

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

**RECICLAGEM DE COBRE DE SUCATAS DE
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**

TESE DE DOUTORADO

MSc. Eng. Hugo Marcelo Veit

Orientadora: Prof^ª. Dra. Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre

Janeiro 2005

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

Reciclagem de Cobre de Sucatas de
Placas de Circuito Impresso

MSc. Eng. Hugo Marcelo Veit

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Andréa Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório	ESCOLA POLITÉCNICA/USP
Prof ^ª . Dr ^ª . Isabel Cristina Tessaro	PPGEQ/UFRGS
Prof ^ª . Dr ^ª . Jane Zoppas Ferreira	PPGEM/UFRGS
Prof. Dr. Ivo André Schneider	PPGEM/UFRGS

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, Janeiro de 2005

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

A professora Dr^a Andréa Moura Bernardes pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

A professora Dr^a Jane Zoppas Ferreira pelas valiosas contribuições.

Ao professor Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela recepção e ajuda nos trabalhos práticos realizados na Escola Politécnica da USP.

A Carolina de Castro Pereira por todo o apoio e incentivo nos momentos difíceis e compreensão pelos momentos de ausência.

Aos bolsistas Anderson e Joel pela ajuda e empenho dedicados a este trabalho

Aos bolsistas Régis, Taiana e Vanessa por todo o trabalho realizado.

Aos colegas de laboratório Miriam, Célia, Claudia, Marco, Luciano, Daniel, Kátia, Evandro e Gustavo.

As funcionárias Ivone Dadalt, Elis Regina Beltrame e Virgínia Dihl.

Ao Laboratório de Cerâmicos (LACER) pela ajuda com equipamentos e ao Núcleo de Design e Seleção de Materiais do LACOR pela ajuda nas fotos.

A Dr^a Gelsa Englert pelo apoio na realização dos ensaios de voltametria cíclica.

A Capes através do Programa Procad pelo apoio financeiro.

A todos os demais colegas do LACOR e professores do PPGEM que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE:

I - INTRODUÇÃO	1
II - OBJETIVOS	3
III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
III.1. RECICLAGEM	3
III.2. RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS METÁLICOS	4
III.3. PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO	8
III.4. METODOS DE PROCESSAMENTO	9
III.4.1. <i>Pirometalurgia</i>	10
III.4.2. <i>Hidrometalurgia</i>	10
III.4.3. <i>Biotecnologia</i>	12
III.4.4. <i>Eletrometalurgia</i>	12
III.4.5. <i>Processos Mecânicos</i>	14
III.5. PROCESSAMENTO MECÂNICO	14
III.5.1. <i>Cominuição</i>	14
III.5.2. <i>Classificação Granulométrica</i>	15
III.5.3. <i>Separação Gravimétrica</i>	16
III.5.3.1. <i>Líquidos Densos</i>	16
III.5.3.2. <i>Suspensões</i>	17
III.5.4. <i>Separação Magnética</i>	17
III.5.5. <i>Separação a Base de Propriedades Elétricas</i>	20
III.6. TÉCNICAS ELETROMETALÚRGICAS	22
III.6.1. <i>Eletro-Obtenção</i>	22
III.6.2. <i>Eletro-Refino</i>	23
IV - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	24
IV.1. MATERIAIS	24
IV.1.1. <i>Placas de Circuito Impresso</i>	24
IV.1.2. <i>Soluções</i>	25
IV.1.3. <i>Equipamentos</i>	27
IV.2. MÉTODOS	28
IV.2.1. <i>Cominuição</i>	30
IV.2.2. <i>Classificação Granulométrica</i>	31
IV.2.3. <i>Separação Magnética</i>	32
IV.2.4. <i>Separação Eletrostática</i>	33
IV.2.5. <i>Soluções Reais e Soluções Sintéticas</i>	34

IV.2.6.	<i>Voltametria Cíclica</i>	36
IV.2.7.	<i>Eletro-Obtenção</i>	38
IV.2.8.	<i>Análise Química</i>	39
IV.2.9.	<i>Micrografias</i>	40
V -	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
V.1.	COMINUIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTIRCA	40
V.1.1.	<i>Forma das Partículas após Processo de Cominuição</i>	42
V.1.2.	<i>Análise Química das Frações de Placas de Circuito Impresso Completas (PCI)</i>	43
V.1.3.	<i>Análise Química das Frações dos Componentes Eletrônicas (CE)</i>	44
V.1.4.	<i>Análise Química das Frações dos Substratos (SB)</i>	45
V.1.5.	<i>Concentração de Metais em Função da Granulometria</i>	45
V.2.	SEPARAÇÃO MAGNÉTICA	46
V.2.1.	<i>Separação Magnética para Placas de Circuito Impresso Completas (PCI)</i>	48
V.2.2.	<i>Separação Magnética para os Componentes Eletrônicos (CE)</i>	49
V.2.3.	<i>Separação Magnética para os Substratos (SB)</i>	50
V.2.4.	<i>Concentração de Metais em Função da Separação Magnética</i>	51
V.3.	SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA	52
V.3.1.	<i>Separação Eletrostática para as Placas de Circuito Impresso Completas (PCI)</i>	53
V.3.2.	<i>Separação Eletrostática dos Componentes Eletrônicos (CE)</i>	54
V.3.3.	<i>Separação Eletrostática dos Substratos (SB)</i>	56
V.3.4.	<i>Concentração de Metais em Função da Separação Eletrostática</i>	57
V.4.	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	62
V.4.1.	<i>Soluções Sintéticas</i>	62
V.4.2.	<i>Soluções Reais</i>	65
V.5.	ELETRO-OBTENÇÃO.....	71
V.5.1.	<i>Soluções Sintéticas</i>	71
V.5.2.	<i>Soluções Reais</i>	73
V.5.2.1.	<i>Eletro-obtenção com Soluções Reais para Placas de Circuito Impresso Completas (PCI)</i>	74
V.5.2.2.	<i>Eletro-obtenção com Soluções Reais para os Componentes Eletrônicos (CE)</i>	76
V.5.2.3.	<i>Eletro-obtenção com Soluções Reais para os Substratos (SB)</i>	78
V.5.2.4.	<i>Discussão dos Ensaios de Eletro-obtenção com Soluções Reais</i>	81
VI -	ESTIMATIVA DE CUSTO	84
VII -	CONCLUSÕES	86
VIII -	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
IX -	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Separação de materiais por indução de condutividade⁽³⁵⁾</i>	20
<i>Figura 2 – Placa de Circuito Impresso no estado original</i>	24
<i>Figura 3 – Fluxograma das etapas do processo</i>	29
<i>Figura 4 – Moinho de Facas marca Rone</i>	30
<i>Figura 5 – Moinho de Facas marca Retsch</i>	31
<i>Figura 6 – Conjunto de Peneiras marca Retsch</i>	32
<i>Figura 7 – Separador Magnético de Correias Cruzadas à Seco</i>	33
<i>Figura 8 – Separador Eletrostático</i>	34
<i>Figura 9 – Potenciostato / Galvanostato EG&G 273A</i>	37
<i>Figura 10 – Software M352 Corrosion Analysis Software 2.3</i>	37
<i>Figura 11 – Esquema da Célula Eletrolítica utilizada nos ensaios de voltametria cíclica</i>	38
<i>Figura 12 – Potenciostato EG&G 362</i>	38
<i>Figura 13 – Esquema da Célula Eletrolítica utilizada nos ensaios de eletro-obtenção</i>	38
<i>Figura 14 – Resultado da cominuição no moinho de facas marca Rone para PCI</i>	40
<i>Figura 15 – Resultado da cominuição</i>	41
<i>Figura 16 – Resultado da cominuição</i>	41
<i>Figura 17 – Resultado da cominuição no moinho Retsch para SB</i>	41
<i>Figura 18 – Forma das partículas após processo de cominuição para as amostras de PCI, CE e SB</i>	42
<i>Figura 19 – Fluxograma das etapas do processo e seu respectivo balanço de massa</i>	47
<i>Figura 20 – Teores de metais retidos após Separação Magnética para a amostra de PCI</i>	48
<i>Figura 21 – Forma da partícula retida pelo separador magnético para as amostras de PCI, fração F3</i>	49
<i>Figura 22 – Teores de metais retidos após Separação Magnética para a amostra de CE</i>	49
<i>Figura 23 - Forma da partícula retida pelo separador magnético para as amostras de CE, fração F3</i>	50
<i>Figura 24 – Teores de metais retidos após Separação Magnética para a amostra de SB</i>	50
<i>Figura 25 - Forma da partícula retida pelo separador magnético para as amostras de SB, fração F3</i>	51

<i>Figura 26 – Teores de metais retidos na fração condutora após Separação Eletrostática para a amostra de PCI.</i>	53
<i>Figura 27 - Forma da partícula retida pelo separador eletrostático para as amostras de PCI, fração F3 condutora.</i>	54
<i>Figura 28 – Teores de metais retidos na fração não condutora após Separação Eletrostática para a amostra de PCI.</i>	54
<i>Figura 29 – Teores de metais retidos na fração condutora após Separação Eletrostática para a amostra de CE.</i>	55
<i>Figura 30 - Forma da partícula retida pelo separador eletrostático para as amostras de CE, fração F3 condutora.</i>	55
<i>Figura 31 – Teores de metais retidos na fração não condutora após Separação Eletrostática para a amostra de CE.</i>	56
<i>Figura 32 – Teores de metais retidos na fração condutora após Separação Eletrostática para a amostra de SB.</i>	56
<i>Figura 33 - Forma da partícula retida pelo separador eletrostático para as amostras de SB, fração F3 condutora.</i>	57
<i>Figura 34 – Teores de metais retidos na fração não condutora após Separação Eletrostática para a amostra de SB.</i>	57
<i>Figura 35 – Percentagens de material magnético, material condutor e material considerado resíduo retidos nas etapas de processamento mecânico.</i>	58
<i>Figura 36 – Fluxograma das percentagens de cobre, estanho e chumbo nas três frações granulométricas da amostra de PCI durante o processamento mecânico.</i>	59
<i>Figura 37 – Aumento da concentração de cobre nas três frações granulométricas dos três tipos de amostras comparando-se a etapa inicial, separada granulometricamente, com a etapa separada eletrostaticamente.</i>	60
<i>Figura 38 - Concentração de ouro nas três frações granulométricas dos três tipos de amostras comparando-se a etapa inicial, separada granulometricamente, com a etapa separada eletrostaticamente.</i>	61
<i>Figura 39 – Voltamograma da amostra de F3 de PCI utilizando solução sintética tipo A, três velocidades diferentes e intervalo de potencial de + 900mV_{ECS} até -900 mV_{ECS}.</i>	63

<i>Figura 40 – Voltamograma da amostra de F3 de CE utilizando solução sintética tipo A, três velocidade diferentes e intervalo de potencial de + 900 mV_{ECS} até – 900 mV_{ECS}.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 41 - Voltamograma da amostra de F3 de SB utilizando solução sintética tipo A, três velocidade diferentes e intervalo de potencial de + 900 mV_{ECS} até – 900 mV_{ECS}.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 42 – Voltamograma da solução sintética contendo somente íons cobre (tipo B) em três velocidades diferentes e intervalo de potencial de +900mV_{ECS} até –900mV_{ECS}.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 43 – Voltamograma da solução sintética contendo somente íons cobre (tipo C) em três velocidades diferentes e intervalo de potencial de +900 mV_{ECS} até –900 mV_{ECS}.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 44 – Voltamogramas da amostra real de F3 de PCI dissolvida com ácido sulfúrico (solução real tipo A) para três velocidades de varredura e potencial de 900 mV_{ECS} até –900 mV_{ECS}.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 45 - Voltamogramas da amostra real de F3 de PCI dissolvida com água régia (solução real tipo B) para três velocidades de varredura e potencial de 900 mV_{ECS} até –900 mV_{ECS}.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 46 - Voltamogramas da amostra real de F3 de CE dissolvida com ácido sulfúrico (solução real tipo A) para três velocidades de varredura e potencial de 900 mV_{ECS} até –900 mV_{ECS}.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 47 - Voltamogramas da amostra real de F3 de CE dissolvida com água régia (solução real tipo B) para três velocidades de varredura e potencial de 900 mV_{ECS} até –900 mV_{ECS}.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 48 - Voltamogramas da amostra real de F3 de SB dissolvida com ácido sulfúrico (solução real tipo A) para três velocidades de varredura e potencial de 900 mV_{ECS} até –900 mV_{ECS}.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 49 - Voltamogramas da amostra real de F3 de SB dissolvida com água régia (solução real tipo B) para três velocidades de varredura e potencial de 900 mV_{ECS} até –900 mV_{ECS}.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 50 – Variação da concentração de cobre em relação ao tempo em uma solução sintética a base de sulfato de cobre utilizada em ensaios de eletro-obtenção (E=400 mV).</i>	<i>72</i>

<i>Figura 51 - Variação da concentração de cobre em relação ao tempo em uma solução sintética a base de nitrato de cobre utilizada em ensaios de eletro-obtenção (E=400 mV).</i>	73
<i>Figura 52 – Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo na solução real tipo A de PCI dissolvida com ácido sulfúrico no ensaio de eletro-obtenção.</i>	74
<i>Figura 53 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo B de PCI dissolvida com água régia no ensaio de eletro-obtenção.</i>	75
<i>Figura 54 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo A de CE dissolvida com ácido sulfúrico no ensaio de eletro-obtenção.</i>	77
<i>Figura 55 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo B de CE dissolvida com água régia no ensaio de eletro-obtenção.</i>	78
<i>Figura 56 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo A de SB dissolvida com ácido sulfúrico no ensaio de eletro-obtenção.</i>	79
<i>Figura 57 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo B de SB dissolvida com água régia no ensaio de eletro-obtenção.</i>	80
<i>Figura 58 – Resultados da análise do cobre na camada eletrodepositada através de fluorescência de raio X para os três tipos de amostras dissolvidas com ácido sulfúrico (solução real tipo A) ou com água-régia (solução real tipo B), nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de ensaio.</i>	82
<i>Figura 59 - Resultados da análise de Cu na camada eletrodepositada através de fluorescência de raio X para os três tipos de amostras dissolvidas com H₂SO₄ (solução real tipo A) ou com água-régia (solução real tipo B), com exceção da amostra de SB, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de ensaio</i>	83

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Consumo de Energia na Produção Primária e Secundária de Metais (GJ/ton. de metal)⁽³⁵⁾.</i>	8
<i>Tabela 2 – Tabela de Líquidos Densos e suas densidades empregadas em testes afunda/flutua⁽³⁷⁾.</i>	17
<i>Tabela 3 – Alguns equipamentos de separação magnética e suas características⁽³⁵⁾.</i>	19
<i>Tabela 4 – Formulação dos vários tipos de soluções utilizadas nos ensaios de voltametria cíclica e eletro-obtenção.</i>	35
<i>Tabela 5 – Composição das diferentes soluções utilizadas no trabalho, onde foram aplicadas e o tipo de amostra a se referem.</i>	36
<i>Tabela 6 – Limite de detecção para cada elemento analisado por absorção atômica.</i>	39
<i>Tabela 7 – Análise química das frações metálicas de PCI após separação granulométrica.</i>	43
<i>Tabela 8 – Percentagem de metal encontrado em média nos minérios^(,,) e nas Placas de Circuito Impresso.</i>	44
<i>Tabela 9 – Análise química das frações metálicas de CE após separação granulométrica.</i>	44
<i>Tabela 10 – Análise química das frações metálicas de SB após separação granulométrica.</i>	45
<i>Tabela 11 – Análise química das frações concentradas em metais (fração condutora) após a separação eletrostática.</i>	52
<i>Tabela 12 – Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo A de PCI dissolvida com Ácido Sulfúrico, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.</i>	75
<i>Tabela 13 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo B de PCI dissolvida com Água Régia, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.</i>	76

<i>Tabela 14 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo A de CE dissolvida com Ácido Sulfúrico, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 15 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo B de CE dissolvida com Água Régia, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 16 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo A de SB dissolvida com Ácido Sulfúrico, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 17 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo B de SB dissolvida com Água Régia, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 18- Estimativa de custo energético dos vários equipamento utilizados na reciclagem de sucatas de placas de circuito impresso.</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 19- Estimativa de custo do ácido sulfúrico usado na dissolução das amostras enviadas para a eletro-obtenção.</i>	<i>85</i>

SIMBOLOGIA

- EEE: equipamentos eletro-eletrônicos
- PCI: placas de circuito impresso
- CE: componentes eletrônicos
- SB: substratos
- TBP: tributil fosfato
- TBE: tetrabromoetano
- X: suscetibilidade magnética
- H: campo magnético aplicado
- B: intensidade do campo magnético
- μ_0 : permeabilidade magnética do vácuo
- M: intensidade de magnetização do material
- M^0 , M^{+1} , M^{+2} : estado de oxidação do metal
- F1: fração granulométrica com tamanho de grão menor que 0,25mm
- F2: fração granulométrica com tamanho de grão maior que 0,25mm e menor que 0,50mm
- F3: fração granulométrica com tamanho de grão maior que 0,50mm e menor que 1,00mm
- PC's: computadores pessoais
- PET: polietileno tereftalato
- MEV: microscópio eletrônico de varredura

RESUMO

O crescimento constante na geração de resíduos sólidos em todo o mundo tem estimulado estudos para os mais variados tipos de resíduos. As sucatas eletrônicas fazem parte deste universo de materiais obsoletos e/ou defeituosos que necessitam ser dispostos de maneira mais adequada ou então reciclados. Neste trabalho foram estudadas as Placas de Circuito Impresso que fazem parte das sucatas eletrônicas e que são encontradas em quase todos os equipamentos eletro-eletrônicos (computadores, televisores, VCR's, DVD's, telefones celulares, impressoras, etc.). Para realizar esse estudo foram coletadas placas de circuito impresso (PCI) obsoletas ou defeituosas de computadores pessoais que são atualmente a maior fonte deste tipo de resíduo. As PCI são compostas de uma maneira geral de polímeros, cerâmicos e metais, o que dificulta o seu processamento. Por outro lado a presença de metais base (como cobre) e metais preciosos estimulam estudos quanto a sua reciclagem. Também a presença de metais pesados como Pb e Cd, que tornam as placas resíduos perigosos, demonstram a necessidade de pesquisar soluções para este tipo de resíduo, a fim de que possam ser dispostos adequadamente, sem prejudicar o meio ambiente. Na primeira etapa deste trabalho foi utilizado processamento mecânico, como moagem, separação granulométrica, separação magnética e separação eletrostática para obter uma fração concentrada em metais (principalmente Cu, Pb e Sn) e uma outra fração contendo polímeros e cerâmicos. Ao final deste processo foi possível obter nas frações concentradas em metais uma concentração média de cobre de 50%. Na segunda etapa a fração concentrada em metais foi dissolvida com ácidos e enviada para uma eletro-obtenção a fim de recuperar os metais separadamente, neste primeiro momento o cobre. Por eletro-obtenção foram obtidos cátodos com teores de cobre acima de 96%. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade técnica de se recuperar o cobre utilizando processamento mecânico seguido de uma técnica eletrometalúrgica.

