

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M

**Produção de pó de cobre eletrolítico a partir de resíduos de
placas de circuito impresso**

Edwin José Maria Figueroa Ocampo

Porto Alegre
2017

EDWIN JOSÉ MARIA FIGUEROA OCAMPO
Engenheiro Metalúrgico

**PRODUÇÃO DE PÓ DE COBRE ELETROLÍTICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino
Co-Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

Reitor: Rui Oppermann

Vice-Reitora: Jane Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretor: Carla Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Afonso Reguly

O15p	<p>Ocampo, Edwin José Maria Figueroa Produção de pó de cobre eletrolítico a partir de placas de circuito impresso / Edwin José Maria Figueroa Ocampo. – 2017.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2017.</p> <p>Orientador: Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino Coorientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit</p> <p>1. Placas de circuito impresso. 2. Reciclagem. 3. Cobre. I. Tubino, Rejane Maria Candiota, orient. II. Veit, Hugo Marcelo, coorient. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU-628.477(043)</p>
------	---

EDWIN JOSÉ MARIA FIGUEROA OCAMPO

**PRODUÇÃO DE PÓ DE COBRE ELETROLÍTICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pela Orientadora, Coorientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Aprovada em: 07/03/2017

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Andrea de Moura Bernardes - UFRGS

Dr. Eng. Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin - Consultor

Prof. Dr. Vinícius Martins- IFSUL Campus Sapucaia do Sul

*“Dedico esta conquista à minha esposa Rosvita,
pela compreensão e apoio incondicionais*

e

*às duas razões para me sentir desafiado
continuamente, minhas filhas: Cristiane e Ariane.”*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, expresso aqui o meu sincero e profundo agradecimento a todos e cada um dos contribuintes da nação Brasileira por ter-me permitido realizar estes estudos em uma universidade pública de qualidade e gratuita.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (minha querida UFRGS) por ter-me dado a oportunidade de alcançar um novo patamar na minha vida profissional com a realização deste curso de Mestrado em Engenharia.

O meu sincero agradecimento à professora Dra. Rejane Tubino, orientadora desta dissertação, pelo acolhimento no seu laboratório e o incentivo e apoio durante o transcorrer dos trabalhos de pesquisas.

Agradeço ao professor Dr. Hugo Marcelo Veit, coorientador desta dissertação, pelo interesse, disponibilidade e ajuda prestada envolvendo os diferentes equipamentos utilizados, bem como por todo o suporte técnico e conhecimentos transmitidos na área estudada.

Meu agradecimento especial ao Professor Dr. Francisco José Kiss pela sua ajuda importante e empenho na obtenção das melhores imagens no MEV/EDS no Laboratório de Metalurgia Física – LAMEF -.

Sou muito grato aos meus colegas do Laboratório (LEAmet): Viviane L. G. Santos, Juliana Steinbach, Érica Munaretti, Pedro Buzin, Régis P. Waskow e Michael Cunha, pelo apoio prestado desde o primeiro dia e pela disponibilidade para todas as explicações que envolveram o meu retorno ao meio acadêmico.

Um obrigado ainda a todos os amigos, colegas e companheiros por ter-me brindado essa cálida e fraterna amizade ao longo do tempo que durou minha segunda passagem pela UFRGS.

SUMÁRIO

RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
1.1.1 Objetivo geral	2
1.1.2 Objetivos específicos	2
1.2 ...ESTRUTURA DO TRABALHO.....	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 A QUESTÃO DOS RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS.....	4
2.2 O PROBLEMA DA GESTÃO DOS REEE	7
2.2.1 Os resíduos eletroeletrônicos e a legislação ambiental	8
2.3 RECICLAGEM E RECUPERAÇÃO DOS MATERIAIS DOS REEE.....	9
2.4 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCI)	10
2.4.1 Características e classificação das PCI	11
2.4.2 Composição das PCI	14
2.4.3 Métodos para o processamento das PCI	16
2.4.3.1 <i>Processamento mecânico</i>	17
2.4.3.2 <i>Processos pirometalúrgicos</i>	21
2.4.3.3 <i>Processos hidrometalúrgicos</i>	22
2.4.3.4 <i>Processos eletrometalúrgicos</i>	24
2.5 METALURGIA DO PÓ.....	25
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	29
3.1 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCI).....	29
3.2 PROCESSAMENTO MECÂNICO DAS PCI.....	31
3.2.1 Redução do tamanho: Fragmentação das PCI	32
3.2.2 Cominuição	33
3.2.3 Distribuição granulométrica	35
3.2.4 Caracterização	38
3.2.5 Separação magnética	39

3.3	PROCESSAMENTO HIDROMETALÚRGICO.....	41
3.3.1	Lixiviação ácida	43
3.3.2	Lixiviação ácida em meio oxidante	44
3.4	DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA DO PÓ DE COBRE	45
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO		49
4.1	PROCESSAMENTO MECÂNICO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCI).....	49
4.1.1	Fragmentação	49
4.1.2	Cominuição	50
4.1.3	Distribuição granulométrica	54
4.1.4	Separação magnética	57
4.2	PROCESSAMENTO HIDROMETALÚRGICO.....	62
4.2.1	Lixiviação ácida	62
4.2.2	Lixiviação ácida em meio oxidante	64
4.3	DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA.....	66
 CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES		72
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		75

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Geração per capita de REEE na América do Sul.....	6
Figura 2.2: Cadeia de reciclagem dos REEE e suas etapas.....	10
Figura 2.3: Diferença entre placa pobre e placa rica.....	14
Figura 2.4: Composição média das PCI.....	15
Figura 2.5: Dissolução de cobre metálico com e sem adição de H ₂ O ₂ em H ₂ SO ₄ , 0,53M, a 20 °C	24
Figura 2.6: Estrutura dendrítica de pó de cobre.....	27
Figura 2.7: Esquema de célula eletroquímica para produção de pós metálicos.....	28
Figura 3.1: PCI classe placa mãe de computadores descartados.....	30
Figura 3.2: PCI classe memória RAM, vídeo e rede de computadores descartados	30
Figura 3.3: Componentes metálicos acessórios retirados das PCI.....	30
Figura 3.4: Fluxograma do processamento mecânico das PCI.....	32
Figura 3.5: Moinho de facas para cominuição primária, marca Rone.....	34
Figura 3.6: Moinho de facas para cominuição secundária, marca Retsch.....	35
Figura 3.7: Rotor de aço com as fileiras de facas expostas do moinho Retsch.....	35
Figura 3.8: Conjunto de peneiras montadas em agitador eletromecânico.....	36
Figura 3.9: Separador magnético a seco, utilizado no trabalho.....	40
Figura 3.10: Fluxograma do processamento hidrometalúrgico.....	43
Figura 3.11: Instalação do sistema completo para eletrodeposição de cobre.....	48
Figura 4.1: Fragmentos obtidos do corte em guilhotina.....	50
Figura 4.2: Material resultante da cominuição primária.....	50
Figura 4.3: Resíduo resultante da cominuição primária.....	52
Figura 4.4: Material cominuído com cobre metálico exposto.....	52
Figura 4.5: Material fibroso e cobre metálico exposto.....	52
Figura 4.6: Material finos por microscopia digital.....	57
Figura 4.7: Material granulados por microscopia digital.....	57
Figura 4.8: Fluxograma do balanço de massa na separação magnética no material finos.....	59
Figura 4.9: Fluxograma do balanço de massa na separação magnética no material granulados.....	59

Figura 4.10: Solução proveniente da lixiviação ácida em ácido sulfúrico a 30%.....	65
Figura 4.11: Solução proveniente da lixiviação ácida em meio oxidante, 50 e 30% H ₂ SO ₄	66
Figura 4.12: Pó de cobre eletrolítico obtido a partir da reciclagem de PCI.....	68
Figura 4.13: Dendritas de cobre e presença de composto insolúvel de Pb.....	69
Figura 4.14: Diagrama do espectro de EDS de amostra de cobre e inclusão do composto de chumbo.....	70
Figura 4.15: Imagem do MEV de micropartículas dendríticas do pó de cobre eletrodepositado.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Grau de liberação dos metais após cominuição das PCI.....	19
Tabela 4.1: Distribuição granulométrica do material resultante da cominuição primária.....	51
Tabela 4.2: Distribuição granulométrica do material peneirado oriundo da cominuição secundária.....	54
Tabela 4.3: Resultados da análise química da fração finos.....	60
Tabela 4.4: Resultados da análise química da fração granulados.....	61
Tabela 4.5: Análise química da solução iônica da lixiviação ácida com H ₂ SO ₄ , 30%...	64
Tabela 4.6: Análise química das soluções lixiviadas em meio oxidante com H ₂ SO ₄	65
Tabela 4.7: Análise química do pó de cobre eletrodepositado.....	68
Tabela 4.8: Distribuição granulométrica do pó de cobre obtido a partir de PCI.....	71

ABREVIATURAS

EEE	- Equipamentos Eletro-Eletrônicos
REEE	- Resíduos de Equipamentos Eletro-Eletrônicos
PC	- Computador Pessoal (<i>Personal Computer</i>)
PCI	- Placas de Circuito Impresso
ONGs	- Organizações Não-Governamentais
TIC	- Tecnologias da informação e comunicação
RAM	- <i>Random Access Memory</i>
MPIF	- <i>Metal Powder Industries Federation</i>
ΔH^0	- Variação de entalpia
MGM	- Material granulados magnético
MGNM	- Material granulados não magnético
MFM	- Material finos magnético
MFNM	- Material finos não magnético
ICP-OES	- Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma
FRX	- Fluorescência de Raios X
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	- Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X
EOL	- <i>End of Life Management</i>
RoHS	- <i>Restriction of Hazardous Substances</i>
WEEE	- <i>Waste Electrical and Electronic Equipment</i>
PNUMA	- Programa das Nações Unidas Para o Meio Ambiente

RESUMO

As placas de circuito impresso (PCI) estão presentes em quase todos os equipamentos eletroeletrônicos (EEE) e são componentes fundamentais dos computadores. Estes dispositivos são compostos de polímeros, cerâmicos e metais, sendo que nestes últimos encontra-se uma fração significativa de metais valiosos tais como ouro, prata e cobre. A mistura heterogênea dos referidos materiais torna sua reciclagem complexa, de forma que, tecnologias têm sido desenvolvidas e aprimoradas para a reciclagem das PCI. Esta pesquisa apresenta uma rota alternativa para recuperação do cobre contido nas PCI estudadas. Inicialmente, realizou-se um processamento mecânico constituído de fragmentação e moagem, classificação granulométrica e separação magnética, visando à liberação dos metais contidos nas placas e, principalmente, à concentração metálica do cobre. Esta rota não inclui a clássica separação eletrostática para a recuperação metálica. Foram realizadas duas lixiviações ácidas com ácido sulfúrico; a primeira para a remoção de elementos indesejados (Fe, Ni, Zn, Al) e, a seguir, uma segunda lixiviação ácida, em meio oxidante, para obtenção de um eletrólito concentrado de íons cobre. A solução eletrolítica produzida na segunda lixiviação foi submetida à eletrodeposição, obtendo-se cobre na forma de pó para a sua utilização em processos da metalurgia do pó, como matéria prima para a indústria de componentes mecânicos e científicos sinterizados. Os resultados indicaram que é possível a recuperação do cobre presente nas PCI provenientes de REEE. O pó de cobre obtido atende adequadamente a requisitos técnicos necessários para sua aplicabilidade nos processos de metalurgia do pó, como por exemplo: estrutura dendrítica, composição química apropriada e distribuição granulométrica das partículas, atingindo o objetivo geral desta pesquisa.

Palavras-chave: Reciclagem de resíduos eletroeletrônicos; Cobre; Placas de circuito impresso.

ABSTRACT

The printed circuit boards are found in almost all electrical electronic equipments (EEE) and are essential components of computers. The PCBs consist of polymers, ceramics and metals, and among the metals, there is a significant fraction of valuable metals such as gold, silver and copper. The heterogeneous mixture of these materials makes their recycling difficult. Therefore, many kinds of technologies have been developed and improved for the recycling of these electronic components. This scientific research proposes an alternative route for recovery of copper contained in the analyzed PCB. Initially, a mechanical process consisting of fragmentation and grinding, size classification and magnetic separation was performed, aiming the liberation of metals from the boards, especially the concentration of copper. This route does not include the classical electrostatic separation for metal recovery. Two acid leaching procedures were performed with sulfuric acid: the first one for removing the unwanted elements (Fe, Ni, Zn, AL), followed by a second acid leaching, in an oxidizing medium, to obtain a concentrated copper ion electrolyte. The electrolytic solution produced in the second leaching was submitted to electrodeposition obtaining copper powder, which is used in powder metallurgy processes as raw material for the industry of sintered mechanical and scientific components. The results indicate that the recovery of metals contained in PCB originated from WEEE is possible. The obtained copper powder adequately meets the technical requirements for its applicability in powder metallurgy processes, such as: dendritic structure, appropriate chemical composition and particle size distribution, reaching the general objective of this research.

Keywords: E-waste recycling; Copper; Printed circuit boards.

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

A demanda crescente, somada ao consumismo, em particular de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE), que se observa nos últimos vinte e cinco anos, levou evidentemente a um aumento da geração de resíduos provenientes destes equipamentos: os resíduos eletroeletrônicos (REEE). Esses resíduos são compostos basicamente por materiais poliméricos e metálicos que apresentam, em sua constituição, metais tóxicos e outros compostos tais como os retardadores de chama bromados que, ao serem descartados no solo, em aterros ou lixões, podem causar danos graves ao meio ambiente e à saúde das pessoas (GERBASE, 2012).

A acelerada obsolescência dos equipamentos eletroeletrônicos, em especial os computadores pessoais (PC) e aparelhos de telefonia celular, tem se apresentado como um problema cada vez mais atual e de grande relevância, pois novos modelos, com novas tecnologias, são lançados em espaços de tempo muito curtos. O próprio mercado revela-se cada vez mais em expansão, em especial nos países em desenvolvimento, onde cada pessoa é incentivada a ter o seu computador, não apenas devido à capacidade tecnológica do equipamento, mas também porque os preços de venda estão cada vez mais acessíveis. Esta diminuição de preços deve-se, em parte, à ação dos governos desses países que têm criado políticas públicas, visando a assim chamada “inclusão digital” (ABRANTES, 2009).

As placas de circuito impresso (PCI) são parte integrante de quase todos os EEE e embora, em termos de massa, elas sejam uma pequena parte do total, são precisamente os componentes mais interessantes do ponto de vista econômico. Estes dispositivos contêm frações de metais valiosos (Au, Ag, Cu, etc) que se concentram justamente nas PCI, mas, ao mesmo tempo, são os mais perigosos para o meio ambiente.

Se as PCI são a fração de maior valor agregado dos EEE, elas representam um grande desafio em termos de reciclagem e descarte adequado. Por um lado, há a presença de metais tóxicos como o chumbo, mercúrio, cádmio e outros compostos/resinas orgânicas que demandam a necessidade de pesquisar soluções para este tipo de resíduos, a fim de não causar danos graves ao meio ambiente, por outro lado, as técnicas hoje empregadas para reciclá-las, não oferecem alternativas consolidadas para a recuperação efetiva em pequenas e médias escalas dos

elementos valiosos de interesse econômico como os metais preciosos, a exemplo do ouro, e metais base, como o cobre, presentes nesses resíduos (VEIT, 2005), (LOPES, 2014).

As técnicas atuais de recuperação de metais das PCI esbarram em alto consumo de energia, emissão de gases e resíduos poluentes, além da necessidade de dispor de grandes volumes desse material. No Brasil, não há empresas que recuperam os metais das PCI. Ou seja, a reciclagem completa de resíduos eletrônicos ainda não ocorre no país. As empresas recicladoras existentes na Europa e Canadá combinam processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, com o objetivo de obter uma maior taxa de recuperação dos metais (LOPES, 2014).

Mesmo com todas as dificuldades apresentadas, a pesquisa da reciclagem de sucata eletrônica é, atualmente, uma opção importante que vem sendo incentivada por governos, instituições e ONGs (GERBASE, 2012); é a alternativa ecologicamente correta. Reciclar o resíduo eletroeletrônico contribui para a preservação do meio ambiente, além de reduzir a extração de recursos naturais não renováveis como o cobre e outros metais, que podem ser recuperados no processo, (GERBASE, 2012). Além do mais, a reciclagem não só contribui diminuindo a pressão sobre o meio ambiente, mas também gera postos de trabalho e recursos econômicos importantes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é estudar uma rota alternativa através de processamento mecânico, hidrometalurgia e eletrometalurgia para recuperação do cobre, contido em sucatas de PCI na forma de pó metálico de alta pureza, para sua utilização como matéria prima apropriada em processos da Metalurgia do Pó.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Estudar os níveis de liberação metálica em especial do cobre, a partir de uma cominuição e classificação granulométrica pré-definida das PCI;

- b) Avaliar a eficiência da concentração metálica do cobre através da separação magnética sem a utilização do processo de separação eletrostática (correntes de Eddy);
- c) Avaliar a eficiência do processo hidrometalúrgico proposto que inclui as etapas de lixiviação ácida preliminar para separação de Fe, Zn, Al, Ni, e posterior lixiviação em meio oxidante para produção de um eletrólito concentrado de cobre;
- d) Estudar a viabilidade de eletrodepositar pó de cobre, com características apropriadas para utilização como matéria-prima no processo de sinterização (metalurgia do pó), a partir do eletrólito obtido na lixiviação em meio oxidante.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Em síntese, esta dissertação está estruturada da seguinte forma:

No capítulo 1, é realizada uma breve introdução sobre o tema dos REEE, oferecendo uma ideia geral sobre a gestão desses resíduos, seu potencial de crescimento e implicações para o meio ambiente, assim como os problemas enfrentados para reciclagem das PCI.

No capítulo 2, é desenvolvido um referencial teórico sobre a questão dos REEE, dados estatísticos sobre a sua geração em algumas regiões das Américas e as consequências do acúmulo e descarte inadequado desses resíduos. Também são analisadas as características físico-químicas das PCI, iniciativas e estudos no mundo para a recuperação dos metais contidos nesses dispositivos.

No capítulo 3, são informados os materiais utilizados sendo mostrada a metodologia experimental praticada na execução deste trabalho, indicando os equipamentos utilizados e suas características, assim como as operações e procedimentos realizados.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos na pesquisa, assim como a discussão dos resultados alcançados.

Finalmente, no capítulo 5, são expostas as conclusões do estudo realizado e são formuladas algumas propostas para trabalhos futuros dentro deste contexto.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo trata da revisão teórica relativa à questão dos resíduos eletroeletrônicos, apresentando uma ideia geral sobre o tema da geração, as implicações do acúmulo e descarte inadequado desses resíduos, e iniciativas criativas para atenuar o impacto ambiental e econômico através da reciclagem, de forma a contextualizar a linha de pesquisa do presente trabalho.

2.1 A QUESTÃO DOS RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS

É inegável a importância que atualmente têm as Tecnologias da Informação e Comunicação (TIC) no desenvolvimento econômico, produtivo e social dos países. Essas tecnologias constituem a peça chave do novo modelo econômico vigente – que está baseado na sociedade da informação e do conhecimento – e que, por sua vez, contribuem para a integração e bem-estar das pessoas no mundo todo, de forma que as possibilidades de acesso e utilização às chamadas TIC têm apresentado novas categorias sociais: população “info-incluída” e população “info-excluída” (WHO, 2015 – Organização Mundial da Saúde).

Tudo isto implica num constante crescimento da produção e comércio global de EEE, particularmente aqueles que têm relação com as TIC: computadores, impressoras, telefones celulares, telefones fixos, tablets e outros (WHO, 2015).

É importante destacar, por outro lado, que o acelerado avanço tecnológico desse setor também vem provocando uma demanda crescente por equipamentos cada vez mais modernos e sofisticados. Evidentemente que esse aumento da demanda dos EEE e o descarte dos equipamentos obsoletos os converte numa fonte de resíduos, com grande potencial de crescimento.

Os termos resíduos eletroeletrônicos (REEE), lixo eletrônico ou sucata eletrônica, como comumente são denominados, referem-se a todo o resíduo oriundo do descarte de aparelhos eletrônicos, tais como: televisores, computadores pessoais e seus componentes (discos rígidos, placas mãe, placas de som, etc.), aparelhos celulares, entre outros. Estes equipamentos contêm um grande número de metais, o que se configura em elevada carga de contaminantes, quando expostos no meio ambiente e, além disso, implica no descarte de materiais com elevado valor agregado (SANTOS & SOUZA, 2010).

De acordo com um relatório publicado, em maio/2015, pelo programa da ONU para o Meio Ambiente (UNEP, 2015), através da indústria eletrônica (uma das maiores e que mais cresce no mundo) foram gerados em torno de 41,8 milhões de toneladas de REEE no ano de 2014. Deste montante, segundo especialistas, seis milhões de toneladas correspondem ao setor das TIC. Outras previsões relatam que o volume de REEE gerado, poderá chegar a 50 milhões de toneladas já em 2017 (PNUMA-BR, 2015).

Segundo esse mesmo relatório, as quantidades de REEE que são recicladas ou descartas corretamente, variam apenas entre 10 e 40%, ou seja, entre 90% (36,9 milhões de toneladas) e 60% (24,6 milhões de toneladas) destes resíduos, ou são comercializados ilegalmente, ou são jogados no lixo. A existência de uma economia não regulamentada torna difícil o cálculo exato desse setor (UNEP,2015).

