabela 17: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação alcalina da Amostra B

Analito	Solução NaOH (% peso)	Água lavagem (% peso)
Bário	58,662 ± 0,004	
Enxofre	24,014 ± 0,002	
Silício	12,693 ± 0,005	
Cálcio	3,087 ± 0,001	64,286 ± 0,001
Cobre		35,714 ± 0,001
Estanho	1,544 ± 0,001	

Fonte: da autora, 2016

Tabela 18: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra B

Analito	Resíduo NaOH (% peso)	Resíduo AL (% peso)
Bário	83,012 ± 0,052	68,802 ± 0,195
Enxofre	8,471 ± 0,053	9,819 ± 0,069
Silício	5,668 ± 0,253	12,035 ± 0,245
Ferro	1,693 ± 0,017	4,576 ± 0,029
Cálcio	1,156 ± 0,016	1,190 ± 0,019
Cobre		3,578 ± 0,019

Fonte: da autora, 2016

6.5.3. Amostra C

Após a lixiviação, silício, cálcio e bário dissolvidos na solução concentrada de hidróxido de sódio da Amostra C foram encontrados majoritariamente. Cálcio e cobre dissolvidos também foram encontrados nas águas de lavagem. Compostos de sódio e de bário, majoritariamente, foram encontrados nos resíduos contidos nos filtros. Os resultados encontrados em termos de composição química elementar estão apresentados nas Tabelas 19 e 20 (onde AL é abreviação de água de lavagem).

Tabela 19: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação alcalina da Amostra C

Analito	Solução NaOH (% peso)	Água lavagem (% peso)
Silício	46,487 ± 0,010	
Cálcio	25,735 ± 0,001	84,615 ± 0,001
Bário	16,503 ± 0,004	
Estanho	4,085 ± 0,001	
Enxofre	2,941 ± 0,001	
Ferro	2,778 ± 0,001	
Cobre	1,471 ± 0,001	15,385 ± 0,001

Fonte: da autora, 2016

Tabela 20: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra C

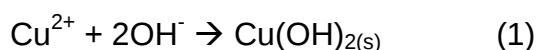
Analito	Resíduo NaOH (% peso)	Resíduo AL (% peso)
Sódio	52,550 ± 0,439	
Bário	37,209 ± 0,075	50,720 ± 0,104
Enxofre	6,909 ± 0,023	20,141 ± 0,091
Silício	2,315 ± 0,027	22,557 ± 0,282
Ferro	1,017 ± 0,007	2,649 ± 0,012
Cálcio		3,933 ± 0,032

Fonte: da autora, 2016

6.6. Metais de interesse encontrados na lixiviação alcalina

6.6.1. Cobre

O cobre reage com hidróxido de sódio em solução aquosa, a frio, segundo a equação (1) formando hidróxido de cobre II, que é um precipitado azul insolúvel em excesso de reagente (VOGEL, 1981).

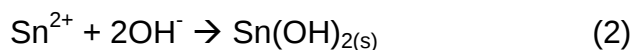


O produto de solubilidade do hidróxido de cobre II é $1,6 \times 10^{-18}$, por isso é considerado insolúvel em meio aquoso (VOGEL, 1981).

A oxidação do cobre com a lixiviação alcalina era indesejada e possivelmente ocorreu devido ao excesso do reagente (hidróxido de sódio) e devido à disponibilidade do metal, pois as amostras estavam cominuídas. A Amostra B passou pelo tratamento alcalino duas vezes e apresentou a maior concentração de cobre dissolvido na água de lavagem, devido ao metal que se encontrava dissolvido sobre as placas. Foi observado um tom avermelhado nessas amostras antes da segunda imersão no álcali, pois houve formação de óxido de cobre I.

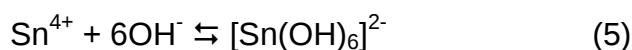
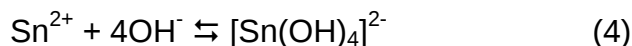
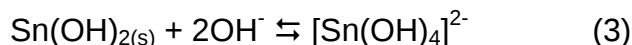
6.6.2. Estanho

O estanho reage com hidróxido de sódio formando um precipitado branco de hidróxido de estanho II, solúvel em excesso de álcali, equação (2) (VOGEL, 1981).



O estanho em soluções alcalinas encontra-se na forma de íons tetrahydroxiestanato (II) ou estanito, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, que é reversível a íons estanho II, Sn^{2+} , segundo a equação (4), página 74. Os íons Sn^{2+} são fortes agentes de redução, enquanto o íon Sn^{4+} é mais estável. Em soluções aquosas estão presentes como íons estanho IV ou como hexahydroxiestanato IV, estanato, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$,

conforme equação (5). Em meio alcalino, o equilíbrio desloca-se para a direita (VOGEL, 1981).



A oxidação do estanho com lixiviante básico pode ter provocado a perda de parte do Sn(OH)_2 . A solução é controlar o pH do meio.

6.6.3. Níquel

Níquel reage com hidróxido de sódio formando hidróxido de níquel II, conforme a equação (6), um precipitado verde insolúvel em excesso de reagente (VOGEL, 1981).