ABSTRACT

The constant growth in generation of solid residues in the world stimulates studies for most types of wastes recycling. The electronic scraps are part of this universe of obsolete and/or defective materials that need to be disposed of more appropriately or then recycled. In this work Printed Circuit Boards, that are part of electronic scraps and are found in almost all electro-electronic equipments (computers, televisions, VCR's, DVD's, printers, etc.), were studied. Printed circuit boards were collected in obsolete or defective personal computers that are the largest source of this residue type. Printed Circuit Board are composed of polymers, ceramics and metals, difculting its processing. However the presence of base metals (as copper) and precious metals stimulate studies to their recycling. Also the presence of heavy metals as Pb and Cd turns this scraps dangerous residues and demonstrate the need to research solutions for this residue type, in order to its disposal in a proper way, without harming the environment. At the first stage of this work mechanical processing was used, as comminution, size separation, magnetic separation and electrostatic separation, to obtain a concentrated fraction in metals (mainly Cu, Pb and Sn) and another fraction containing polymers and ceramics. At the end of this process was possible to obtain in concentrated fractions in metals a copper concentration in average of 50%. At the second stage, the fraction concentrated in metals was dissolved with acids and send to an electrometallurgical process in order to recover the metals separately, on this first moment copper. For electrometallurgical process were obtained cathodes with copper concentration above 96%. The obtained results demonstrate the technical viability of recovering copper using mechanical processing followed by a electrometallurgical technique.

I - INTRODUÇÃO

O planeta atingiu este ano a marca de seis bilhões de pessoas, e esse enorme contingente humano terá que procurar sobrevivência em um mundo em que a deterioração do meio ambiente é um fato presente e uma realidade dolorosa. A degradação da condição humana é constatada, sobretudo, nas grandes cidades.

Atualmente metade da população mundial vive em áreas urbanas, causando enormes problemas ao meio ambiente local, particularmente nos grandes aglomerados de países desenvolvidos ou em desenvolvimento. A administração do lixo já é hoje uma das grandes preocupações na organização urbana. As instituições e entidades ambientalistas têm divulgado números astronômicos sobre o assunto. Diferentes estratégias tem sido usadas a fim de solucionar ou ao menos minimizar esses problemas, com o uso de avançadas tecnologias ambientais e o aumento da reciclagem e da reutilização. Stucki e Ludwig ⁽¹⁾ realizaram um estudo sobre gerenciamento dos resíduos sólidos municipais, apresentando a visão do problema, a história do gerenciamento de resíduos, as fontes de resíduos e algumas possibilidades e processos de tratamento.

Quando um material usado, como um carro, um jornal ou um computador, alcança o fim do seu ciclo de vida, ele perde valor econômico e torna-se um resíduo. De acordo com os dados mais freqüentemente utilizados, só nos Estados Unidos, cada pessoa gera dois quilos de lixo por dia, alcançando um total anual de 190 trilhões de quilos. No Brasil, cada pessoa gera, em média, um quilo de lixo por dia. Por ano são produzidos 55 trilhões de quilos de lixo no país⁽²⁾.

Em muitos países, inclusive no Brasil, os resíduos comumente vão ser dispostos em aterros sanitários, queimados ou mesmo depositados a céu aberto sem qualquer controle ou cuidado com o meio ambiente, provocando a poluição do solo, água e ar e causando doenças na população próxima destes locais. Quando isso acontece, além de poluir o meio ambiente, os componentes ou materiais que compõem esses resíduos estão deixando de se tornar reusáveis, recicláveis ou reaproveitáveis.

Enquanto isso, novas fontes de energia e materiais são cada vez mais escassas e difíceis de serem encontradas, assim como locais que possam ser usados para dispor resíduos a um baixo custo. Como resultado, a sociedade se interessa cada vez mais por meios de reutilização, reciclagem e reaproveitamento de materiais.

Dentro deste universo de resíduos, estão os equipamentos eletro-eletrônicos (EEE), que tem em geral uma vida útil não muito longa⁽³⁾, pois novos modelos com novas tecnologias surgem a cada dia, e cuja produção e consumo tem crescido muito nas últimas décadas, ao ponto de transformar o setor de EEE em uma das mais importantes indústrias nacionais, com receita total de R\$ 63,2 bilhões, volume de exportação de US\$ 4,7 bilhões, força de trabalho de 121.000 em 2003 e crescimento esperado de 13% nos rendimentos para o ano de 2004 ⁽⁴⁾. Tudo isso tende a gerar uma quantidade imensa de materiais obsoletos interessantes do ponto de vista econômico e preocupantes do ponto de vista ambiental.

Atualmente muita sucata de equipamento eletro-eletrônico é disposta junto ao lixo doméstico ^(5, 6, 7) o que acarreta na perda de materiais valiosos (principalmente cobre) e na poluição do meio ambiente (por exemplo, com chumbo). Com exceção dos grandes aparelhos, conhecidos como “linha branca” (geladeiras, fogões, etc.), cujos materiais são

reutilizados pela indústria de produção secundária de metais, os equipamentos menores são depositados em aterros sanitários ou queimados sem nenhum tratamento prévio.

O impacto ecológico dos EEE, quando não tratados apropriadamente após a sua fase de uso, e a perda econômica, proveniente da não valorização da economia de ciclo, são imensos. Somente na Europa, 8 milhões de toneladas de EEE são descartados todo ano. Como exemplo, o número mundial de telefones celulares obsoletos já é estimado como sendo superior a 500 milhões e continua a aumentar rapidamente⁽⁸⁾.

Neste trabalho estão sendo estudadas as placas de circuito impresso (PCI), que fazem parte dos equipamentos eletro-eletrônicos. Estas placas estão presentes na maioria dos equipamentos (computadores, celulares, TV's, VCR's, DVD's, Aparelhos de Som, etc.) e sua composição é extremamente heterogênea, contendo de uma maneira geral plásticos, cerâmicos, metais base e metais preciosos^(7, 9, 10). Toda essa mistura torna sua reciclagem bastante difícil, mas em compensação, a presença de metais e metais preciosos a torna uma matéria prima interessante. Também a presença de substâncias poluentes na sua composição estimula estudos para evitar a sua disposição diretamente no meio ambiente, podendo causar danos se dispostas de maneira inadequada.

A legislação brasileira ainda está carente de normas que tornem possível programas responsáveis de reaproveitamento, reciclagem e descarte destes produtos ao final de seu ciclo de vida. Um dos motivos para que isso ocorra é a necessidade de avanços tecnológicos quanto aos possíveis processos de reciclagem ou reaproveitamento destas sucatas. Ainda não existe um método de reciclagem consagrado, ou seja, que agrupe conceitos importantes como: economia de energia, não geração de efluentes, ou emissões atmosféricas, ou mesmo outros resíduos sólidos livres de contaminantes e, principalmente, que seja atrativo economicamente.

Esse trabalho pretende contribuir com a reciclagem de sucata eletrônica, em especial as PCI, de maneira a desenvolver um método capaz de reciclar metais, em especial o cobre, através de processamento mecânico e técnicas eletroquímicas, de maneira mais eficiente, mais econômica e com menos danos ao meio ambiente do que alguns métodos já existentes, que usam hidrometalurgia ou pirometalurgia. O trabalho foi desenvolvido dentro do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Este trabalho está direcionado para as PCI usadas em computadores pessoais que são atualmente a maior fonte deste tipo de resíduo.

Em 1991, a Carnegie Mellon University estimou que 150 milhões de computadores pessoais seriam enviados para aterros sanitários nos EUA até 2005. Agora, Matthews et al.⁽¹¹⁾ reavaliaram esses números, pois em 1991 não existiam opções para destinação de computadores obsoletos, enquanto agora já existem algumas opções e vários programas sendo implementados nos EUA, a fim de coletar e destinar adequadamente as sucatas deste tipo de equipamentos. Mesmo assim eles avaliam que 55 milhões de computadores pessoais terão como destino os aterros sanitários. Do Brasil não existem dados confiáveis, mas provavelmente seriam piores, embora em números absolutos a quantidade de computadores pessoais seja inferior aos EUA.

II - OBJETIVOS

Este trabalho pretende, de um modo geral, avaliar a viabilidade de reciclar placas de circuito impresso através de processamento mecânico e eletrometalurgia, recuperando os metais presentes nestas sucatas, em especial o cobre.

O estudo das sucatas das placas de circuito impresso, tem por objetivo caracterizar este tipo de resíduo quanto a sua composição química, verificando a presença ou não de substâncias perigosas ao meio ambiente se dispostos de maneira inadequada. Este trabalho também pretende verificar a possibilidade do uso de processamento mecânico (cominuição, separação granulométrica, separação magnética e separação eletrostática) na reciclagem das sucatas de placas de circuito impresso, obtendo uma fração concentrada em metais e outra fração concentrada em materiais poliméricos e cerâmicos. A partir desta fração concentrada em metais pretende-se recuperar o cobre separadamente através de técnicas eletroquímicas.

Além destes objetivos, pretende-se verificar a presença de metais preciosos (ouro) nestas sucatas, sua concentração e o seu destino após as etapas de processamento mecânico e eletro-obtenção.

III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1. RECICLAGEM

A recuperação ou reciclagem de resíduos ou sucatas pode ser executada com poucos e simples processos, usando menos energia e gerando menos poluição do que a produção primária.

Matérias primas secundárias, recuperadas de sucatas ou resíduos, são muitas vezes mais concentradas e mais puras do que a matéria prima primária. A matéria prima secundária geralmente já foi processada e necessita somente de uma purificação.

Além de tornar o processamento de obtenção do metal mais barato para o produtor, a reciclagem ou recuperação pode satisfazer certos objetivos sociais. Isso inclui a conservação de fontes naturais e a proteção do meio ambiente quanto à poluição. Mas para que isso ocorra, a participação da sociedade dever ser maior.

Dois incentivos podem ser usados para aumentar a participação popular em programas de reciclagem. O primeiro é por regulamentos, onde o governo decreta que somente materiais separados serão recolhidos. Esse tipo de caminho tem sucesso limitado, pois geralmente causa indignação popular.

O caminho mais eficiente para aumentar a cooperação em programas de reciclagem é apelar para o senso de comunidade e para a importância de preservar a qualidade do meio ambiente. Donas de casa normalmente respondem positivamente a levantamentos sobre perspectivas de programas de reciclagem, mas na prática, uma resposta mais ativa na separação de matérias, tem sido bem menos entusiástica.

O principal fator para o sucesso ou fracasso de programas de reciclagem é a viabilidade de um mercado para os materiais separados. Um programa de reciclagem inclui,

portanto, por necessidade um mercado consumidor para os materiais coletados, senão os materiais separados terão como destino os aterros junto aos demais resíduos não separados.

Nos últimos anos tem havido uma forte indicação de que o público está disposto a gastar seu tempo e esforço para separar materiais para uma subsequente reciclagem. O que está faltando então é mercado. Como criar esse mercado? Mercados para materiais reciclados podem ser criados por uma demanda da população. Se o público insiste, por exemplo, em comprar somente jornais que foram impressos em papel reciclado, então os jornais serão forçados, em seu próprio interesse, a usar papel reciclado e isso irá direcionar e estabilizar o preço do papel reciclado.

Sabendo disso e percebendo a disposição do público, as indústrias têm sido rápidas em produzir produtos qualificados como sendo “reciclado disto” ou “reciclado daquilo”, o que nem sempre é verdade e algumas vezes não passa de uma propaganda.

Para uma efetiva reciclagem, os materiais precisam ser separados entre si e para isso, a maioria dos processos de separação baseia-se nas características ou propriedades de cada material especificamente, e essa característica é usada para separar o material de interesse do resto da mistura. Antes de tal separação ser obtida, de qualquer maneira, o material precisa estar em pedaços pequenos e não combinado com outros tipos de materiais, uma condição claramente não encontrada na maioria dos componentes de um resíduo.

Os processos de separação podem ser facilitados pela diminuição do tamanho de partículas dos componentes do resíduo, assim aumentando o número de partículas e obtendo um grande número de “zonas limpas”, ou seja, material liberado. Redução de tamanho é comumente o primeiro passo para facilitar um sólido processo de reciclagem de resíduos.

III.2. RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS METÁLICOS

A disposição de sucatas e resíduos em aterros implica na perda de materiais metálicos valiosos e no aumento de riscos de poluição por contaminação de áreas com elementos metálicos. O conceito de não-geração de resíduos e de um sistema de gerenciamento que busque a minimização, reutilização, reciclagem, tratamento e destinação já está citado em algumas leis brasileiras.

Mesmo a legislação ambiental brasileira sendo uma das mais vigorosas e atualizadas do mundo, um dispositivo para o controle apropriado dos descartes de resíduos sólidos ainda não existe. Por esse motivo, uma política nacional de resíduos sólidos vem sendo formulada para tornar possível um programa responsável de reaproveitamento, reciclagem e descarte de produtos ao final de seu ciclo de vida. Os resíduos provenientes de produtos eletroeletrônicos fazem parte desta realidade e são mencionados detalhadamente na subseção IX do projeto de política nacional⁽¹²⁾.

Em alguns casos, por resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a destinação final de certos resíduos já foi determinada. A resolução do CONAMA no. 257 que trata das baterias e pilhas esgotadas, determinou aos produtores a responsabilidade pelo gerenciamento da coleta, classificação e transporte dos produtos descartados, assim como o tratamento prévio dos mesmos.

Com a definição de maior responsabilidade aos produtores e distribuidores sobre os produtos, um gerenciamento mais efetivo e eficiente do tratamento de resíduos sólidos ao final de seu ciclo de vida é projetado para o futuro, conseguindo promover as ações que dão precedência às soluções de recuperação da energia ou do material sobre as formas arbitrárias de disposição final. Nesse cenário, diversos projetos de lei tramitam pelo Congresso e Senado Federal, cumprindo a missão de atualizar a legislação brasileira segundo os moldes de uma indústria ecologicamente sustentável.

Entre eles o projeto de lei (Nº 4178/1998)⁽¹³⁾ que considera como lixo tecnológico todo aquele gerado a partir de aparelhos eletrodomésticos ou eletroeletrônicos e seus componentes, que estejam em desuso e sujeitos à disposição final. Este projeto torna os fabricantes e/ou importadores responsáveis pela coleta, transporte, tratamento, reciclagem e disposição final desse tipo de resíduo. Os fabricantes também são responsáveis pelo desenvolvimento de campanhas nacionais educativas a respeito dos riscos à saúde e ao meio ambiente provenientes da destinação inadequada do lixo tecnológico, e de como devem os consumidores comportar-se, quanto à forma apropriada de destinação que deve ter este tipo de resíduo.

Os estados da República Federativa do Brasil têm a total liberdade de deliberar por outras leis, mais restritivas, que preencham as suas demandas regionais. Por esse motivo, alguns estados já votaram leis mais rigorosas voltadas ao gerenciamento de resíduos sólidos e outros estão em vias de validar novos projetos de lei. No estado de São Paulo, um Plano Diretor de Resíduos Sólidos foi estabelecido pela lei nº 11.387 de 2003, para propor apropriadamente novas resoluções a respeito do gerenciamento de resíduos⁽¹⁴⁾.

Uma legislação mais rigorosa foi previamente adotada pelo estado do Paraná. A lei nº 12493 de 1999 definiu princípios e regras rígidas aplicadas à geração, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte, tratamento e destinação final dos resíduos sólidos. Foi determinado como prioridade, reduzir a geração de resíduos sólidos através da adoção de processos mais atualizados tecnologicamente e economicamente viáveis, dando-se prioridade à reutilização ou reciclagem de resíduos sólidos a despeito de outras formas de tratamento e disposição final. O estado do Paraná tornou os produtores responsáveis pelo armazenamento, coleta, transporte, tratamento e disposição final dos produtos descartados⁽¹⁵⁾.

No estado do Rio Grande do Sul existe o Decreto N.º 38.356 (01/04/1998)⁽¹⁶⁾, o qual dispõe sobre a gestão de resíduos sólidos e a lei N.º 11.187 (07/07/1998)⁽¹⁷⁾ que veta o descarte de artefatos que contenham metais tóxicos em lixo doméstico ou comercial no estado do Rio Grande do Sul.

Todas estas leis estão baseadas na idéia de instalar processos que reduzam e reutilizem em circuito fechado os resíduos gerados. Assim, as bases de um processo orientado para a aceitação ambiental são:

- Medidas Primárias: Diminuir ou evitar a geração de resíduos;
- Medidas Secundárias: Reutilizar, recuperar ou reciclar os resíduos;
- Medidas Terciárias: Dispor de maneira compatível ao meio ambiente, ou seja, resíduos que não podem ser reutilizados devem estar de tal forma inertes, que possam ser depositados sem impacto às zonas adjacentes.

As diferenças no conceito de reusar, recuperar e reciclar apresentadas como medidas secundárias são bastante sutis, mas Pierce et al.⁽¹⁸⁾ apresentam estes conceitos de uma maneira bem clara. Ele atribui a idéia de uso continuado de um produto, mesmo que seja para algo que não foi projetado, ao conceito de *Reusar*. À idéia de coletar um produto e retornar ao processo industrial é atribuído o conceito de *Reciclar*. E a idéia de coletar um resíduo contendo vários produtos e aplicar processos de separação antes de enviar ao processo industrial, o conceito de *Recuperar*.

Pietrelli⁽¹⁹⁾ estuda as tecnologias de separação com o intuito de aumentar a reciclagem de materiais do ponto de vista econômico e ambiental, sempre buscando o desenvolvimento sustentável. O desenvolvimento de tecnologias de processos mais eficientes para a reutilização interna dos resíduos (substituição de matéria prima) deve ser estimulado.

A avaliação ou análise do ciclo de vida de um produto é muito importante para avaliar o consumo de recursos (riquezas) e a “responsabilidade” ambiental que está associada com um produto, processo ou atividade^(20, 21).

a) Projetar para Reciclar:

Projetar para reciclar está focado na redução do impacto do produto para o ambiente quando este alcança o fim da sua vida útil. Isso envolve a tentativa de facilitar a completa separação dos componentes do produto para que componentes recicláveis possam ser separados e reciclados e componentes não recicláveis possam ser dispostos de maneira adequada. Isso torna o material reciclável mais valioso, entretanto, as pessoas devem estar mais aptas para a idéia da reciclagem. Também, a separação torna-se mais fácil e barata. Isso também é chamado de “Design para Desmontagem”^(20, 22). Se um material deve ser recuperado ou reusado no fim da vida útil de um produto, “Design para Desmontagem” deve ser o caminho para uma recuperação economicamente possível⁽²³⁾.

b) Projetar para Remanufaturar:

Partes em um produto geralmente esgotam-se a taxas diferentes. Projetar para remanufaturar permite a troca de componentes e deste modo os resíduos totais são diminuídos. Um exemplo disso é a Xerox que desenvolveu para seus clientes unidades de troca projetadas para trocar o conteúdo dos cartuchos de copiadoras sem trocar o cartucho inteiro⁽²⁰⁾.