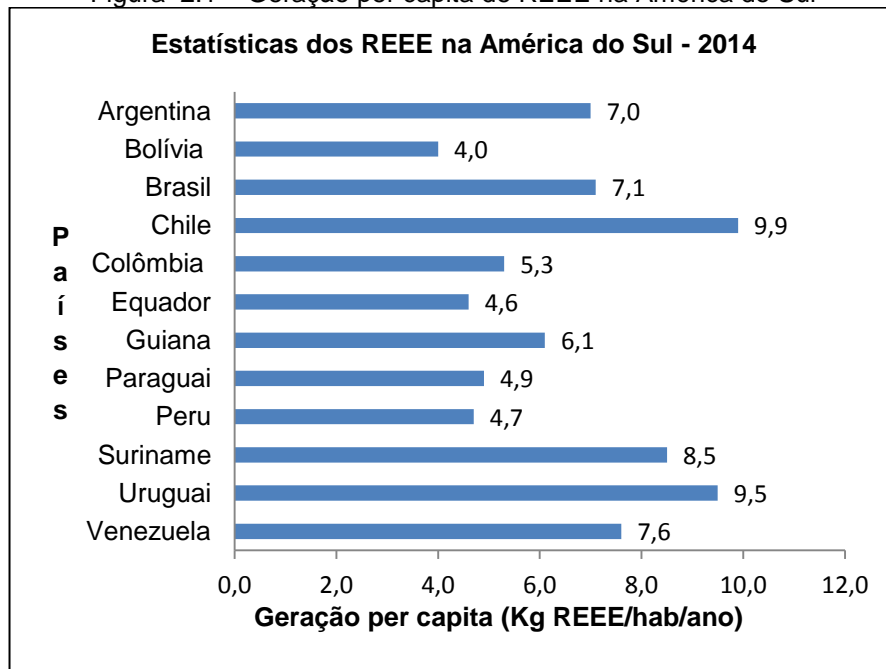
A Organização Internacional de Polícia Criminal Interpol, estima que o preço de uma tonelada de lixo eletrônico gira em torno de 500 dólares americanos. Segundo esse cálculo, conclui-se que a totalidade do lixo eletrônico não registrado (ou informalmente manuseado) incluindo ainda a quantidade que é comercializada ilegalmente, encontra-se entre 12,5 a 18,8 bilhões de dólares americanos por ano. Não é possível estimar quantos desses resíduos eletrônicos são objeto de comércio ilegal ou simplesmente abandonados no meio ambiente (UNEP, 2015).

No âmbito das Américas, conforme relatório publicado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2015), no ano de 2014, em todo o continente americano a geração de REEE foi de 11,7 milhões de toneladas. Os três países responsáveis pela maior geração de esses resíduos em valores absolutos foram: Estados Unidos (7,1 milhões de toneladas), Brasil (1,4 milhões de toneladas) e o México (1,0 milhão de toneladas). Na América Latina foram gerados em torno de 3,8 milhões de toneladas de REEE em 2014, sendo que o Brasil ocupou a primeira posição na geração de REEE (52%).

Em termos de volumes relativos, a geração per capita de REEE na América do Sul é liderada pelo Chile conforme observado na Figura 2.1.

Verificou-se ainda que, em 2012, a União Europeia contribuiu com a manufatura de 12,3 milhões de toneladas de EEE, e gerou cerca de 9,9 milhões de toneladas de REEE nesse mesmo ano, sendo a sua geração per capita de REEE de aproximadamente 20 kg REEE/habitante/ano. Já a dos norte-americanos (USA) foi de aproximadamente 7 kg REEE/habitante/ano (NAMIAS, 2013).

Figura 2.1 – Geração per capita de REEE na América do Sul



Fonte: adaptado de World Health Organization, 2016 e Baldé *et al.*, (2015)

Esses dados estatísticos globais apresentados, mesmo que relativos, por si só, são um indicativo das enormes quantidades de REEE que estão sendo geradas em todas as regiões do mundo.

É importante destacar que, durante o estudo e avaliação dos vários dados estatísticos sobre a geração global dos REEE, tem-se constatado discrepâncias entre os números apresentados; estas são atribuídas, entre outras causas já sinalizadas anteriormente, às distintas definições dadas aos REEE nos diferentes países. Nos Estados Unidos, por exemplo, REEE geralmente consistem de aparelhos ou equipamentos ligados à tecnologia da informação e comunicação (TIC), monitores e TVs, enquanto que na Europa incluem equipamentos para refrigeração, assim como dispositivos e instrumentação hospitalar (NAMIAS, 2013).

A questão dos REEE tem ganhado cada vez mais atenção nos últimos dez anos, constituindo-se num dos poucos fluxos de resíduos, em termos de geração per capita, que apresenta um constante crescimento, enquanto que muitas outras classes de resíduos estão diminuindo. De fato, o crescimento global dos REEE tem experimentado um incremento de aproximadamente 4% ao ano a nível global (WHO, 2015).

Juntamente com o aumento continuado do consumo, o problema relacionado aos resíduos, derivados do descarte desses EEE, cobra cada vez mais relevância.

Neste sentido, a iniciativa “Step” (*Solving the E-waste Problem*), acolhida pela Universidade das Nações Unidas (UNU), estima que os volumes de REEE poderão crescer em até 500% na próxima década em alguns países, chegando à marca de 48 milhões de toneladas em 2017, das quais 4,5 milhões corresponderiam à América Latina (WHO,2015); (Baldé *et al*,2015).

2.2 O PROBLEMA DA GESTÃO DOS REEE

Na literatura especializada sobre a questão dos eletroeletrônicos, podem ser encontrados inúmeros dados que apontam para o potencial de crescimento na geração de REEE. A tendência é que este quadro se mantenha desta forma por um tempo considerável, em virtude das rápidas mudanças que ocorrem neste setor de tecnologia digital, que impulsionam a substituição dos aparelhos em uso, considerados prematuramente como obsoletos, por modelos mais modernos e sofisticados.

No entanto, esse expressivo crescimento na geração dos REEE, não tem correspondido com a coleta, reuso e reciclagem desses resíduos. No que concerne a políticas eficientes para o tratamento de tais resíduos, um caminho relativamente longo ainda precisa ser percorrido (SANTOS & SOUZA, 2010).

Segundo Namias (2013), a taxa de reciclagem global em 2009, era estimada em torno de 13%, enquanto que nos Estados Unidos a taxa de reciclagem era estimada entre 13,6% e 26,6%. Estes dados foram baseados nos valores da geração de REEE de 2010, de aproximadamente 2,21 milhões de toneladas nesse país.

Essas faixas de reciclagem são bem inferiores às de outros bens que são descartados pelos consumidores, como por exemplo, os aparelhos que constituem a chamada “linha branca”, tais como refrigeradores, máquinas de lavar entre outros. Tais equipamentos apresentam uma taxa de reciclagem em torno de 70% (SANTOS & SOUZA, 2010).

Quando os resíduos eletroeletrônicos são depositados em aterros não controlados, há a possibilidade de ocorrer a lixiviação dos metais tóxicos presentes nos REEE e infiltrar-se para o solo e para as águas subterrâneas e superficiais, causando danos graves ao meio ambiente e à saúde das pessoas. A incineração desses materiais também não é indicada, pois leva à emissão de poluentes para a

atmosfera. Por exemplo, a queima de PVC libera toxinas como dioxinas e furanos, que são nocivas em homens e mulheres (GERBASE, 2012).

A gestão dos REEE constitui um dos maiores desafios que enfrenta o setor de TIC. Esses resíduos requerem uma gestão sustentável no fim da sua vida útil (EOL - *End of Life Management*), devido às implicações ambientais, sociais e econômicas associadas. É importante o entendimento de que esses resíduos são diferentes de outros resíduos e que possuem características específicas cuja gestão, tratamento e disposição final devem ser realizadas de maneira adequada e responsável (WHO, 2015).

Para uma gestão adequada dos REEE é importante adotar o princípio dos 3R (Reduzir, Reutilizar e Reciclar), que ajuda no gerenciamento dos impactos ambientais dos resíduos em todo seu ciclo de vida, mediante processos e tecnologias inovadoras e eficientes (WHO, 2015).

Estão sendo criados mecanismos inovadores para resolver o problema dos REEE. Uma forma é a redução este tipo de resíduos, reciclando e recuperando os metais valiosos e outros materiais contidos nos EEE (WHO, 2015) que representam um importante valor agregado, conforme visto anteriormente.

Evidentemente, nessa reciclagem devem ser utilizados processos de gestão adequados e processos ambientalmente sustentáveis, pois alguns EEE utilizam tecnologias complexas na sua fabricação que requerem metodologias e técnicas específicas e processos de recuperação especializados, assim como investimentos técnicos e econômicos compatíveis para a obtenção de resultados eficazes.

Na análise, sob outra perspectiva, sabe-se que a reciclagem não só contribui diminuindo a pressão sobre o meio ambiente, mas também gera postos de trabalho e recursos econômicos importantes. Calcula-se que o mercado de resíduos em escala mundial - desde a coleta até a reciclagem - representa aproximadamente 410 bilhões de dólares americanos por ano, excluído aqui o gigantesco mercado informal (UNEP, 2015)

2.2.1 Os resíduos eletroeletrônicos e a legislação ambiental

Na Europa, a gestão ambiental dos resíduos eletroeletrônicos gira em torno de duas diretivas: A WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*) e a Diretiva RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*). Esta última restringe o uso de pelo

menos seis substâncias perigosas (Cd, Pb, Hg, difenil-polibromados, éteres difenil-polibromados e cromo hexavalente) (KASPER, 2016).

No Brasil, em agosto de 2010, foi sancionada a “Política Nacional de Resíduos Sólidos” (Lei nº 12.305, Brasil,2010). De forma geral, essa Lei destaca a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos adquiridos e obriga os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e os próprios consumidores a se estruturarem no sentido de organizar e implementar sistemas de logística reversa, mediante o retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, para: agrotóxicos, pneus, óleos lubrificantes, lâmpadas fluorescentes e os eletroeletrônicos e seus componentes e periféricos.

Trata-se, sem dúvida, de um passo importante para o país na questão relacionada ao lixo e particularmente aos resíduos eletroeletrônicos.

2.3 RECICLAGEM E RECUPERAÇÃO DOS MATERIAIS DOS REEE

O processo de reciclagem e recuperação dos REEE é um dos processos técnicos de tratamento ambiental mais utilizado na gestão sustentável dos mesmos. A reciclagem permite a recuperação de metais e/ou materiais que servem de matéria-prima para a produção dos próprios EEE e várias outras aplicações produtivas.

O programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e a iniciativa StEP 2009 (*Solving the E-Waste Problem,2009*) no seu relatório “Reciclando: dos REEE aos Recursos” (“*Recycling-From E-Waste to Resources*”) destaca a importância da reciclagem para o controle da contaminação ambiental proveniente dos materiais perigosos contidos nos REEE. Esse estudo esclarece que os EEE modernos podem conter até 60 tipos de elementos diferentes; uns com valor elevado como ouro, prata e cobre, outros de caráter perigoso, ou ambos. Assim sendo, os EEE são os maiores consumidores de vários metais preciosos e especiais ou raros, o que os torna em dispositivos que contribuem para uma importante demanda desses metais em nível mundial (PNUMA, Iniciativa StEP, 2009).

A cadeia operacional de reciclagem dos REEE está integrada por três etapas: (I) coleta, (II) pré-processamento (inclui: classificação, desmanche e processamento mecânico) e finalmente (III) processamento final. O resultado dessa cadeia costuma ser a separação de componentes e frações de materiais que podem voltar a ser

introduzidos no mercado para sua reutilização e/ou ser fonte de matéria-prima para outros processos ou aplicações, (PNUMA, Iniciativa StEP, 2009).

A Figura 2.2 ilustra, de forma resumida, a cadeia de reciclagem dos REEE e suas etapas subsequentes.

Figura 2.2 – Cadeia de reciclagem dos REEE e suas etapas



Fonte: adaptado de World Health Organization, 2016

2.4 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCI)

A placa de circuito impresso é um componente básico, largamente utilizado em toda a indústria elétrica e eletrônica, sendo constituída por uma placa (ou cartão) onde são impressas ou depositadas trilhas de cobre ou outro metal. Enquanto a placa se comporta como um isolante (dielétrico), as trilhas têm a função de conectar eletricamente os diversos componentes e as funções que representam.

As primeiras patentes referentes a placas de circuito impresso datam de 1903, mas as placas, no formato próximo ao que se apresenta hoje, surgiram com a invenção creditada ao engenheiro austríaco Paul Eisler em 1936, que procurava melhorar a transmissão dos impulsos elétricos entre os diversos componentes eletrônicos de um circuito. Ao longo dos anos, as placas adquiriram diferentes formas e avanços tecnológicos. Os circuitos impressos foram usados pela primeira vez por volta de 1943, até chegar às atuais Placas de Circuito Impresso (PROTUT Eletrônica, UFP, 2016).

A PCI tanto constitui substrato mecânico para os componentes eletrônicos que formam o circuito (resistores, capacitores, processadores, circuitos integrados,

transistores, diodos, componentes magnéticos, terminais e conectores) como viabiliza, devido às trilhas de cobre ou outros metais, o contato entre esses elementos. Convém observar que tanto, as propriedades elétricas quanto a performance do circuito estão intimamente ligadas ao dimensionamento dessas trilhas, mais especificamente à sua largura, espessura e espaçamento entre elas. (MELO, RIOS & GUTIERREZ, 2001).

As placas de circuito impresso (PCI) estão presentes em quase todos os equipamentos eletroeletrônicos (EEE) e são componentes fundamentais dos computadores e telefones celulares. Dentro de cada computador existe um conjunto de placas de circuito impresso (PCI), formado pela placa mãe, a placa de rede, a placa de vídeo, de som, placa de memória RAM, etc. De forma geral, as PCI são compostas de polímeros, cerâmicos e metais, sendo que nestes últimos encontra-se uma fração significativa de metais valiosos como ouro, prata, cobre e metais especiais (Pd, Pt, Ga). Essa mistura heterogênea de materiais torna sua reciclagem complexa, de forma que tecnologias têm sido desenvolvidas e aprimoradas para a reciclagem deste dispositivo ou componente eletrônico.

O volume dos EEE produzido não permite conclusões exatas sobre as quantidades de PCI utilizadas. Estimativas recentes quantificam que, de toda a sucata eletrônica gerada, um volume entre 2 e 6% (em massa) corresponderia às PCI. Algumas fontes na literatura estimam que as PCI constituem 3% dos REEE. (STUHLPFARRER, LUIDOLD & ANTREKOWITSCH, 2016).

2.4.1 Características e classificação das PCI

São conhecidas atualmente ao menos duas formas de denominar ou classificar as placas de circuito impresso: uma delas é em função da tecnologia envolvida na sua manufatura. As mais antigas são denominadas de face simples (quando somente uma face da placa é revestida com cobre), face dupla (quando os dois lados da placa são revestidos de cobre) e multicamadas – *Multilayer* (quando levam de 4 até 16 camadas de cobre entre as camadas de fibra de vidro) (MORAIS, 2011).

Embora o mercado se concentre ainda em placas de quatro, seis ou oito camadas, já existem algumas aplicações com aproximadamente 32 camadas. Para se ter uma ideia da complexidade de fabricação de uma placa multicamada, vale

dizer que seu processo produtivo envolve mais de 30 etapas. (MELO, RIOS & GUTIERREZ, 2001).

Outra forma de classificar as PCI leva em conta o material que as constitui, ao que a indústria costuma designar como “*laminado*”. Quando a base do laminado é um aglomerado de papel e resina fenólica, utiliza-se a nomenclatura FR-2 (*Flame Resistant-2*), esta denominação é dada em função das características de resistência mecânica; na sua fabricação são montadas em fase simples. As aplicações usuais são em aparelhos de TV, eletrodomésticos, jogos eletrônicos e outras.

A classe de placa denominada FR-4 (*Flame Resistant-4*), na qual o laminado é de fibra de vidro com resina epóxi, que é um material mais resistente, impermeável, isolante e maior dureza do que aquele usado na FR-2, é também encontrada nas configurações de dupla face e multilayer. Em razão dessa característica, encontra aplicação em equipamentos que necessitam de especificações mais rígidas, assim como necessidade de velocidade na transmissão de dados (equipamentos das TIC, informática, telecomunicações, controles industriais, automatização bancária, entre outros) (MELO, RIOS & GUTIERREZ, 2001).

Existe ainda outro tipo de laminado, genericamente designado por CEM-x, constituído por um material composto de papel, resina e fibra de vidro, que pode ser entendido como um tipo intermediário entre a FR-2 e a FR-4.

É claro que a indústria de bens de capital, é o segmento patrocinador dessas inovações tecnológicas nesses processos. Existe uma tecnologia recente para a produção de placas cada vez menores (*miniaturização*) e de grande integração: as *microvias*, que apresentam em geral seis camadas ou mais e visam atender preferencialmente aos segmentos de *laptops* e telefonia celular móvel de terceira geração. No contexto da miniaturização crescente envolvendo tráfego de voz, dados e imagem a alta velocidade, as trilhas precisam ser cada vez mais estreitas e os furos de interligação cada vez de menor diâmetro (MELO, RIOS & GUTIERREZ, 2001).

Existem ainda as *PCI flexíveis*, cuja denominação decorre de sua característica física de maleabilidade e plasticidade, ao contrário das outras PCI, que são rígidas. Essas placas são fabricadas basicamente em fase simples e dupla fase e, pelo seu tamanho e peso reduzido em relação às demais PCI, são utilizadas em

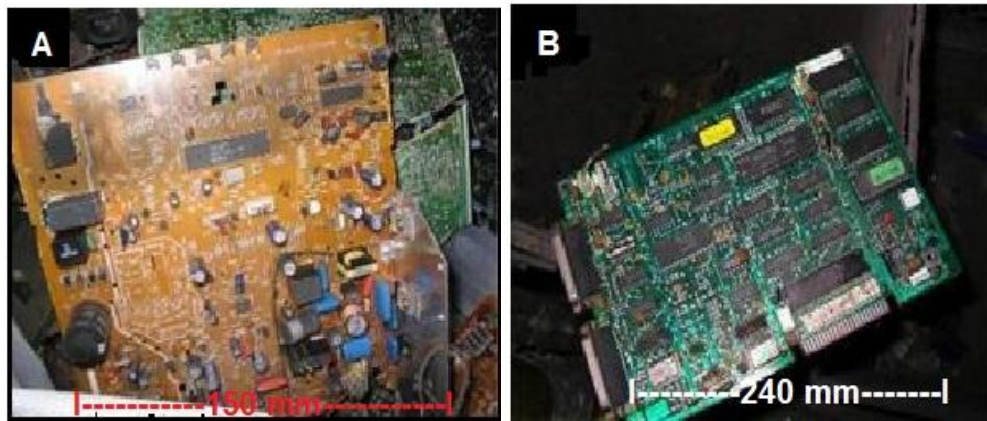
funções de teclado, controles remotos, além de circuitos eletrônicos para controle de injeção de combustíveis em veículos (MELO, RIOS & GUTIERREZ, 2001).

Na consulta realizada para aquisição de PCI destinadas para esta pesquisa, foi observado que, no mercado local doméstico de materiais recicláveis, existe ainda uma classificação própria, a qual determina o preço de venda do produto. Essa classificação se dá em função da maior ou menor quantidade de metais nobres contidos nas placas, sendo eles principalmente o ouro e a prata. Dessa forma, consideram-se dois tipos de placas: placas ricas e placas pobres.

Evidentemente que a classificação das placas com base no teor ou quantidade de metais nobres é impossível de visualizar a olho nu. Assim consideram-se como placas pobres as que apresentam capacitores cilíndricos de grandes dimensões e uma grande quantidade de plásticos em relação à sua área total. Estas placas distinguem-se das placas ricas devido à maior dimensão em altura e menor quantidade ou mesmo ausência de processadores. As placas ricas, por sua vez, apresentam maior número de processadores, bem como um número pequeno de capacitores ou mesmo a sua total ausência.

A Figura 2.3 ilustra a diferença entre placa pobre letra A e placa rica letra B.:

Figura 2.3 - Diferença entre placa pobre (A) e placa rica (B)



Fonte: O autor

Em todas as PCI citadas, o principal material condutor utilizado é o cobre, que devido a sua propriedade de excelente condutividade elétrica e características mecânicas de ductilidade e maleabilidade, permite obter pequenas espessuras deste material nas trilhas condutoras. Cabe destacar que nas práticas da manufatura tanto do laminado quanto do cobre ou outros metais utilizados, devem ser atendidas as

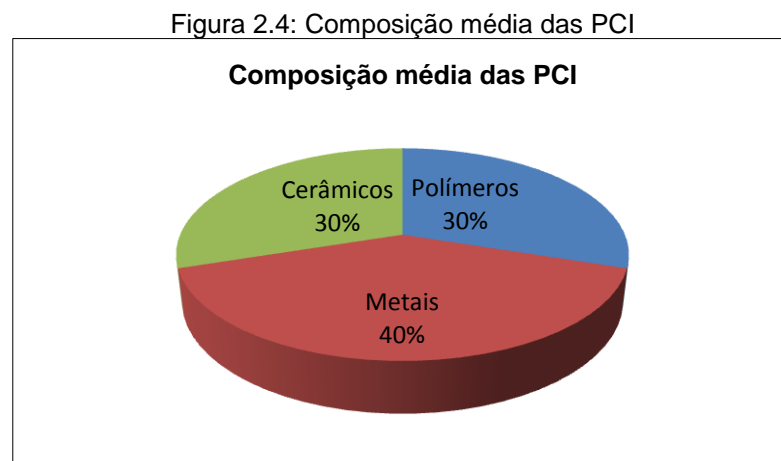
rigorosas especificações de normas técnicas quanto aos limites da composição química, tolerância dimensional, etc.

2.4.2 Composição das Placas de Circuito Impresso

A composição das PCI varia de acordo com a função para a qual a placa foi projetada, a idade, a classe ou tipo de aplicação e com o avanço tecnológico envolvido na sua manufatura. De forma geral, uma PCI típica tem a seguinte composição média (em massa) (STUHLPFARRER, LUIDOLD & ANTREKOWITSCH, 2016), (VEIT, 2005):

- a) Metais base 40% (50% Cu, 20% Sn, 10% Fe, 5% Ni, 5% Pb, 5% Al e 3% Zn);
- b) Polímeros 30% (9,9 % polietileno; 4,8% polipropileno; 4,8% poliéster; 4,8% epóxi; 0,9% nylon, entre os mais importantes);
- c) Componentes cerâmicos 30% (50% sílica; 20% alumina; 20% óxidos de terras raras e 10% de outros óxidos).