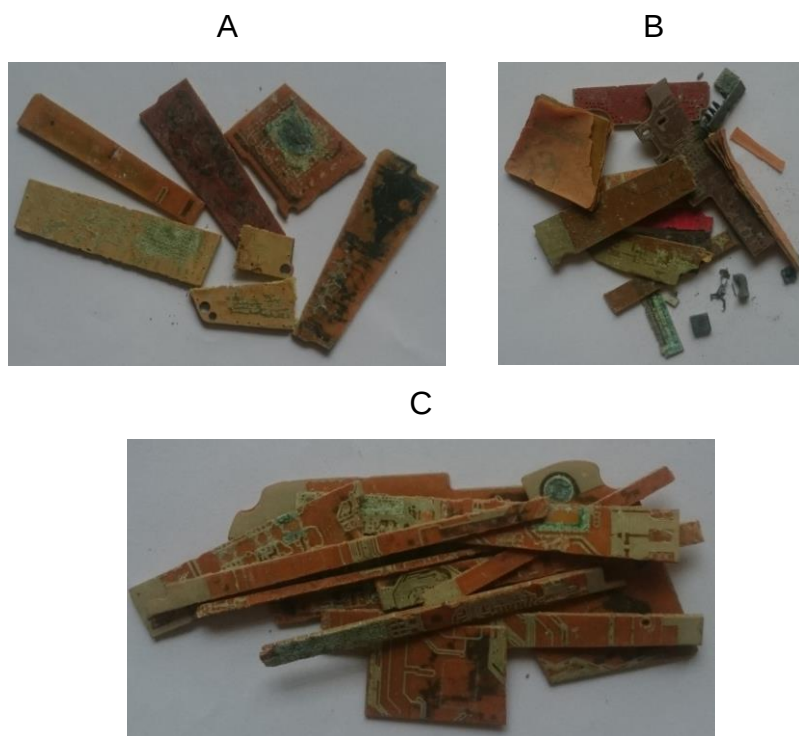
No entanto, compostos de níquel foram encontrados apenas nos resíduos insolúveis da Amostra A (1,6% em peso). Na caracterização por EDX diretamente sobre os contatos elétricos dessa amostra, havia bastante níquel (Tabela 11, página 61).

Compostos de níquel não foram encontrados nos resíduos insolúveis após a lixiviação alcalina das Amostras B e C, possivelmente, porque a quantidade desse metal nessas placas era insignificante.

6.7. Lixiviação ácida

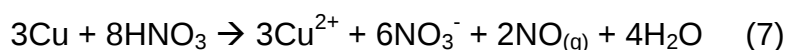
A lixiviação ácida foi executada com ácido nítrico 65% P.A em sistema aberto. A aparência das placas está na Foto 12, página 75.

Foto 12: Amostras após lixiviação ácida



Fonte: da autora, 2016

Segundo Vogel (1981), ácido nítrico concentrado (8M) dissolve o cobre rapidamente, conforme a equação (7).



A cor das soluções das Amostras A, B e C estava azul turquesa após o processo, devido à presença de íons Cu^{2+} . A água destilada usada para lavagem das placas apresentou um tom esverdeado, exceto para a amostra A, que estava azul.

De acordo com os resultados exibidos na Tabela 21, página 76, onde m_{NaOH} corresponde à massa inicial das amostras antes da lixiviação, m_{HNO_3} é igual à massa após a lixiviação com ácido nítrico e % corresponde à perda de massa em porcentagem, pode-se constatar que, a maior perda de massa, de 39% a 55%, foi obtida nessa etapa, na qual os metais de interesse foram extensivamente oxidados e solubilizados pelo ácido nítrico. Com uma massa inicial aproximadamente igual para todas as amostras, a Amostra B foi a que apresentou maior diminuição.

Tabela 21: Massa das amostras após lixiviação com HNO_3

Amostra	m_{NaOH} (g)	m_{HNO_3} (g)	Diferença	%
A	16,050	9,862	6,188g	38,55
B	15,531	7,011	8,520g	54,86
C	15,165	8,887	6,278g	41,40

Fonte: da autora, 2016

Os papéis de filtro usados na filtração das soluções apresentaram tom esverdeado para as Amostras A e B. Já aqueles empregados na filtração das águas de lavagem estavam amarelados.

6.7.1. Amostra A

Conforme pode ser visto na Tabela 22, após a lixiviação, cobre dissolvido na solução concentrada de ácido nítrico e na água de lavagem da Amostra A foi encontrado majoritariamente. Níquel dissolvido também foi encontrado, minoritariamente. Os resíduos nos filtros continham compostos de estanho, de cobre, de silício, de titânio, de fósforo, de ferro, de cálcio e de zircônio e estão listados na Tabela 23, onde AL é abreviação de água de lavagem.

Tabela 22: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação ácida da Amostra A

Analito	Solução HNO_3 (% peso)	Água lavagem (% peso)
Cobre	$92,350 \pm 0,003$	$91,870 \pm 0,001$
Bário	$4,870 \pm 0,004$	$5,691 \pm 0,001$
Níquel	$2,780 \pm 0,001$	$2,439 \pm 0,001$

Fonte: da autora, 2016

Tabela 23: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra A

Analito	Resíduo HNO_3 (% peso)	Resíduo AL (% peso)
Estanho	$63,232 \pm 0,090$	$22,517 \pm 0,048$
Cobre	$14,953 \pm 0,024$	$6,244 \pm 0,019$
Silício	$12,178 \pm 0,771$	$18,904 \pm 0,329$
Titânio	$6,460 \pm 0,017$	$27,878 \pm 0,087$
Fósforo	$1,699 \pm 0,044$	$12,272 \pm 0,202$
Ferro	$1,478 \pm 0,011$	$6,827 \pm 0,026$
Cálcio		$4,139 \pm 0,001$
Zircônio		$1,219 \pm 0,005$

Fonte: da autora, 2016

6.7.2. Amostra B

Conforme pode ser visto na Tabela 24, após a lixiviação, cobre dissolvido na solução concentrada de ácido nítrico e na água de lavagem da Amostra B foi encontrado majoritariamente. Níquel dissolvido também foi encontrado, minoritariamente. Os resíduos nos filtros continham compostos de estanho, de cobre, de titânio, de silício, de ferro, de cálcio e de níquel e estão listados na Tabela 25, onde AL é abreviação de água de lavagem.