Dentro da indústria de equipamentos eletrônicos, os conceitos de ciclo de vida e “design de desmontagem” implicam em ações para que no futuro, as partes dos equipamentos sejam de tal forma montadas, que processos automatizados de desmontagem e reaproveitamento de materiais possam ser aplicados, quando da inutilização do aparelho. Este estágio de desenvolvimento entretanto, ainda não foi alcançado industrialmente. Na Alemanha um trabalho conjunto entre a Technische Universität Dresden e a empresa Würth Elektronik GmbH^(24, 25) tem estudado técnicas para produzir Placas de Circuito Impresso

que podem ter seus materiais separados e reciclados após o fim do ciclo de vida da placa. Koch⁽²⁶⁾ também fala sobre a importância de um processo integrado de desmontagem e processamento de sucata eletrônica. Frear⁽²⁷⁾ fala sobre as linhas de montagem das Placas de Circuito Impresso, o que elas devem suportar em termos de temperatura, choques, etc. e na tendência de diminuição cada vez maior no tamanho dos componentes que compõem as placas.

Desta forma, a reciclagem dos metais presentes nas placas de circuito impresso deve ser estudada, evitando-se assim a geração e conseqüente disposição de toneladas de resíduos perigosos.

Vejamos alguns dados interessantes:

- Nos Estados Unidos cerca de 75% de todos os equipamentos elétricos e eletrônicos usados são armazenados, 15% são colocados em aterros, 7% são revendidos e 3% são reciclados⁽⁷⁾.
- Em 1991 a Carnegie-Mellon University estimou que nos Estados Unidos cerca de 10 milhões de Computadores Pessoais (PCs) foram colocados em aterros, e até 2005, mantendo-se a mesma taxa, cerca de 150 milhões de PCs serão enviados a aterros. Considerando como peso médio de um PC 25 kg, isso irá representar 3,75 milhões de toneladas em 2005⁽⁷⁾.
- Em 1993 na Alemanha gerou-se em torno de 1,2 – 1,5 milhões de toneladas de sucata eletrônica. Com uma taxa de crescimento estimada em 5-10% anualmente, em 2000 alcançou-se 2,0-2,5 milhões de toneladas⁽⁷⁾.
- Na Suíça, aproximadamente 110.000 toneladas/ano de sucata eletrônica necessitam ser dispostas⁽²⁸⁾.
- Nos EUA aproximadamente 25% do total da demanda de metais preciosos usados pelas indústrias é obtido de material reciclado⁽²⁹⁾.
- Em 5 de julho de 1997, Taiwan declarou que as sucatas de computadores eram de responsabilidade dos fabricantes, importadores e vendedores e que estes deveriam criar programas de reciclagem para esse tipo de sucata, que chegavam a 300.000 sucatas de computadores pessoais por ano⁽³⁰⁾.
- Em Taiwan são produzidos aproximadamente 18 milhões de toneladas por ano de resíduos industriais. 1,47 milhões de toneladas são resíduos perigosos e dentro de resíduos perigosos as indústrias de produtos elétricos e eletrônicos ocupam o primeiro lugar com 43%, aproximadamente 630.000 toneladas por ano⁽³¹⁾.
- No começo do século as minas de cobre economicamente interessantes tinham na ordem de 4% de cobre. Atualmente as minas exploradas têm no máximo 1% de cobre⁽³⁵⁾.
- As reservas mundiais de cobre, medidas e indicadas, atingem atualmente cerca de 607 milhões de toneladas de metal contido. Considerando a demanda atual de cobre refinado, da ordem de 11,8 milhões de toneladas/ano, tais reservas dariam para abastecer o mundo por cerca de 50 anos⁽³²⁾.

Portanto a reciclagem de materiais metálicos é importante, pois pode representar um ganho econômico, próprio do metal, sendo este significativo em metais como cobre^(33, 34), chumbo, alumínio e, particularmente, nos metais nobres: ouro, prata e platina. Outra vantagem da reutilização de sucatas está na economia de energia⁽³⁵⁾, como visto na Tabela 1. No processo primário de produção de metais, o metal é obtido através da redução do minério com elevado consumo de energia. No processo secundário o metal é obtido basicamente da fusão da sucata, já em estado metálico, e o consumo de energia é muito menor.

Tabela 1 - Consumo de Energia na Produção Primária e Secundária de Metais (GJ/ton. de metal)⁽³⁵⁾.

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

III.3. PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

As Placas de Circuito Impresso são utilizadas em muitas áreas da indústria eletro-eletrônica, mas principalmente nas áreas de processamento de dados e de entretenimento, equipamentos que podem conter cerca de 30% em peso de PCI⁽⁶⁾.

A composição dessas placas é extremamente heterogênea, o que dificulta a sua reciclagem⁽³⁾. Mas, por outro lado, a presença de metais em sua composição^(6-9, 36-39) torna as PCI uma matéria prima interessante, por exemplo, a grande concentração de cobre em sucatas de equipamentos eletrônicos, quando comparados a minérios de cobre, discutida por Legarth⁽⁴⁰⁾, mostra o potencial de processos de reciclagem. Além disso as PCI contém materiais poluentes^(35, 36, 41, 42) ao meio ambiente quando dispostos de maneira inadequada, tornando sua reciclagem além de interessante economicamente também necessária ambientalmente.

Em Taiwan, os resíduos de PCI chegam a atingir 100 mil toneladas por ano⁽⁴²⁾. Na Alemanha subiram de 55.000 t/ano⁽⁶⁾ em 1995 para 75.000 t/ano em 2000⁽²⁴⁾ e na Coreia em 1994 atingiram 1.500 toneladas, tendendo a crescer muito⁽⁴³⁾.

Os primeiros estudos para reciclagem de sucatas eletrônicas datam de 1969, quando o U. S. Bureau of Mines⁽³⁶⁾ começou a investigar procedimentos para recuperar metais preciosos de sucatas eletrônicas militares obsoletas ou danificadas que atingiam mais de 9.100 toneladas por ano.

A composição das Placas de Circuito Impresso, componentes importantes das sucatas eletrônicas, varia de acordo com a idade e com o tipo de placa. Em linhas gerais as PCI são compostas de vários metais e ligas metálicas assim como compostos orgânicos e inorgânicos⁽³⁸⁾:

- Polímeros: em média 30% em peso, principalmente poliolefinas, poliésteres e policarbonatos.
- Óxidos Refratários: em torno de 30% em peso, onde a sílica é 50%, alumina 20%, óxidos de terras raras 20% e 10% de outros óxidos.
- Metais Base: em torno de 40% do peso total, composto de 50% de cobre, 20% de estanho, 10% de ferro, 5% de níquel, 5% de chumbo, 5% de alumínio e 3% de zinco.
- Metais Preciosos: em torno de 1655 g/ton de prata, 850 g/ton de ouro e 42 g/ton de paládio.

Algumas substâncias presentes nas PCI podem causar prejuízos à saúde. O chumbo, encontrado nas soldas das placas, é o principal, e pode causar danos nos sistemas nervoso central e periférico, além do sistema endócrino, circulatório e nos rins. Outros elementos, como o mercúrio que pode causar danos no cérebro e o cádmio que causa danos nos rins e é acumulativo, também estão presentes em PCI, porém em quantidades mais baixas. Com relação ao chumbo, existe uma diretiva da comunidade européia⁽⁴⁴⁾ que proíbe a utilização do chumbo a partir de 01/07/2006.

Além destes, as PCI e outros produtos eletrônicos, possuem os chamados retardadores de chama, a base de bromo, que são regularmente incorporados como forma de assegurar uma proteção contra a inflamabilidade. Estas substâncias são desreguladoras endócrinas e uma vez liberadas no ambiente, podem atingir a cadeia alimentar, onde se concentram.

III.4. MÉTODOS DE PROCESSAMENTO

O tratamento de Placas de Circuito Impresso é um processo bastante complexo devido à grande heterogeneidade da sua composição e também devido à difícil compatibilidade com o meio ambiente.

As tecnologias usadas para a reciclagem das PCI incluem processos mecânicos, químicos e térmicos. Os quatro principais processos são: Pirometalurgia, Hidrometalurgia, Eletrometalurgia e Processamento Mecânico. Há ainda referência na literatura do uso de Biotecnologia^(28, 45), ou ainda a combinação de tecnologias químicas e metalúrgicas, como o trabalho de Smieszek et al.⁽⁴⁶⁾ A seguir será apresentada uma breve explicação de cada processo.

III.4.1. PIROMETALURGIA

Processamentos pirometalúrgicos incluem: Incineração, Fusão, Pirólise, Sinterização, Reações da fase gasosa em alta temperatura, entre outros.

O processamento pirometalúrgico convencional é essencialmente um mecanismo de concentração de metais em uma fase metálica e a rejeição da maioria dos materiais estranhos em uma fase escória⁽³⁸⁾.

A incineração é a maneira mais comum de desfazer-se dos materiais poliméricos e outros materiais orgânicos presentes nos concentrados de metais⁽³⁶⁾. A sucata triturada pode ser queimada em um forno para destruir os polímeros, deixando um resíduo metálico. A fusão de um concentrado de metal bruto pode produzir ligas metálicas impuras. Essas ligas podem então ser refinadas eletroliticamente ou pirometalurgicamente.

O processamento pirometalúrgico tem algumas vantagens como: aceitar qualquer tipo de sucata eletrônica, não requerer um pré-tratamento e ter poucas etapas. Schichang et al.⁽⁴⁷⁾ mostraram que outros materiais, além de sucata eletrônica, podem ser reciclados usando processos pirometalúrgicos, como a recuperação de Iridio que fica depositado em cadinhos, ou a reciclagem de sucata de berílio que foi reutilizada na produção de eletrodos de soldagem.

Processos pirometalúrgicos são bastante usados na recuperação de metais preciosos e Szczygiel et al.⁽⁴⁸⁾ mostram em seu artigo que é possível recuperar metais preciosos de materiais sulfurosos (sulfetos minerais) através de uma redução direta sem contaminar a atmosfera, já que as emissões de dióxido de enxofre são mínimas e o enxofre permanece na escória. Para isso é necessário o uso de chumbo na carga do forno para coletar os metais preciosos. Seebacher et al.⁽⁴⁹⁾ investigaram em seu trabalho meios de otimizar o tratamento pirometalúrgico de materiais secundários, por exemplo através da metalurgia secundária do cobre, do conteúdo metálico de sucatas eletrônicas pré processadas através de processamento mecânico, no qual outros materiais não metálicos foram retirados.

Alguns dos métodos envolvendo processamento térmico de sucata eletrônica podem causar os seguintes problemas^(10, 36).

- Polímeros e outros materiais isolantes são uma fonte de poluição do ar através da formação de dioxinas e furanos.
- Os metais podem ser perdidos através da volatilização de seus cloretos.
- Componentes cerâmicos e vidros das sucatas aumentam a quantidade de escória no forno, aumentando as perdas de metais nobres e de metais base.
- A recuperação de outros metais é baixa (ex. Sn e Pb) ou praticamente impossível (ex. Al e Zn).

III.4.2. HIDROMETALURGIA

Os passos no processamento hidrometalúrgico consistem de uma série de ataques de soluções ácidas ou cáusticas^(39, 50) para dissolver o material sólido. As soluções são então submetidas a procedimentos de separação como extração por solvente, precipitação,

cementação, troca iônica, filtração e destilação para isolar e concentrar os metais de interesse⁽³⁶⁾.

Kelsall et al.⁽⁵¹⁾ estudaram a recuperação de metais de sucatas eletrônicas através de dissolução com HCl e subsequente eletrodeposição. No trabalho de Lee et al.⁽⁵²⁾ foi estudada a recuperação de metais e também a regeneração de soluções usadas. O ácido nítrico foi seletivamente extraído por TBP, o cobre metálico foi obtido por eletro-obtenção, o estanho foi precipitado pelo ajuste do pH da solução com $Pb(OH)_2$ e o chumbo metálico foi obtido por cementação com pó de ferro. No trabalho de Frias et al.⁽⁵³⁾ também foi estudado meios de regenerar as soluções usadas na fabricação de placas de circuito impresso e posteriormente recuperar metais, em especial o cobre. A regeneração foi baseada em técnicas eletrometalúrgicas, enquanto a recuperação do cobre foi feita através de técnicas hidrometalúrgicas entre elas a extração por solvente.

Gluszczyszyn et al.⁽⁵⁴⁾ estudaram a reciclagem de ouro de sucatas eletrônicas através da hidrometalurgia. Os autores primeiramente usaram processamento mecânico, como cominuição e separação magnética, para depois utilizar um método hidrometalúrgico. Uma primeira dissolução foi feita utilizando H_2SO_4 e H_2O_2 e numa segunda etapa foi feito um ataque com Água-Régia. Após uma redução direta foi obtido ouro concentrado.

Assim como Gluszczyszyn⁽⁵⁴⁾, Vejnar⁽⁵⁵⁾ também estudou a recuperação de ouro contido em Placas de Circuito Impresso. Ele fez uma lixiviação da Placas de Circuito Impresso em uma solução de H_2SO_4 durante 24 dias e obteve como resultado 0,25% em peso de ouro do total da amostra de PCI que era de 350 gramas. Como desvantagem pode-se citar o tempo necessário e como vantagem a não necessidade do uso de energia.

La Marca et al.⁽⁵⁶⁾ também avaliaram a recuperação de metais preciosos em circuitos impressos através da utilização de tiuréia, água-régia, HCl-NaCl e soluções de cianeto, a fim de recuperar paládio, ouro e prata. Eles concluíram que usando água-régia foi possível recuperar 97% do ouro e 95% da prata. Também concluíram que a solução de HCl-NaCl foi ineficiente na recuperação do paládio, pois atingiu apenas 11%.

No trabalho de Kinoshita et al.⁽⁵⁷⁾ o objetivo foi utilizar processos hidrometalúrgicos para recuperar metais de circuitos impresso de placas ainda não montadas, ou seja, rebarbas ou refugos do processo industrial, obtendo uma solução rica em níquel, com pequena quantidade de cobre, e outra solução rica em cobre, praticamente sem impurezas.

As principais vantagens do processamento hidrometalúrgico de sucata eletrônica sobre métodos pirometalúrgicos são^(36, 50):

- Melhor proteção ambiental com relação a riscos de poluição atmosférica
- Separação mais fácil dos principais componentes da sucata
- Redução dos custos de processo (ex. baixo consumo de energia e reciclagem dos reagentes químicos).

As desvantagens são:

- Dificuldade em aceitar sucatas eletrônicas mais complexas.
- Necessidade de processar mecanicamente as sucatas para reduzir o volume.
- O ataque químico só é efetivo se o metal estiver exposto.
- Grande volume de soluções.
- Efluentes contendo metais base que são corrosivos, tóxicos ou ambos.
- Geração de resíduos sólidos.

III.4.3. BIOTECNOLOGIA

O uso de bactérias em reciclagem de metais está citado na literatura^(36, 28, 45), mais especificamente na recuperação de ouro e na digestão de metais presentes em sucatas eletrônicas.

No experimento descrito por Sum⁽³⁶⁾ a sucata (resíduos dourados de equipamentos eletrônicos) foi tratada em uma solução contendo 10 g.L^{-1} de Fe^{+3} e uma cultura de bactéria (YTL-2) com $\text{pH} < 2,5$ e temperatura de $20 - 35^\circ\text{C}$. Depois de 2 dias, 97% do ouro foi recuperado na forma de lâmina. Os elementos não dourados, que normalmente mantém sua forma original, foram facilmente separados. A solução foi reciclada depois da regeneração das bactérias.

No trabalho de Brandl⁽²⁸⁾, processos microbiológicos foram aplicados para mobilizar metais de sucatas eletrônicas. Bactérias (*Thiobacillus thiooxidans*, *ferrooxidans*) e fungos (*Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*) crescem na presença de sucata eletrônica. Ambos os fungos foram capazes de mobilizar 65% de Cu e Sn e mais de 95% de Al, Ni, Pb e Zn. As bactérias lixiviam mais de 90% do Cu, Zn, Ni e Al.

A principal vantagem desse processo é que é simples, barato e fácil de operar. As principais limitações são os longos períodos de “ataque” e a necessidade dos metais estarem expostos, como uma camada superficial.

III.4.4. ELETROMETALURGIA

A maioria dos processamentos eletroquímicos associados com a reciclagem de sucatas eletrônicas são passos de refinamento para recuperar no fim o metal puro⁽³⁸⁾. Processos eletroquímicos são usualmente efetuados em eletrólitos aquosos ou sais fundidos. Ganni⁽⁵⁸⁾ em seu artigo descreve as técnicas existentes para recuperar/reciclar descargas aquosas de processos de acabamento (polimento, deposição, etc.) contendo metais. Já Pletcher⁽⁵⁹⁾ fala sobre a tecnologia eletroquímica aplicada para a “limpeza do meio ambiente”. Explica como essa tecnologia pode melhorar a relação com o meio ambiente.

Existem diversos estudos baseados em técnicas eletroquímicas com o objetivo de recuperar metais dos mais variados tipos de resíduos. Scott et al.⁽⁶⁰⁾ estudaram a reciclagem de metais de soluções usadas da produção de placas de circuito impresso, notadamente Cu,

Pb e Sn. Neste estudo dois processos de reciclagem foram aplicados: a reciclagem eletroquímica de todos os metais e a combinação de deposição eletroquímica de cobre e a precipitação de estanho e chumbo seguidas de um passo pirometalúrgico.

Também Ubaldini et al.⁽⁶¹⁾ estudaram a recuperação de metais de resíduos da indústria eletrônica e galvânica. Eles caracterizaram o resíduo através de MEV, Difração de Raio X e Análise Química. Após, um processo de lixiviação acoplada à eletro-obtenção foi proposto para recuperar seletivamente metais como Cu e Ni. No fim do processo em torno de 94-99% do conteúdo inicial de Cu e Ni foi recuperado no cátodo. Schwartz et al.⁽⁶²⁾ estudaram a remoção e recuperação eletroquímica de prata, cobre e zinco de fluxos de resíduos. Já Njau⁽⁶³⁾ estudou a remoção de níquel e cromo de águas de processos galvânicos através de eletrólise.

Fornari⁽⁶⁴⁾ utilizou o eletro-refino para fazer uma recuperação seletiva de cobre e níquel provenientes de soluções de indústrias galvânicas e eletrônicas.

Se os metais forem concentrados através de hidrometalurgia (ex. dissolução seletiva, troca iônica ou extração por solvente) eles podem ser eletrodepositados diretamente das soluções aquosas sobre o cátodo⁽³⁶⁾. Por exemplo, em uma solução de sulfato contendo cobre e níquel pode-se eletrodepositar o metal cobre, deixando o níquel em solução.