A Figura 2.4 ilustra proporcionalmente essa composição



Fonte: adaptado de Stuhlpfarrer, 2015 e Veit, 2005

Como se observa, a parte não metálica das PCI representa em torno de 60% (em massa) e se constitui no principal desafio para a reciclagem das placas de circuito impresso.

Os materiais não metálicos das PCI's são constituídos principalmente de resinas termofixas (epóxi e/ou fenólica) e fibra de vidro, dentro dessa parte se

encontra uma fração dos polímeros especiais que contém como aditivo os retardadores de chama bromados (Brominated Flame Retardants, BFR), cujo elevado teor de bromo chega a cerca de 9%, isto corresponde a aproximadamente 2,7% do peso total de uma PCI (STUHLPFARRER, LUIDOLD & ANTREKOWITSCH, 2016). Esses compostos bromados: tetrabromobisfenol-A [TBBPA], éter de difenilo polibromados [PBB], entre outros, ao serem descartados no solo, em aterros ou lixões, podem causar danos graves ao meio ambiente e à saúde das pessoas.

Por outro lado, a fração não metálica das PCI apresenta limitações e dificuldades quanto ao seu nível de valorização, dado que possuem um baixo potencial econômico. As resinas utilizadas majoritariamente (fenólica e/ou epóxi) são termofixas, cuja estrutura de rede impossibilita a sua reciclagem, (resinas termofixas não podem ser refundidas ou remodeladas). Tem ainda a fibra de vidro e a celulose que fazem parte do reforço estrutural de algumas classes de placas; essas ficam facilmente contaminadas com a matriz, o que impede a sua reutilização direta em outras aplicações (ABRANTES, 2009).

Contrariamente à fração não metálica, a fração metálica que constitui as PCI, tem maior potencial e interesse econômico para a recuperação. No mercado de materiais secundários (recicláveis), o valor das placas é usualmente cotado unicamente com base nos teores dos metais nobres (ouro e prata) e do cobre, que é o elemento principal.

Atualmente, o maior interesse pelas PCI reside justamente na fração metálica desses componentes eletrônicos, e, evidentemente também, nos equipamentos que fazem parte do setor de TIC, onde as PCI possuem uma fração metálica superior a de outros equipamentos. Para ilustrar, as PCI de computadores pessoais (PCs) podem conter acima de 20% de cobre e 250 g de ouro por tonelada de PCIs, valores considerados significativamente elevados (TUNCUK *et al*, 2012).

Segundo Stuhlpfarrer *et al*, (2016), as chamadas “*minas urbanas*”, têm atualmente a maior concentração de metais valiosos, apresentando fortes motivos para a recuperação de matérias-primas críticas ou escassas.

Em contraste com a indústria de mineração, os níveis de metais preciosos neste fluxo de resíduos está cerca de 40 vezes superior. Um depósito primário tem em torno de 5 g de ouro por tonelada de minério bruto, já os dispositivos eletrônicos contém em torno de 280 g de ouro por tonelada e algumas classes especiais de PCI podem conter até 1400 g por tonelada. As mesmas comparações são válidas

também para o paládio, platina e gálio. (STUHLPFARRER, LUIDOLD, ANTREKOWITSCH, 2016). Mostra-se então que o principal impulso econômico para a reciclagem de resíduos eletrônicos provém da perspectiva da recuperação dos metais preciosos e metais especiais. (CUI & ZHANG, 2008).

É importante destacar que, na fração metálica das PCI existe também a presença de metais tóxicos (Pb, Hg, Cd, As, Cromo-hexavalente). O chumbo, em particular, tem destaque devido ao seu uso como elemento de liga junto com o estanho na solda Pb-Sn utilizada amplamente na soldagem dos componentes eletrônicos nas PCI. Entretanto, com a entrada em vigor da Diretiva Europeia RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*), que restringe a utilização do chumbo por questões ambientais e de saúde pública, novas ligas de solda isentas de chumbo foram desenvolvidas.

Atualmente as ligas de solda mais utilizadas neste tipo de aplicação (*“Lead-free” solder alloy*), usam como metal base o estanho e como elementos de liga a prata e o cobre (SAC 305; Ag=3% e Cu=0,5%), tendo ainda a adição de traços de antimônio e bismuto, dependendo da norma técnica adotada e do seu fabricante (ABRANTES, 2009).

Quase 30% dos materiais, presentes numa PCI, são metais não ferrosos entre os quais o cobre, alumínio e estanho são até dez vezes mais concentrados que os encontrados em seus respectivos minérios (BURKE, 2007).

Verifica-se também que a fração metálica, assim como as quantidades de cada metal presente nas PCI, pode variar amplamente; algumas causas para esse comportamento foram apontadas anteriormente (classe, idade, tecnologia, etc.).

2.4.3 Métodos para o processamento das PCI

Resíduos de dispositivos eletroeletrônicos se caracterizam por ser oriundos de uma integração complexa de tecnologias, com grande número de materiais e distintos componentes (SANTOS & SOUZA, 2010).

Pesquisas relacionadas à recuperação de materiais de produtos eletroeletrônicos e em particular de PCI, envolvem em geral: **processos mecânicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, eletrometalúrgicos** e, mais recentemente, **biometalúrgicos** (YAMANE, 2012), podendo haver uma combinação

desses diferentes processos em função de quais e quantos materiais serão recuperados, (CUI & ZHANG, 2008).

2.4.3.1 Processamento mecânico

O processamento mecânico, considerado um pré-tratamento, visa à redução de volume do material (placas inteiras), assim como a redução de tamanho com a finalidade de libertar os metais dos outros componentes e expor os metais para melhorar as taxas de extração dos processos de recuperação subsequentes (RAO, 2006).

Dentre os tratamentos possíveis, o processamento mecânico é menos agressivo ao meio ambiente e aos seres humanos por gerar menos resíduos contaminantes (GERBASE & OLIVEIRA, 2012).

Há três motivos importantes para se efetuar uma redução de tamanho do material (SANTOS & SOUZA, 2010):

- a) tem-se a geração de partículas que podem ser mais facilmente manipuladas e/ou possíveis de sofrer tratamento posterior;
- b) são geradas partículas relativamente uniformes, seja em tamanho ou em forma, possibilitando uma melhor separação das mesmas, e obtendo faixas de tamanho adequadas para os diferentes processos de separação posteriores; e
- c) a redução propicia uma melhor liberação de materiais heterogêneos uns dos outros.

O processamento mecânico visa à liberação física dos componentes dos materiais, podendo ser realizada através de: **cominuição, classificação e separação**. Por sua vez essa separação pode ser realizada por diferença de densidade, granulometria, propriedades magnéticas e propriedades elétricas (RAO, 2006).

A **cominuição**, redução de tamanho ou moagem nada mais é do que a ação de uma força motriz fragmentando a sucata pelo movimento circular de “martelos”, “bolas” ou “facas” dentro de um compartimento metálico fechado. O controle do

tamanho de partícula (fragmentos) é ajustado pela distância entre a extremidade dos martelos ou facas e as paredes do compartimento metálico (VEIT, 2005).

Geralmente, a cominuição é realizada em mais de uma etapa visando obter o tamanho de partícula desejado. Operações de fragmentação são geralmente de baixa eficiência energética (CAMPOS FILHO, 1981).

Numa primeira etapa, as placas são reduzidas a partículas com um tamanho <10 mm e posteriormente, na sequência, as partículas são reduzidas a tamanhos que permitam a libertação dos metais (<2 mm) (KASPER, 2016). O tamanho das partículas não deve ser inferior a 0,3 mm, já que os índices de recuperação metálica (Cu por exemplo) a partir dos materiais cominuídos das PCI são muito baixos nesse tamanho de partícula (CHAO *et al*, 2011).

O tamanho de partícula que é necessário para a libertação dos diferentes materiais ou compostos, depende das ligações interfaciais que ocorrem entre os elementos presentes na partícula. Essas ligações são no geral mais baixas nas sucatas eletroeletrônicas se comparadas com as ligações maiores existentes nos minérios tradicionais (TOHKA & LEHTO, 2005).

Zhang & Forsberg, (1997, 1999) *apud* Tohka & Lehto, (2005), pesquisaram a relação entre o grau de libertação do cobre, alumínio e metais ferromagnéticos contidos nas PCI, com o tamanho de partícula desses materiais cominuídos. Nesse trabalho eles utilizaram, na cominuição, um moinho de martelos com uma grelha de aberturas de 10 mm na descarga. A Tabela 2.1 ilustra esse comportamento pesquisado.

Tabela 2.1 – Grau de libertação dos metais após cominuição de PCI

Intervalo das partículas (mm)	Massa (% retido)	Grau de libertação metálica (%)		
		Ferromagnéticos	Al	Cu
+16	19,85	8,7	-	2,8
-16 +9,5	16,91	80,0	100,0	15,4
-9,5 +6,7	15,00	95,0	100,0	48,6
-6,7 +4,75	12,71	95,4	n.d. ^a	62,5
-4,75 +1,7	16,32	99,2	n.d.	99,0
-1,7 +0,6	10,46	100,0	n.d.	99,0
-0,6 +0,3	3,54	100,0	n.d.	100,0
-0,3	5,21	100,0	n.d.	100,0
Total	100,00	77,0	-	53,7

Fonte: Tohka & Lehto, 2005

Zhang & Forsberg (1997), *apud* Tuncuk et al (2012), relatam que a libertação quase completa do cobre contido na sucata de PCI pode ser obtida com um tamanho de partícula < 2 mm.

Nos valores registrados na Tabela 2.1, pode ser observado que as liberações metálicas quase completas do cobre são verificadas nas granulometrias ($<1,7$ mm), sendo otimizada essa liberação metálica no intervalo compreendido entre $(-0,6+0,3$ mm). As liberações metálicas mais pobres obtidas em frações mais grosseiras se devem ao encapsulamento de pequenos segmentos e finos fios de cobre dentro dos polímeros da fração não metálica.

Veit *et al* (2008) pesquisaram três diferentes distribuições granulométricas de materiais de PCI cominuidas, havendo encontrado os melhores resultados para a concentração do cobre (24,34%) e outros metais (Fe, Al, Ni, Pb e Sn) nos tamanhos de partícula correspondentes ao intervalo $(-1,0 + 0,25$ mm).

É importante destacar que a distribuição granulométrica dos materiais cominuídos, pode ser influenciada pelo tipo de moinho (martelos, bolas, facas entre outros), composição dos materiais, tamanho do resíduo, velocidade de rotação, fluxo de alimentação e tempo de permanência do resíduo no equipamento (Zhihai, *et al*, 2011).

A **classificação granulométrica** opera junto com a cominuição. As partículas do material, obtidas por esse processo, necessitam ser “*classificadas*”, isto é, ser separadas de acordo com as dimensões das mesmas; isto porque o material cominuído apresenta uma distribuição estatística de tamanho ou diâmetro médio de partícula, as quais devem ser classificadas ou separadas segundo tamanhos ótimos para as posteriores operações de concentração do material processado. Este objetivo pode ser atingido através da utilização de peneiras, classificadores mecânicos e ciclones (CAMPOS FILHO, 1981).

O peneiramento é a técnica de separação mecânica de fragmentos ou partículas de acordo com seu tamanho, por meio de peneiras reticuladas, feitas comumente com fios metálicos (aço). Em geral, o peneiramento é feito por meio de movimentos de vibração que são aplicados em conjuntos superpostos de peneiras ou, também, por rotação em tambores rotativos. Essa operação pode ser feita a seco ou a úmido.

A eficiência do peneiramento decresce rapidamente à medida que decresce a abertura da retícula. As operações de peneiramento se limitam à separação de partículas de tamanho relativamente grande: até 0,1 mm. Tamanhos menores só podem ser eficientemente separados por meio de sedimentação (CAMPOS FILHO, 1981).

Após as etapas de cominuição e de classificação granulométrica, o enriquecimento do material acontece por técnicas de separação. Dessa separação deve resultar uma “concentração” do material de interesse (metais), denominado concentrado.

A **separação magnética** baseia-se nos diferentes graus de atração exercidos por um campo magnético (um imã) sobre os materiais metálicos (Fe, Ni e outros ferromagnéticos). Ela se processa quando ocorre a passagem de um fluxo de materiais que fica submetido à influência do campo magnético homogêneo. Isto causará diferenças na direção e velocidade do fluxo das partículas que apresentam diferentes propriedades magnéticas.

A principal força externa, que atua no processo, é a força magnética a qual terá efeito no movimento de cada partícula, em conjunto com outras forças que “competem”: tais como a força gravitacional e a força hidrodinâmica (TOHKA & LEHTO, 2005).

Os processos de separação magnética podem ser classificados de várias formas:

- a) de acordo com o método utilizado: a seco ou a úmido;
- b) de acordo com os objetivos do processo: recuperação de materiais ferrosos com valor, ou para remoção de impurezas ferrosas em outros materiais, e como proteção de etapas posteriores em processos que requerem ausência de materiais ferrosos;
- c) de acordo com o tipo de imã utilizado: imã permanente, imã elétrico ou imãs supercondutores, e
- d) de acordo com o campo magnético utilizado: imã de baixa intensidade e imã de alta intensidade (medido em Gauss).

Em processos de reciclagem e recuperação de materiais ferrosos, são normalmente utilizados somente imãs permanentes de baixa intensidade (TOHKA & LEHTO, 2005). Cabe destacar, ainda, que a técnica de separação magnética é amplamente utilizada em processos de reciclagem.

Uma alteração ou modificação da separação magnética é a separação por correntes de Eddy (que usa campo magnético alternado), utilizada para separação de metais não ferrosos, (TOHKA & LEHTO, 2005).

A **separação eletrostática** (Princípio das Correntes de Eddy) baseia-se nas diferenças da condutividade elétrica dos materiais, pois eles são classificados em condutores e não condutores de corrente elétrica. No caso das PCI, a diferença de condutividade elétrica entre os metais e os não metais é condição fundamental para aplicação desta técnica que permite separar os materiais não condutores (polímeros e cerâmicos) dos condutores (metais como Cu, Pb, Sn, entre outros) (GERBASE & OLIVEIRA, 2012).

Segundo Kasper, (2016, p.17):

os processos mais utilizados para separar ou concentrar metais na reciclagem de placas de circuito impresso é o que combina uma etapa de separação magnética com uma etapa de separação eletrostática. Na primeira etapa (separação magnética) são separados ou concentrados os metais magnéticos (Fe, Ni, e outros ferromagnéticos) do restante. Na segunda etapa (separação eletrostática) são separados ou concentrados os metais suscetíveis a indução eletrostática (Cu, Sn, Pb, Al, entre outros) da fração não metálica.

2.4.3.2 Processos pirometalúrgicos

São processos metalúrgicos que utilizam altas temperaturas, podendo produzir metais puros, ligas metálicas ou compostos intermediários (CAMPOS FILHO, 1981). O processamento pirometalúrgico tem sido o método tradicional na recuperação de metais não ferrosos bem como de metais preciosos a partir de REEE nos últimos vinte anos. No processo, os resíduos triturados são queimados num forno ou num banho fundido para remover os polímeros, onde os óxidos refratários formam uma fase escória que contém juntamente óxidos metálicos (CUI & ZHANG, 2008).

As sucatas eletrônicas podem ser processadas por processo pirometalúrgico na presença de ar/oxigênio (combustão ou queima) ou com sua ausência (pirólise). Os processos pirometalúrgicos no processamento de sucatas eletrônicas, de forma geral, apresentam algumas vantagens e desvantagens (KASPER, 2016).

Vantagens:

- a) aceitam qualquer tipo de sucata eletrônica;
- b) normalmente não requerem um pré-tratamento;
- c) são realizados em poucas etapas.

Desvantagens:

- a) possibilidade de geração de emissões gasosas tóxicas quando não geridos corretamente;
- b) perda de metais por volatilização;
- c) geração de grandes quantidades de escória devido à presença de componentes como vidros (silicatos) e cerâmicos (óxidos), podendo acarretar perda de metais nobres e metais base por arrasto;
- d) baixa taxa de recuperação de alguns metais (ex: Sn e Pb), e
- e) Impossibilidade de recuperação de outros metais (ex: Al e Zn).

Exemplos de processos pirometalúrgicos operando em escala industrial na reciclagem de resíduos eletrônicos são: o processo Noranda (Quebec, Canadá), Fundição Boliden Ltd. Ronnskar (Suécia) e o sistema de fundição integrado da Umicore (Bélgica) (HAGELÜKEN, 2006).

Na maioria dos casos, com os processos pirometalúrgicos consegue-se apenas uma separação parcial dos metais, sendo necessário o uso posterior de técnicas hidrometalúrgicas e/ou eletrometalúrgicas para uma completa recuperação dos metais (CUI & ZHANG, 2008).

2.4.3.3 Processos hidrometalúrgicos

O processo hidrometalúrgico tem sua aplicação importante na separação de metais. Ele envolve reações de dissolução de materiais em soluções lixivantes apropriadas, ácidas ou alcalinas. É comum se utilizar de outras técnicas hidrometalúrgicas de separação como extração por solvente, precipitação de impurezas, adsorção e troca iônica, para favorecer a concentração e/ou seletividade dos metais de interesse dissolvidos (CUI & CHANG, 2008).

Na continuação, as soluções são tratadas por processo eletrolítico, redução química ou cristalização para a recuperação dos metais (CUI & CHANG, 2008).

Em comparação com a pirometalurgia, os processos hidrometalúrgicos oferecem, relativamente, as seguintes vantagens (TUNCUK *et al*, 2012) :

- a) menor custo de capital;
- b) procedimento mais exato, mais previsível e de mais fácil controle;

- c) redução do impacto ambiental (como visto, não há geração de gases/particulados perigosos);
- d) permitem altas taxas de recuperação de metais em instalações de pequena escala.

As técnicas hidrometalúrgicas utilizadas na recuperação dos metais dos REEE estão focadas principalmente na extração dos metais de maior interesse econômico, como ouro, prata, cobre, estanho, níquel, entre outros.

A lixiviação em presença de um agente oxidante é amplamente utilizada para obtenção de uma efetiva extração de metais preciosos e metais base (ex. cobre) presentes nas PCI (TUNCUK *et al*, 2012).

O peróxido de hidrogênio é um forte oxidante, que é comumente utilizado combinado com ácidos para melhorar a extração de metais. A reação de oxidação do peróxido combinado com ácido sulfúrico por exemplo, é altamente exotérmica ($\Delta H^\circ = -411,2$ kJ/mol) e um controle de temperatura poderá ser necessário. Estudos recentes afirmam que a concentração do peróxido de hidrogênio e a temperatura são os fatores mais influentes que afetam a extração nos REEE (TUNCUK *et al*, 2012).

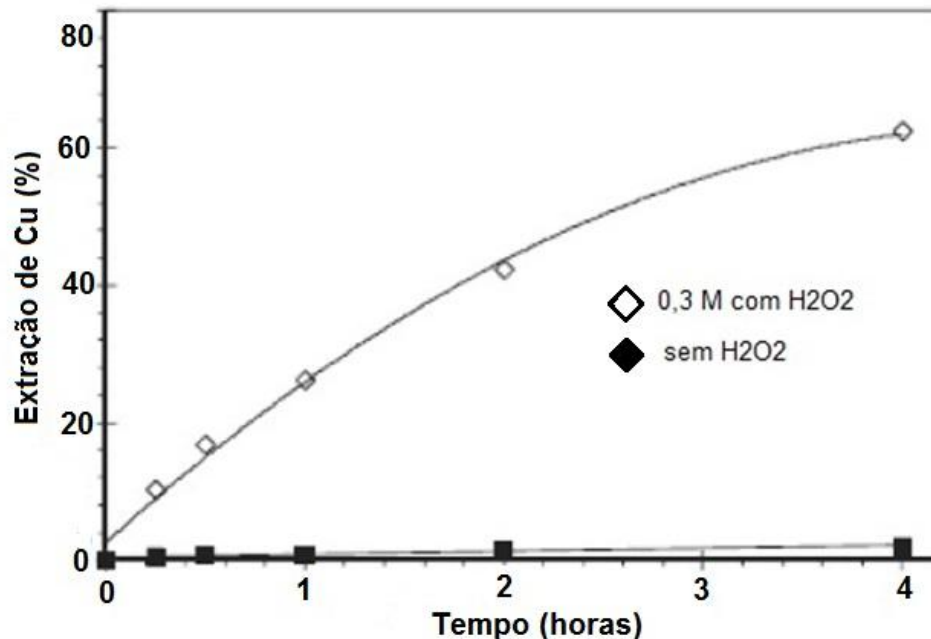
Morais (2012) estudou a recuperação de metais de placas de circuito de celulares através de processo hidrometalúrgico em duas etapas, obtendo recuperação de 99% de Fe, Ni e Zn com lixiviação em ácido sulfúrico e posterior 99% de extração de cobre com lixiviação em ácido sulfúrico em meio oxidante, ambos em pH 0,5 e a 75°C.

De forma geral, para uma efetiva extração de metais base e metais preciosos a partir de PCI, são escolhidas operações de lixiviação utilizando um meio oxidante (TUNCUK, 2012). A Figura 2.5 apresenta um gráfico para a dissolução de cobre metálico presente em resíduos de PCI de televisores, em presença e ausência de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante, combinado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 20°C.

Como se observa no gráfico, a taxa de extração do cobre se apresenta muito baixa (~2%) em condições de ausência do agente oxidante.

Se, por um lado, os processos hidrometalúrgicos utilizam grandes quantidades de substâncias tóxicas (altamente ácidas ou alcalinas) gerando grandes volumes de resíduos sólidos e efluentes, por outro lado, existe uma grande variedade de métodos para tratar estes efluentes e, assim, atender as normas

Figura 2.5 - Dissolução de cobre metálico com e sem adição de H_2O_2 (0.3M) em H_2SO_4 , 0,53 M a 20 °C.



Fonte: Tuncuk *et al.*, 2012

ambientais e recuperar os reagentes (TUNCUK *et al.*, 2012).