Tabela 24: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação ácida da Amostra B

Analito	Solução HNO₃ (% peso)	Água lavagem (% peso)
Cobre	95,692 ± 0,004	67,901 ± 0,001
Zinco	1,599 ± 0,001	1,235 ± 0,001
Níquel	1,554 ± 0,001	1,646 ± 0,001
Bário	1,155 ± 0,003	29,218 ± 0,001

Fonte: da autora, 2016

Tabela 25: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra B

Analito	Resíduo HNO₃ (% peso)	Resíduo AL (% peso)
Estanho	57,352 ± 0,093	28,136 ± 0,057
Cobre	41,135 ± 0,042	16,238 ± 0,029
Titânio	1,513 ± 0,023	8,035 ± 0,053
Silício		25,392 ± 0,376
Ferro		9,178 ± 0,029
Césio		7,666 ± 0,113
Cálcio		4,247 ± 0,101
Níquel		1,108 ± 0,012

Fonte: da autora, 2016

No resíduo insolúvel da água de lavagem da Amostra B, foram encontrados compostos de césio. A água da torneira pode conter césio como impureza em torno de 0,02 µg.L⁻¹, a água destilada menos que 0,00001 µg.L⁻¹ e o ácido nítrico < 0,01 µg.L⁻¹ segundo IYENGAR e SANSONI (1978) *apud* Krug (2008). No entanto, todas as amostras utilizaram a mesma água e ácido, sendo que apenas a Amostra B apresentou o césio.

6.7.3. Amostra C

Conforme pode ser visto na Tabela 26, após a lixiviação, cobre dissolvido na solução concentrada de ácido nítrico e na água de lavagem da Amostra C foi encontrado majoritariamente. Níquel dissolvido também foi encontrado, minoritariamente. Os resíduos nos filtros continham compostos de estanho, de cobre, de silício, de titânio, de fósforo, de ferro, de cálcio, de zircônio, de níquel e de zinco e estão listados na Tabela 27, onde AL é abreviação de água de lavagem.

Tabela 26: Resultado da caracterização por EDX para a lixiviação ácida da Amostra C

Analito	Solução HNO₃ (% peso)	Água lavagem (% peso)
Cobre	96,216 ± 0,003	90,698 ± 0,001
Níquel	2,513 ± 0,001	3,101 ± 0,001
Cálcio	1,271 ± 0,003	6,201 ± 0,001

Fonte: da autora, 2016

Tabela 27: Resultado da caracterização por EDX para os resíduos da Amostra C

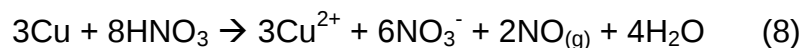
Analito	Resíduo HNO₃ (% peso)	Resíduo AL (% peso)
Estanho	54,058 ± 0,086	21,002 ± 0,068
Cobre	29,334 ± 0,035	20,009 ± 0,043
Silício	12,102 ± 0,843	19,328 ± 0,710
Titânio	2,401 ± 0,033	10,815 ± 0,085
Fósforo	2,105 ± 0,055	9,670 ± 0,445
Ferro		7,641 ± 0,036
Cálcio		6,893 ± 0,195
Zircônio		1,808 ± 0,010
Níquel		1,708 ± 0,021
Zinco		1,126 ± 0,015

Fonte: da autora, 2016

6.7.4. Discussão dos resultados da lixiviação ácida

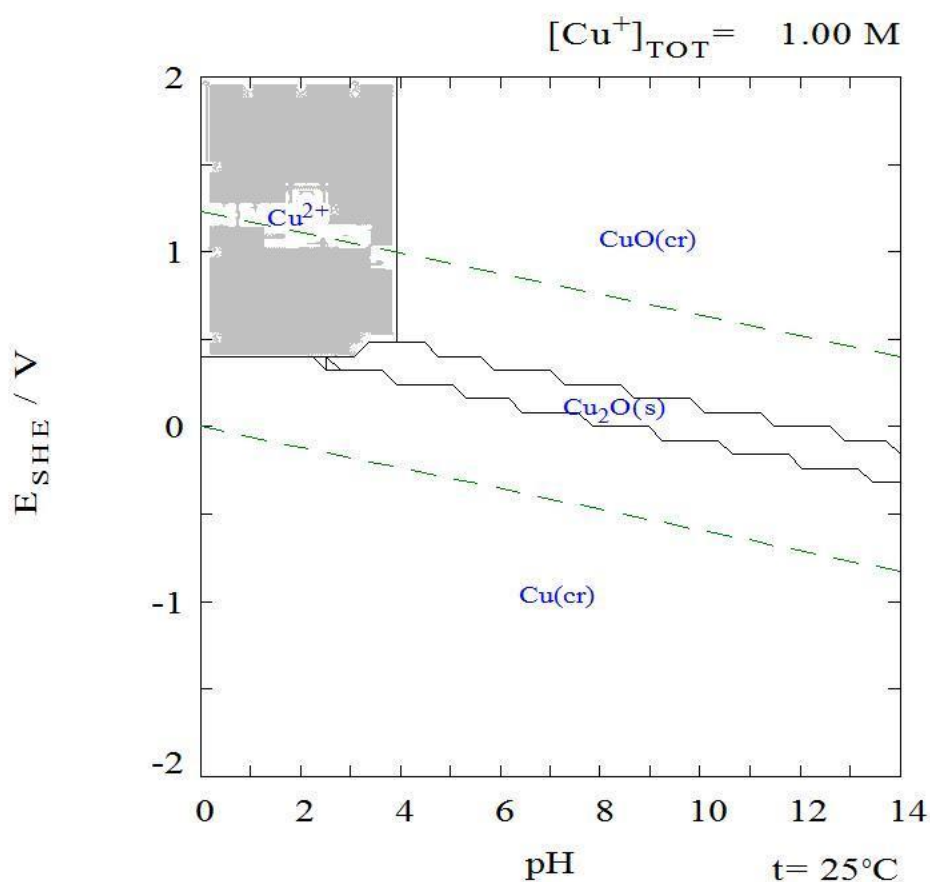
A oxidação e solubilização do cobre pelo processo hidrometalúrgico ocorre em soluções ácidas, em meio oxidante com pH menor que 4 e potencial da reação maior que 0,4V, conforme o Diagrama de Pourbaix na Figura 23, página 79.