No trabalho de Abrantes et al.⁽⁶⁵⁾ foi feita uma análise detalhada do comportamento eletroquímico de soluções contendo cobre, através de ensaios de voltametria cíclica, mostrando os mecanismos envolvidos na dissolução/deposição do cobre.

Dini⁽⁶⁶⁾ cita os autores Tench e Ogden como pioneiros na utilização de ensaios de voltametria cíclica para controlar soluções de pirofosfato de cobre utilizadas na produção de placas de circuito impresso, onde a concentração de abrillantadores e aditivos influenciam nas eletrodeposições.

Brown⁽⁶⁷⁾ relata em seu artigo a recuperação de metais por troca-iônica e eletro-refino citando as bases de cada processo e como e onde podem ser aplicados.

Com relação aos metais preciosos as vantagens dos processos eletrometalúrgicos são os seguintes⁽³⁶⁾:

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

A principal limitação é o tipo de sucata eletrônica que pode ser usada como alimentação, ou seja, a sucata tem de ser pré-classificada.

III.4.5. PROCESSOS MECÂNICOS

Processos mecânicos de separação de materiais têm sido utilizados como parte de etapas de tratamento e beneficiamento de minérios na metalurgia primária. O processamento mecânico de sucatas é visto, em geral, como um pré-tratamento para o real reaproveitamento dos materiais, e associa diferentes estágios de separação de compostos e componentes do resíduo^(7, 9, 35, 37, 41, 68-71). Atualmente vários estudos têm sido realizados para o processamento mecânico de sucatas eletrônicas, onde existe uma grande mistura de materiais. Assim, fazem parte deste processo a cominuição⁽³⁵⁾, classificação⁽³⁵⁾ e separação^(35, 68.) (por diferença de densidade, peso, granulometria, propriedades magnéticas e propriedade elétricas).

Como o processamento mecânico e processos eletrometalúrgicos são a base desse trabalho, os próximos capítulos serão usados para descrever algumas técnicas que são atualmente aplicadas.

III.5. PROCESSAMENTO MECÂNICO

Fazem parte do processamento mecânico entre outras, as operações de cominuição, classificação granulométrica, separação gravimétrica, separação magnética, separação eletrostática, etc.

III.5.1. COMINUIÇÃO

A cominuição ou redução de tamanho ou moagem nada mais é do que a ação de uma força bruta fragmentando a sucata pelo movimento de “martelos”, “bolas” ou “facas” dentro de um compartimento fechado. O mecanismo utilizado pode ser: pressão, impacto, abrasão ou corte. Dois tipos de moinhos são usados no processamento de resíduos sólidos: moinhos verticais e horizontais. Nos moinhos verticais, o resíduo entra pelo topo e deve ser quebrado de modo a passar o mais rápido possível pelos “martelos” ou “facas” em movimento, esvaziando os espaços entre as paredes do equipamento e os “martelos” ou “facas”. O controle do tamanho da partícula é ajustado pela distância entre os “martelos” ou “facas” e as paredes. Nos moinhos horizontais os “martelos” oscilam acima de uma grade que pode ser mudada dependendo do tamanho do produto requerido⁽³⁵⁾.

Jäckel et al.⁽⁷²⁾ fizeram um estudo com vários tipos de moinhos, avaliando o tempo de moagem e o consumo de energia para vários tipos de materiais.

Para a cominuição de produtos eletrônicos os seguintes equipamentos são geralmente usados:

- Moinho de Martelos: a redução é obtida por martelos capazes de girar sobre um eixo. O material é destruído pelos martelos e pela colisão com as paredes do

moinho. Um moinho de martelos tem uma grade na parte inferior onde o material cai após ser suficientemente reduzido⁽⁷³⁾.

- Moinho de Corte: a redução é obtida pelo corte do material usando facas montadas em dois eixos girando em direções opostas. Frequentemente há uma grade no fundo. Moinhos de corte são especialmente adequados para reduzir materiais elásticos (dúcteis)⁽⁷³⁾.
- Fragilização Criogênica: é um processo para reduzir materiais pelo congelamento a temperaturas muito baixas com a ajuda de nitrogênio líquido. O aumento na fragilidade do material aumenta a eficiência do moinho e a separação dos materiais.

O material produzido na redução é classificado para obter frações puras. Essa classificação pode ser executada por técnicas mecânicas a seco que tem a vantagem de menor custo⁽⁷³⁾.

III.5.2. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

O material após passar pela cominuição geralmente deve ser classificado. Isso é feito através de peneiras que são superfícies perfuradas ou vazadas sobre a qual se dá o movimento de partículas. As partículas menores que as perfurações tendem a passar através dessas perfurações, enquanto as partículas maiores permanecem acima da superfície vazada. Esse processo separa o material somente pelo tamanho das partículas e não identifica o material por qualquer outra propriedade. Conseqüentemente, peneiras são frequentemente usadas em recuperação de materiais como um passo de classificação antes de um processo de separação de materiais. Algumas vezes após essa etapa já é possível obter frações enriquecidas em certos materiais, os quais podem ser separados do fluxo principal⁽³⁵⁾. Esta separação é função da diferença na moagem de materiais dúcteis ou frágeis, o que possibilita a formação de uma fração mais concentrada em um determinado material.

A eficiência do peneiramento pode ser afetada por vários fatores:

Material:

- Densidade
- Distribuição do tamanho de partículas
- Forma das partículas
- Superfície das partículas

Equipamento:

- Superfície da peneira (área, % de área que é vazada, tamanho dos orifícios, forma dos orifícios e espessura da peneira)
- Movimento (amplitude, frequência, direção)
- Ângulo de inclinação
- Método de alimentação da peneira

III.5.3. SEPARAÇÃO GRAVIMÉTRICA

Esse tipo de separação e concentração de materiais é baseado na diferença de densidade que existe entre os diversos tipos de materiais. Originalmente todas as técnicas de separação e concentração gravimétrica foram baseadas na separação de minérios e também na limpeza de carvões, mas atualmente essas técnicas estão sendo adaptadas para outras áreas, até para a própria limpeza de águas usadas nos processamentos minerais, como mostra Hayes⁽³⁵⁾.

Noakes⁽⁷⁴⁾ e Sandvik⁽⁷⁵⁾ mostram em seus artigos que as tecnologias de processamento mineral atualmente empregadas podem ser facilmente e efetivamente adaptadas para o controle de materiais contaminantes e na remediação ambiental de resíduos ou substâncias perigosas. Peace⁽⁷⁶⁾ aplica processos de separação por densidade para recuperar materiais metálicos de lixo urbano. Jody et al.^(77, 78, 79) aplicaram métodos de separação utilizando colunas com fluxo de ar para separar espumas de poliuretanos de outros finos resultantes da reciclagem de automóveis. Jungmann e Quindt⁽⁸⁰⁾ apresentam um estudo no qual um Jig é usado para produzir matéria prima secundária a partir de resíduos da construção civil, solo contaminado, sucata de baterias entre outros. O processo baseia-se também na diferença de densidade dos componentes e, segundo os autores, os produtos obtidos possuem uma qualidade muito boa, difícil de ser obtida com processos de separação à seco.

Fazem parte de Separação Gravimétrica, entre outros processos, a utilização de Líquidos Densos e Suspensões.

III.5.3.1. Líquidos Densos

O processo mais simples de separação gravimétrica envolve o uso de líquidos de alta densidade relativa. Essa técnica é usada para separar partículas sólidas por meio da diferença de densidade. As partículas que têm de ser separadas são imersas em um líquido que tem um valor de densidade entre os valores de densidade dos dois componentes que se pretende separar.

As partículas mais pesadas vão para o fundo enquanto as partículas mais leves flutuam na superfície⁽⁷³⁾.

Essa técnica utilizando líquidos densos foi estudada por Veit^(71, 81), onde se utilizou Tetrabromoetano (TBE) a fim de separar os metais (parte que afundava) dos polímeros e cerâmicos (parte que flutuava). A densidade de corte usada foi de 2,5 g/cm³, obtida com a adição de 27% de acetona ao TBE (0,27 : 1)

A técnica mostrou-se bastante eficiente, pois foi possível separar os metais dos polímeros e cerâmicos. A desvantagem da técnica é a toxicidade dos líquidos orgânicos empregados e também o custo destes líquidos, sendo viável apenas para testes em laboratório.

A seguir é apresentada a Tabela 2 com alguns líquidos densos e suas respectivas densidades e também algumas diluições que podem ser usadas.

Tabela 2 – Tabela de Líquidos Densos e suas densidades empregadas em testes afunda/flutua⁽³⁷⁾.

Líquido Denso	Densidade
H₂O	1,0
NaCl + H₂O	1,0 – 2,0
CaCl₂ + H₂O	1,5
Acetona : TBE = 4 : 5	2,0
Acetona : TBE = 0,27 : 1	2,5
TBE	2,96

III.5.3.2. Suspensões

A separação utilizando suspensões é um processo baseado na diferença de densidades entre dois produtos que se deseja obter, os quais são colocados em um líquido ou polpa com densidade intermediária, sendo que um destes produtos afunda, formando o chamado produto afundado, e outro flutua, o qual é chamado produto flutuado. Essa técnica já é largamente utilizada no tratamento de carvão, para remover elevadas frações de cinza, no processamento de metais base, pedras preciosas e minério de ferro⁽³⁵⁾.

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

III.5.4. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

Todos os materiais são afetados de alguma maneira pela presença de um campo magnético. Para objetivos práticos os materiais tratados em processos de seleção de partículas magnéticas, que baseiam-se no movimento diferencial de materiais em campo magnético, podem ser divididos em duas grande categorias⁽³⁵⁾:

(a) Materiais Diamagnéticos, que são repelidos por um campo magnético e que se movem para posições de mais baixa intensidade de campo.

(b) Materiais Paramagnéticos, que são atraídos por um campo magnético e que se movem para posições de mais alta intensidade de campo.

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

A magnitude de interação de um material com um campo magnético é freqüentemente descrita em termos de suscetibilidade magnética X , onde $X = M / H$; sendo M a intensidade de magnetização do material e H o campo magnético aplicado. A intensidade do campo, B , dentro de um material sujeito a um campo magnético é dado pela expressão⁽³⁵⁾:

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

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

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

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

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

Em resumo, as características magnéticas do material dependem criticamente de diferentes fatores como⁽³⁵⁾:

- dos elementos presentes, seus estados de ionização e suas concentrações no sólido.
- da estrutura cristalina do sólido.
- no caso de ferro e ferrimagnéticos, da história anterior do material.

Mesina et al.⁽⁸²⁾ estudaram novos métodos para classificar os metais baseados em sensores e sistemas automatizados. Nesse trabalho eles usaram um sensor eletromagnético para identificar e separar sucatas metálicas não ferrosas em diferentes grupos.

Processos de separação magnética podem ser convencionalmente divididos em alta (>100 A.m⁻¹) e baixa (<10 A.m⁻¹) intensidade de processo. Baixas intensidades de campo podem ser usadas para selecionar materiais que tenham alta mobilidade magnética de um outro material que tenha baixa suscetibilidade (ex. Fe₃O₄ de SiO₂). Os componentes ferromagnéticos de resíduos podem ser separados diretamente do resíduo via uma forte região magnética que remove os materiais magnéticos do fluxo. Franzreb e Habich⁽⁸³⁾ desenvolveram um separador magnético com alto gradiente para remover finas partículas ferrosas em fluxos superiores a 100 m³/hora, que são freqüentemente encontrados nas águas de processo provenientes de fabricação e beneficiamento de aço.

Um cinturão magnético consiste de uma correia transportadora em volta de um magneto permanente. Os materiais magnéticos são atraídos pelo magneto contra a correia transportadora. A correia transporta o material para fora do campo magnético onde ele se desprende da correia⁽⁷³⁾.

Na Inglaterra foi construída uma planta para separação de materiais ferrosos de lixo urbano usando três estágios de separação magnética com correias⁽⁷⁶⁾.

Separação magnética também foi utilizada como uma das etapas no estudo de caracterização e recuperação de baterias usadas de níquel metal hidreto (NiMH)⁽⁸⁴⁾.

Processos com alta intensidade são usados para separar materiais fracamente paramagnéticos (baixo X) de partículas presentes em processos a base de um fluxo.

Essa técnica pode ser usada para separar materiais paramagnéticos de materiais não magnéticos diretamente do resíduo através de um forte campo magnético com alto gradiente⁽⁷³⁾.

Alguns equipamentos de separação magnética e suas características estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Alguns equipamentos de separação magnética e suas características⁽³⁵⁾.

Equipamento	Alimentação	Tamanho partícula (mm)	Campo (A.m⁻¹)	Gradiente (Tesla.m⁻¹)
Magnetos	Seca	5 – 300	6	5
Tambor	Úmida/Seca	10 ⁻¹ – 10	6	5
Correia	Seca	10 ⁻¹ – 10	1 – 15	1 – 10
Carrossel	Úmida	10 ⁻² – 10 ⁻¹	250	2000

III.5.5. SEPARAÇÃO A BASE DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS

A seleção de partículas sólidas de uma mistura pode ser feita utilizando as forças que atuam nas partículas carregadas ou polarizadas em um campo elétrico. Já que cada material tem suas próprias características elétricas isso resulta em movimentos diferentes das partículas no campo e sua subsequente seleção dentro de diferentes processos a base de um fluxo⁽³⁵⁾.

Há três mecanismos importantes pelo qual as partículas podem adquirir uma carga superficial.

- Contato Elétrico
- Indução de Condutividade
- Bombardeamento de Íons

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

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

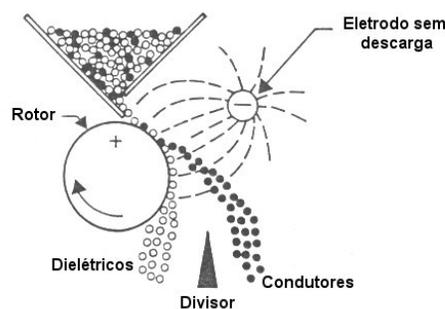


Figura 1 – Separação de materiais por indução de condutividade⁽³⁵⁾.

Na indução de condutividade nenhuma corrente elétrica passa entre o eletrodo e o rotor; já em bombardeamento por íons usando um eletrodo com descarga ocorre uma transferência de carga entre os dois locais. Pela aplicação de uma diferença de voltagem

muito alta entre o eletrodo e o rotor, átomos carregados ou moléculas podem ser gerados no gás. As partículas passam então através desse fluxo de íons que se movem entre os eletrodos, e as cargas são bombardeadas na superfície das partículas.

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

Além desses mecanismos, existe a técnica chamada de *eddy current*, em que pelo uso da condutividade dos materiais, materiais ferrosos e não-ferrosos podem ser separados ou materiais não-ferrosos podem ser removidos⁽⁷³⁾.

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

A condutividade elétrica de um material está diretamente ligada ao tipo de ligação e às forças de ligação entre os átomos de um cristal. Cuidado deve ser tomado para distinguir entre materiais metálicos e materiais contendo metais; são casos bem diferentes. Uma das propriedades usadas para caracterizar um material metálico é a alta condutividade elétrica, isto é, resistividade na ordem de $10^{-8} - 10^{-6}$ ohm.m. Esses materiais podem ser considerados como um arranjo ordenado de um átomo metálico no núcleo carregado positivamente envolto por uma nuvem de elétrons. Já que os elétrons externos dos átomos não estão associados com qualquer átomo particular, eles são relativamente livres para se mover através da estrutura e conseqüentemente transferir cargas elétricas.

Em contraste, numa estrutura com ligação covalente (ex. SiO_2) a maioria dos elétrons estão constringidos para mover-se dentro de uma certa órbita eletrônica. Essa órbita forma ligações altamente direcionais com elétrons de átomos vizinhos. Em qualquer temperatura há uma probabilidade finita que os elétrons possam vencer essas restrições e mover-se livremente dentro do sólido. Já que essa probabilidade é baixa a baixas temperaturas e baixas voltagens aplicadas, o número de elétrons que são capazes de levar carga é também baixo e, então, isso resulta na baixa condutividade elétrica do material.

Utilizando essas características dos materiais, vários estudos são feitos baseados em separação por propriedades elétricas. Fears⁽⁸⁵⁾ em seu artigo trata da separação de não-ferrosos provenientes do resíduo de um incinerador municipal. Utilizando a cinza de fundo resultante da incineração ele aplicou alguns processamentos para recuperar esses materiais, entre eles os metais não-ferrosos, que foram separados utilizando-se das suas propriedades elétricas. Fletcher et al.⁽⁸⁶⁾ também utilizaram propriedades elétricas para separar cobre e latão de isolantes. Esse trabalho já tinha sido feito para a recuperação do alumínio e agora o autor expandiu para o cobre e o latão. Nesta mesma linha, Dodbiba et al.⁽⁸⁷⁾ estudaram a aplicação em conjunto de vários processos mecânicos de separação, entre eles a separação a base de propriedades elétricas, na reciclagem de resíduos elétricos, principalmente cabos. Além desses, Buch et al.⁽⁸⁸⁾ estudaram a aplicação de propriedades elétricas na separação de metais não-ferrosos. São descritos os estudos quanto aos ajustes no aparelho e ao tamanho e forma das partículas a fim de melhorar os resultados de separação. Dascalescu et al.⁽⁸⁹⁾ apresentam uma planta piloto projetada pelos próprios autores e a utilidade da separação eletrostática como um complemento as técnicas empregadas para processar resíduos

industriais. Rem et al.⁽⁹⁰⁾ estudaram a trajetória das partículas processadas com um separador de corrente *eddy* investigando os efeitos da forma das partículas e a interação partícula-partícula. Zhang e Forsberg^(7, 91) apresentam dois artigos, onde no primeiro é feito uma investigação do efeito da variação da forma das partículas resultante do processo de cominuição nos resultados de separação a base de propriedades elétricas e no segundo é feita uma otimização do separador eletrostático para recuperar os metais de sucatas eletrônicas, levando em consideração inúmeras variáveis que estão envolvidas no sistema.

A influência da forma das partículas oriundas de um processo de cominuição também foi estudada por Ferrara et al.⁽⁹²⁾ em seu artigo a respeito da recuperação de plásticos através de separação gravimétrica e também por Veit et al.⁽⁷⁰⁾ em seu artigo a respeito de reciclagem de placas de circuito impresso usando separação gravimétrica.

III.6. TÉCNICAS ELETROMETALÚRGICAS

Após a obtenção de frações concentradas em metais através de processamentos mecânicos (cominuição, classificação granulométrica, separação gravimétrica, magnética, eletrostática, etc.) é necessário algum outro processo a fim de obter os metais separadamente. Neste trabalho optou-se por técnicas eletrometalúrgicas que também são utilizadas na metalurgia primária do cobre, como a eletro-obtenção e o eletro-refino. O cobre é encontrado na natureza na forma de sulfetos (90% dos minérios) ou óxidos. Para minérios a base de sulfetos, o cobre é obtido por processos pirometalúrgicos. No caso de minérios a base de óxidos, processos de eletro-obtenção são aplicados. Em ambos os casos, processos de eletro-refino são utilizados como etapa final na metalurgia extrativa do cobre.