2.4.3.4 Processos eletrometalúrgicos

São processos utilizados para recuperar ou refinar metais mediante uso de eletricidade através da eletrólise. A metalurgia extrativa em grande escala do cobre, alumínio e outros metais não ferrosos demonstram a importância da eletrometalurgia na obtenção de metais puros.

O processo básico de eletrometalurgia parte do metal presente no eletrólito sob a forma de íons metálicos (cátions carregados positivamente e ânions carregados negativamente), e é, então, submetido a um campo elétrico (potencial), de corrente contínua aplicado através de dois eletrodos imersos no eletrólito.

Na produção de metais por via eletrometalúrgica podem ser utilizados dois processos diferentes, o eletrorrefino e a eletro-obtenção. Nestes processos eletrometalúrgicos podem ser utilizadas soluções (eletrólitos) aquosas ou sais fundidos (VEIT, 2005).

O **eletrorrefino** é utilizado na purificação de metais, pela dissolução anódica e subsequente deposição catódica do metal de interesse.

A **eletro-obtenção** é utilizada na produção primária de metais, obtidos a partir de processos de lixiviação de minérios ou de outros materiais que contenham os metais de interesse (ex. sucatas eletrônicas) (VEIT, 2005).

Quando em solução, os sais metálicos se dissociam em cátions carregados positivamente e ânions carregados negativamente. Quando o potencial é aplicado, o cátion (carga positiva) "*migra*" em direção ao cátodo (eletrodo negativo) e o ânion (carga negativa) ao anodo (eletrodo positivo).

2.5 METALURGIA DO PÓ

Um pó é definido como um sólido finamente dividido com dimensão menor que 1000 μm (1,0 mm) na sua dimensão máxima. Uma partícula, por sua vez é definida como a menor unidade de um pó. Pós metálicos são formados, em geral, por partículas que possuem tamanhos de entre 25 a 200 μm (POPOV & PAVLOVIC, 1993).

A metalurgia do pó é o estudo metalúrgico do processamento de pós metálicos, incluindo fabricação, caracterização e conversão desses pós em peças metálicas sinterizadas para as mais diversas áreas e fins científicos e tecnológicos (CHIAVERINI, 2001).

A técnica da metalurgia do pó/sinterização de forma geral pode ser dividida em três etapas básicas. A primeira e de muita importância, consiste na obtenção do pó metálico que se constitui na matéria prima do processo. A segunda etapa é a compactação dos pós em matrizes que determinam sua forma/geometria. Finalmente, a última etapa (sinterização) corresponde ao aquecimento dessa pré-forma por um determinado tempo em temperatura suficiente para ocorrer as reações de difusão no estado sólido e obter a resistência mecânica requerida (PAIVA, T., 2011).

Os pós metálicos têm inúmeras aplicações e atualmente são produzidos em grandes quantidades. Além do uso na metalurgia do pó, resultando em produtos como restaurações dentárias, marchas de câmbio para automóveis, projéteis, contatos elétricos, peças de maquinário industrial, filtros metálicos para altas temperaturas, etc. , os pós metálicos podem ser utilizados como pigmentos de pintura, nos fogos de artifício, tintas de impressão, catalisadores, além de fortificação de alimentos e em cosméticos. Os pós metálicos mais usados são os de ferro,

seguido pelos pós de alumínio, cobre, níquel, tungstênio, etc.(ASM, Handbook, Vol. 7, 1998).

Os pós metálicos podem ser obtidos mediante utilização de vários processos de produção, sendo a atomização e a deposição eletrolítica os processos mais comuns no âmbito industrial (PAIVA, 2011).

O processo de produção do pó está diretamente associado às características e propriedades desse pó, e por tanto ligadas ao tipo de peça que será produzida com ele na sinterização. A morfologia das partículas, composição química e distribuição granulométrica estão entre as propriedades que influenciam diretamente as propriedades funcionais do componente final.

A deposição eletrolítica é um dos processos amplamente utilizados para a obtenção destes pós metálicos, resultando em produtos de alta pureza, que podem ser compactados e sinterizados com facilidade na fabricação de uma ampla gama de peças e componentes a partir desse pó metálico (PAIVA, 2011).

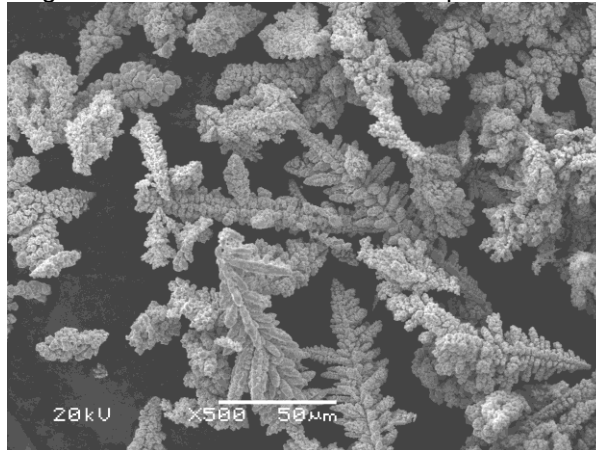
Pós metálicos podem ser obtidos a partir de soluções qualitativamente iguais às soluções utilizadas na eletro-obtenção, porém menos concentradas. Em contrapartida, as densidades de corrente são mais altas. Geralmente, a produção de pós requer condições de eletrodeposição diferentes daquelas do eletrorrefino e da eletro-obtenção (ASM, Handbook, Vol. 7, 1988).

Na eletrodeposição de cobre a formação de depósitos de pó é favorecida por baixas concentrações de íon de cobre e alto conteúdo de ácido no eletrólito, bem como altas densidades de corrente catódica. A composição do eletrólito é sem dúvida, o fator principal na produção de cobre em pó por eletrodeposição.

Yang, Liu & Yang (2011), registram em seu trabalho que: “não há impacto significativo nas taxas de recuperação de cobre a partir de soluções lixiviantes com H_2SO_4 , provenientes de resíduos eletroeletrônicos quando a concentração iônica é menor de 13 g/l.” No entanto, essas taxas de recuperação diminuem quando a concentração inicial dessas soluções forem superiores a 13 g/l, podendo diminuir as taxas de recuperação para menos de 80%, quando a concentração atingir 25 g/l.

Pó de cobre obtido pela técnica eletrolítica utilizando ácido sulfúrico no eletrólito, normalmente tem a morfologia de suas micropartículas no formato dendrítico ou esponjoso (ASM, Handbook, Vol. 7, 1998). A imagem da Figura 2.6 mostra a forma da estrutura dendrítica de pó de cobre obtido por eletrodeposição.

Figura 2.6 – Estrutura dendrítica de pó de cobre



Fonte: Cortesia acervo Brasec Sinter - 2008

As propriedades específicas do pó metálico dependem principalmente das condições do banho eletrolítico durante a deposição e das etapas posteriores de processamento. De acordo com as condições eletroquímicas utilizadas, podem-se obter pós não apenas com uma grande variedade de características, como também prever as propriedades essenciais para a qualidade do pó e para sua aplicação final (POPOV & PAVLOVIC, 1993).

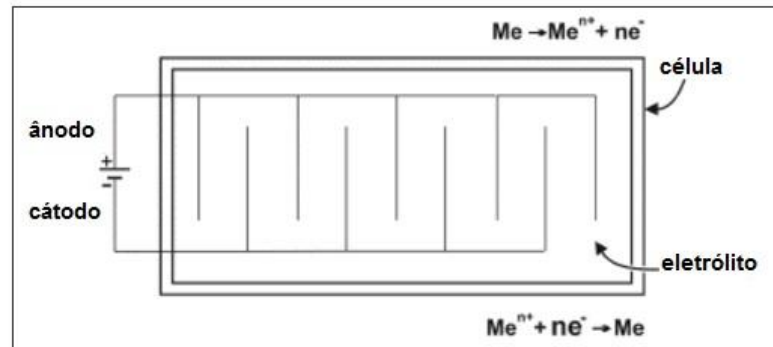
É importante destacar que as etapas posteriores de processamento referidas antes, consistem, além da eletrólise do pó propriamente dita das etapas de lavagem, estabilização química (passividade), secagem, classificação granulométrica (de acordo com o tamanho de partícula), homogeneização e embalagem final (PAIVA, 2011).

Cerca de 20 metais podem ser eletrodepositados a partir de soluções aquosas (POPOV & PAVLOVIC, 1993), (ex. soluções a partir da lixívia de PCI).

Mesmo que a maior parte dos metais seja obtida na forma de pó por eletrólise de sais fundidos, em termos quantitativos, a maior parte dos pós metálicos é produzida por eletrólise em soluções aquosas. Isto ocorre porque os pós industrialmente mais importantes (Fe, Cu e Ni) são obtidos a partir de soluções aquosas (ASM, Handbook, Vol. 7, 1998).

A célula empregada para produção de pó deve ter um fundo inclinado, para que o pó facilmente se mova a um local específico facilitando a sua remoção, e os catodos são tipicamente hastes. Um esquema de célula eletroquímica para produção de pós metálicos, é mostrado na Figura 2.7.

Figura 2.7 Esquema de célula eletroquímica para produção de pós metálicos



Fonte: Popov, K.I, Pavlovic, M. Vol. 24, p. 312, 1993

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentada a rota de execução do trabalho na sua forma experimental, atendendo aos objetivos determinados no capítulo 1 desta dissertação. As etapas desenvolvidas foram baseadas nas pesquisas bibliográficas efetuadas sobre o tema, e se encontram nos fluxogramas das Figuras 3.4 e 3.10 deste capítulo.

3.1 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCI)

Foram utilizadas para este estudo, placas de Circuito Impresso (PCI) provenientes de computadores descartados, obtidas de um lote adquirido no comércio de materiais e sucatas metálicas, que abastecem a indústria de metais e ligas secundárias. Foram então adquiridas duas classes de placas de circuito impresso: a primeira, identificada como placas mãe (*mother board*), com peso bruto de 6,546 kg (68,73%), e a segunda identificada como placas de memória RAM (*Random Access Memory*), placas de vídeo, placas de rede, entre outras, com peso de 2,977 kg (31,26%), somando no total 9,523 kg.

As placas mãe da pesquisa apresentavam áreas similares a retângulos e quadrados, algumas, medindo aproximadamente 245 mm X 170 mm e, outras, de 180 mm X 170 mm, e peso de 245 a 417 g, cada uma. As placas de memória Ram, vídeo e rede apresentavam áreas menores.

De acordo com informação dos fornecedores, as placas de circuito impresso adquiridas são das mais variadas classes, procedências, tipos, origens e idades dos computadores de que faziam parte. Esta heterogeneidade constitui uma característica similar ao que acontece com o comércio dos outros materiais recicláveis nesse mercado.

As Figuras 3.1 e 3.2 mostram as imagens de uma parte das placas de circuito impresso utilizadas, classificadas como placas mãe e placas de memória RAM, vídeo e rede, antes de qualquer processamento.

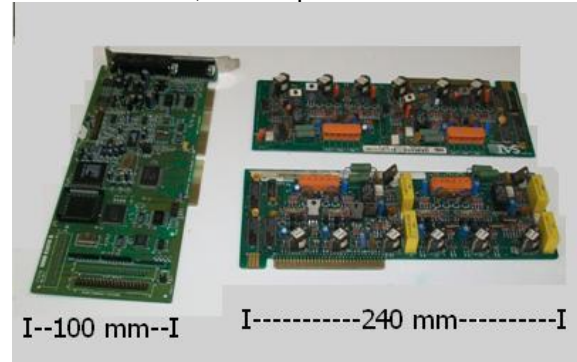
As placas mãe adquiridas tinham, em sua estrutura de fabricação, vários componentes acessórios metal-polímero, que foram retirados e segregados por não

prever a sua utilização neste trabalho. São eles: os dissipadores de calor, os os sistemas de fixação de processadores, de pilhas ou baterias e os sistemas de

Figura 3.1 - PCI classe placa mãe de computadores descartados



Figura 3.2 - PCI classe memória RAM, vídeo e rede, de computadores descartados

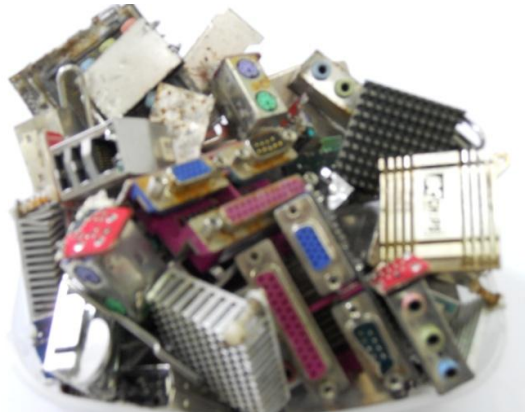


Fonte: O autor

ligação externa a outro hardware, como por exemplo, os alto-falantes, vídeo, etc. As baterias e pilhas também foram retiradas por conterem substâncias tóxicas.

A Figura 3.3 apresenta a imagem dos referidos componentes metálicos acessórios segregados que na maioria possuem geometria quadrangular/retangular com tamanho médio de 40X40X15 mm.

Figura 3.3 - Componentes metálicos acessórios retirados das PCI



Fonte: O autor

O procedimento de retirada desses acessórios se realizou de forma manual, com o intuito de evitar o desgaste prematuro das facas dos moinhos de escala laboratorial utilizados nas etapas posteriores.

Para a etapa inicial do processamento das PCI, a disponibilidade total de material de ambas as classes era de 7,91 kg. Contabilizou-se uma diminuição de

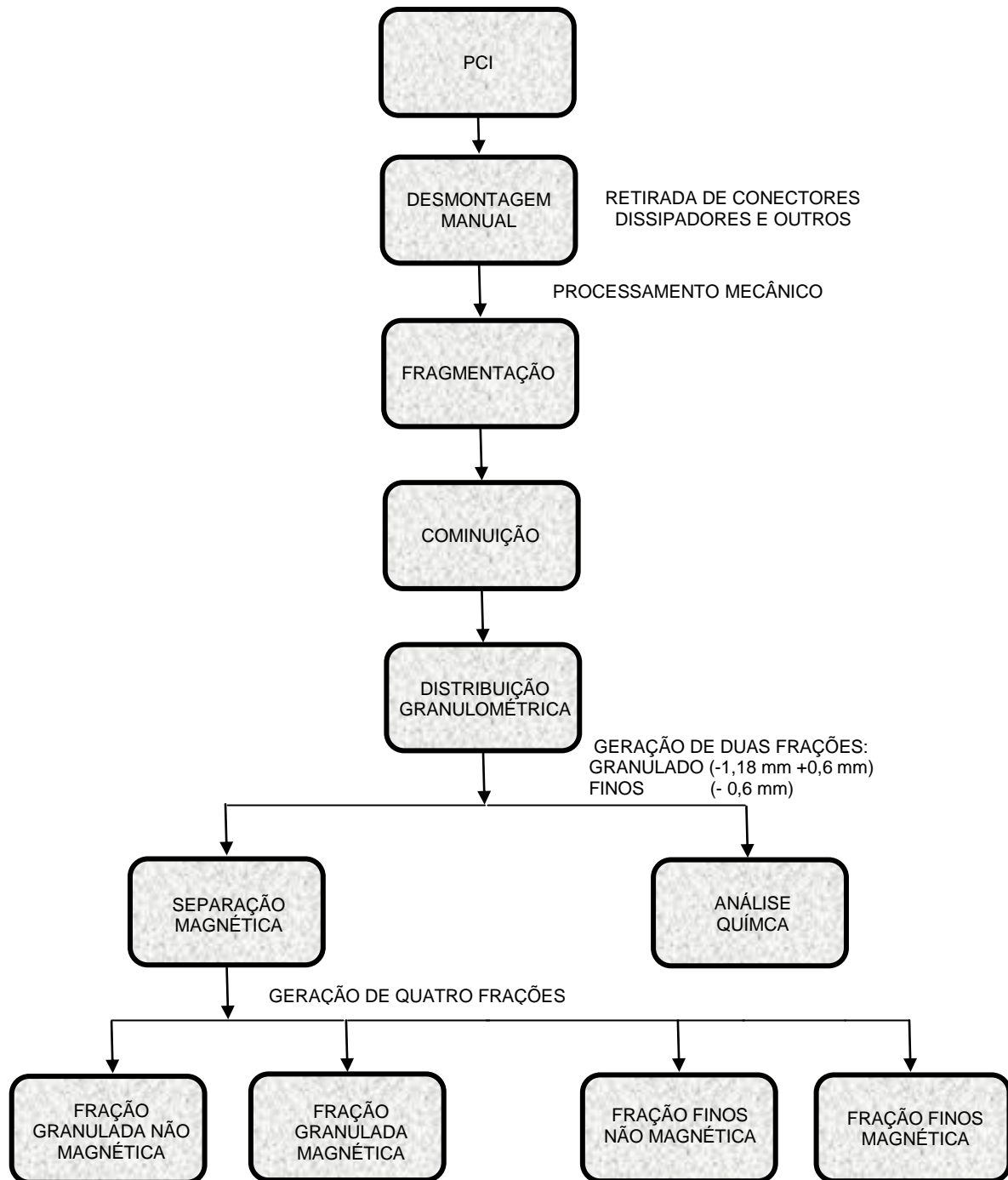
aproximadamente 24,64%, decorrente dos componentes acessórios metal-plástico que foram retirados quase na totalidade somente das placas mãe, sendo estes segregados para destinação adequada, enquanto que a segunda classe (placas de memória RAM, vídeo e rede) não apresentou perdas significativas por esse conceito. A fração que restou da primeira classe foi o peso líquido de 4,933 kg (62,36%), que somada à segunda classe, com peso de 2,977 kg (37,63%), perfaz um total de 7,91 kg (100%), conforme registrado anteriormente.

3.2 PROCESSAMENTO MECÂNICO DAS PCI

O processamento mecânico nesta pesquisa com PCI é a etapa preliminar e preparatória ao posterior processamento hidrometalúrgico de recuperação do cobre na forma de pó metálico (itens 3.3 e 3.4), este visa à separação dos materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos, mediante as operações de: fragmentação, moagem ou cominuição, classificação granulométrica e separação magnética descritos na sequência.

A Figura 3.4 apresenta o fluxograma do processamento mecânico, indicando a rota proposta para recuperação do cobre contido nas placas de circuito impresso de computadores descartados.

Figura 3.4 – Fluxograma do processamento mecânico das PCI



Fonte: O autor

3.2.1 Redução de tamanho: fragmentação das PCI

Foram utilizados dois moinhos de facas, cuja boca de alimentação tem área menor que a das placas na sua apresentação original, assim uma etapa prévia de fragmentação foi indispensável.

A fragmentação das PCI foi realizada numa guilhotina móvel com facas superior e inferior, de 160 mm de comprimento cada uma, acionadas manualmente através de uma alavanca metálica (aço). No processo inicial de corte na guilhotina, foi gerada uma perda equivalente a 1,51% em relação à entrada dos materiais. O material total disponível a partir desta etapa foi de 7,79 kg.

3.2.2 Cominuição

No planejamento inicial da pesquisa conforme dados extraídos da literatura, definiu-se uma distribuição granulométrica das partículas (-1,18+0,6 mm) que atenderia o objetivo de recuperar a maior quantidade possível de cobre contido no lote das placas estudadas. Para alcançar esse objetivo, foi necessária a utilização de dois moinhos de facas, com potências motrizes e características técnicas diferentes.

A cominuição foi realizada em duas etapas, uma definida como cominuição primária e a outra como cominuição secundária. A cominuição primária é utilizada para reduzir o tamanho dos fragmentos iniciais (50X50 mm), mas não separa os metais contidos nas PCI. Para atingir esse propósito, foi utilizado na cominuição primária um moinho de maior potência com as seguintes características técnicas: marca Rone; número de facas: três; tamanho das facas: 200mm X 60mm X 12mm; motor: trifásico com 5,0 CV de potência.

O moinho Rone possui, na descarga, uma grelha rígida fixa que funciona como peneira, com tamanho das perfurações de 6,5 mm. Portanto, o material processado nesse moinho, e passante nessa grelha, apresenta uma granulometria inferior a 6,5 mm. O material obtido foi utilizado como matéria-prima no segundo moinho para a cominuição secundária.

Após finalizada a operação de cominuição primária, o material disponível foi de 7,46 kg. Gerando uma perda de 4,23 % em relação à carga no moinho.

Na cominuição secundária, a escolha foi por um novo moinho, tecnologicamente mais moderno e mais versátil que o anterior, com a finalidade de obter a distribuição granulométrica pré-estabelecida (-1,18mm+ 0,6 mm).

Esse moinho apresenta as seguintes características técnicas: marca Retsch, modelo SM-300; número de facas: 18; potência: 3000 W (4 CV); rotações: variável de 1500 rpm a 3000 rpm; peneiras na descarga: intercambiáveis.

A Figura 3.5 ilustra a imagem do moinho utilizado na cominuição primária.

Figura 3.5 – Moinho de facas para cominuição primária, marca Rone



Fonte: O autor

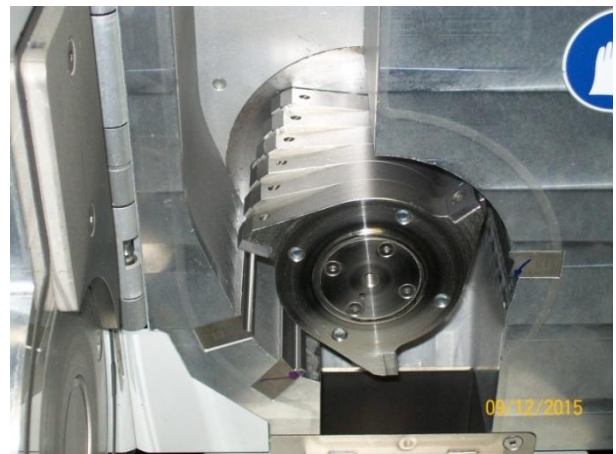
O equipamento dispõe de um rotor onde estão dispostas ao longo do mesmo, três fileiras de seis facas cada uma, perfazendo um total de 18 facas, além de possuir um sistema de peneiras intercambiáveis para diferentes granulometrias.