Ácido nítrico concentrado (8M) dissolve o cobre rapidamente, segundo a equação (8), página 79 (VOGEL, 1981).



O cobre foi muito solubilizado nessa etapa, conforme esperado, com concentrações maiores que 90% em peso nas soluções e aproximadamente 15% em peso nos precipitados de todas as amostras. Como ainda foi encontrado cobre no precipitado, seria necessário mais uma etapa de lixiviação no material retido para extração quantitativa do metal.

Figura 23: Sistema ideal Cu-H₂O à 25°C



Fonte: da autora, *software* Hydra-Medusa, 2017.

A dissolução do níquel pelo processo hidrometalúrgico ocorre em soluções ácidas, em meio oxidante com pH menor que 5 e potencial da reação maior que 0V, conforme o Diagrama de Pourbaix na Figura 24, página 80.

O ácido nítrico diluído e concentrado oxida o níquel metálico facilmente a frio, segundo a equação (9), página 80 (VOGEL, 1981).

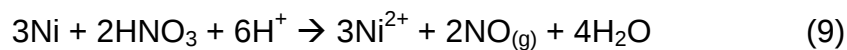
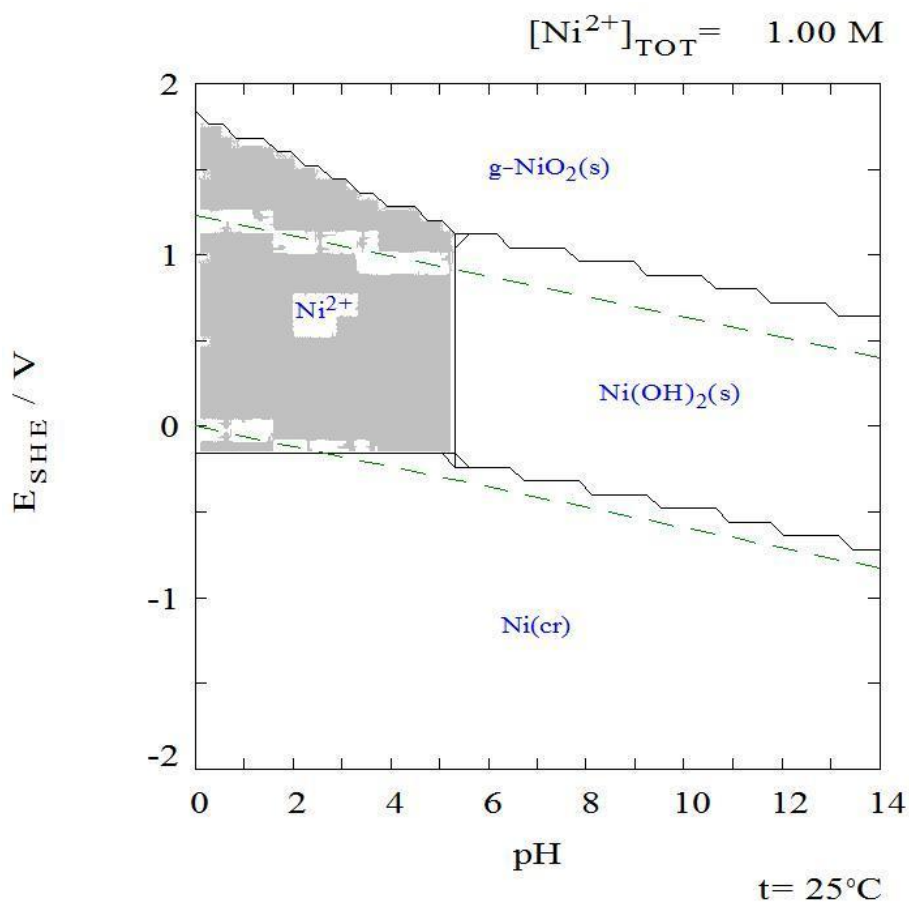