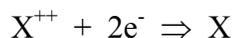
A eletro-obtenção é utilizada quando se tem um eletrólito contendo o íon metálico de interesse. O eletro-refino é utilizado quando se tem um anodo “impuro”, ou seja, contém o íon metálico de interesse além de outros componentes. Os conceitos de cada um desses processos estão apresentados a seguir.

III.6.1. ELETRO-OBTENÇÃO

Quando o cobre é obtido a partir de minérios ricos em cuprita (Cu_2O) é utilizada a eletro-obtenção. A solução empregada na eletro-obtenção, contendo os íons cobre, provém de uma etapa anterior, que consiste de um processo de lixiviação com ácido sulfúrico ou extração por solventes. Essa eletro-obtenção é feita com um ânodo inerte e um cátodo de cobre, que após o processo resulta em cátodos com 99,99% de cobre⁽⁹⁵⁾.

Eletro-obtenção é uma técnica na qual íons metálicos dissolvidos em uma solução são convertidos em depósitos sólidos cristalinos. Em uma solução de um sal metálico, o sal é dissociado em um cátion carregado positivamente e um ânion carregado negativamente. Quando um potencial é aplicado entre dois eletrodos imersos nesta solução, o cátion carregado positivamente “migra” em direção ao cátodo e o ânion carregado negativamente em direção ao ânodo.

O cátodo é negativamente carregado, isto é, tem uma alta concentração de elétrons. Quando tem a oportunidade, ele se combina com o íon carregado positivamente formando um átomo metálico sem carga, como mostrado no esquema abaixo.



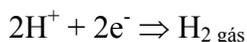
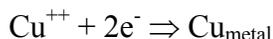
No processo de eletro-obtenção de cobre a célula eletrolítica usada consiste de um anodo inerte e um cátodo, colocado em uma solução aquosa contendo o metal de interesse. O cátodo pode ser um fino pedaço do metal puro ou uma fina chapa de aço inoxidável ou alumínio⁽⁹³⁾.

As vantagens desse processo é que é possível recuperar mais de 99 % do metal, além da redução de custos no consumo de produtos químicos. As desvantagens são a ineficiência para tratar soluções com baixa concentração de metais e a geração de gases⁽⁵⁸⁾ que evoluem do anodo e podem formar uma mistura de ácidos.

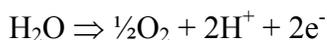
Dos metais base, o cobre é o mais depositado, por causa do seu alto potencial em relação ao hidrogênio.

As reações que ocorrem estão apresentadas abaixo⁽⁶⁷⁾:

Reação no Cátodo:



Reação no Ânodo:



Além do cobre, o cobalto, níquel, estanho, zinco e metais preciosos também podem ser produzidos desta maneira.

Das e Panda⁽⁹⁴⁾ estudaram várias variáveis (concentração de cobre, concentração de ácido sulfúrico, eficiência de corrente, qualidade do depósito, etc.) na eletro-obtenção de cobre de soluções a base de sulfato na presença de ácido sulfúrico e concluíram que o aumento na concentração de SO_2 no eletrólito diminuía a voltagem da célula, o potencial do anodo e o consumo de energia e não alterava a eficiência de corrente do cobre depositado.

III.6.2. ELETRO-REFINO

Quando o minério original é um sulfeto (ex. calcopirita – $CuFeS_2$), após várias etapas pirometalúrgicas, obtêm-se um anodo (99,5% de Cu) que é encaminhado para o eletro-refino, onde esse anodo “impuro” é dissolvido e o cobre é depositado no cátodo, obtendo-se cobre com 99,99% de pureza⁽⁹⁵⁾.

No processo de eletro-refino a célula eletrolítica usada consiste de um anodo fundido do metal a ser refinado, contendo impurezas, e um cátodo, que são colocados em um eletrólito contendo o metal em solução. O cátodo é um fino pedaço de metal puro ou uma fina chapa de aço inox. Íons metálicos são dissolvidos do anodo impuro e passam através da solução para serem depositados no cátodo⁽⁹³⁾. A difusão do cobre dentro do eletrólito usado no eletro-refino foi estudada por Moats et al.⁽⁹⁶⁾

Durante o eletro-refino outros metais contidos no anodo são separados, metais solúveis são dissolvidos no eletrólito e metais insolúveis como os metais preciosos, Se e Te formam um lodo que precipita na célula. Amer⁽⁹⁷⁾ estudou métodos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos para tratar o lodo anódico gerado no processo de eletro-refino do cobre. Cifuentes et al.⁽⁹⁸⁾ estudaram o processo de Eletrodiálise para as soluções aquosas contendo sulfato de cobre, ácido sulfúrico, além das impurezas arsênio e antimônio típicas dos eletrólitos usados no eletro-refino do cobre.

O cobre, metais preciosos, chumbo e estanho são refinados desta maneira.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

IV.1. MATERIAIS

IV.1.1. PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

As Placas de Circuito Impresso usadas neste trabalho são provenientes de Computadores Pessoais (PCs) e foram coletadas em empresas que trabalham com manutenção de microcomputadores. São placas obsoletas ou então defeituosas.

Para a realização de todo o trabalho foram utilizados aproximadamente 10 kg de Placas de Circuito Impresso provenientes de computadores pessoais dos mais variados tipos e idades.

A Figura 2 mostra uma PCI antes de qualquer processamento. As partes reutilizáveis ou que contenham substâncias tóxicas (baterias, capacitores, etc.) foram retiradas manualmente.

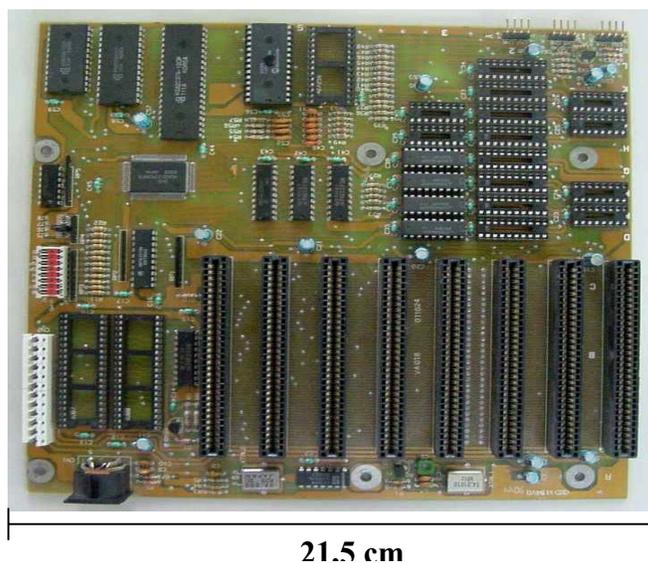


Figura 2 – Placa de Circuito Impresso no estado original.

As PCI são formadas de uma maneira geral pelo substrato e pelos componentes. Neste trabalho utilizam-se então 3 (três) “tipos” de sucatas:

- PCI (a placa completa, ou seja, o substrato mais os componentes)
- CE (somente os componentes)
- SB (somente os substratos)

Os componentes são soldados ao substrato através de uma liga Pb-Sn (37 – 63%) que tem um baixo ponto de fusão ($\sim 183^{\circ}\text{C}$). Então quando toda a placa é aquecida, a solda funde e os componentes são retirados facilmente, enquanto a maior parte da solda permanece junto ao substrato.

IV.1.2. SOLUÇÕES

Neste trabalho foram usadas diversas soluções químicas que estão especificadas abaixo dando detalhes sobre onde foram usadas e demais características.

- Ácido Nítrico: (HNO_3) reagente usado na formulação da água-régia.
Marca: Synth
Pureza: 65%
- Ácido Clorídrico: (HCl) reagente usado na formulação da água-régia e na análise química do estanho.
Marca: Quimex
Pureza: 36,5 - 38%
- Ácido Sulfúrico: (H_2SO_4) reagente usado na dissolução das amostras reais e nas análises químicas do cobre.
Marca: Quimex
Pureza: 95 – 98%
- Sulfato de Cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): reagente usado na formulação das soluções sintéticas.
Marca: Synth
Pureza: 98 – 102%
- Sulfato de Chumbo (PbSO_4): reagente usado na formulação das soluções sintéticas.
Marca: Qualitec
Pureza: 99%

- f) Sulfato de Níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): reagente usado na formulação das soluções sintéticas.
Marca: Synth
Pureza: 98 - 102%
- g) Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): reagente usado na formulação das soluções sintéticas.
Marca: Nuclear
Pureza: 98 – 102%
- h) Nitrato de Chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$): reagente usado na formulação das soluções sintéticas.
Marca: Vetec
Pureza: 99%
- i) Nitrato de Níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): reagente usado na formulação das soluções sintéticas
Marca: Vetec
Pureza: 97%
- j) Iodeto de Potássio (KI 10%): usado na análise química do cobre e do estanho.
Marca: Synth
Pureza: 99%
- k) Iodato de Potássio (KIO_3 0,1N): usado na análise química do cobre.
Marca: Reagen
Pureza: 98%
- l) Amido 5%: usado na análise química do cobre e do estanho.
Marca: Reagen
Pureza: 96%
- m) Cloreto de Ferro III (FeCl_3 50g/L): usado na análise química do estanho.
Marca: Synth
Pureza: 97 – 102%
- n) Hidróxido de Amônio (NH_4OH): usado na análise química do estanho.
Marca: Nuclear
Pureza: 28 – 30%
- o) Cloreto de Amônio (NH_4Cl 1%): usado na análise química do estanho.
Marca: Nuclear
Pureza: 99,5%
- p) Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3): usado na análise química do estanho.
Marca: Ecibra
Pureza: 99,7 – 100,3%

q) Bifluoreto de Amônio (NH_4HF_2 25%): usado na análise química do cobre.

Marca: Synth

Pureza: 95%

r) Tiosulfato de Sódio ($\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N): usado na análise química do cobre.

Marca: Vetec

Pureza: 99%

s) Tiocianato de Amônio (NH_4SCN): usado na análise química do cobre.

Marca: Synth

Pureza: 99%

IV.1.3. EQUIPAMENTOS

Diferentes equipamentos foram utilizados, tanto nas etapas de separação de metais como em etapas de caracterização:

a) Moinho de Facas marca Rone modelo SRB 2305 com motor Trifásico: usado na cominuição grosseira das Placas de Circuito Impresso.

Número de Facas: 3

Dimensão das Facas: 20cm x 6cm x 1,2cm

Potência: 5cv

Material das Facas: aço AISI O1 ou tipo VND tratado térmicamente

b) Moinho de Facas marca Retsch modelo SM2000: usado na cominuição fina das Placas de Circuito Impresso.

Número de Facas: 18

Potência: 1500 watts

Material das Facas: aço ASTM 441

c) Conjunto de Peneiras marca Retsch modelo AS200 digit: usado na classificação granulométrica das Placas de Circuito Impresso

Peneiras: 1,0 mm (16 mesh); 0,5 mm (32 mesh); 0,25 mm (60 mesh).

d) Aquecedor marca Ética: usado para retirar os componentes soldados ao substrato.

Potência: 1500 watts

- e) Espectrofotômetro de Emissão marca Jasco modelo UV/VIS Spectrophotometer 7800: usado nas análises químicas.

- f) Balança marca Chyo modelo JK – 200: usada na pesagem das amostras
Capacidade: 200 mg
Leitura: 0,1 mg

- g) Separador Magnético de Correias Cruzadas a Seco: usado na separação de materiais magnéticos de materiais não magnéticos.

- h) Separador Eletrostático marca Equimag modelo ES1010: usado na separação de materiais condutores de materiais não condutores.

- i) Microondas Multiwave marca Anton Paar: usado na digestão de amostras.
Capacidade: 6 porta amostras

- j) Potenciostato / Galvanostato marca EG&G modelo 273A + Software M352/252 Corrosion Analysis Software 2.30: usados nos ensaios de voltametrias cíclicas.

- k) Potenciostato marca EG&G modelo 362: usado nos ensaios de eletro-obtenção.

- l) Microscópio Eletrônico de Varredura marca Philips modelo XL20: usado na obtenção das micrografias.

- m) Espectrômetro de Fluorescência de Raio X marca Shimadzu modelo XRF-1800: usado na análise química das camadas eletrodepositadas.

IV.2. MÉTODOS

Neste trabalho o processamento das Placas de Circuito Impresso envolveu várias etapas a fim de recuperar os metais presentes e também separá-los entre si. O fluxograma apresentado na Figura 3 mostra um esquema de todo o processo.

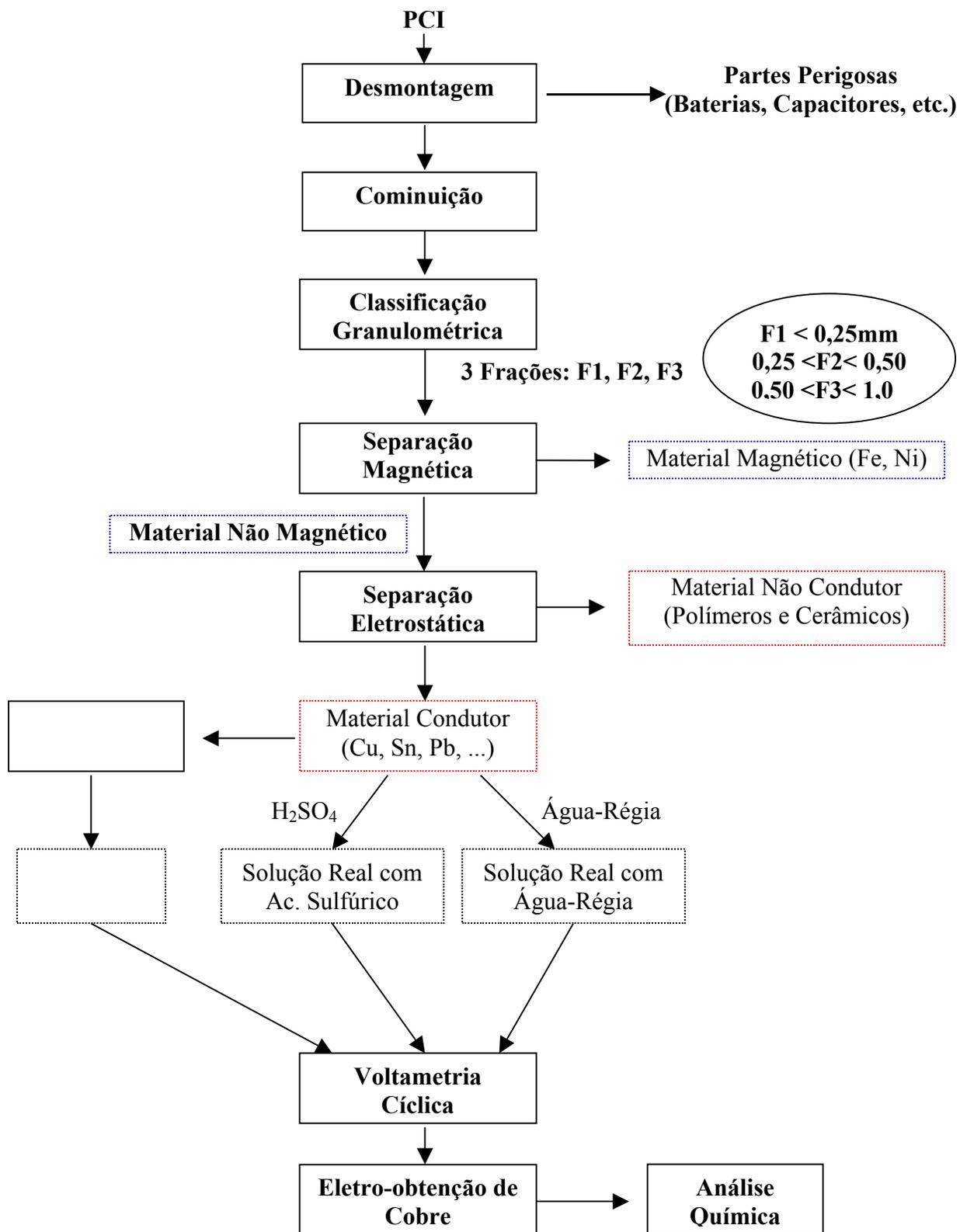


Figura 3 – Fluxograma das etapas do processo.

As etapas apresentadas na Figura 3 foram realizadas para as placas de circuito impresso (PCI) completas. Além disso, um processo de separação de componentes foi realizado e as mesmas etapas foram repetidas só para os componentes (CE) e só para o substrato (SB).

Para fazer a separação dos componentes as Placas de Circuito Impresso foram colocadas sobre uma chapa aquecedora usada em laboratório químico, deixando a face das placas que contém os pontos de solda em contato com a chapa aquecida por aproximadamente 2 minutos. A solda se funde permitindo que os componentes sejam retirados com a ajuda de ferramentas (alicate e chave de fenda).

IV.2.1. COMINUIÇÃO

O primeiro passo na recuperação de metais das placas de circuito impresso é a cominuição, onde os três tipos de sucatas (PCI, CE e SB) passaram por uma redução de tamanho em moinhos de facas. Foram usados 2 moinhos de facas. O primeiro, mostrado na Figura 4, possui dimensões maiores e faz um quebrantamento preliminar. Após é necessário passar o resíduo por um segundo moinho de dimensões menores a fim de que todas as partículas fiquem com uma granulometria menor que 1mm. O segundo moinho está mostrado na Figura 5. A etapa de cominuição foi realizada no PPGEM/UFRGS.



Figura 4 – Moinho de Facas marca Rone



Figura 5 – Moinho de Facas marca Retsch

A cada moagem realizada foi processado em torno de 1kg de placas de circuito impresso.

IV.2.2. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Após os resíduos terem sido moídos eles foram classificados granulometricamente através de um conjunto de peneiras, mostrado na Figura 6. O resíduo (cerca de 400g de cada vez) era colocado na peneira superior e deixava-se agitar por cerca de 1 hora. Foram usadas três peneiras, sendo a superior de 16 mesh (1mm), a intermediária de 32 mesh (0,5mm) e a inferior de 60 mesh (0,25mm).

O material que após o peneiramento permanecia na peneira superior ($F_4 > 1 \text{ mm}$) era moído novamente no moinho de menor dimensão (Moinho Retsch) até que toda a sucata ficasse menor que 1 mm.

Após o peneiramento obtém-se então três frações distintas que chamamos de:

- **F₁** : granulometria inferior a 0,25mm, (-0,25).
- **F₂** : granulometria entre 0,25 e 0,5mm, (+ 0,25 -0,5).
- **F₃** : granulometria entre 0,5 e 1,0mm, (+ 0,5 -1,0).

O processo de peneiramento foi realizado, tanto para PCI como para CE e SB, no PPGEM/UFRGS.



Figura 6 – Conjunto de Peneiras marca Retsch

IV.2.3. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

Quando uma partícula suscetível a um campo magnético é colocada em um separador magnético, uma força magnética irá agir sobre esta partícula possibilitando a sua separação dos demais materiais restantes.