As Figuras 3.6 e 3.7 ilustram duas imagens do moinho de facas para cominuição secundária, marca Retsch modelo SM-300.

Figura 3.6 – Moinho de facas para cominuição secundária, marca Retsch



Figura 3.7 – Rotor de aço com as fileiras de facas expostas do moinho Retsch



Fonte: O autor

A operação de cominuição secundária foi executada em dois estágios, empregando a rotação de 3000 rpm do rotor em ambos. No primeiro estágio, foi

preparado o moinho para trabalhar com uma peneira de descarga com aberturas de dois milímetros. Esse procedimento foi adotado com a finalidade de obter um melhor rendimento no segundo estágio, e assim obter a última redução de tamanho de partícula que permitisse obter a granulometria planejada (- 1,18 mm + 0,6 mm). No fim desse primeiro estágio, os materiais apresentaram o peso de 7,395 kg.

No segundo estágio, o moinho foi equipado com uma nova peneira, de um milímetro de abertura. O peso disponível de material para esse estágio operacional foi de 7,395 kg, e o peso final obtido após essa operação de 7,37 kg

3.2.3 Distribuição granulométrica

A distribuição ou classificação granulométrica foi efetuada após a cominuição, nas etapas anteriores, de todo o material utilizado na pesquisa. A partir de então, foi necessário fazer a avaliação quanto ao tamanho de partícula e, principalmente, verificar se os resultados obtidos na etapa de cominuição atenderiam às especificações previstas no planejamento inicial.

Para a operação de classificação granulométrica foi utilizada uma série de peneiras do tipo utilizado em laboratórios e em procedimentos de controle de qualidade de produtos granulados na mineração e outros segmentos. Essas peneiras são da *marca Bertel* e possuem um diâmetro de oito polegadas (203,2 mm), e uma altura de duas polegadas (50,8 mm).

A imagem da Figura 3.8 ilustra o conjunto das peneiras montadas num agitador de peneiras da marca Bronzinox.

Figura 3.8 – Conjunto de peneiras montadas em agitador eletromecânico



Fonte: O autor

O *agitador de peneiras* é um dispositivo mecânico vibratório, que possui dois controles eletromecânicos: programador da intensidade das vibrações e temporizador, conforme Figura 3.8.

O agitador eletromecânico com suas peneiras foi utilizado em dois procedimentos. No primeiro, para efetuar um teste de distribuição granulométrica em amostra obtida do material proveniente da cominuição primária no moinho marca Rone. O teste de distribuição granulométrica sendo um ensaio não destrutivo, permitiu que o material das amostras utilizadas retornassem ao material em estudo após os testes, desta forma não houve perda relevante da quantidade desse material (7,46 kg). Já no segundo procedimento o agitador eletromecânico foi utilizado para realizar o peneiramento simples de todo o material proveniente da cominuição secundária.

O teste de distribuição granulométrica teve o objetivo de conhecer a variabilidade de tamanho de partículas obtidas no fim do processo de cominuição primária no moinho Rone, e principalmente avaliar a quantidade de finos que foram gerados nessa etapa.

Nesse ensaio utilizou-se uma série de seis peneiras com as seguintes aberturas de malha em milímetros: 8,0; 1,0; 0,6; 0,15; 0,074 e 0,045, montadas nessa ordem desde o topo para baixo, terminando com o fundo na parte inferior do conjunto.

Os parâmetros operacionais adotados foram: tamanho da amostra: 240 g; tempo de peneiramento: 15 minutos; intensidade das vibrações: 7 de 15 posições.

No levantamento das frações retidas e passantes no fim do teste, foi constatada a presença de um resíduo constituído de uma mistura de fibras ou lãs, com fios de cobre livre, que se concentrava como material retido majoritariamente na última peneira (0,045 mm) e no fundo.

Esse teste foi repetido duas vezes com duas amostras colhidas previamente à homogeneização desse material e coletadas em vários incrementos de vários pontos da massa do material a ser testado (7,46 kg). O procedimento efetuado dessa forma teve como objetivo obter amostras representativas da massa total.

Posteriormente, no segundo procedimento com o agitador de peneiras, foi realizado o peneiramento em bateladas de todo o material resultante da cominuição secundária. Essa operação teve como objetivo a obtenção da fração com a granulometria desejada para a pesquisa. Portanto, toda a quantidade de material

disponível processada no moinho “Retsch”, no segundo estágio de cominuição (7,37 kg), foi peneirado com a finalidade de separar o material objeto do estudo, daquele que seria segregado por não se enquadrar dentro do planejamento proposto.

A série ou conjunto de peneiras utilizada foi composta de três unidades com as seguintes aberturas da tela: 1,18 mm (14 Mesh); 0,6 mm (28 Mesh) e finalmente o fundo do conjunto, montadas na ordem de cima para baixo, respectivamente.

Mesmo tratando-se de um procedimento comum de peneiramento, porém com o intuito de obter uma repetibilidade dos procedimentos e resultados, o trabalho foi realizado fixando alguns parâmetros operacionais:

- a) quantidade peneirada em cada operação: 500 g;
- b) tempo de peneiramento..... : 30 min;
- c) nível de vibração/ posição de controle.....: 10 de 15 níveis.

Com estes itens de controle definidos, foram realizadas as várias operações ou etapas de peneiramento - aproximadamente 14 - até terminar com o material disponível de 7,370 kg.

Ao final de cada etapa de peneiramento, no tempo definido (30 min), era recolhido o material resultante (retido e passante) na série de peneiras adotadas, e coletado em três recipientes distintos. Ao concluir as operações de peneiramento, foram apuradas as quantidades resultantes de cada peneira, o que gerou três frações.

As quantidades coletadas em cada fração granulométrica foram pesadas, apresentando os seguintes valores: (+1,18 mm): 0,58 kg; (-1,18+0,6 mm): 3,0 kg e finalmente (-0,6 mm): 3,79 kg.

Os materiais da primeira fração com tamanho de partícula maior que 1,18 mm (0,58 kg) foram reservados para eventual falta de material na execução dos trabalhos ao longo da pesquisa.

Às outras duas frações de materiais geradas, se atribuiu a seguinte denominação:

- a) material com granulometria entre (-1,18 + 0,6 mm) = *granulado*, e
- b) material com granulometria de (- 0,6 mm) = *finos*.

3.2.4 Caracterização

Com objetivo de verificar aproximadamente a fração metálica e conseqüentemente também a fração não metálica, realizou-se um ensaio de dissolução. Foi preparada uma solução de água régia (relação 1:3 para HNO₃:HCl) e a seguir adicionada uma amostra de cada material processado das PCI, na proporção de 5,0 g de amostra para 30 ml de água régia (relação sólido/líquido 1:6) que terminou sendo avolumado até 100 ml pela adição de água deionizada durante o tempo em que se processava a digestão, e também na limpeza na posterior filtragem.

A digestão foi realizada na temperatura de 95°C ± 5°C pelo tempo de uma hora. Após esse período, o resíduo sólido não lixiviado foi recolhido através da filtragem simples, utilizando um filtro de papel com porosidade de 14 µm. O filtro foi pesado antes da filtragem para possibilitar a pesagem do resíduo sólido após a digestão.

O material não lixiviado, retido no filtro, foi lavado com água deionizada e conduzido para secagem em uma estufa na temperatura de 60°C durante 24 horas.

Com esse procedimento é possível realizar um balanço de materiais, onde o material não lixiviado representa a fração de fibras, polímeros e cerâmicos, enquanto os materiais solúveis que foram lixiviados representam os metais.

Com a análise dos resultados desse procedimento já foi possível *a priori*, ter uma informação inicial para a caracterização das frações em estudo (fração metálica e fração não metálica).

Para identificar em qual das duas frações de materiais (granulados ou finos) estava concentrada a maior quantidade de cobre, e direcionar sobre essa fração os processos hidrometalúrgicos sequenciais, se realizou uma análise química pela técnica de Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*). O equipamento laboratorial utilizado nessa análise possui as seguintes características técnicas: Marca Perkin Elmer, Modelo optima 7300-DV.

As amostras enviadas para o laboratório de análise química, foram preparadas, seguindo procedimento utilizado no laboratório LEAMet (Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia), que utiliza 1,0 g de amostra na digestão

ácida, em 20 ml de água régia (relação 1:3 para HNO_3 : HCl), aquecida a $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por uma hora, até a fração metálica ficar totalmente dissolvida.

Além da caracterização química, uma caracterização morfológica foi realizada mediante a técnica de microscopia digital. O equipamento utilizado possui as seguintes características técnicas: Marca Keyence, Modelo VHX-2000.

A visualização nesse equipamento permitiu observar a morfologia, estrutura e apresentação das partículas metálicas e dos outros materiais componentes das PCI nas duas frações em estudo nas distintas etapas do processamento mecânico.

O interesse nessa análise microscópica era saber também se existe a liberação e concentração metálica esperada nessa distribuição granulométrica definida (-1,18 mm + 0,6 mm), assim como o grau de liberação metálica e a eficácia dos procedimentos efetuados até essa etapa do processamento, em ambas as frações que estavam sendo estudadas (granulado e fino).

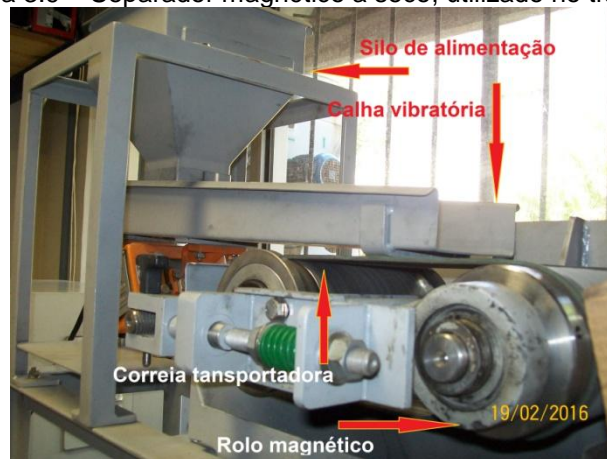
3.2.5 Separação magnética

Para a operação unitária de separação magnética foi utilizado um equipamento do tipo *separador magnético a seco com correia transportadora*.

O objetivo da utilização desse equipamento é o de separar as partículas ferrosas, mais o níquel. Essas partículas aderem à correia transportadora devido à atração magnética gerada por um rolo magnético, que gira por debaixo da correia no espaço magnético do equipamento; enquanto que o resto do material constituído de metais não-ferrosos e materiais não-metálicos formam a fração não-magnética. Essa fração não-magnética, é conduzida pela correia transportadora, armazenando-se em um recipiente do próprio equipamento, destinado para receber essa fração de materiais. A Figura 3.9 apresenta a imagem do separador magnético de bancada utilizado no trabalho.

As características técnicas desse equipamento são as seguintes: marca: Inbras. Mod. RE-05/04-1; potência do motor de tração: 0,37 kW (0,5 CV) em 220 V; rotações: 3300 rpm, acoplado a um moto redutor de velocidade variável. Acessórios: silo de alimentação e calha vibratória variável para alimentação da carga, quadro de comando com controle digital e analógico da velocidade do rolo magnético e da frequência da calha de alimentação, respectivamente; intensidade do campo magnético permanente do rolo utilizado: 1617 Gauss.

Figura 3.9 – Separador magnético a seco, utilizado no trabalho



Fonte: O autor

As características técnicas desse equipamento são as seguintes: marca: Inbras. Mod. RE-05/04-1; potência do motor de tração: 0,37 kW (0,5 CV) em 220 V; rotações: 3300 rpm, acoplado a um moto redutor de velocidade variável. Acessórios: silo de alimentação e calha vibratória variável para alimentação da carga, quadro de comando com controle digital e analógico da velocidade do rolo magnético e da frequência da calha de alimentação, respectivamente; intensidade do campo magnético permanente do rolo utilizado: 1617 Gauss.

Os parâmetros operacionais adotados nessa máquina foram definidos como segue:

- a) rotações do rolo magnético: 120 rpm;
- b) vibrações da calha de alimentação: 60 Hz.

Nesta etapa foram passadas pelo separador magnético as duas frações nas quais se centrou o trabalho após o peneiramento (item 3.2.3): a fração *granulados* (3,0 kg) e a fração *finos* (3,79 kg).

As duas frações de materiais, que foram passadas pelo separador magnético, geraram quatro frações distintas:

- a) material granulado magnético (MGM);
- b) material granulado não-manético (MGNM);
- c) material finos magnéticos (MFM);
- d) material finos não-magnéticos (MFNM).

Destas frações, as correspondentes à característica de magnéticas (MGM e MFM), foram segregadas por apresentar teoricamente um elevado conteúdo de ferro e, portanto estariam fora do objetivo da pesquisa. Por outro lado, ao separar as partículas ferrosas se estava concluindo mais uma etapa rumo à concentração do metal de interesse: o cobre. O ferro e o níquel nessas circunstâncias são contaminantes indesejados.

De acordo com o planejamento da pesquisa, a separação magnética seria a etapa final do processamento mecânico aplicado nas PCI estudadas antes do processo hidrometalúrgico. Portanto, houve o interesse em avançar com um estudo qualitativo e quantitativo da composição das frações obtidas na cominuição secundária, *granulados* e *finos* e compará-las com as frações obtidas na separação magnética.

Dentro desta perspectiva, o estudo comparativo foi realizado sobre as seguintes quatro frações resultantes desta pesquisa até esta etapa:

- 1) a fração *granulada* só cominuída, antes da separação magnética;
- 2) a fração *granulada* não magnética, após separação magnética (MGNM);
- 3) a fração *finos* só cominuída, antes da separação magnética, e
- 4) a fração *finos* não magnética, após separação magnética (MFNM).

Esta escolha teve também uma finalidade importante dentro da perspectiva da eficiência e produtividade das etapas do processamento mecânico: constatar a real eficácia do processo de separação magnética na rota tradicional de recuperação de metais das placas de circuito eletrônico (PCI), provenientes de resíduos eletroeletrônicos em geral.

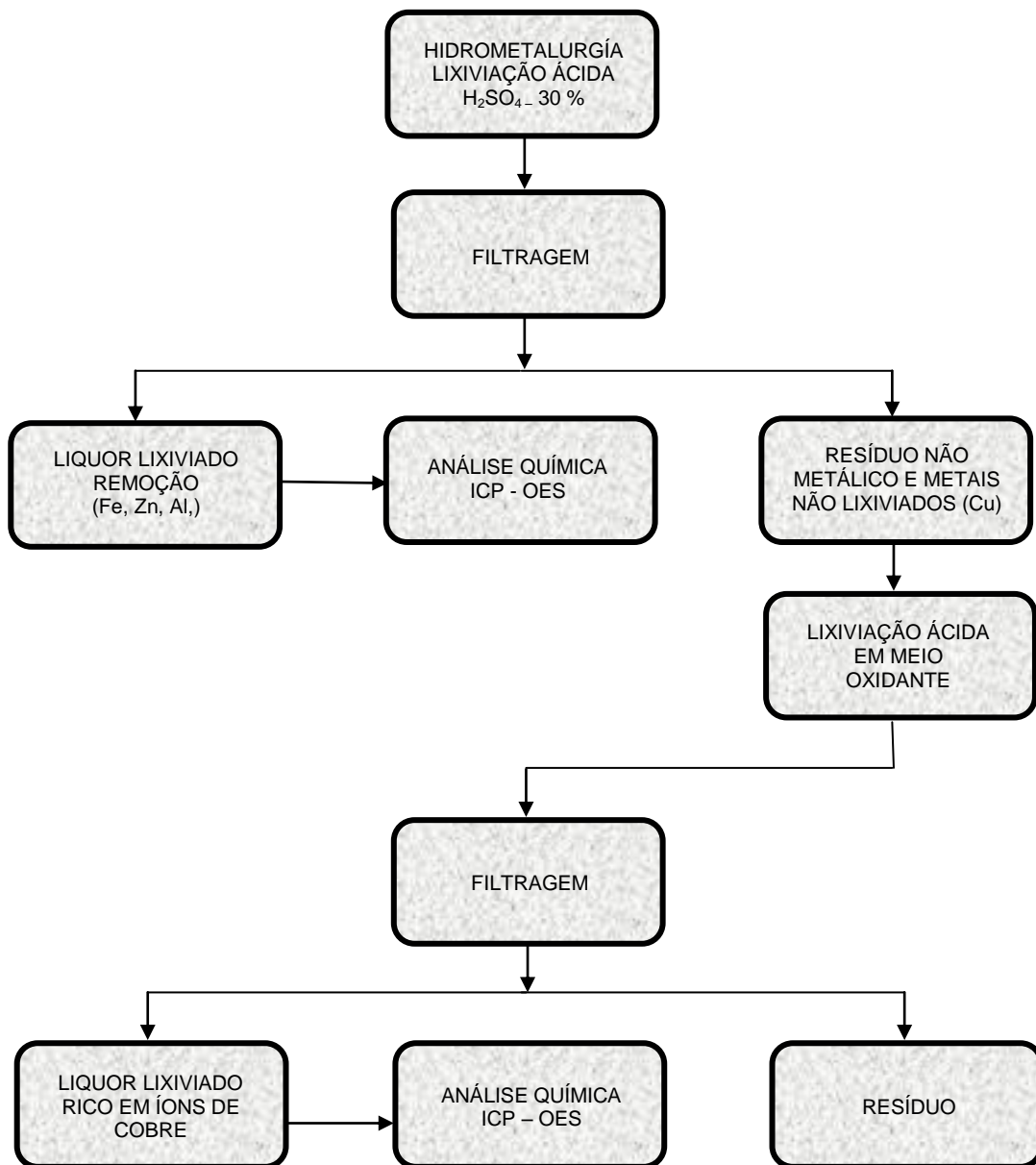
3.3 PROCESSAMENTO HIDROMETALÚRGICO

Após verificar o resultado das análises químicas posteriores ao processamento mecânico, há a disponibilidade de duas frações de materiais não magnéticos que apresentam consideráveis concentrações de cobre, e conseqüentemente com maior potencial para serem submetidas ao processamento de hidrometalurgia, visando a recuperação de cobre: a *fração granulada não magnético (MGNM)* e a *fração finos não magnético (MFNM)*.

Neste ponto da pesquisa foi adotada a opção de dar seguimento aos trabalhos subsequentes de concentração e recuperação do cobre, apenas na fração correspondente ao *material granulado não magnético (MGNM)*.

A Figura 3.10 mostra o fluxograma do processamento hidrometalúrgico utilizado nesta pesquisa.

Figura 3.10 – Fluxograma do processamento hidrometalúrgico



Fonte: O autor

No processo hidrometalúrgico aplicado foram realizados dois procedimentos de lixiviação conforme fluxograma da Figura 3.10.

No primeiro, denominado de lixiviação ácida de limpeza, foi utilizada a amostra da fração do material *granulado não magnético* (MGNM), e como agente lixiviante uma solução de ácido sulfúrico, e no segundo procedimento, denominado de lixiviação ácida em meio oxidante, a amostra utilizada foi o material-resíduo sólido que não foi lixiviado no primeiro procedimento de lixiviação ácida. O agente lixiviante foi novamente uma solução de ácido sulfúrico, porém durante o processo de lixiviação, teve adição de um agente químico oxidante, o peróxido de hidrogênio.

3.3.1 Lixiviação ácida

Foram preparadas três amostras da fração MGNM para realizar a lixiviação ácida preliminar (de limpeza). Essas amostras de 10 g cada uma, foram retiradas após a homogeneização manual de toda a fração disponibilizada de 2,608 kg

O agente lixiviante escolhido foi o ácido sulfúrico, por ser um produto de baixo custo, se comparado com outros ácidos como o clorídrico ou nítrico, por exemplo, além de ser não volátil na temperatura ambiente (25°C). Com o ácido sulfúrico concentrado, se preparou uma solução diluída a 30 % para utilizar na lixiviação ácida, sendo adotada uma relação sólido/líquido de 1:10.

Os parâmetros de controle foram os seguintes:

- 1) Temperatura: 75 °C
- 2) Tempo: 4 horas

Concluída a lixiviação, foi realizada a filtração em filtro quantitativo de papel com porosidade de 14 µm. O resíduo sólido retido no filtro foi lavado com água deionizada e transferido para secagem em estufa, por 24 horas, na temperatura de 60°C ± 5°C.

O líquido filtrado das três amostras foi homogeneizado e preparado como uma única amostra, e encaminhada para análise química.

Na sequência, o resíduo sólido e seco, proveniente da lixiviação ácida das três amostras, foi homogeneizado e disponibilizado para a lixiviação ácida em meio oxidante.

3.3.2 Lixiviação ácida em meio oxidante

Nesta etapa dos procedimentos, foram experimentadas duas soluções lixiviantes de ácido sulfúrico, a 30% conforme realizado na lixiviação ácida, e a 50%. O propósito foi avaliar a influência da concentração do ácido sulfúrico nas taxas de extração do cobre, combinado com a adição de peróxido de hidrogênio.

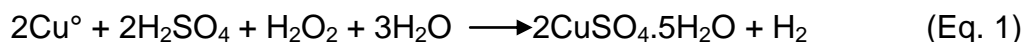
Com relação à utilização do peróxido de hidrogênio, esse oxidante, se por um lado não é regenerável e nem tem custo acessível, por outro lado nas condições experimentais permite fácil controle, e a reação de lixiviação é mais eficaz se comparado com outros oxidantes como o ar, por exemplo (YANG, LIU & YANG, 2011).

Na lixiviação ácida do cobre em meio oxidante foram utilizados os materiais sólidos não lixiviados da etapa anterior de lixiviação ácida. Desses materiais, após homogeneização, foram preparadas duas amostras de 10 g cada uma.

O objetivo era testar as duas soluções de ácido sulfúrico, diluídas a 30% e 50%, mas com adição de peróxido de hidrogênio, nas mesmas condições de temperatura, porém no tempo de duas horas de lixiviação (MORAIS, 2011), (YANG *et al*, 2011). A relação sólido/líquido foi igual que na lixiviação ácida.