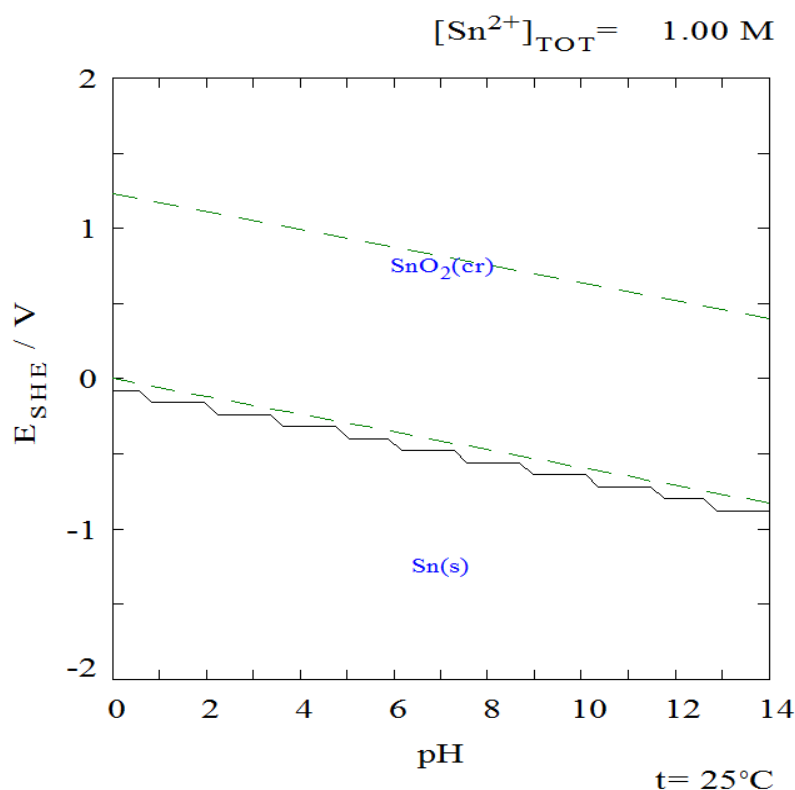
Figura 24: Sistema ideal Ni-H₂O à 25°C



Fonte: da autora, software Hydra-Medusa, 2017

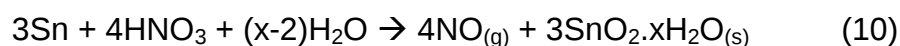
O níquel foi encontrado em todas as amostras, mas em baixas concentrações comparado ao cobre (menor que 3% em peso). O níquel foi obtido em baixas concentrações nas placas de circuito impresso de REEE nas pesquisas de Oliveira *et al.* (2010) e Bizzo *et al.* (2014).

O Diagrama de Pourbaix na Figura 25, página 81, ilustra a dissolução do estanho com pH e potencial de oxi-redução próximo a zero, com uma tendência de ocorrer em meio redutor.

Figura 25: Sistema ideal Sn-H₂O à 25°C

Fonte: da autora, *software* Hydra-Medusa, 2017.

O ácido nítrico concentrado oxida o estanho metálico, segundo a equação (10) (VOGEL, 1981).



Compostos de estanho precipitaram para todas as amostras.

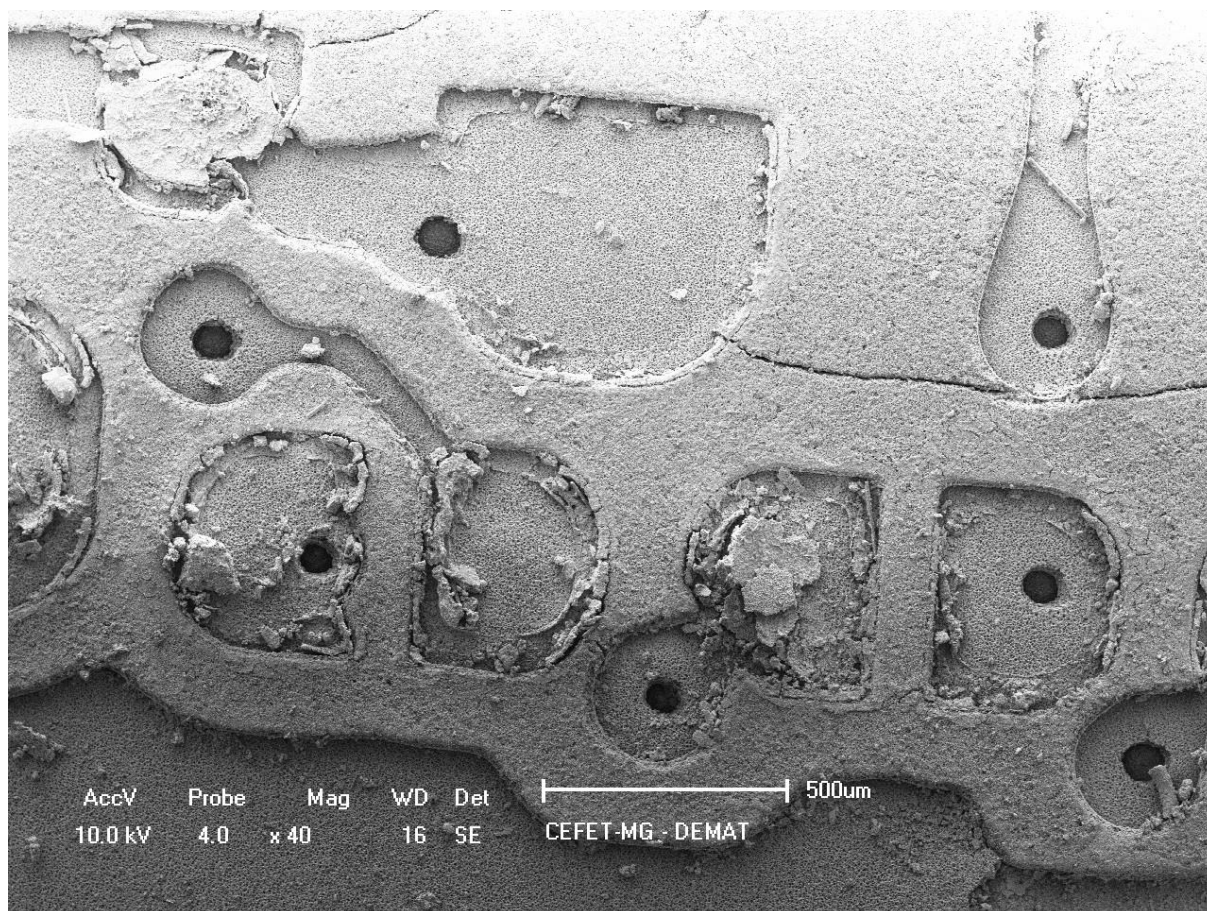
Houve uma variação da composição química e concentração de metais nas diferentes amostras, o que também foi verificado por Moraes (2011), a qual estudou PCI de telefones celulares. Essas diferenças podem estar associadas com o tipo de placa e com a inovação tecnológica (Yamane *et al.*, 2011 *apud* Correa *et al.*, 2015), e também à origem dos materiais (Ylyas *et al.*, 2007 *apud* Correa *et al.*, 2015).