Vários esquemas de classificação dos tipos de separadores magnéticos têm sido introduzidos, mas provavelmente o mais prático e lógico é o que classifica os separadores como “a seco” e “a úmido”.

Neste trabalho, um separador magnético de correias cruzadas a seco foi utilizado (Figura 7) para cada fração dos três tipos de amostras, usando em média um campo magnético de 6000 a 6500 Gauss. Cada vez era processado em média 250 gramas de resíduo. Esta etapa de trabalho foi realizada no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP.



Figura 7 – Separador Magnético de Correias Cruzadas à Seco

A principal aplicação de um separador magnético a seco é remover partículas ferrosas e impurezas fortemente magnéticas ou então concentrar componentes valiosos que sejam fortemente magnéticos⁽⁹⁹⁾.

Nesse trabalho o resultado obtido foi uma fração magnética (provavelmente Fe e Ni) e uma não magnética (metais restantes, polímeros e cerâmicos). A fração não magnética foi conduzida ao separador eletrostático que irá então separar materiais condutores de não condutores.

IV.2.4. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

Os separadores eletrostáticos foram inicialmente desenvolvidos para beneficiamento de minérios, mas agora estão sendo largamente usados com outros objetivos, incluindo recuperar metais não ferrosos de sucatas automotivas cominuídas, tratamento de resíduos sólidos municipais, areia de fundição, polietileno tereftalato (PET), sucata eletrônica, vidros, finos de desfibriladoras, entre outros.

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

Essa separação tem sido principalmente utilizada para separar cobre ou alumínio de fios e cabos elétricos picotados e também na recuperação de cobre e metais preciosos de sucatas de placas de circuito impresso⁽¹⁰⁰⁾.

Neste trabalho utilizou-se um separador eletrostático marca Equimag, modelo ES1010 (Figura 8) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP. Cada vez era processado em média 250 gramas de resíduo. A Figura 1 (página 20) mostra esquematicamente o funcionamento de um separador eletrostático.



Figura 8 – Separador Eletrostático

A regulagem utilizada no separador eletrostático neste trabalho foi a seguinte:

- ❖ Eletrodo Ionizante: Distância do Rotor = 25 cm
 Ângulo = 80°
- ❖ Eletrodo Estático: Distância do Rotor = 25 cm
 Ângulo = 52,5°
- ❖ Rotação do Rotor: 85 rpm
- ❖ Fonte de Alta Tensão: 45 – 46 kV

A regulagem do separador eletrostático, assim como dos outros equipamentos utilizados no processamento mecânico, foi feito empiricamente, pois na literatura não existem parâmetros pré-estabelecidos. Isso ocorre pois os equipamentos utilizados, que são projetados para tratamento de minérios, foram adaptados para utilização no tratamento de sucatas eletrônicas.

IV.2.5. SOLUÇÕES REAIS E SOLUÇÕES SINTÉTICAS

Após a etapa de separação eletrostática, onde se obtêm uma fração condutora (contendo metais) e uma fração não condutora (contendo polímeros e cerâmicos), foram realizadas análises químicas nestas frações.

Foram então preparados dois tipos básicos de soluções:

- **Soluções Reais:** pesou-se 10 gramas de amostra real da fração F3 condutora e dissolveu-se com 200mL de água-régia ou ácido sulfúrico. Usando água-régia, a dissolução completa ocorreu em pouco tempo, cerca de 10 minutos. Quando usou-se ácido sulfúrico, o tempo necessário foi maior, cerca de 1 hora. Em ambos os casos, a dissolução foi realizada aquecendo a solução até o ponto de ebulição. Após decorrido o tempo necessário, deixou-se esfriar e após filtrou-se

a solução para retirar impurezas (polímeros, cerâmicos e no caso da solução com Ac. Sulfúrico, o lodo pode conter metais que não são dissolvidos, como é o caso do ouro) que ainda estavam presentes nas frações condutoras e que não são dissolvidos pelos ácidos empregados, após elevou-se a 1 litro com água deionizada. As soluções obtidas simulam as concentrações das frações condutoras, ou seja, na média as soluções tem 5g/L de Cu, 0,04g/L de Ni, 0,03g/L de Fe, 0,8g/L de Pb, 2g/L de Sn e 0,05g/L de Al. Nas soluções dissolvidas com ácido sulfúrico o ouro não foi detectado e nas soluções dissolvidas com água-régia o teor médio foi de 0,007g/L.

- **Soluções Sintéticas:** foram formulados dois tipos de soluções sintéticas:
 - a primeira foi usada nos ensaios preliminares de voltametria cíclica e foi preparada dissolvendo, em 50 mL de água-régia, Cu, Fe, Al e Pb na forma metálica, nas mesmas concentrações das soluções reais e após foi elevado a 1 litro de solução com água deionizada. Para cada tipo de amostra (simulando PCI, CE ou SB) existem pequenas variações de concentração, mas na média a concentração da solução sintética foi: 5g/L de Cu, 0,03g/L de Fe, 0,05g/L de Al e 0,8g/L de Pb. Nestas soluções optou-se por adicionar, além do cobre, elemento principal, alguns elementos disponíveis e que estavam presentes (Fe, Al e Pb) nas soluções reais, pois essa solução foi usada nos ensaios de voltametria cíclica, onde pretende-se verificar se algum metal tem influência no potencial de redução do cobre.
 - O segundo tipo de solução sintética foi usado nos ensaios de voltametria cíclica e nos testes preliminares de eletro-obtenção e foram realizadas com reagentes comerciais simulando a concentração de cobre (5g/L) das soluções reais. Para o segundo tipo de solução sintética foram usadas duas formulações diferentes: uma a base de sulfato de cobre, simulando a solução real dissolvida com ácido sulfúrico e outra a base de nitrato de cobre, simulando a solução real dissolvida com água régia. Em ambos os casos os reagentes comerciais foram dissolvidos em água, aquecidos até completa dissolução e elevados a 1 litro com água deionizada.

A Tabela 4 apresenta a formulação das soluções usadas neste trabalho.

Tabela 4 – Formulação dos vários tipos de soluções utilizadas nos ensaios de voltametria cíclica e eletro-obtenção.

Soluções	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	Al	Au	H ₂ SO ₄	HCl-HNO ₃	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻
Real A	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
Real B	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
Sintética A	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
Sintética B	■									■	■
Sintética C	■										■

A Tabela 5 apresenta a composição destas diferentes soluções, o tipo de amostra a que se referem e os ensaios onde foram aplicadas.

Tabela 5 – Composição das diferentes soluções utilizadas no trabalho, onde foram aplicadas e o tipo de amostra a se referem.

Tipo de Amostra	Soluções	Concentração (g/L)							Ensaio onde foram utilizadas*
		Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	Al	Au	
PCI	Real A	5,2	2	0,04	-	-	-	n.d.	V + E
	Real B	5	2	0,6	0,04	0,04	0,06	0,0134	V + E
	Sint A	5	-	0,6	0,05	-	0,06	-	V
CE	Real A	5,3	0,7	0,03	-	-	-	n.d.	V + E
	Real B	6	1,2	0,6	0,03	0,05	0,07	0,003	V + E
	Sint A	6	-	0,6	0,03	-	0,07	-	V
SB	Real A	4	1,1	0,02	-	-	-	n.d.	V + E
	Real B	4	2,6	1,4	0,0	0,03	0,02	0,006	V + E
	Sint A	4	-	1,4	-	-	0,02	-	V
Sint B		5,7	-	-	-	-	-	-	E
Sint C		5,7	-	-	-	-	-	-	E

* V = Voltametria; E = Eletro-obtenção; n.d = não detectado;

As soluções sintéticas foram preparadas a fim de possibilitar a realização de inúmeros testes, tanto de voltametria cíclica quanto de eletro-obtenção, de maneira a variar tempo de deposição, velocidade de varredura e tipo de eletrólito, a fim de obter os melhores parâmetros a serem utilizados na eletro-obtenção do cobre das soluções reais.

As soluções sintéticas também possibilitaram a comparação com as soluções reais, quanto aos resultados da eletro-obtenção, já que nas soluções sintéticas a composição era totalmente conhecida, enquanto nas soluções reais os elementos analisados eram os mais importantes segundo a literatura, ou seja, poderia haver algum componente na solução real que influenciasse ou prejudicasse a deposição de cobre.

IV.2.6. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Voltametria cíclica é talvez o método eletroanalítico mais usado para estudar processos em eletrodos. Consiste basicamente em imergir um eletrodo em uma solução e fazer uma varredura de potenciais a uma certa velocidade até completar um ciclo.

Como resultado disso, uma pequena quantidade de metal (proveniente da solução) é alternadamente depositada e dissolvida no eletrodo, gerando assim um gráfico de potenciais aplicados em função da corrente desenvolvida.

Neste trabalho os ensaios de voltametria cíclica foram realizados no PPGEM/UFRGS utilizando um potenciostato/galvanostato da marca EG&G modelo 273A

(Figura 9) e um software de aquisição de dados, M352 Corrosion Analysis Software 2.30 (Figura 10). Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados na solução sintética A (contendo Cu, Fe, Al e Pb) e nos dois tipos de soluções reais (A e B) (dissolvidas com ácido sulfúrico e água-régia respectivamente). Tanto para a solução sintética A como para as soluções reais A e B (Tabela 5), foram realizadas varreduras para os três tipos de amostras (PCI, CE e SB) da fração F3. O intervalo de potencial usado foi de $900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e retornando a $900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em três velocidades: 1, 5 e 10 mV/s . Esse intervalo de potencial foi escolhido a fim de abranger a maior faixa de potenciais possíveis, pois as soluções reais tinham em sua composição uma grande variedade de metais com os mais variados picos de redução e oxidação que poderiam, então, aparecer nos voltamogramas. As variações da velocidade de varredura devem-se ao fato de que alguma etapa de redução ou oxidação poderia não ser percebida caso a velocidade fosse muito alta, ou seja, não daria tempo desta reação ocorrer.

A célula eletrolítica (Figura 11) foi montada usando uma placa de platina como cátodo com área exposta de $3,6 \text{ cm}^2$, um fio de platina como ânodo e um eletrodo de calomelano saturado como referência.



Figura 9 – Potenciostato / Galvanostato EG&G 273A

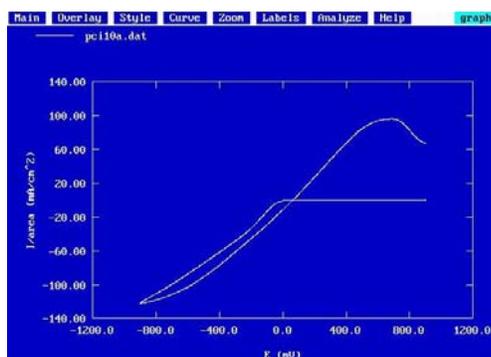


Figura 10 – Software M352 Corrosion Analysis Software 2.3

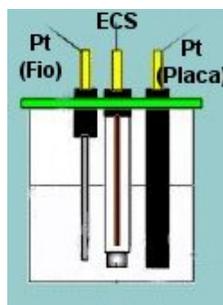


Figura 11 – Esquema da Célula Eletrolítica utilizada nos ensaios de voltametria cíclica

IV.2.7. ELETRO-OBTENÇÃO

Os ensaios de eletro-obtenção foram realizados no PPGEM/UFRGS com um potenciostato da marca EG&G modelo 362 (Figura 12). Foram feitas eletro-obtenções com as duas soluções sintéticas B e C (a base de sulfato e de nitrato de cobre respectivamente), com as duas soluções reais A e B da F3 de PCI (dissolvida com Ácido Sulfúrico e com Água-Régia), com as duas soluções reais A e B de CE e com as duas soluções reais A e B de SB. A formulação e a composição de todas estas soluções utilizadas estão apresentadas na Tabela 4 – pág. 35 e na Tabela 5 – pág. 36.

A célula foi montada (Figura 13) usando uma placa de cobre como cátodo e uma placa de platina como ânodo. As eletro-obtenções foram realizadas aplicando um potencial de -400 mV, valor obtido através dos ensaios de voltametria cíclica.



Figura 12 – Potenciostato EG&G 362

Figura 13 – Esquema da Célula Eletrolítica utilizada nos ensaios de eletro-obtenção

IV.2.8. ANÁLISE QUÍMICA

As análises químicas foram realizadas no PPGEM/UFRGS e no Laboratório de Solos/UFRGS utilizando o método de Absorção Atômica. A Tabela 6 apresenta o limite de detecção para cada elemento.

Tabela 6 – Limite de detecção para cada elemento analisado por absorção atômica.

(ppm)	Cu	Zn	Fe	Al	Ni	Pb	Sn	Au
Limite de Detecção	0,02	0,01	0,03	0,2	0,03	0,05	1,0	0,01

Foram feitas análises químicas em vários momentos do processo. A primeira após as sucatas cominuídas terem sido classificadas granulometricamente, a fim de determinar os metais presentes, sua quantidade e se havia alguma tendência de concentrar metais em uma das frações apenas pelo processo de cominuição.

A segunda bateria de análises químicas foi feita após a separação magnética, determinando assim quais metais realmente se concentraram na fração magnética e quais na fração não magnética, assim como suas quantidades.

Num terceiro momento, foram feitas análises químicas nas frações separadas eletrostaticamente, a fim de verificar os metais e a quantidade de cada um nas frações condutoras e também nas frações não condutoras.

Também foram feitas análises químicas nas soluções sintéticas e reais utilizadas nas eletro-obtenções para comparar e quantificar o teor de cobre, estanho e chumbo depositados no cátodo e remanescentes nas soluções.

Em todas as análises químicas de materiais sólidos o procedimento de preparação das amostras foi o mesmo: pesava-se em média 2,0 gramas de amostra e colocava-se água régia (3 HCl : 1 HNO₃), aquecia-se até o ponto de ebulição e em cerca de 10 minutos toda a fração metálica estava digerida. Filtrava-se e então se faziam diluições de acordo com o elemento a ser analisado.

As análises químicas realizadas na camada eletrodepositada sobre o cátodo foram realizadas através de Espectrometria de Fluorescência de Raio X.

IV.2.9. MICROGRAFIAS

As micrografias foram realizadas no PPGEM/UFRGS utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca Philips modelo XL20. As amostras (material cominuído) foram fixadas sobre uma chapa metálica circular (diâmetro de 1,5 cm) utilizando esmalte sintético e após eram levadas ao microscópio, obtendo-se as micrografias.

V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1. COMINUIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

O resultado da primeira cominuição de placas de circuito impresso completas feita num moinho de facas de grandes dimensões marca Rone está mostrado na Figura 14.

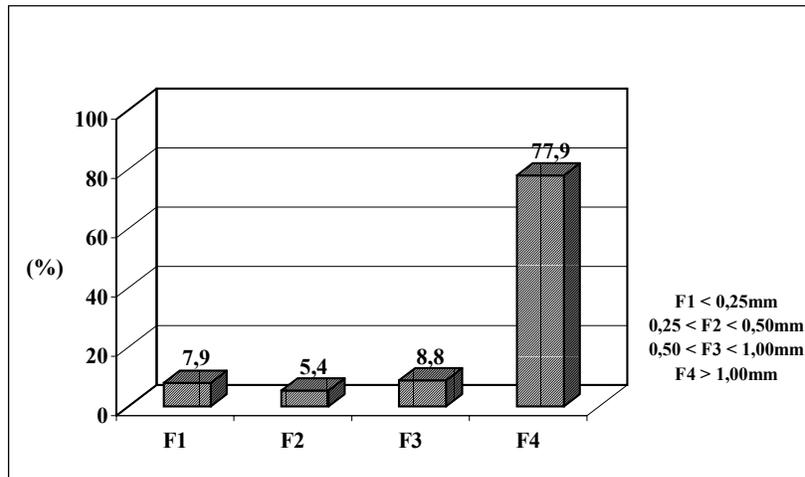


Figura 14 – Resultado da cominuição no moinho de facas marca Rone para PCI.

Os resultados da primeira cominuição mostrados na *Figura 14* indicam que a maior parte do material cominuído se concentra na fração 4 ($> 1\text{mm}$), de maior granulometria e uma pequena parcela do material se dividiu entre as outras 3 frações.

Segundo Zhang⁽⁷⁾ é fácil obter a liberação dos compostos presentes em sucatas eletrônicas devido a baixa ligação interfacial dos materiais usados em equipamentos eletrônicos. Basicamente os materiais são unidos por fixação, inserção, soldagem e empacotamento. Por isso a energia para liberar os materiais associados como cerâmicas, vidros e metais, tendo propriedades mecânicas distintas, não é muito intensa.

Zhang⁽³⁷⁾ também mostra que após uma moagem secundária em um moinho de escala laboratorial o grau de liberação completa, principalmente para o cobre, pode ser alcançado para frações menores que 2 mm.

Para garantir a eficiência do processo neste projeto, trabalhou-se com uma granulometria abaixo de 1mm. O moinho marca Rone utilizado primeiramente não tinha condições de deixar toda a massa cominuída abaixo de 1mm, então foi necessário utilizar outro moinho de menores dimensões, o moinho Retsch, para transformar toda a fração 4 (> 1mm) em uma das outras 3 frações, garantindo assim que todo o material cominuído estivesse com uma granulometria inferior a 1mm.

A segunda cominuição transformou totalmente a fração com granulometria maior que 1mm para uma granulometria abaixo de 1mm, e após esta fração foi somada e classificada em uma das outras 3 frações.

Esse resultado está mostrado na Figura 15 (para PCI), Figura 16 (para CE) e Figura 17 (para SB), onde pode-se ver que a massa originada da fração 4 (> 1mm) que foi novamente cominuída e adicionada as anteriores se concentrou principalmente nas frações mais grosseiras (F3), demonstrando a mesma tendência da primeira cominuição, ou seja, o material se concentra nas frações mais grosseiras.

Toda a classificação granulométrica foi feita com um conjunto de 3 peneiras (16, 32 e 60 mesh) resultando nas 3 frações de trabalho.

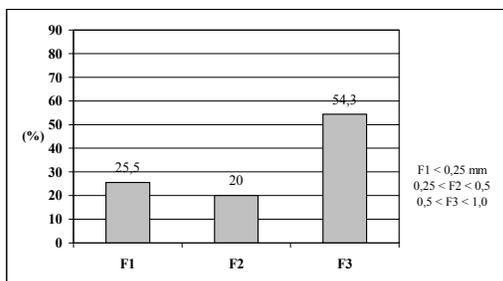


Figura 15 – Resultado da cominuição no moinho Retsch para PCI.

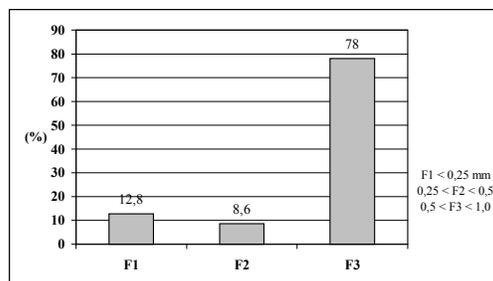


Figura 16 – Resultado da cominuição no moinho Retsch para CE.