Para acontecer a dissolução do cobre por processo hidrometalúrgico, a solução de lixiviação deve apresentar características ácidas ($\text{pH} < 4$) e o potencial de reação deve estar acima de 0,4 V (PORBAIX, 1966), o que pode ser conseguido através da adição de um agente oxidante como peróxido de hidrogênio, por exemplo (MORAIS, 2011).

Segundo Morais (2011), para que ocorra a lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, a reação global de dissolução do cobre, pode ser expressa pela seguinte equação:



Nesta pesquisa a massa da amostra a ser processada foi de 10 g, contendo em torno de 3,5 g de cobre metálico (35% em massa). Se a massa atômica do cobre é de 63,5 g e a do peróxido de 34 g, seriam necessários (eq. 1), 127 g de cobre com 34 g de peróxido para formar o sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), isto em condições ideais e admitindo que o peróxido de hidrogênio seja concentrado

(uso analítico). Neste estudo, usou-se o peróxido diluído a 30% em massa (conforme sua apresentação usual), e foi utilizada a reação de dissolução do cobre em meio oxidante sugerida por Moraes (2011) (Eq. 1). Sendo assim, para a dissolução de 3,5 g de cobre metálico são necessários 0,937 g de H₂O₂ analítico ou 3,123 g de peróxido de hidrogênio diluído a 30% (em massa).

Sabendo que a densidade do peróxido (30% em massa) é de 1,10 g/ml, foi obtida então a quantidade de peróxido em volume, o que corresponde aproximadamente a 2,84 ml, volume necessário para fornecer oxigênio à dissolução de 3,5 g de cobre, conforme a reação de Moraes (2011).

Como na operação de lixiviação planejada há agitação das soluções, podendo acontecer eventuais perdas por decomposição, evaporação e outras ocorrências, que podem significar perdas do oxigênio do peróxido, e não se efetivar a reação por insuficiência desse oxigênio, foi decidida então a adição do peróxido em excesso (5.0 ml).

Na operação de lixiviação ácida em meio oxidante, foram adotados os mesmos procedimentos operacionais praticados na etapa anterior de lixiviação ácida, com a ressalva de que na lixiviação em meio oxidante foi adicionado lentamente o peróxido de hidrogênio, na quantidade calculada de 5,0 ml a cada 30 minutos de lixiviação, durante o tempo de duas horas do processo (MORAIS, 2011), (YANG, LIU & YANG, 2011).

Concluída a lixiviação ácida em meio oxidante e após o esfriamento, foi realizada a filtração das duas amostras em filtro quantitativo de papel com porosidade de 14 µm. O resíduo sólido retido no filtro foi lavado com água deionizada e transferido para secagem em estufa, por 24 horas na temperatura de 60°C ± 5°C. Este resíduo sólido e seco foi posteriormente preparado para extração de amostra para análise química via ICP-OES.

Cada filtrado líquido das duas amostras: 30% e 50% foi recolhido em balão volumétrico e avolumado para 200 ml, de onde foram retiradas as amostras para encaminhar ao laboratório de análise química com o objetivo de verificar, quais eram os metais dissolvidos na lixiviação ácida em meio oxidante e principalmente saber a concentração do cobre.

3.4 DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA DO PÓ DE COBRE

As análises químicas efetuadas nas soluções da lixívia ácida em meio oxidante foram o ponto de partida para testar a deposição eletrolítica do cobre presente na solução, na forma de pó metálico.

Para este objetivo foram reproduzidos (copiados) todos os procedimentos realizados anteriormente conforme o Capítulo 3 itens 3.3.1 e 3.3.2, para a obtenção de uma solução lixivante de H_2SO_4 , 30% em meio oxidante, porém multiplicados por 25, (250 g de amostra e relação sólido/líquido 1:10; 250g:2500ml), o que permitiu a obtenção de 2500 ml (2,5 l) de solução eletrolítica (lixiviado). Este volume foi necessário para fazer testes operacionais iniciais, trabalhar e reabastecer o sistema em escala laboratorial para a eletrodeposição de pó de cobre com estrutura dendrítica, e granulometria adequada aos processos da metalurgia do pó, assim como obter a quantidade de cobre mínima necessária para testes de laboratório relacionados à caracterização do material recuperado.

Para a eletrodeposição propriamente dita, foi utilizada uma fonte de corrente contínua (cc) marca Skill-Tec, Modelo SKFA-03D, com capacidade de geração de corrente de até 6 A (cc) na tensão de 3,8 a 4 V (cc).

A célula eletrolítica (medidas internas de 170X100X90 mm), foi utilizada com a capacidade em volume de um litro de solução eletrolítica e foi montada usando uma placa de chumbo como anodo e hastes de cobre puro como catodo, com separação de 40 mm entre esses eletrodos.

Usou-se como base um valor médio para densidade de corrente catódica de $\sim 78 \text{ mA/cm}^2$ ou $0,0782 \text{ A/cm}^2$ (ASM, Handbook, 1998). Foram dimensionados na sequência a área catódica ($58,24 \text{ cm}^2$), assim como o fluxo de corrente contínua aplicado (4,54 A) e a temperatura do processo (40°C). Na sequência, teve início então o processo de eletrodeposição eletrolítica.

Nesta etapa o objetivo era obter a eletrodeposição seletiva do cobre presente na solução de trabalho sem ocorrer co-deposição de outros metais “contaminantes”. Para fazer isso, tem-se duas alternativas:

- 1) calcular o tempo (Lei de Faraday) necessário para eletrodepositar todo o cobre presente a partir do volume da célula eletrolítica e finalizar o processo nesse tempo, antes de eletrodepositar qualquer outro metal contaminante, ou

- acompanhar ao longo do tempo de deposição, a concentração de cobre na solução eletrolítica e encerrar o processo quando essa concentração cair até níveis de cobre que impeçam o andamento do processo.

A opção foi pela segunda alternativa, sendo efetivado o controle da concentração de cobre pela técnica de titulação química.

O tempo de deposição eletrolítica foi função direta do teor de cobre na solução, ou seja, quando o conteúdo de cobre na solução (1000 ml) chegou a valores mínimos, o que dificultava o andamento operacional, o sistema eletrolítico foi interrompido. Durante todo o processo, o pó de cobre foi removido mecanicamente através da raspagem dos catodos.

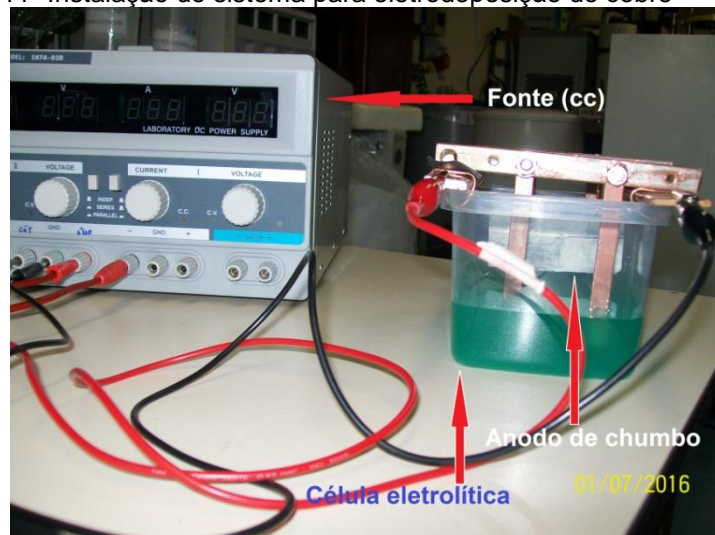
Após encerramento do processo, todo o cobre que se encontrava depositado no fundo da cuba foi recolhido manualmente com auxílio de um filtro.

Na sequência, o cobre obtido foi lavado com água destilada seguido de neutralização química com uma solução aquosa alcalina preparada com 50 g de carbonato de sódio (PA) sólido, diluído em 100 ml de água destilada pelo tempo de dez minutos, a fim de retirar a acidez residual proveniente da solução eletrolítica ácida da eletrodeposição.

Este procedimento foi necessário para evitar corrosão por vapor ácido nos elementos resistivos da estufa utilizada na secagem final.

A imagem da Figura 3.11 ilustra todo o sistema montado em escala laboratorial para efetivar a eletrodeposição eletrolítica do cobre.

Figura 3.11- Instalação do sistema para eletrodeposição de cobre



Fonte: O autor

O pó de cobre obtido no experimento foi caracterizado mediante análise química pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). Esse equipamento de análise apresenta as seguintes características técnicas: Marca Thermo Scientific, modelo Niton XL3t.

O caráter morfológico foi avaliado por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) sendo também efetuada uma identificação química por EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X) acoplado ao MEV. Esse equipamento possui as seguintes características técnicas: Marca Shimadzu, Modelo SSX-550.

Finalmente foi avaliado o tamanho de partícula do material através do teste de distribuição granulométrica por peneiramento simples, segundo norma MPIF (*Metal Powder Industries Federation, 1995*) Standard 05, utilizada no âmbito da metalurgia do pó.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho experimental, e serão discutidos e ponderados sob uma perspectiva eminentemente analítica.

4.1 PROCESSAMENTO MECÂNICO DAS PCI

4.1.1 Fragmentação

Na etapa inicial da preparação das PCI, previamente à fragmentação, os chamados *componentes metálicos acessórios* foram retirados das PCI, pois estes são constituídos de uma parte de polímeros, e, em sua maioria de metais ou ligas metálicas facilmente identificáveis a olho nu, tais como alumínio e aço, inclusive aço inoxidável.

Esses dispositivos correspondiam a 24,64% em massa (com relação só às placas mãe), ou seja, constituem quase um quarto da masa total das PCI (Classe placa mãe) destinadas para reciclagem. Se “reciclar é coletar um produto e retorná-lo ao processo industrial” (Pierse, et al, 1998 *apud* Veit, 2005), esses *componentes metálicos acessórios*, seriam materiais destinados diretamente para reciclagem, devendo passar apenas por uma separação, seguida de classificação por tipo de polímeros e por tipo de metais, já que estes se encontram totalmente expostos nesses dispositivos, visíveis a olho nu (Figura 3.3).

Os fragmentos resultantes obtidos após o corte em guilhotina ficaram com dimensões aproximadas de 50 X 50 mm.

As perdas do processo de corte contabilizaram 1,51%. Essa perda foi constituída de pequenos fragmentos, possíveis de ser recolhidos e incluídos no volume de materiais cominuídos na etapa posterior do processamento mecânico. É de se supor que esses fragmentos também contenham partículas metálicas e, portanto, devem ser aproveitados. Desta forma essas perdas podem ser consideradas como perdas relativas, passíveis de retornar ao ciclo produtivo.

A imagem da Figura 4.1 mostra a forma como ficaram as PCI após a fragmentação realizada.

Figura 4.1 – Fragmentos obtidos do corte em guilhotina



Fonte: O autor

4.1.2 Cominuição

Na **cominuição primária** obteve-se os materiais com tamanho inferior a 6,5 mm, fração passante. A Figura 4.2 apresenta uma imagem da parte mais grosseira dos materiais resultantes da cominuição primária.

Figura 4.2 – Material resultante da cominuição primária



Fonte: O autor

É importante destacar que nessa etapa do trabalho junto com a fração mais grosseira de < 6,5 mm (Figura 4.2), também foi gerada uma fração importante de partículas muito finas, significativamente inferiores a 6,5 mm, além de outros materiais residuais presentes, que eram visualizados facilmente.

Para avaliação desse material resultante, foi realizado o teste de distribuição granulométrica cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Distribuição granulométrica do material resultante da cominuição primária

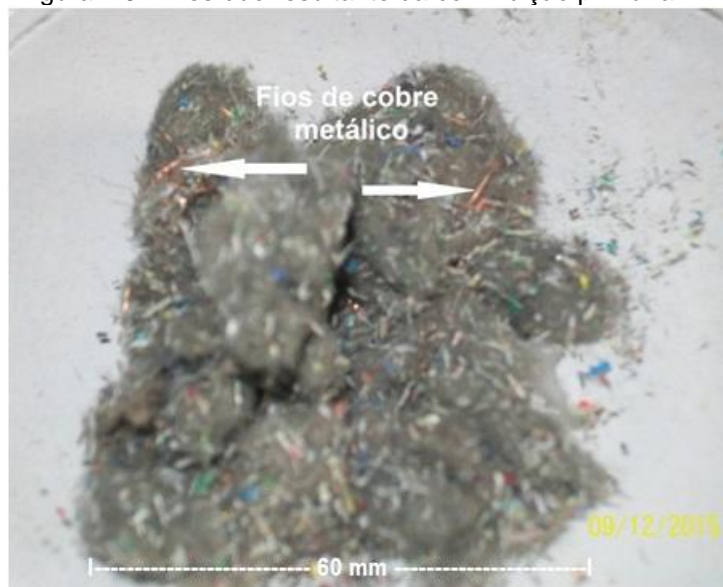
Distribuição granulométrica:	Valores:
- 8,0 mm + 1,0 mm	84,75%
- 1,0 mm + 0,6 mm	6,66%
- 0,6 mm + 0,15 mm	5,37%
- 0,15mm + 0,074mm	1,52 %
- 0,074 mm + 0,045 mm	0,79 %
- 0,045 mm	0,48%
Resíduos e lãs/fibras	0,4%
Soma:	99,97%

Nesses resultados se observa que a quantidade de finos gerados (menores que 0,6 mm chegando até <0,045mm), atingiu o valor de 8,16%, além da presença de 0,4% em massa de resíduos fibrosos.

Considera-se importante o registro desse comportamento nessa etapa, pois é um fato que deve ser avaliado e levado em conta no planejamento e execução de processos de reciclagem e recuperação de metais de PCI que utilizam cominuição seguido de classificação granulométrica.

Na imagem da Figura 4.3 é observado o aspecto dos resíduos fibrosos que faziam parte das PCI processadas.

Figura 4.3 – Resíduo resultante da cominuição primária



Fonte: O autor

Na visualização da imagem pode ser verificada a presença de finos fios de cobre metálico em pequenos segmentos (arames de cobre), fazendo parte do emaranhado das fibras

Nesse mesmo teste de distribuição granulométrica, foi verificado ainda que quanto menores as aberturas da peneira ($-0,15+0,074\text{mm}$), mais fibras e principalmente fios de cobre metálico haviam sido separados, material que era visível no volume total. As imagens das Figuras 4.4 e 4.5, ilustram esse comportamento.

Figura 4.4 - Material cominuído com cobre metálico exposto

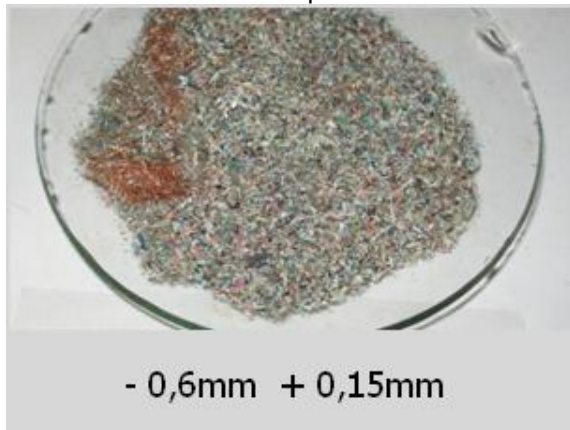
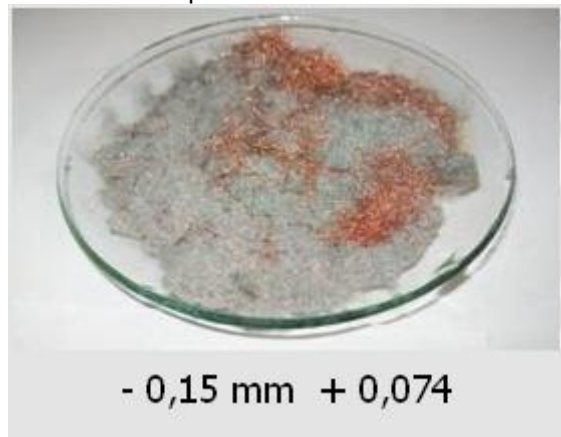


Figura 4.5 - Material fibroso e cobre metálico exposto



Fonte: O autor

Os resultados obtidos na cominuição primária neste trabalho, reforçam o exposto no capítulo 2, seções 2.2; 2.4.1 e 2.4.3, sobre a necessidade de se dispor de metodologias e técnicas específicas assim como do conhecimento adequado dos materiais que serão tratados, para o sucesso dos processos de reciclagem de REEE.

Uma explicação para o aparecimento do material fibroso resultante da cominuição primária, se encontra nos materiais que constituem o substrato das PCI. Esse substrato (laminado), é um aglomerado de papel (celulose) e resina fenólica no caso das placas de nomenclatura FR-2, (Capítulo 2, seção 2.4.1). Quando as placas são trituradas, essas fibras (celulose) são fragmentadas e dispersas na massa dos materiais, sendo agregadas posteriormente na etapa de peneiramento vibratório. Isto é devido a suas características físicas e menor densidade quando comparada com os outros materiais triturados constituintes das placas (polímeros, cerâmicos e metais).

No outro extremo do intervalo da distribuição granulométrica resultante do teste efetuado, se situam as partículas mais grosseiras (-8,0+0,6mm), e encontra-se a maior parte do material resultante da cominuição primária, 91,41% das partículas cominuídas. Segundo Campos Filho (1981), as operações unitárias de fragmentação e cominuição são geralmente de baixa eficiência energética (5 a 30% para minérios), motivo pelo qual a cominuição deve ser feita pela sequência ótima dessas operações, eliminando-se aquelas consideradas desnecessárias.

Na cominuição de PCI se observa comportamento similar e parece ser uma característica própria desses processos. Veit (2005), obteve em seu trabalho, 77,9% de partículas com tamanho acima de um milímetro na cominuição primária em um moinho de facas.

Para concluir, a avaliação dos resultados da cominuição primária no moinho de facas com grelha na descarga de 6,5 mm, é importante destacar o seguinte:

- a) as perdas do processo chegaram a 4,23% em relação ao total de material disponibilizado para essa etapa;
- b) nesse tipo de moinho (facas), a diversidade de tipos de placas processadas não interfere no rendimento e desempenho do equipamento;
- c) a maior parte das perdas do processo (4,23%) corresponde basicamente às poeiras muito finas geradas durante o processo, ou seja, são particulados que ficaram recolhidos no sistema de exaustão do equipamento.

A **cominuição secundária** na etapa subsequente, conforme descrito na metodologia, foi planejada para promover uma redução maior de tamanho de partícula dos materiais tratados, e alcançar a granulometria compreendida no intervalo de (-1,18 + 0,6 mm).

O levantamento final desse procedimento apresentou perdas de 1,2% no decorrer de todo o processo. Esse resultado é 3,5 vezes menor que na cominuição primária que teve perdas de 4,23%.

A explicação para essas diferenças nos resultados entre os dois processos de cominuição poderia estar nas seguintes deduções:

- a) cominuição de materiais pré-processados nesse moinho Retsch, e

- b) diferenças marcantes de evolução tecnológica e de projeto construtivo do moinho Retsch (Capítulo 3, Seção 3.2.2).

4.1.3 Distribuição granulométrica

Nesta etapa, a disponibilidade de material para a operação de peneiramento foi de 7,37 kg, provenientes da cominuição secundária no moinho Retsch.

Os resultados da distribuição granulométrica encontrada na operação de peneiramento, assim como as quantidades apuradas em cada fração são apresentados na Tabela 4.2. Na coluna da direita encontra-se o registro dos valores nominais da massa correspondente a cada fração granulométrica.

Tabela 4.2 - Distribuição granulométrica do material peneirado oriundo da cominuição secundária

Distribuição granulométrica	Valores relativos (%)	Valores Nominais (kg)
+ 1,18 mm	23,8	0,58
- 1,18 + 0,6 mm	31,04	3,00
- 0,6 mm	45,14	3,79
Total	99,98	7,37

Na avaliação desses resultados é importante dar atenção para a quantidade de material considerado fino (45,14%) com granulometria inferior à granulometria selecionada para os estudos subsequentes da recuperação metálica. Esse valor significativo de material com granulometria < 0,6 mm, que não era previsto nesses índices, sugere uma análise que foi, em parte, incluída neste trabalho: separação magnética, avaliação morfológica das partículas e análise química.

Já os materiais com a distribuição granulométrica planejada ficaram em 31,04%. É nessa fração (-1,18+0,6 mm) que foi centrado este estudo, até a sua conclusão com a recuperação do cobre.

Os materiais com tamanho de partícula +1,18 mm (23,8%=0,58 kg) foram reservados para eventual falta de materiais na execução dos trabalhos ao longo da pesquisa.

Portanto, foi atribuída a esses materiais a seguinte denominação:

- a) material com granulometria de (-1,18+0,6 mm) = **granulados**, e
 b) material com granulometria de (- 0,6 mm) = **finos**

Na sequência, apresenta-se o balanço de massa dos materiais em estudo e quantificados a priori: parte metálica e parte não metálica presentes nas duas frações provenientes do peneiramento (Fração finos e fração granulados) antes da separação magnética.

O critério para esta avaliação está baseado na diferença de massa entre o peso inicial da amostra, e o peso da massa da parte que não foi dissolvida na digestão em **água régia** (resíduos não metálicos/ insolúveis). O resultado dessa diferença é aproximadamente a fração metálica que agora estaria na forma de solução.

Os resultados deste procedimento são obtidos a partir de um cálculo simples:

Material Finos:

$$5,0 \text{ g (amostra)} - 2,934 \text{ g (Resíduos não dissolvidos)} = 2,066 \text{ g}$$

$$\text{Fração metálica (dissolvida)} = 2,066 \text{ g} \dots\dots 41,32\%$$

$$\text{Fração não metálica (insolúvel)} = 2,934 \text{ g} \dots\dots 58,68\%$$

Material Granulados:

$$5,0 \text{ g (amostra)} - 1,947 \text{ g (Resíduos não dissolvidos)} = 3,043 \text{ g}$$

$$\text{Fração metálica (dissolvida)} = 3,043 \text{ g} \dots\dots 60,86\%$$

$$\text{Fração não metálica (insolúvel)} = 1,957 \text{ g} \dots\dots 39,14\%$$

Pela análise dos valores apresentados, pode-se observar que o *material finos* (< 0,6 mm) das PCI desta pesquisa, contém 58,68% de materiais poliméricos/cerâmicos e 41,32% da fração metálica. Esses valores são próximos dos valores encontrados em diversos trabalhos pesquisados (STUHLPFARRER, LUIDOLD & ANTREKOWITSCH, 2015) (VEIT, 2005) nos quais é relatado que as PCI contém em geral cerca de 40% em massa da fração metálica e 60% em massa de materiais não metálicos, conforme exposto no Capítulo 2, seção 2.4.2 e Figura 2.4.