6.8. Microscopia das placas após os processos de lixiviação

Imagens das amostras após todo o tratamento químico foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A micrografia da Amostra C mostra

como os agentes lixiviantes degradaram a fase polimérica e reagiram com os contatos e demais elementos elétricos. O resultado está na Foto 13.

Foto 13: Micrografia da Amostra C após tratamento químico



Fonte: da autora, 2016

6.9. Tratamento dos efluentes das lixiviações

Após a purificação dos líquidos e das águas de lavagem, ambos devem ser unidos e neutralizados com os líquidos ácidos, após a extração dos metais de interesse. O hidróxido de sódio (NaOH) reage com o ácido nítrico (HNO_3), formando nitrato de sódio, um sal inodoro, incolor, solúvel em água, usado em fertilizantes e carnes enlatadas para preservar a cor (LIDE, 2007).

7. CONCLUSÕES

A reciclagem de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) é um tema importante economicamente devido à alta concentração de metais encontrada nos produtos sucateados, principalmente cobre nas placas de circuito impresso (PCI).

Nos últimos anos, o cobre tem sido importado pelo Brasil. Isso torna as PCI uma fonte importante de cobre secundário, ou seja, reciclado.

O cobre e o níquel possuem cadeias para extração secundária em países como os Estados Unidos. O Brasil também produz cobre secundário, mas não muito.

Apesar de a caracterização química ter sido feita com uma técnica semiquantitativa, os resultados em termos da presença de elementos químicos corresponderam à literatura estudada sobre reciclagem de placas de circuito impresso (PCI).

A literatura de reciclagem de REEE não cita muitas pesquisas utilizando o ácido nítrico. Esse estudo pretendeu contribuir nesse sentido, pois esse ácido é um reagente de baixo custo, de fácil acesso atualmente e se mostrou bastante versátil, pois oxidou cobre e níquel, metais com alto valor de mercado.

A lixiviação com ácido nítrico se mostrou eficaz e eficiente, principalmente se comparada aos resultados obtidos na literatura de lixiviação com ácido sulfúrico, que é um padrão industrial e tem sido usado nas pesquisas de reciclagem de placas de circuito impresso de equipamentos eletrônicos. As outras vantagens são que não é preciso adicionar outros reagentes como o peróxido de oxigênio, já que o ácido nítrico é bastante forte e também funciona como agente oxidante.

O estanho, abundante nas PCI e proveniente das soldas também é um metal com alto valor comercial atualmente.

O níquel não está tão presente, mesmo na literatura consultada. Seguramente, porque é usado no revestimento das poucas áreas expostas, como os contatos elétricos, atuando na proteção contra a corrosão.

É preciso ajustar a concentração dos lixivantes básico e ácido para otimizar o tratamento químico.

As PCI de aparelhos não originais apresentaram praticamente a mesma composição química das demais placas, exceto pela presença do cério, um elemento muito tóxico e perigoso, o qual foi encontrado apenas na Amostra B.

As PCI são uma fonte secundária de metais que não deve ser desprezada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook. **Properties and Selection: Non-ferrous alloys and alloys and special-purpose materials**, 1992, v.2.

AFONSO, Júlio Carlos; JÚNIOR, Sérgio de Souza Henrique; MOURA; Felipe Pereira; CORREA, Roger de Souza; VIANNA, Cláudio Augusto; MANTOVANO, José Luiz. Processamento de placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos de pequeno porte. **Química Nova**, v.36, n.4, p.570-576, 2013.

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL – ABDI. Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos – Análise de Viabilidade Técnica e Econômica, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE TELECOMUNICAÇÕES – ANATEL. Disponível em: <<http://portal.anatel.gov.br/institucional>>. Acesso em: 01 fev. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA – ABINEE. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/noticias/com14.htm>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE. **Resíduos Sólidos: Manual de Boas Práticas no Planejamento**, 2013. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/manual_apresentacao.cfm>. Acesso em: 20 dez. 2016.

ASHBY, Michael F. **Materials Selection in Mechanical Design**. 4ed. Elsevier Ltd., 2011.

ASHBY, Michael F.; JOHNSON, Kara. **Materiais e Design: Arte e ciência da seleção de materiais no design de produto**. 2ed. Rio de Janeiro: Elsevier Ltd, 2011.

ASKELAND, Donald R.; Phulé, Pradeep P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

BARNHURST, Robert J. ASM Handbook. **Properties and Selection: Non-ferrous alloys and alloys and special-purpose materials**, 1992, v.2.

BIGANZOLI, L.; FALBO, A.; FORTE, F.; GROSSO, M.; RIGAMONTI, L. Mass balance and life cycle assesment of the waste electrical and electronic equipment management system implemented in Lombardia Region (Italy). **Science Total Environment**, v.75, p.524-525, 2015.

BIZZO, Waldir A.; FIGUEIREDO, Renata A.; ANDRADE, Valdelis F. Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation. **Materials**, v.7, p.4555-4566, 2014.

BIRLOAGA, Ionela; MICHELIS, Ida De; FERELLA, Francesco; BUZATU, Mihai; VEGLIÒ, Francesco. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. **Waste Management**, v.33, p.935-941, 2013.

BROWN, C.J. Metal recovery by ion exchange and electrowinning. Electrochemistry for a Cleaner Environment. Electrosynthesis Company, Inc. p.183-205.

CAVALCANTI, José Eduardo W. DE A. Manual de Tratamento de Efluentes Industriais. 3ª ed. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda. 453 p., 2016.

CEBALLOS, Diana Maria; DONG, Zhao. The formal electronic recycling industry: Challenges and opportunities in occupational and environmental health research. **Environment International**, v.95, p. 157-166, 2016.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM – CEMPRE. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/artigos>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM/MCT. LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves. 5ª ed. **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro, Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. 2010. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/712/CCL00220010.pdf?sequence=3>. Acesso em: 04 mar. 2016.