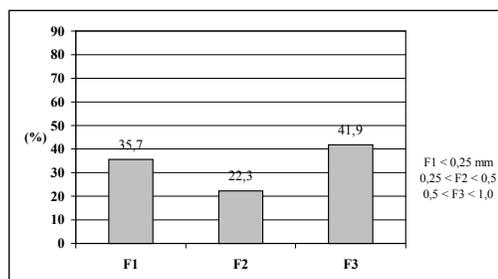


Figura 17 – Resultado da cominuição no moinho Retsch para SB.

Na amostra de SB, Figura 17, a tendência de concentração nas frações mais grosseiras não ficou tão nítida, pois o material se dividiu mais igualmente. Isto se deve ao fato de que nos substratos os materiais estão dispostos em forma de lâminas, o que provavelmente facilita a moagem fazendo com que uma maior quantidade de material se concentre nas frações finas (F1) e médias (F2), o que não significa dizer que a liberação entre os vários materiais componentes também seja facilitada.

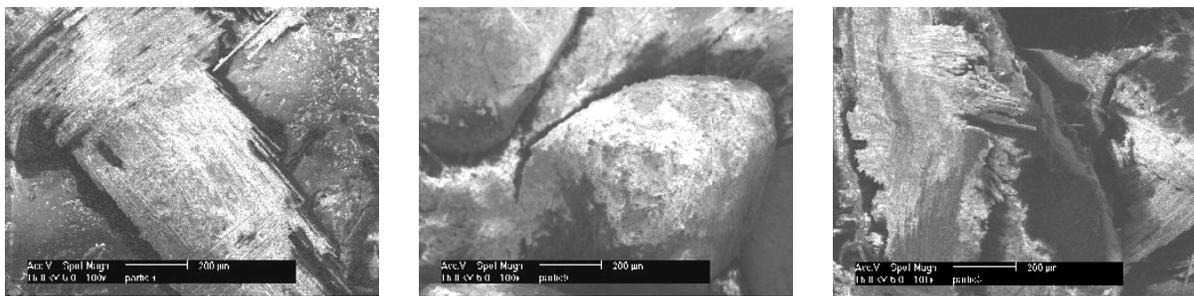
O processo de cominuição das Placas de Circuito Impresso realizado em dois moinhos com dimensões diferentes mostra que, devido à presença de metais, as Placas de Circuito Impresso são materiais de difícil cominuição. Zhang⁽⁷⁾ diz que moinhos que fazem uso de impacto, como os moinhos de martelo, podem “empacotar” as partículas de metais liberados, particularmente o alumínio, na forma de bolas. Por essa razão, os moinhos de martelo não são recomendados para o primeiro estágio de cominuição de sucatas eletrônicas. Em vez disso, um moinho de facas pode ser usado para esse objetivo, o que foi usado no presente trabalho.

Após ter obtido o resíduo com uma granulometria abaixo de 1mm e classificado em apenas três frações granulométricas foram feitas análises químicas para os principais metais citados na literatura para os três tipos de amostras (PCI, CE e SB).

Também foram realizadas micrografias da forma das partículas após o processo de cominuição nos dois moinhos de facas. As micrografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e estão apresentadas a seguir.

V.1.1. FORMA DAS PARTÍCULAS APÓS PROCESSO DE COMINUIÇÃO

As micrografias abaixo foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e apresentam a forma que as partículas adquirem após o processo de cominuição em moinhos de facas. A Figura 18 (a) apresenta o resultado para a amostra de PCI, (b) para a amostra de CE e (c) para a amostra de SB.



a)

b)

c)

Figura 18 – Forma das partículas após processo de cominuição para as amostras de PCI, CE e SB.

O processo de moagem com moinhos de facas geram partículas com formas diferentes para cada tipo de amostra. Para PCI e SB, Figura 18 – (a) e (c), as partículas tem a forma planar, enquanto que para CE, Figura 18 – (b), a forma é mais arredondada. Também podemos ver que a partícula de SB tem as bordas bastante irregulares, o que pode dificultar a separação de materiais.

V.1.2. ANÁLISE QUÍMICA DAS FRAÇÕES DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO COMPLETAS (PCI)

Com as frações de PCI, digeridas com água-régia, foram feitas análises químicas que estão mostradas na Tabela 7.

Tabela 7 – Análise química das frações metálicas de PCI após separação granulométrica.

PCI			
(%)	F1	F2	F3
Cobre	6,28	23,53	24,34
Zinco	0,05	0,08	0,23
Ferro	0,43	1,13	1,58
Alumínio	3,01	1,55	1,56
Níquel	0,15	0,40	0,50
Chumbo	0,90	0,95	1,35
Estanho	2,51	2,50	3,51
Ouro	0,17	0,095	0,038

Com relação aos metais é interessante fazer uma comparação entre a quantidade de cada metal encontrado em Placas de Circuito Impresso de acordo com as análises químicas da Tabela 7 e a quantidade do mesmo metal encontrado originalmente nos minérios. Essa comparação está mostrada na Tabela 8. A percentagem média para cada elemento em PCI foi obtida através de uma média ponderada das 3 frações.

Tabela 8 – Percentagem de metal encontrado em média nos minérios^(101, 102, 103) e nas Placas de Circuito Impresso.

Elemento	% no Minério	% média na PCI
Cobre	0,5 – 3,0	21,19
Zinco	1,7 – 6,4	0,17
Estanho	0,2 – 0,85	3,17
Chumbo	0,3 – 7,5	1,20
Ferro	30 – 60	1,31
Níquel	0,7 – 2,0	0,17
Alumínio	51-64	1,79
Ouro	6-12 ppm	10 ppm

V.1.3. ANÁLISE QUÍMICA DAS FRAÇÕES DOS COMPONENTES ELETRÔNICOS (CE)

A Tabela 9 mostra as análises químicas feitas nas frações metálicas de CE.

Tabela 9 – Análise química das frações metálicas de CE após separação granulométrica.

CE			
(%)	F1	F2	F3
Cobre	9,68	17,25	30,15
Zinco	0,38	0,19	0,66
Ferro	0,58	2,10	2,38
Alumínio	2,06	1,62	0,92
Níquel	0,40	0,70	0,75
Chumbo	2,34	3,18	2,78
Estanho	3,83	4,78	4,92
Ouro	0,047	0,021	0,015

V.1.4. ANÁLISE QUÍMICA DAS FRAÇÕES DOS SUBSTRATOS (SB)

A análise química das frações metálicas de SB estão mostradas na Tabela 10.

Tabela 10 – Análise química das frações metálicas de SB após separação granulométrica.

SB			
(%)	F1	F2	F3
Cobre	7,43	15,34	28,40
Zinco	0,02	0,02	0,05
Ferro	0,52	0,32	1,53
Alumínio	2,34	2,10	0,45
Níquel	0,22	0,35	0,41
Chumbo	1,01	1,27	2,30
Estanho	1,06	3,20	5,00
Ouro	n.d.	n.d.	0,002

V.1.5. CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA

Com os resultados da análise química dos principais elementos nas 3 frações granulométricas (Tabela 7 para PCI, Tabela 9 para CE e Tabela 10 para SB) pode-se observar que o cobre é o elemento principal, mas que o alumínio, o ferro, o chumbo e o estanho também estão presentes em quantidades consideráveis.

A maioria dos elementos segue a tendência verificada anteriormente, ou seja, estão mais concentrados na fração 3 (mais grosseira). Grande parte do alumínio presente está na forma de alumina, um material cerâmico, que é mais frágil e conseqüentemente mais fácil de moer, se concentrando nas frações mais finas. Para chumbo e estanho a tendência de concentração nas frações mais grosseiras não é tão clara, pois considerando-se que estes metais estão presentes principalmente em função da solda utilizada, o nível de liberação destes metais deve ser menor e eles devem estar principalmente ligados a elementos das frações mais finas.

É importante notar a quantidade de cobre, que se concentra principalmente na fração 3, de todos os três tipos de sucatas, chegando a alcançar 30% nos componentes eletrônicos (CE), Tabela 9.

Nas sucatas de placas de circuito impresso completas também estão presentes os metais preciosos, como podemos ver na Tabela 7 para as placas completas, Tabela 9 para os componentes eletrônicos e Tabela 10 para os substratos que apresentam os teores de ouro nas 3 frações granulométricas.

Como o ouro está presente em pequenas quantidades, há uma dispersão dos elementos nas 3 frações. O teor da fração fina (F1) das PCI é bastante significativo, pois representa 17 gramas de ouro por tonelada de resíduo, enquanto na mineração de ouro teríamos viabilidade econômica com teores de 6 - 12 gramas por tonelada. Na amostra de CE os teores foram mais baixos, sendo 4,7 gramas por tonelada na fração F1 o melhor resultado e na amostra de SB praticamente não foi detectada a presença de ouro.

Dos resultados apresentados, o mais importante é dizer que com uma simples moagem seguido de uma classificação granulométrica alcançam-se no mínimo uma concentração de 30% de metais nas frações grosseiras através da soma dos teores de todos os metais analisados na fração F3, Tabela 7, até 41% de metais, Tabela 10. Sendo que dessa parte metálica, no mínimo 24%, Tabela 7, 30%, Tabela 9 e 28%, Tabela 10, é cobre. Além disso os teores de estanho e chumbo também são bastante significativos.

Sabendo-se que as fontes naturais desses metais alcançam em média 1% de metal e que 60% do custo para extração do minério é devido a lavra pode-se dizer que o custo de extração e concentração para a produção primária é provavelmente muito maior do que o custo para o tratamento das sucatas de Placas de Circuito Impresso, ou seja, estas sucatas são no mínimo uma fonte de matéria prima muito interessante, principalmente para o cobre, estanho e chumbo, pois como podemos ver na Tabela 8, os teores encontrados no minério são inferiores ou bem próximos dos teores encontrados nas sucatas de placas de circuito impresso.

Outro resultado importante é a forma que as partículas adquirem após serem cominuídas em moinhos de facas. As partículas de PCI e SB apresentam uma forma mais laminar, enquanto as partículas de CE apresentam uma forma mais esférica. Também podemos observar que as partículas de SB não aparentam estar completamente liberadas, ou seja, apresentam uma forma irregular com deformidades e descontinuidades na sua borda, assim como nas partículas de PCI, embora não tão acentuada, o que pode aumentar a dificuldade de separação entre os materiais.

V.2. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

Para realizar as próximas etapas (separação magnética e separação eletrostática) foi necessário uma quantidade mínima de material, devido ao tamanho dos equipamentos a serem empregados. O fluxograma, Figura 19, apresenta um balanço de massa para as etapas de separação magnética e separação eletrostática, cujos resultados serão apresentados na seqüência. Devido a necessidade de uma quantidade mínima de material, as quantidades utilizadas de cada fração para os três tipos de amostras não seguem as percentagens da classificação granulométrica após o processo de cominuição.

As perdas de massa ocorridas durante as etapas de processamento devem-se principalmente a necessidade de utilizar equipamentos originalmente projetados para outros tipos de materiais. Para as amostras de PCI as perdas de massa foram de 12,7% em média. Para CE foi de 8% em média e para SB de 9,2% em média.

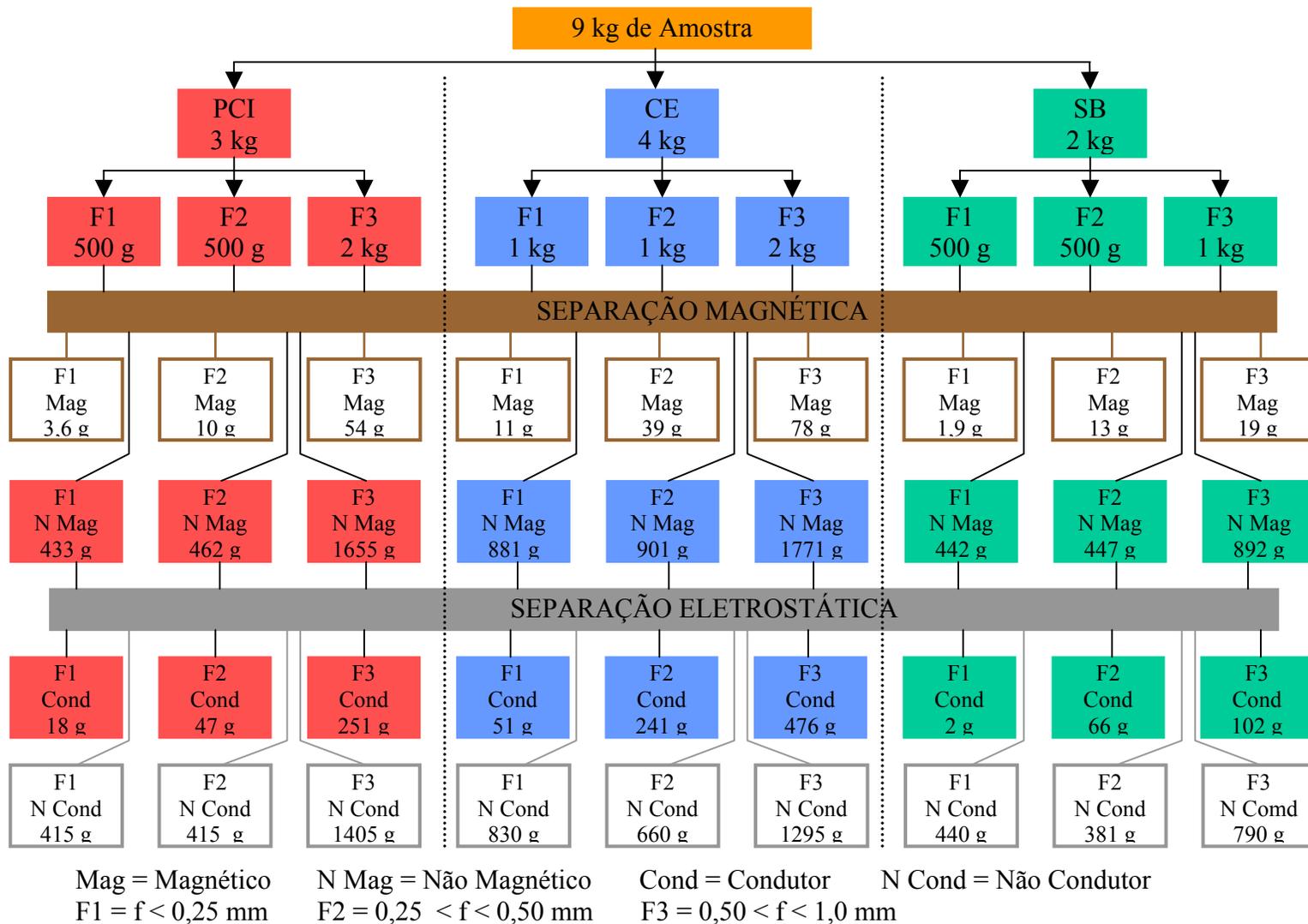


Figura 19 – Fluxograma das etapas do processo e seu respectivo balanço de massa

Os resultados para a etapa de separação magnética estão separados de acordo com o tipo de amostra. Nesta etapa são apresentados gráficos com os teores de metais encontrados na fração retida pelo separador magnético, e as micrografias da forma das partículas realizadas no MEV.

V.2.1. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA PARA PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO COMPLETAS (PCI)

Uma amostra de 3kg de PCI foi moída em dois moinhos de facas e após foi separada granulometricamente gerando 500g de F1 ($f < 0,25\text{mm}$), 500g de F2 ($0,25 < f < 0,5\text{mm}$) e 2 kg de F3 ($0,5 < f < 1,0\text{mm}$). Estas amostras foram então processadas em um separador magnético e os resultados das frações retidas estão apresentados abaixo.

A Figura 20 apresenta os teores de cobre, ferro, níquel e chumbo na fração retida pelo separador magnético.

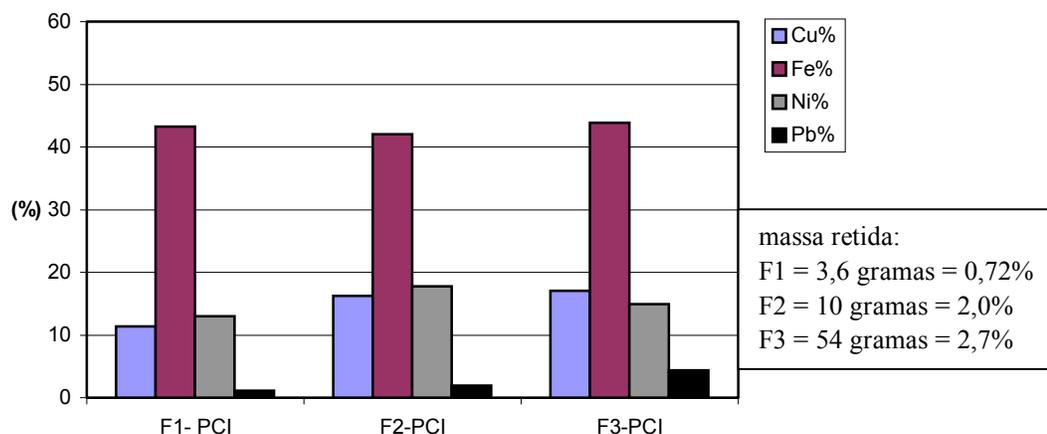


Figura 20 – Teores de metais retidos após Separação Magnética para a amostra de PCI.

As análises foram feitas para esses elementos, pois o ferro e o níquel são materiais magnéticos, o cobre o principal elemento encontrado nas sucatas de placas de circuito impresso e o chumbo devido a sua condição de elemento perigoso ao meio ambiente.

Também foram feitas micrografias da forma das partículas que ficaram retidas no separador magnético para as amostras de PCI. Na Figura 21 está apresentada a micrografia para a partícula da fração F3 de PCI.

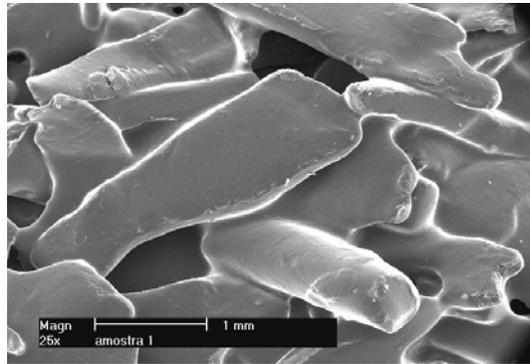


Figura 21 – Forma da partícula retida pelo separador magnético para as amostras de PCI, fração F3.

V.2.2. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA PARA OS COMPONENTES ELETRÔNICOS (CE)

Uma amostra de 4kg foi cominuída em dois moinhos de facas após foi separada granulometricamente gerando 1kg de F1, 1 kg de F2 e 2 kg de F3. Estas amostras foram então processadas no separador magnético e os resultados das frações retidas estão apresentados a seguir. A Figura 22 apresenta o resultado da separação magnética para a amostra de CE. Os elementos analisados foram os mesmos das placas completas (PCI).