Já o material granulado (-1,18+0,6 mm), por sua vez, apresenta valores inversos aos encontrados na fração finos. Esses valores são 60,86% correspondentes à fração metálica e 39,14% à fração não metálica.

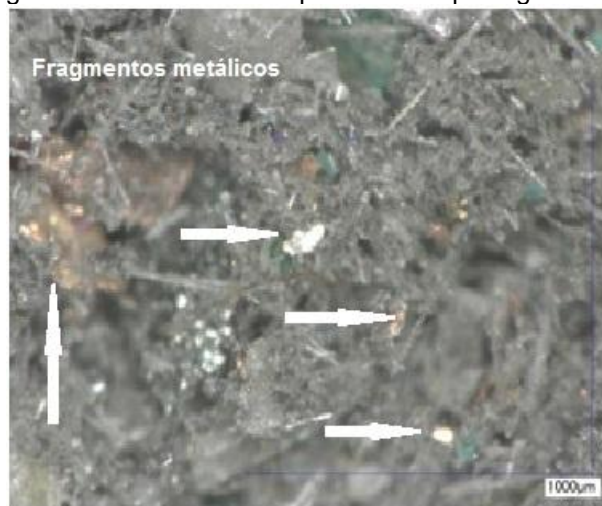
Tendo como base os resultados obtidos e fazendo uma análise preliminar, pode ser deduzido que PCIs de uma mesma origem, classe e procedência, apresentam frações metálica e não metálica distintas, em função do tamanho de partícula adotado no processamento mecânico aplicado. Desta forma este estudo confirma os resultados obtidos por outros pesquisadores, onde há a indicação que, a liberação dos metais contidos nas PCI é mais eficiente em tamanhos de partícula abaixo de 1,18 mm.

Esta dedução reforça a importância da diminuição nos processos de recuperação de metais a partir de resíduos eletroeletrônicos.

O recurso de **microscopia digital** foi utilizado para o estudo da morfologia das partículas das frações finas e granuladas, assim como a apresentação e inter-relação entre partículas metálicas e não metálicas. Este parâmetro permitiria avaliar num primeiro momento um fato relevante, o nível de liberação metálica em ambas granulometrias.

A Figura 4.6 apresenta uma imagem de microscopia digital do material finos.

Figura 4.6 – Material *finos* por microscopia digital



Fonte: O autor

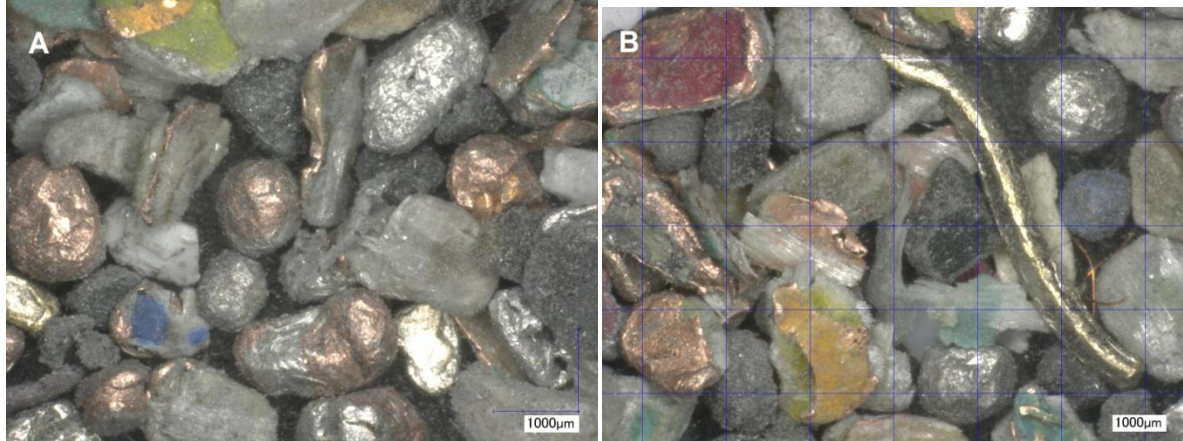
Nessa imagem é constatado o predomínio do material não metálico presente na fração finos (< 0,6 mm), embora também seja visível a presença de fragmentos metálicos avermelhados de cobre, e outros fragmentos brilhantes expostos que se assemelham ao brilho metálico característico.

Essa observação permite concluir que a fração finos com tamanho de partículas (-0,6 mm até 0,025 mm [25 µm]), também contém parte metálica que foi

liberada da matriz polimérica.

A Figura 4.7 - letras A e B, por sua vez, apresenta imagens de dois ângulos distintos da mesma fração denominada granulado (-1,18 + 0,6 mm).

Figura 4.7 – Material *granulados* por microscopia digital



Fonte O autor:

A observação da Figura 4.7 demonstra a presença majoritária dos metais liberados nessa distribuição granulométrica quando comparamos com a fração finos. Nas imagens acima pode ser visto claramente a presença do cobre com sua coloração avermelhada característica, além de outros metais expostos, todos com as morfologias de suas partículas diferenciadas.

4.1.4 Separação magnética

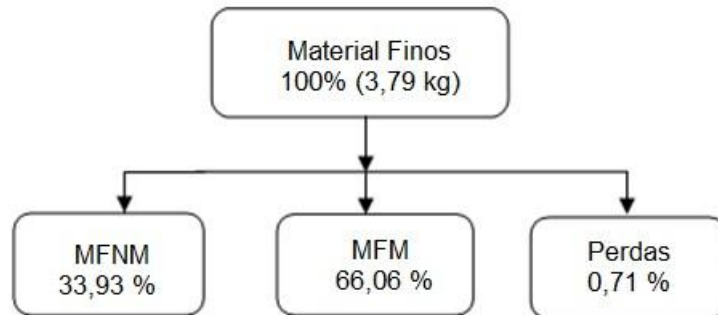
A separação magnética na reciclagem de resíduos eletroeletrônicos cominuídos, é considerada um importante procedimento complementar, visando à retirada dos materiais com propriedades magnéticas presentes nas PCI. Embora a separação mediante uso desta técnica em vários casos seja incompleta ou com baixa eficiência, não diminui a sua importância na medida em que permite a remoção de grande parte dos materiais ferrosos que se constituíam em impurezas indesejáveis neste trabalho que visa a obtenção do cobre na forma de pó como objetivo.

Em seu trabalho, Veit (2008) constatou que a separação magnética levou por arraste, junto com os materiais magnéticos, uma fração entre 12% e 17% do cobre contido nos materiais cominuídos das PCI, dados considerados relevantes se levado em conta o alto valor de mercado do cobre.

Neste trabalho, foram submetidas ao procedimento de separação magnética as duas frações dos materiais resultantes da operação de peneiramento, a fração finos (3,79 kg) e a fração granulados (3,0 kg). Este procedimento gerou as quatro novas frações distintas: MFM, MFNM, MGM e MGNM, anteriormente descritas na seção 3.2.5.

As Figuras 4.8 e 4.9 a seguir, apresentam os fluxogramas e resultados do balanço de massa na separação magnética aplicados nessas duas frações.

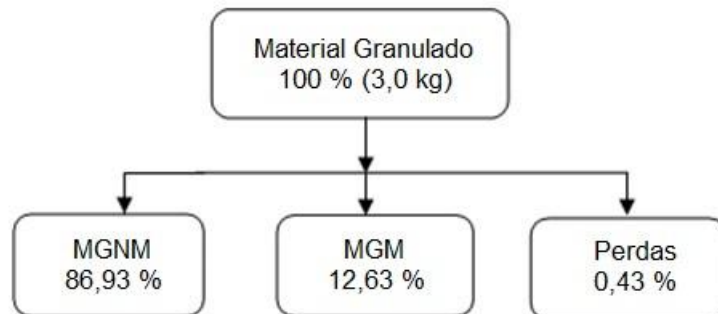
Figura 4.8 – Fluxograma do balanço de massa na separação magnética no material finos



Fonte: O autor

De acordo com os resultados apresentados neste processo de separação, verificou-se que, no material finos foi removido um percentual maior de ferrosos: 66,06% em massa, conforme a Figura 4.8, bem superior que no material granulado 12,63% em massa de acordo com a Figura 4.9.

Figura 4.9 – Fluxograma do balanço de massa na separação magnética no material granulado



Fonte: O autor

Embora não seja possível afirmar, através deste estudo, que os ferrosos se concentram majoritariamente nas partículas de menor tamanho, ao menos, pode-se concluir que materiais finos (<0,6 mm) apresentam resultados diferentes diante da separação magnética se comparados a partículas maiores (-1,18+0,6 mm).

Um dado a ser destacado é a taxa de perdas de materiais durante a operação da separação magnética, que é relativamente pequena, menos de 1,0% nos dois casos analisados. Foi constatado também que essa é uma operação relativamente simples e de baixo custo, desde que bem controlados seus parâmetros operacionais.

As frações correspondentes à característica de magnéticas (MFM e MGM) foram segregadas por conterem teoricamente elevado conteúdo de ferro e portanto fora do objetivo deste estudo, uma análise será centrada posteriormente apenas nos materiais não magnéticos. Outro fato de destaque é que, ao separar as partículas magnéticas (Fe e Ni), estava realizando-se, como consequência, a concentração do metal de interesse: o cobre.

De acordo com o planejamento desta pesquisa, a separação magnética seria a etapa final do processamento mecânico aplicado nas PCI estudadas antes do processo hidrometalúrgico, sendo assim, houve interesse na avaliação e análise comparativa antes e depois da separação magnética das frações **finos e granulados**.

Os metais analisados neste trabalho, foram em número de sete, escolhidos em razão do maior interesse econômico, e por encontrar-se em maior quantidade nas PCI (VEIT, 2005), (BURKE, 2007), (CHAO et al, 2011).

Na **análise química** efetuada, foi possível ainda verificar quantitativamente em qual fração, finos ou granulados, o cobre foi liberado mais eficientemente da matriz polimérica, como também saber em que medida (nominalmente) o processo de separação magnética teria sido eficaz na rota tradicional de recuperação dos metais contidos nas PCI.

As frações encaminhadas para análise química foram:

- 1) a fração *finos* só cominuída, antes da separação magnética;
- 2) a fração *finos*, após separação magnética (MFNM);
- 3) a fração *granulados* só cominuída, antes da separação magnética, e
- 4) a fração *granulados*, após separação magnética (MGNM).

Os resultados da análise química do material da fração finos, antes e depois do processo de separação magnética, estão apresentados na Tabela 4.3

Tabela 4.3 – Resultados da análise química da fração Finos.

Metais (%)	Material Finos só cominuído	Material Finos após separação magnética (MFNM)
Cobre	14	34
Zinco	1,3	1,6
Ferro	4,9	0,13
Níquel	0,64	0,1
Chumbo	2,2	5,0
Alumínio	3,8	2,4
Estanho	< 1	< 1

Como se observa nesses resultados o cobre representa o metal predominante nessa fração de material (14%), atingindo, ainda, valores bem mais significativos quando submetidos à operação de separação magnética. Nessas condições esse incremento chega a 142% ao passar de 14% para 34% após separação magnética, ou seja, sua concentração atingiu um valor 2,4 vezes superior em valores relativos, após essa operação no material finos.

Outro fato que merece destaque na fração finos, é o referente à diminuição do ferro após separação magnética: passou de 4,9% para 0,13%. Essa operação conseguiu remover mais de 97% do ferro contido nesses materiais (quase a totalidade do ferro foi retirado), já a remoção do níquel atingiu 84,3%. Estes números por si só justificam e demonstram a importância da separação magnética aplicada neste trabalho, inclusive na fração finos, que não será estudada nas etapas posteriores (hidrometalurgia e eletrometalurgia) para recuperação do cobre.

Concluindo as apreciações, não se pode deixar de referir a presença do chumbo na fração finos de materiais das PCI, que após separação magnética ficou concentrado, passando de 2,2% para 5,0% em valores relativos. Já os teores de estanho, metal que geralmente está associado com o chumbo na forma de liga metálica para soldas eletrônicas, não apresentou mudanças significativas nessa granulometria.

A fração granulados (-1,18 + 0,6 mm) teve um enfoque especial, pois a partir destes materiais ocorreu a posterior recuperação do cobre, conforme os objetivos propostos.

Os resultados da análise química do material da fração granulados antes e depois da operação de separação magnética, estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultados da análise química da fração granulados

Metais (%)	Material granulado só cominuído	Material granulado após separação magnética (MGNM)
Cobre	26	35
Zinco	4,9	6,0
Ferro	3,4	0,13
Níquel	1,9	0,16
Chumbo	3,8	4,6
Alumínio	4,0	3,0
Estanho	< 1	< 1

Analisando os resultados, se observa o significativo teor de cobre alcançado nesta distribuição granulométrica que chega ao valor de 26%, apenas com a cominuição e classificação granulométrica das PCI, sem qualquer outro procedimento aplicado. Isto reforça a escolha adequada da distribuição granulométrica adotada neste trabalho (-1,18 + 0,6 mm), assim como destaca os níveis de liberação metálica obtidos nesse tamanho de partícula.

Na comparação com dados da extração mineral do cobre que variam entre 0,5 e 3,0% (VEIT, 2005) e aproximadamente 0,5 a 1% (TUNCUK *et al*, 2012), os resultados obtidos demonstram já neste primeiro momento, a viabilidade técnica e econômica de se recuperar o cobre a partir das PCI que, apenas através do processamento mecânico, pode se obter um concentrado de cobre que ultrapassa significativamente o teor de metal presente no respectivo minério.

Ainda nessa mesma linha de análise, Tuncuk *et al* (2012), registram que PCI de PCs podem conter acima de 20% de cobre, enquanto Veit (2005) em seu trabalho obteve 24,34% de cobre a partir de PCI, após cominuição e separação granulométrica com tamanho de partículas (-1 + 0,5 mm). As divergências observadas entre os valores de metais encontrados neste trabalho podem ter sua explicação nos diferentes tipos de placas estudadas (classe, modelo, idade, tecnologia envolvida, etc).

As argumentações apresentadas ganham importância quando se observam os valores da concentração dos metais na fração granulados após a operação de separação magnética, que, no caso do cobre, se incrementa em 34,6% ao se constituir num concentrado com 35% de cobre, (Tabela 4.4). Evidentemente que, ao separar os metais magnéticos (Fe e Ni) dos outros metais presentes, se provoca,

como consequência, a concentração dos outros metais restantes. Foi assim com o cobre e aconteceu também com o zinco e o chumbo que passaram para 6% e 4,6%, respectivamente, após a separação magnética. Esse fato se transforma num grande desafio, pois a remoção desses metais contaminantes é necessária para permitir que o cobre fique isolado para sua recuperação. Isto será estudado nas etapas subsequentes de hidrometalurgia e eletrometalurgia.

Com relação aos resultados do ferro e níquel, após separação magnética na fração granulados, destacam-se os valores dos metais que foram removidos nessa operação: o ferro chegou a 96,1% e o níquel a 91,5%. Essas taxas são muito próximas às obtidas na fração finos, analisada anteriormente. Da mesma forma, a eficiência na remoção do ferro é maior que a do níquel, pois como é sabido, o ferro é mais suscetível à atração magnética do que o níquel.

Contudo, se neste trabalho não foi possível obter 100% de eficiência na remoção dos metais magnéticos, as percentagens remanescentes nos mesmos, assim como de outros metais presentes, poderão ser removidos posteriormente pela dissolução seletiva, promovida pela lixiviação ácida preliminar nos processos hidrometalúrgicos que serão utilizados nesta pesquisa.

4.2 PROCESSAMENTO HIDROMETALÚRGICO

Concluída a etapa de processamento mecânico, há a disponibilidade de duas frações de materiais não magnéticos que apresentam (de acordo com a análise química) importantes conteúdos de cobre e grande potencial para serem submetidas ao processamento hidrometalúrgico, visando a concentração desse metal: a **fração finos não magnética** (MFNM) com 34% de cobre (em massa) e a **fração granulados não magnética** (MGNM) com 35% de cobre (em massa) concentrado.

A escolha foi pela fração granulados não magnética (MGNM) para continuar com as etapas subsequentes visando à recuperação desse cobre.

4.2.1 Lixiviação ácida

A aplicação da lixiviação ácida prévia neste trabalho tem como objetivo a redução ou eliminação do ferro, zinco e principalmente o alumínio, presentes nos MGNM estudados (Tabela 4.4), mantendo o cobre no estado sólido neste estágio.

Ou seja, se está promovendo, nesta etapa, uma “limpeza” dos contaminantes da solução, visando, na sequência, à obtenção de um eletrólito com elevado grau de pureza e conseqüente atingindo o objetivo proposto da recuperação do cobre puro.

O processo hidrometalúrgico teve início com a lixiviação ácida prévia que utilizou uma solução diluída a 30% (em volume) de ácido sulfúrico (Figura 3.10). A escolha dessa concentração foi resultado de ensaios preliminares realizados nos materiais objeto deste estudo.

Com a utilização da solução de ácido sulfúrico também será possível, ainda, a obtenção de forma direta do sulfato de cobre (CuSO_4), que é a base do sistema eletrolítico planejado (ácido-sulfato) (YANG, 2011). A solução de sulfato é um meio apropriado à eletrólise e permite regenerar o ácido sulfúrico.

Assim sendo, é efetivada nesta etapa a dissolução dos metais contaminantes, sem dissolver o cobre e, por conseqüência, concentrando-o. Posteriormente, esse material rico em cobre, foi submetido a uma segunda etapa de lixiviação ácida, desta vez em meio oxidante, com utilização de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), resultando em uma solução iônica para a posterior eletrodeposição.

Os cálculos para avaliação desse processo preliminar revelaram que houve uma diminuição da massa dos materiais sólidos lixiviados da ordem de 5,6% com relação à massa inicial antes da lixiviação ácida. Esse resultado leva a supor que houve uma remoção dos metais contaminantes através da dissolução praticada.

Por outro lado, a análise química dessa solução resultante da lixiviação ácida, apresentou concentrações dos metais dissolvidos relativamente baixas, o que leva a acreditar que ainda restariam metais contaminantes remanescentes na fração sólida que será tratada na lixiviação em meio oxidante, com exceção para o alumínio que apresentou uma maior concentração (2,56 g/l). Os resultados dessa análise química se encontram na Tabela 4.5.

Com relação ao cobre, que é o foco deste trabalho, o resultado dessa análise química apontou para uma concentração de 0,0027 g/l nessa solução. Pode-se deduzir então que o cobre foi dissolvido, mas em proporções mínimas (0,0027 g/l) e que, conseqüentemente, permanece no resíduo sólido para ser extraído a seguir na lixiviação em meio oxidante, conforme já era esperado.

Tabela 4.5- Análise química da solução da lixiviação ácida com H_2SO_4 , 30%

Metais	Concentração (g/l)
Cobre	0,0027
Zinco	0,071
Ferro	0,026
Níquel	0,002
Chumbo	0,003
Alumínio	2,56
Estanho	< 0,001

Na imagem da Figura 4.10, observa-se o aspecto e coloração clara da solução resultante da lixiviação ácida. Essa característica apresentada demonstra a ausência de cobre nessa solução conforme esperado, pois na presença desse metal essa solução lixiviada apresentaria uma coloração com tendência para o azul, típico do sistema cobre - ácido sulfúrico, conforme será visto posteriormente.

Figura 4.10 – Solução proveniente da lixiviação ácida em ácido sulfúrico a 30%



Fonte: O autor

4.2.2 Lixiviação ácida em meio oxidante

A Tabela 4.6 apresenta os resultados das análises químicas das soluções lixiviantes em meio oxidante com ácido sulfúrico em concentrações de 50 e 30%.

Pela avaliação dos resultados obtidos após a operação da lixiviação ácida em meio oxidante, pode-se deduzir que, de fato, é possível a obtenção de taxas de recuperação de cobre muito significativas com essa prática, se comparado com uma lixiviação ácida simples, que no caso do cobre saltou de uma concentração de 0,0027 g/l para 9,69g/l com H_2SO_4 a 30% (incremento de mais de 3500 vezes).

Tabela 4.6 – Análise química das soluções lixiviadas em meio oxidante com H₂SO₄

Metal (g/l)	H ₂ SO ₄ (50%)	H ₂ SO ₄ (30%)
Cobre	7,74	9,69
Zinco	0,334	0,443
Ferro	0,0053	0,004
Níquel	0,02	0,04
Chumbo	< 0,01 ppm	< 0,01 ppm
Alumínio	0,578	6,12
Estanho	< 1 ppm	< 1 ppm

Ademais, é importante destacar, que a concentração de ácido sulfúrico na solução lixiviante exerce influência marcante nessas taxas de recuperação do cobre. Neste trabalho, os melhores resultados foram obtidos com a solução a 30% H₂SO₄, (9,69 g/l), sendo 25,2% mais eficiente com relação à solução 50% H₂SO₄, (7,74 g/l).

Na imagem da Figura 4.11 se observa o filtrado ou solução iônica proveniente da lixiviação ácida em meio oxidante, onde é notada claramente a diferença pela coloração entre as soluções 50% e 30% H₂SO₄, respectivamente, da esquerda para a direita.

Figura 4.11 – Solução proveniente da lixiviação ácida em meio oxidante, 50 e 30% H₂SO₄



Fonte: O autor

A observação simples da coloração azulada da solução 30% H₂SO₄, similar à cor do sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O) - base do sistema ácido-sulfato na eletrodeposição de cobre metálico, permite a escolha dessa solução para submetê-la à seguinte etapa de recuperação do cobre pela via eletrolítica. Por outro lado, a escolha é reforçada também pelo resultado obtido na análise química (9,69 g/l) se comparada com a solução 50% H₂SO₄ (7,74 g/l).