CIMINELLI, V.S.T. Hidrometalurgia, 2015.

COMITÊ GESTOR DA INTERNET NO BRASIL – CGI. Disponível em: <https://www.cgi.br/publicacao/pesquisa-sobre-o-uso-das-tecnologias-de-informacao-e-comunicacao-nos-domicilios-brasileiros-tic-domicilios-2015/>>. Acesso em: 22 nov. 2016.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 04 dez. 2016.

COOMBS, Clyde F. **Printed Circuits Handbook**. 6. ed. New York: Mc Graw Hill, 2008. 1633 p.

COPPER ALLIANCE - Disponível em: <<http://copperalliance.org>>. Acesso em: 03 dez. 2016.

CORREA, Mónica M. Jiménez; MORAES, Viviane T. de; ESPINOSA, Denise C.R.; TENÓRIO, Jorge A.S.; SILVAS, Flávia P.C.; CALDAS, Marcos P.K. Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. **Waste Management**, v.46, p.503-510, 2015.

CREAMER, N.J.; BAXTER, V.S.; HENDERSON, J.; POTTER, M.; MACASKIE, L.E. Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by *desulfovibrio desulfuricans*. **Biotechnology Letters**, v.28, p.1475-1484, 2006.

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.158, p.228-256. 2008.

DAS, A.; VIDYADHAR, A.; MEHROTRA, S.P. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. **Resources, Conservation and Recycling**, v.53, 464-469, 2009.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]. Porto Alegre. EDIPUCRS, 2007.

DEVECI, H.; YAZICI, E.Y. Ferric sulfate leaching of metals from waste printed circuit boards. **International Journal of Mineral Processing**, v.133, p.39-45, 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Sumário Mineral 2015**, v.35, Brasília, 2015. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/zinco-sumario-mineral-2015>>. Acesso em: 01 jan. 2017.

ELECTRONIC PRODUCTS RECYCLING ASSOCIATION – EPRA. Disponível em: <<http://www.epra.ca>>. Acesso em: 01 jan. 2017.

EUROPEAN RECYCLING PLATFORM – ERP. Disponível em: <<http://erp-recycling.org/who-we-are/profile/>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

ELECTRONIC PRODUCTS RECYCLING ASSOCIATION – EPRA. Disponível em: <<http://epra.ca/who-we-are>>. Acesso em: 01 jan. 2017.

ELECTRONICS PRODUCT STEWARDSHIP CANADA – EPSC. Disponível em: <<http://epsc.ca/>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

FELDMAN, A.V. Method for Processing Scrap of Electronic Instruments. **U.S. Patent 5.217.171**, 8 June 1993.

GROUPE SPECIALE MOBILE ASSOCIATION – GSMA. Disponível em: <<http://www.gsma.com/publicpolicy/mobile-and-the-environment/mobile-recycling>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

HABASHI, Fathi. **A Textbook of Hydrometallurgy**. Québec: Métallurgie Extractive Québec, Enr, 1993.

HAGELÜKEN, C. Recycling of electronic scrap at Umicore precious metals refining. **Acta Metall. Slovaca**, v.12, p.111-120, 2006.

HAMPSHIRE, William B. ASM Handbook. Properties and Selection: Non-ferrous alloys and alloys and special-purpose materials, 1992, v.2.

HINO, T.; AGAWA, R.; MORIYA, Y.; NISHIDA, M.; TSUGITA, Y.; ARAKI, T. Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v.11, p.42-54, 2009.

HUANG, J.; CHEN, M.; CHEN, H.; CHEN, S.; SUN, Q. Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Bronsted acidic ionic liquid. **Waste Management**, v.34, p.483–488, 2014.

HUANG (2015)

IJI, M.; YOKOYAMA, S. Recycling of printed wiring boards with mounted electronic components. **Circuit World**, v. 23, p.10-15, 1997.

ILYAS, S.; LEE, J.C.; CHI, R. Bioleaching of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation. **Hydrometallurgy**, v.131-132, p.138-143, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DO COBRE – PROCOBRE. Disponível em: <<http://www.procobre.org/pt/noticias/cobre-um-metal-importante-para-a-logistica-reversa/>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

INTERNATIONAL DATA CORPORATION BRAZIL – IDC. Disponível em: <http://br.idclatin.com>>. Acesso em: 17 dez. 2017.

JAWITZ, Martin W. **Printed Circuit Board Materials Handbook**. McGraw Hill Professional, 784p, 1997.

JULANDER, Anneli; LUNDGREN, Lennart; SKARE, Lizbet; GRANDÉR, Margaretha; PALMA, Brita; VAHTER, Marie; LIDÉNA, Carola. Formal recycling of e-waste leads to increased exposure to toxic metals: An occupational exposure study from Sweden. **Environment International**, v.73, p.243-251, 2014.

KHANDPUR, R. S. **Printed Circuit Boards: Design, Fabrication, and Assembly**. McGraw Hill professional, 2006.

KASPER, Ângela Cristina. Caracterização e reciclagem de materiais presentes em sucatas de telefones celulares. 2011. 120f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KELLEY, Edward J. Chapter Introduction to Base Materials. COOMBS, Clyde F. **Printed Circuits Handbook**. 6.ed. New York: Mc Graw Hill, 2008. 1633 p.

KIM, B.; LEE, J.; SEO, S.; PARK, Y.; SOHN, H. A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts. **JOM**, v.56, p.55-58, 2004.

KRUG, Francisco José. **Método de prepare de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânica para análise elementar**. Esalq USP, 2008. 340p.

LIDE, David R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 87^a ed. 2006-2007.

LONDON METAL EXCHANGE – LME. Disponível em: < <https://www.lme.com/>>. Acesso em: 01 jan. 2017.

MARCO, I.; CABALLERO, B.M.; CHOMÓN, M.J.; LARESGOITI, M.F.; TORRES, A.; FERNÁNDEZ, G.; ARNAIZ, S. Pyrolysis of electrical and electronic wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.82, p.179-183, 2008.

MENETTI, R.P.; TENÓRIO, S.A.J. Recycling of Precious Metals from Electronic Scraps. In Proceedings of the 50th Annual Congress of ABM, São Pedro, SP, Brazil, p.625-634, 1995.

METAL PRICES. Disponível em: < <https://www.metalprices.com/>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. Logística Reversa. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/logistica-reversa>>. Acesso em 01 dez 2016.

MIRANDA, F. M. de P. **Desenvolvimento de uma metodologia para reciclagem de metais em placas de celulares do tipo smartphone por rota hidrometalúrgica**, Belo Horizonte, MG, 2016.

MORAES, Viviane Tavares. Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos. 2011. 135f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

MORGAN, Alexander B.; WILKIE, Charles A. **Non-Halogenated Flame Retardant Handbook**. Wiley. 2014.

NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE. Disponível em: <<https://www.nickelinstitute.org>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

NUNES, L.P. Fundamentos de Resistência à corrosão. Rio de Janeiro: Interciência, 2007.

OLIVEIRA, P.C.; CABRAL, M.; NOGUEIRA, C.A.; MARGARIDO, F. Printed circuit boards recycling: Characterization of granulometric fractions from shredding process. **Materials Science Forum**, v.636-637, p.1434-1439, 2010.

PARREIRA, Paulo Sérgio. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. LFNATEC Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v.10, n.01, 2006. Londrina, PR.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M., 2006, **Fundamentals of electrochemical deposition**, 2^a ed., John Wiley & Sons, USA.

POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS – PNRS. Brasil. Lei nº 12.305, de 02 de agosto 2010.

POPOV, Konstantin I.; DJOKIC, Stojan S.; GRGUR, Branimir N. **Fundamental aspects of electrometallurgy**, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.

PROCOBRE. Disponível em: <http://procobre.org/pt/>. Acesso em: 12 ago. 2016.

RATNA, Debdatta. Epoxi Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy, v.16, n.5, 2005.

RECYCLING ELECTRICAL PRODUCERS INDUSTRY CONSORTIUM – REPIC. Disponível em: <http://www.repic.co.uk/About>. Acesso em 01 dez 2016.

ROBERTSON, A.R. ASM Handbook. Properties and Selection: Non-ferrous alloys and alloys and special-purpose materials, 1992, v.2.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE A GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS – SINIR. Disponível em: <http://www.sinir.gov.br/web/guest/inicio>. Acesso em: 01 dez. 2016.

SONG, Qingbin; WANG, Zhishi; LI, Jinhui. Environmental performance of municipal solid waste strategies based on LCA method: a case study of Macau. **Journal of Cleaner Production**, v.57, p.92-100, 2013.

SONNEMANN, G. Background report for a UNEP guide to Life Cycle Management – A bridge to sustainable products. Disponível em http://lcinitiative.unep.fr/default.asp?site=lcinit&page_id=A9F77540-6A84-4D7D-F1C-7ED9276EEDE3. Acesso em: 01 mai. 2016.

STUHLPFARRER, Philipp; LUIDOLD, Stefan; ANTREKOWITSCH, Helmut. Recycling of waste printed circuit boards with simultaneous enrichment of special metals by using alkaline melts: A green and strategically advantageous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.307, p.17–25, 2016.

SUN, Z.H.I.; XIAO, Y.; SIETSMA, J.; AGTERHUIS, H.; VISSER, G.; YANG, Y. Characterisation of metals in the electronic waste of complex mixtures of end-of-life ICT products for development of cleaner recovery technology. **Waste Management**, v.35, p.227-235, 2015.

TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E.Y.; DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, v.25, p.28-37, 2012.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. **US geological survey minerals yearbook 2014 – Tin**, Advance Release, 2016. Disponível em:

<<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tin/myb1-2014-tin.pdf>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. National Minerals Information Center. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>>. Acesso em 01 dez 2016. 2015

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. National Minerals Information Center. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>>. Acesso em 01 dez 2016. 2016

VEIT, Hugo Marcelo. Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso. 2005. 101f. Tese (Doutorado) – Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VEIT, H.M.; PEREIRA, C.C.; BERNARDES, A.M. Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v.54, p.45-47, 2002.

VOGEL, Arthur Israel. Química analítica qualitativa. São Paulo. 1981.

VOGEL, Arthur Israel. Química analítica quantitativa. São Paulo. 2002.

WANG, H.; GU, G.; QI, Y. Crushing performance and resource characteristic of printed circuit board scrap. **Journal of Central South University of Technology**, v.12, p.552-555, 2005.

YAMANE, Luciana Harue; MORAES, Viviane Tavares de; ESPINOSA, Denise; ROMANO, Croce; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, v.31, p.2553-2558, 2011.

YAZICI, E.Y.; DEVECI, H. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H_2SO_4 – CuSO_4 – NaCl solutions. **Hydrometallurgy**, v.139, p.30-38, 2013.

YOO, J.M.; JEONG, J.; YOO, K.; LEE, J.C.; KIM, W. Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. **Waste Management**, v.29, p.1132-1137, 2009.

ZHAO, Y.; WEN, X.; CAO, Y.; LI, B.; TAO, D. Recovery of copper from printed circuit board. **Minerals and Metallurgical Processing**, v. 21, p.99-102, 2004.

ZHOU, T.; HE, X.; GUO, C.; YU, J.; LU, D.; YANG, Q. Synthesis of a novel flame retardant phosphorus/nitrogen/siloxane and its application on cotton fabrics. **Textile Research Journal**, v.85, p.701-708, 2015.