Com relação aos outros metais presentes na solução iônica selecionada, cabe destaque os valores inexpressivos dos mesmos nessa solução, com ênfase principalmente no chumbo (<0,01 ppm), seguido do estanho (< 1 ppm) e o ferro (4 ppm). Já o teor do alumínio (6,1 g/l), é conhecido que não apresenta risco iminente de co-deposição em função de seus fundamentos teóricos e nas condições operacionais deste trabalho.

Com base em todos os resultados obtidos nas operações hidrometalúrgicas nesta pesquisa, pode-se deduzir que a hidrometalurgia é um processo importante e promissor na recuperação de metais, em particular do cobre, a partir de resíduos eletroeletrônicos.

4.3 DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA

Para a deposição eletrolítica havia a disponibilidade de 2,5 l de solução iônica, cuja concentração de cobre é de 9,69 g/l, e uma célula eletrolítica com capacidade em volume de um litro. Isto permitiria a reprodução do experimento por pelo menos duas vezes, mas na prática experimental este planejamento não foi possível devido à utilização de uma parte da solução em testes experimentais do sistema eletrolítico, prévios à posta em marcha do experimento definitivo

Mesmo sabendo-se que o potencial eletroquímico do cátion Cu^{++} (+0,34 V) é muito superior ao dos outros metais contaminantes especialmente do Al^{+++} (- 1,67 V) - e não muito distante do Pb^{++} (- 0.13 V) - , o que facilita a eletrodeposição seletiva ou preferencial do cobre, houve a necessidade de monitoramento permanente das variáveis do processo: densidade de corrente e tempo de deposição, e com a concentração da solução de trabalho (concentração do cobre na solução durante o processo), de modo a ajustar adequadamente as condições mais favoráveis para a obtenção do pó de cobre com a pureza, tamanho de grão e morfologia das partículas (formato de dendritas), necessárias nos processos de metalurgia do pó.

No final do processo de eletrodeposição eletrolítica que foi de aproximadamente 2h30min, o peso líquido do material obtido (pó de cobre) após secagem em estufa foi de 9,87 g, proveniente de um litro de solução eletrolítica cuja concentração de cobre era de 9,69 g/l, conforme análise química apresentada na Tabela 4.6.

Sendo assim, pode-se deduzir que foi eletrodepositado em torno de 100% do

cobre contido na solução eletrolítica proveniente da lixiviação de resíduos eletroeletrônicos estudados neste trabalho.

A Figura 4.12 ilustra a imagem de uma amostra do pó de cobre eletrolítico obtido nesta pesquisa, com sua cor avermelhada característica, demonstrando através da simples observação que não há sinais de oxidação nas suas micropartículas de pó.

Figura 4.12 – Pó de cobre eletrolítico obtido a partir da reciclagem de PCI



Fonte: O autor

Em se tratando de pós metálicos para aplicações na metalurgia do pó, tanto as propriedades das partículas individualmente quanto as propriedades de todo o conjunto do pó devem ser consideradas.

Para a caracterização do pó de cobre obtido, recorreu-se inicialmente à análise química pela técnica de FRX (Fluorescência de raios X) com o objetivo de conhecer o teor de cobre contido nesse material, assim como saber de eventuais impurezas e/ou elementos secundários possíveis. Os resultados dessa análise se encontram na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Análise química do pó de cobre eletrodepositado

Metais	Cu	Zn	Fe	Ni	Pb	Al	Sn	Sb	Au	Ag
Valores(%)	97,09	0,05	ND	ND	2,17	ND	0,19	0,09	ND	ND

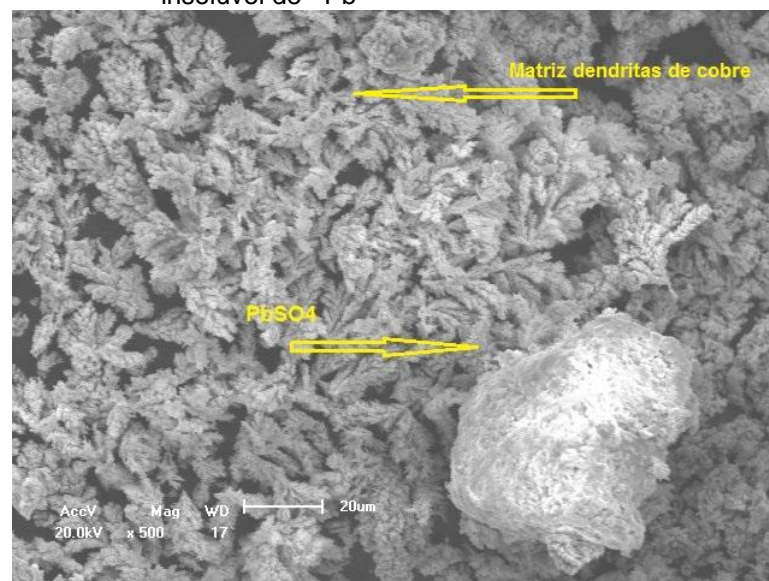
Nota: ND = Não detectado

Essa análise química do cobre recuperado aponta para um teor de $Pb=2,17\%$. Como a contaminação do pó de cobre por chumbo não deve ter origem no teor desse metal na solução eletrolítica ($Pb=0,00001g/l$), a explicação plausível encontrada para a presença do chumbo é que esta tenha origem no anodo utilizado.

É provável que a utilização desse anodo de chumbo (96,68% Pb) na célula eletrolítica tenha causado por algum mecanismo essa contaminação na forma de um precipitado constituído de Pb^{++} e SO_4^{-2} formando um composto (sulfato) do chumbo $PbSO_4$. (MASAVETAS et al, 2009), (RAO, 2006).

A imagem da micrografia no MEV com aumento de 500 X apresentada na Figura 4.13, evidencia uma inclusão localizada entre grande quantidade de micro partículas dendríticas de cobre, o que leva a acreditar que se trata de um composto à base de chumbo e que foi detectada na análise química por FRX.

Figura 4.13 - Dendritas de cobre e presença de composto insolúvel de Pb



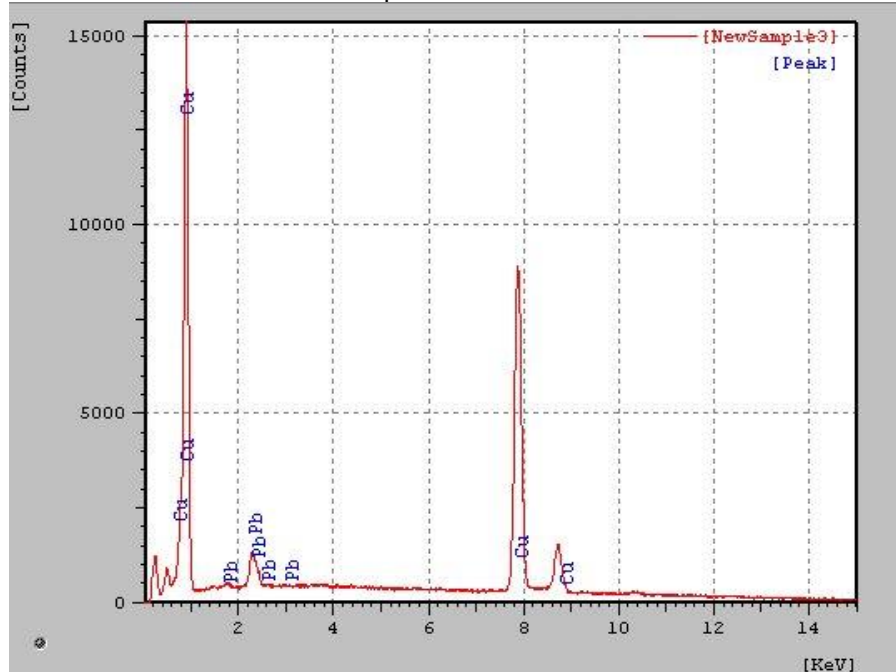
Fonte: O autor

Cabe destacar que do ponto de vista da aplicabilidade na indústria de sinterizados, essa presença do chumbo ($Pb=2,17\%$) não tem nenhuma implicância e pelo contrário, é benéfica em algumas aplicações, motivo pelo que foi utilizado por muito tempo. Porém, do ponto de vista ambiental, atualmente a sua utilização não é recomendada.

Na continuação do estudo e caracterização desse pó de cobre obtido, foi realizada uma identificação química por EDS acoplado ao MEV, onde foram

verificados os picos correspondentes ao Pb do suposto PbSO_4 . A Figura 4.14 revela a presença desse composto no pó de cobre analisado.

Figura 4.14 – Diagrama do espectro de EDS de amostra de Cobre e inclusão do composto de chumbo



Fonte: O autor

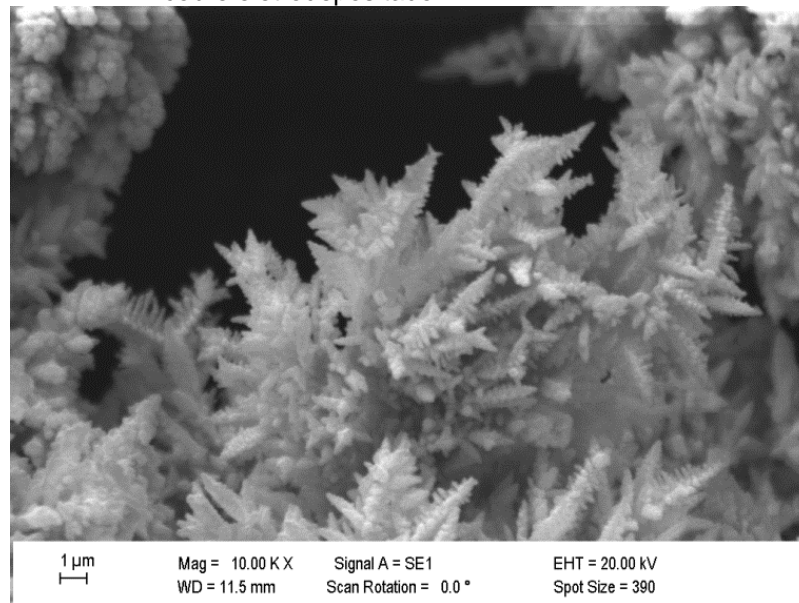
Cabe destacar que no espectro de EDS não é verificada a presença de qualquer outro metal contaminante ou co-depositado junto com o cobre.

No caso de ser desconsiderado o valor relativo de $\text{Pb}=2,17\%$ no pó de cobre, ou admitindo o mesmo valor inicial presente na solução eletrolítica ($\text{Pb}<0,00001 \text{ g/l}$), o cobre recuperado no processo eletrolítico, neste trabalho chegaria a uma pureza de $99,26\%$.

Uma outra característica importante dos pós metálicos eletrodepositados foi identificada e avaliada no pó de cobre obtido, e diz respeito à morfologia ou caráter dendrítico da sua microestrutura metalúrgica. A imagem da micrografia, obtida no MEV da Figura 4.15, apresenta essa característica onde é visualizado o crescimento dos depósitos dendríticos como finos ramos.

A imagem da Figura 4.15 evidencia o caráter dendrítico das partículas de cobre eletrodepositado, confirmando a viabilidade concreta de obtenção de pó de cobre eletrolítico a partir de resíduos eletroeletrônicos, destinado às distintas áreas da metalurgia do pó.

Figura 4.15 – Imagem do MEV de micropartículas dendríticas do pó de cobre eletrodepositado



Fonte: O autor

Concluída a caracterização das partículas individuais do pó de cobre, foi realizado o teste para avaliação de todo o conjunto do pó, que consiste na verificação da distribuição granulométrica desse material a fim de quantificar o tamanho de partícula médio na massa do pó de cobre recuperado. Esse teste foi realizado mediante utilização da Norma MPIF, Standard 05.

A Tabela 4.8 apresenta a distribuição granulométrica da massa de pó de cobre obtido.

Tabela 4.8 – Distribuição granulométrica do pó de cobre obtido a partir de PCI

Micras (μm)	Mesh	Quantidade (%)
+ 75	+ 200	13,84
- 75 + 45	- 200 + 325	53,58
- 45	- 325	32,57

Os resultados apresentados na distribuição granulométrica da Tabela 4.8, podem ser considerados perfeitamente adequados para utilização em processos de sinterização de várias ligas metálicas, tanto de materiais ferrosos como não ferrosos no âmbito da Metalurgia do pó, (PAIVA, T. 2011).

A fração de finos do pó de cobre, com tamanho de partícula menor que $75 \mu\text{m}$ atingindo o valor de 53,58%, e ainda uma fração de 32,57% com partículas menores que $45 \mu\text{m}$ (podendo chegar a tamanhos de até $20 \mu\text{m}$ ou menos), é um indicativo da

escolha apropriada do conjunto de variáveis do processo de eletrodeposição do cobre aplicadas especificamente neste trabalho.

Cabe lembrar que no Capítulo 2, seção 2.5, foi referido que as características ou especificações técnicas requeridas para pós metálicos na indústria, têm uma relação direta com as variáveis do processo planejadas previamente na produção desses pós metálicos.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Na finalização de todas as etapas deste estudo chega-se às seguintes conclusões:

1) O pó de cobre obtido neste trabalho, atende a requisitos exigidos nos processos de sinterização ou metalurgia do pó. Isto é, apresenta estrutura metalúrgica eminentemente dendrítica, composição química compatível com esses processos e, o módulo de finura da massa desse pó metálico possui mais de 86% de partículas menores de 75 μm (200 Mesh), distribuídas em 53,58% (-75 μm +45 μm) e 32,57% (- 45 μm).

2) Utilizando o procedimento de digestão em água régia, foi determinado que a fração metálica presente nas PCI (MGNM) de computadores descartados corresponde a aproximadamente 60,86% em massa e a fração não metálica a 39,14%, para as PCI estudadas na granulometria entre (-1,18+0,6 mm).

3) O cobre é o metal que se apresenta em maior quantidade entre a fração metálica das PCI de computadores. Totalizou nas placas estudadas após separação magnética 35% na granulometria “granulados” e 34% na granulometria “finos” (<0,6 mm).

4) A análise química permitiu constatar que pela separação magnética foi possível retirar 96,1% do ferro e 91,5% do níquel presentes na massa do material granulados das PCI. Embora essas taxas sejam importantes, há a necessidade da remoção complementar do teor remanescente destes metais pela via hidrometalúrgica (lixiviação ácida).

5) A lixiviação ácida em meio oxidante a 30%, foi decisiva para obter a concentração do cobre (9,69 g/l) na solução aquosa disponibilizada para a eletrodeposição e obtenção do pó de cobre.

6) A quantidade de 9,87 g de cobre sólido recuperado, a partir de um litro de solução eletrolítica com teor de cobre de 9,69 g/l, permite concluir que a utilização

de técnicas eletroquímicas é adequada para a recuperação seletiva do cobre ou outros metais de interesse, presentes em resíduos eletroeletrônicos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

✓ Pesquisar sobre a viabilidade da recuperação e/ou utilização com geração de valor da fração não metálica (polímeros/cerâmicos + eventuais metais residuais) presentes nas PCI.

✓ Estudar a viabilidade da recuperação de cobre e outros metais com ênfase na operação hidrometalúrgica e eletrometalúrgica de PCI cominuídas com tamanho de partículas < 0,06 mm até 0,025 mm (25 μm).

✓ Trabalhar na eletro-deposição de outros metais base importantes, assim como nos metais preciosos contidos nas PCI.

✓ Estudar o processo de eletrodeposição do cobre e outros metais contidos nas PCI sob a perspectiva da produtividade e eficiência das variáveis do processo, com ênfase na otimização do consumo de energia elétrica (eficiência de corrente no processo de eletrodeposição).

✓ Trabalhar com eletrodeposição de pó de cobre, utilizando uma alternativa diferente à utilização de anodo de chumbo no sistema eletrolítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRANTES, R.J.D. **Reciclagem de Placas de Circuito Impresso: Otimização da Operação de Processamento Físico**. Dissertação de mestrado, Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, 2009.

ASM Handbook Volume 7: **Powder Metal Technologies and Applications**. ASM International, 1998.

BALDÉ, C.P.; WANG, F.; KUEHR, R.; HUISMAN.. (2015), **The global e-waste monitor - 2014: Quantities, flows and resources**. United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany.

BRASIL. Lei nº- 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº- 147, 3 de agosto de 2010.

BURKE, M. The gadget scrap heap. **Chemistry World**, v. 4, p. 44-48, 2007.

CAMPOS FILHO, M. P. **Introdução à Metalurgia Extrativa e Siderurgia**. Livros técnicos e científicos, Campinas, Fundação de Desenvolvimento da UNICAMP, Rio de Janeiro, 1981.

CHAO, G. *et al.* Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). **Waste Management**, v. 31, p. 2161- 2166, 2011.

CHIAVERINI, V.. **Metalurgia do pó: técnica e produtos**, 4. ed., São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

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

GERBASE, A.E.; OLIVEIRA, C.R. Recycling of e-waste: an opportunity for chemistry. **Revista Química Nova**, v. 35, nº 7, 2012.

HAGELÜKEN, C. Recycling of electronic scrap at Umicore's integrated metals smelter and refinery, **World of Metallurgy** – ERZMETALL 59 (3), p. 152-161, 2006.

KASPER, A. C. **Utilização de técnicas hidrometalúrgicas e eletrometalúrgicas na recuperação de ouro proveniente de sucatas de telefones celulares.** Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2016.

LOPES, N. Mais eficácia na reciclagem de eletroeletrônicos. **Agencia FAPESP**, nov. 2014. Disponível em: <http://agencia.fapesp.br/mais_eficacia_na_reciclagem_de_eletroeletronicos/20234/>. Acesso em abril 2016.

MASAVETAS, I. *et al.* Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition. **Global NEST Journal**. v. 11, nº 2, p. 241-247, 2009.

MELO, P.R. S.; RIOS, E. C. D.; GUTIERREZ, R. M. V. **Componentes eletrônicos: Perspectivas para o Brasil.** BNDS Setorial, Rio de Janeiro, nº 13. p.3-64, março de 2001.

MORAIS, V. T. **Recuperação de Materiais a Partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico de Placas de Circuito Impresso de Celulares Obsoletos.** Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2011.

METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION. **MPIF Standard 05:** Determination of sieve analysis of metal powders. Princeton - NJ, 1995.

NAMIAS, J. **The future of electronic waste recycling in the United States: obstacles and domestic solutions.** MS degree in Earth Resources Engineering, Columbia University, 2013.

PAIVA, T. Tendências e oportunidades: Por dentro da metalurgia do pó, processo de fabricação de peças sinterizadas. Revista **O mundo da usinagem**, nº 81, 9. ed., 2011. Disponível em: www.omundodausinagem.com.br/. Acesso em maio 2016.

PNUMA, BRASIL. **ONU prevê que mundo terá 50 milhões de toneladas de lixo eletrônico em 2017**. Maio 2015. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/onu-preve-que-mundo-tera-50-milhoes-de-toneladas-de-lixo-eletronico-em-2017/>>.

Acesso em abril 2016.

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

PROTUT Eletrônica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, 2016. Disponível em: <[file:///C:/Users/e/Downloads/Historico%20e%20aplicacoes%20PCI%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/e/Downloads/Historico%20e%20aplicacoes%20PCI%20(1).pdf)>.

Acesso em maio 2016.

POPOV, K. I.; PAVLOVIC, M. G. **Electrodeposition of metal powders with controlled particle grain size and morphology**: modern aspects of electrochemistry. V. 24, p. 312, ed. R. E White, B. E. Conway e J.O' M. Bockris, Plenum Press, New York, 1993.

RAO, S. R. Recycling Metal. - In: _____. **Resource recovery and recycling from metallurgical wastes**. 7. ed. Elsevier, 2006. Cap. 7 (Waste Management Series, v. 7).

SANTOS, F.H.S; De Souza, C.E.G. **Resíduos de origem eletrônica**. CETEM. Rio de Janeiro, 2010. (Série Tecnológica Ambiental, v.57)

STUHLPFARRER, P.; LUIDOLD, S.; ANTREKOWITSCH, H. Recycling of waste printed circuit board 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.

StEP – Solving the E-Waste Problem. **Recycling-From E-Waste to Resources**, July 2009. Disponível em: <http://www.unep.org/pdf/Recycling_From_e-waste_to_resources.pdf>. Acesso em maio 2016.

TOHKA, A.; LEHTO, H. **Mechanical and thermal recycling of waste from electric and electrical equipment**. Helsinki University of Technology Department of Mechanical Engineering, V. 1, p. 1-77, 2005.

TUNCUK, A. et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hidrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**. v. 25, p. 28-37, 2012.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Waste crime – waste risks: gaps in meeting the global waste challenge**, 2015. Disponível em: <<http://www.grida.no/publications/rr/waste-crime/>>. Acesso em abril 2016.

UNIÃO EUROPÉIA, **Directive 2002/96/EC** of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). EEA, EEA, Waste from electrical and electronic equipment (WEEE), European Environment Agency, Copenhagen, 2003.

UNIÃO EUROPÉIA, **Directive 2002/95/EC** of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2003.

VEIT, H. M. **Reciclagem de Cobre de Sucatas de Placas de Circuito Impresso**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2005.

VEIT, H. M. et al. **Utilização de processos mecânicos e eletroquímicos para reciclagem de cobre de sucatas eletrônicas**. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 61(2): 159-164, 2008.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION – **Sustainable Management of Waste Electrical and Electronic Equipment in Latin America**, maio 2015. Disponível em: <http://www.who.int/ceh/publications/ewaste_latinafrica/en/>. Acesso em abril 2016.

YAMANE, L. H. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biometalúrgico**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2012.

YANG,H.; LIU, J.; YANG, J. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 393-400, 2011.

ZHIHAI, T. et al. Size distribution of wet crushed waste printed circuit boards. **Mining Science and Technology**, China, v. 21, p. 359-363, 2011.