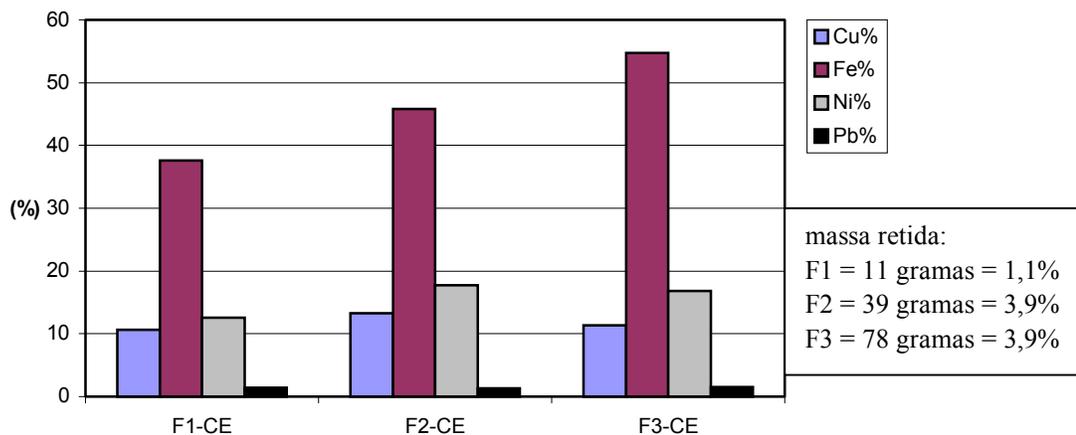


Figura 22 – Teores de metais retidos após Separação Magnética para a amostra de CE.

Abaixo também está apresentada a micrografia das partículas retida pelo separador magnético para a amostra de CE

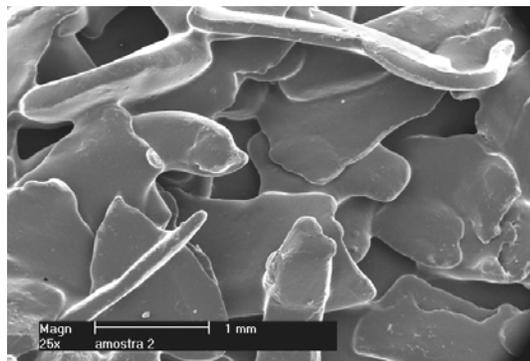


Figura 23 - Forma da partícula retida pelo separador magnético para as amostras de CE, fração F3.

V.2.3. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA PARA OS SUBSTRATOS (SB)

Uma amostra de 2kg de substratos foi cominuída em dois moinhos de facas e após foi separada granulometricamente gerando 500g de F1, 500g de F2 e 1kg de F3. Estas amostras foram então processadas em um separador magnético e os resultados das frações retidas estão apresentados abaixo.

Na Figura 24 estão apresentados os resultados para a amostra de SB com os mesmos elementos químicos sendo analisados.

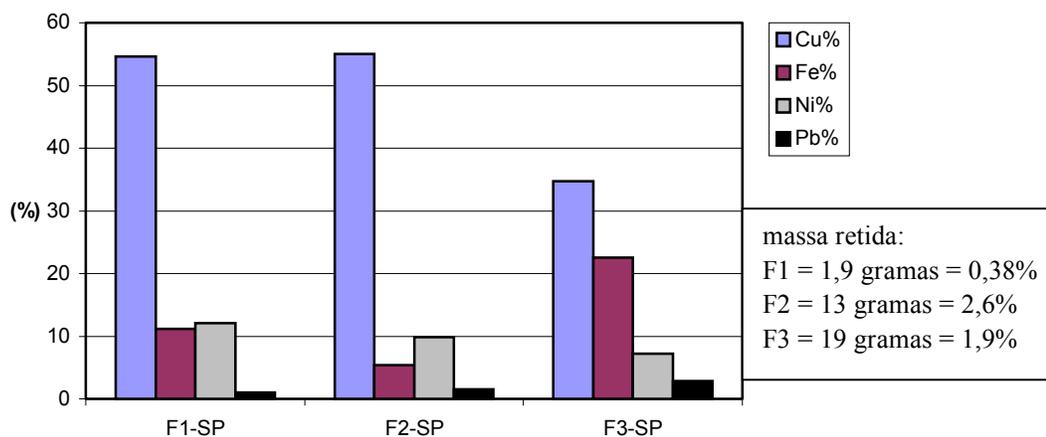


Figura 24 – Teores de metais retidos após Separação Magnética para a amostra de SB.

A micrografia das partículas de SB, fração F3 está apresentada abaixo.

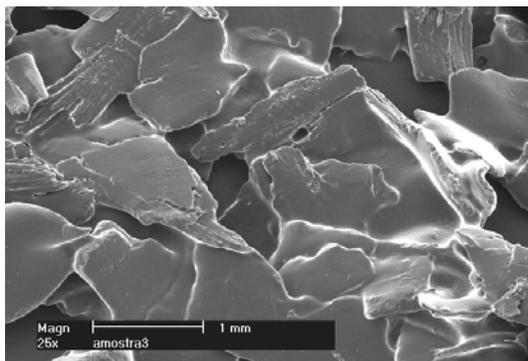


Figura 25 - Forma da partícula retida pelo separador magnético para as amostras de SB, fração F3.

V.2.4. CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM FUNÇÃO DA SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

De acordo com o balanço de massa apresentado na Figura 19, podemos ver que a separação magnética reteve muito pouco material, ou seja, a sucata de placas de circuito impressa possui pouca quantidade de materiais magnéticos. De um total de 9 kg de sucatas usadas neste testes, apenas 230 gramas foram retidas pelo separador magnético.

Para as amostras de PCI, podemos ver na Figura 20, em termos percentuais, que o ferro é o principal elemento da fração retida, em média 42%, seguido do níquel e do cobre. Os teores de chumbo foram insignificantes.

A mesma tendência ocorre para as amostras de CE, onde o ferro na fração F3 alcançou mais de 50%, seguido do níquel e do cobre.

Esses resultados já eram esperados, pois como se trata de uma separação magnética, o ferro e o níquel, que são materiais fortemente magnéticos, deveriam ser predominantes na fração retida.

A presença de cobre ocorre devido a sua predominância na sucata de placas de circuito impresso, ou seja, como tem muito mais cobre que qualquer outro elemento metálico, o cobre é arrastado junto às partículas de ferro e níquel atraídas pelo magneto.

A Figura 24 mostra os resultados para a amostra de SB, e como podemos ver, o resultado para a separação magnética não seguiu a mesma tendência, ou seja, o elemento predominante foi o cobre e não o ferro.

Esse comportamento pode ser explicado através da forma da partícula de SB, Figura 25, pois como podemos ver, as partículas de SB não aparentam estar completamente liberadas, como PCI, Figura 21 e CE, Figura 23, ou seja, elas continuam de certa forma, encapsuladas e/ou vinculados e suas bordas são mais irregulares, o que dificulta a separação entre os materiais. Quando as partículas de ferro são atraídas pelo campo magnético elas

estão arrastando junto uma grande quantidade de cobre, já que é o metal em maior quantidade. Izumikawa ⁽¹⁰⁴⁾ em seu artigo também diz que processos de separação magnética em que as partículas têm forma planar não são eficientes.

Também podemos ver que em termos de massa, as quantidades de ferro e níquel existentes nas frações iniciais, separadas apenas granulometricamente, concentram-se nas frações magnéticas, ou seja, as frações magnéticas estão de certa forma enriquecidas em ferro e em níquel em relação as frações separadas apenas granulometricamente.

Apesar deste enriquecimento, as quantidades em massa das frações magnéticas são bastante pequenas, e a utilização desse processo só se justifica pela opção de obter na seqüência uma fração eletrostática mais pura e conseqüentemente originando uma camada eletrodepositada com menos impurezas.

V.3. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

Após as sucatas de placas de circuito impresso terem sido cominuídas, separadas granulometricamente e sofrerem uma separação magnética, as frações restantes foram enviadas para a etapa de separação eletrostática.

A análise química para as frações consideradas condutoras está apresentada na Tabela 11, abaixo.

Tabela 11 – Análise química das frações concentradas em metais (fração condutora) após a separação eletrostática.

(%)	Cobre	Ferro	Níquel	Chumbo	Alumínio	Estanho	Ouro
F1 PCI	36,66	0,78	0,53	5,50	0,84	31,86	0,15
F2 PCI	53,21	0,12	0,27	9,67	0,76	20,58	0,0011
F3 PCI	53,04	0,48	0,43	6,42	0,59	20,22	0,0134
F1 CE	34,42	1,04	0,66	10,96	0,34	29,40	0,082
F2 CE	43,76	0,18	0,18	7,54	0,60	20,86	0,012
F3 CE	59,54	0,26	0,50	6,34	0,66	12,72	0,003
F1 SB	58,04	0,30	0,86	8,38	0,14	19,62	0,017
F2 SB	53,52	0,04	0,18	11,32	0,16	20,44	0,005
F3 SB	40,02	0,00	0,30	13,82	0,15	26,02	0,003

Os resultados, divididos de acordo com o tipo de amostra e as micrografias da forma das partículas condutoras, estão apresentados a seguir.

V.3.1. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA PARA AS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO COMPLETAS (PCI)

Para o ensaio de separação eletrostática foram utilizadas as frações não retidas pelo separador magnético, sendo 433 g de F1, 462g de F2 e 1655g de F3 (Figura 19). Essas frações foram então processadas no separador eletrostático e os resultados estão apresentados a seguir.

A Figura 26 apresenta os resultados das análises químicas na fração condutora da separação eletrostática e a Figura 27 apresenta a fotografia da forma das partículas.

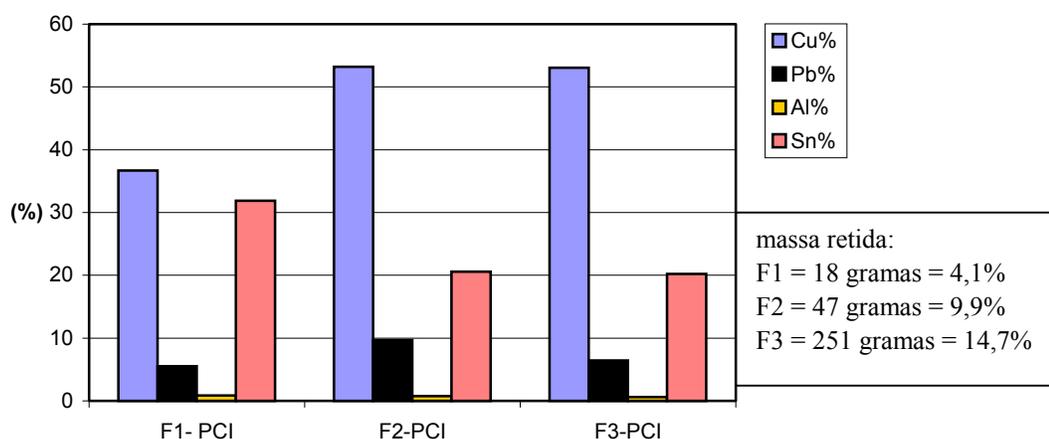


Figura 26 – Teores de metais retidos na fração condutora após Separação Eletrostática para a amostra de PCI.

Foram feitas análises químicas para o cobre, o chumbo, o alumínio e o estanho. A escolha destes elementos deve-se ao fato de que o cobre é o elemento metálico mais abundante nas sucatas de placas de circuito impresso e o principal objetivo deste trabalho, além de ser ótimo condutor elétrico. O chumbo e o estanho são usados principalmente na liga Pb-Sn (37 – 63 %) das soldas, ou seja, também são ótimos condutores, assim como o alumínio.

Abaixo está apresentada a micrografia das partículas que foram retidas pelo separador eletrostático.

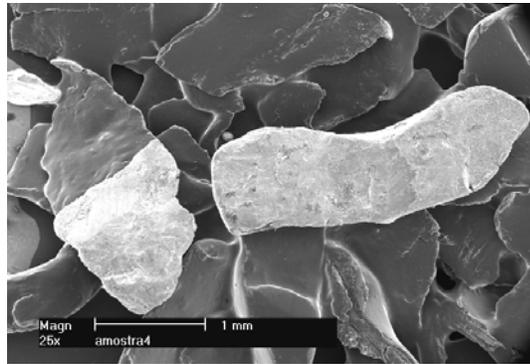


Figura 27 - Forma da partícula retida pelo separador eletrostático para as amostras de PCI, fração F3 condutora.

A Figura 28 apresenta os teores de cobre, chumbo e estanho na fração considerada não condutora, ou seja, aquela descartada pela separação eletrostática. A escolha desses elementos deve-se aos mesmos motivos apresentados anteriormente e serve para avaliar a eficiência da separação eletrostática.

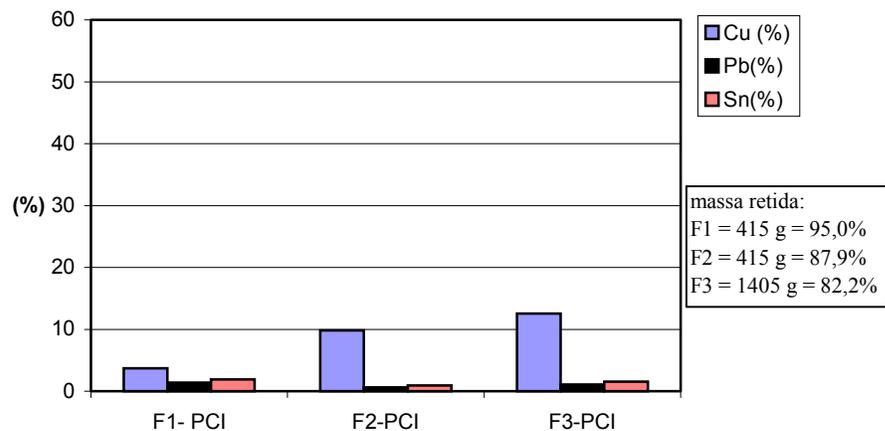


Figura 28 – Teores de metais retidos na fração não condutora após Separação Eletrostática para a amostra de PCI.

V.3.2. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA DOS COMPONENTES ELETRÔNICOS (CE)

Para o ensaio de separação eletrostática dos componentes eletrônicos foram utilizadas as frações não retidas pelo separador magnético, sendo 881g de F1, 901g de F2 e 1771g de F3. Essas amostras foram processadas pelo separador eletrostático e os resultados estão apresentados a seguir.

Na Figura 29 estão apresentados os resultados para a fração condutora da amostra de CE após a separação eletrostática e na Figura 30 está apresentada a forma das partículas. A Figura 31 apresenta os resultados para a fração não condutora.

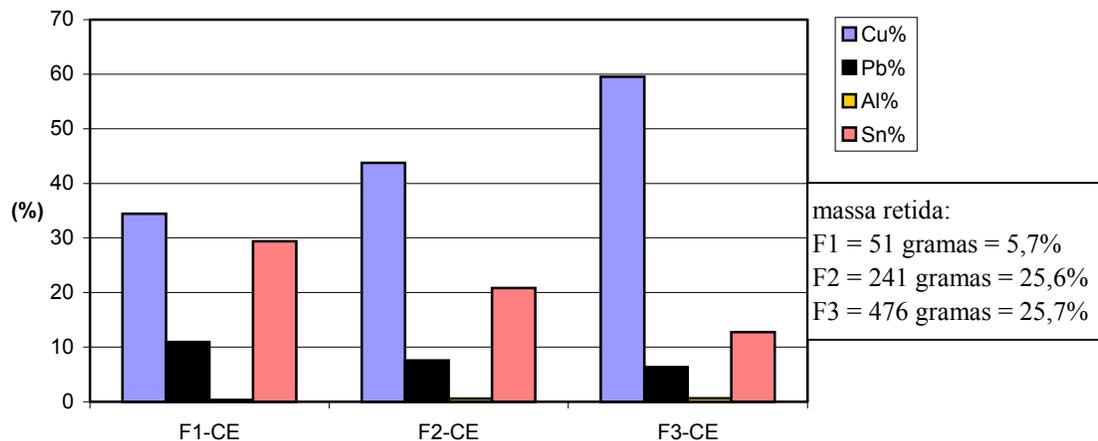


Figura 29 – Teores de metais retidos na fração condutora após Separação Eletrostática para a amostra de CE.

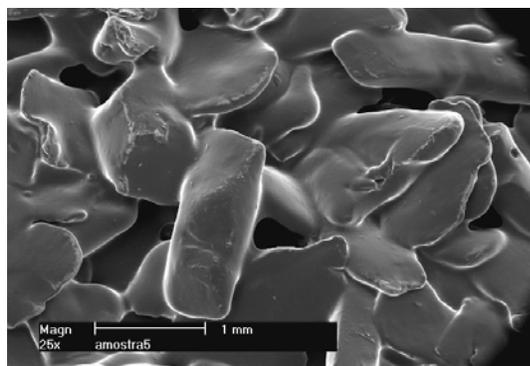


Figura 30 - Forma da partícula retida pelo separador eletrostático para as amostras de CE, fração F3 condutora.

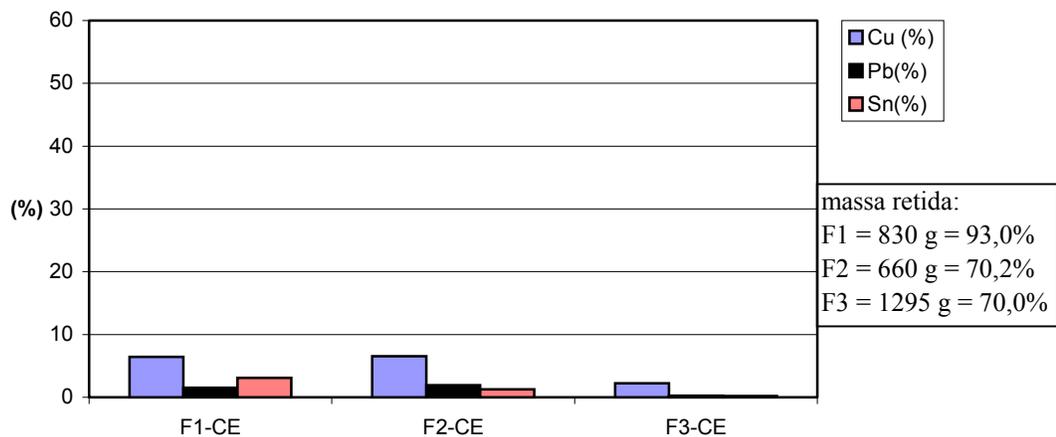


Figura 31 – Teores de metais retidos na fração não condutora após Separação Eletrostática para a amostra de CE.

V.3.3. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA DOS SUBSTRATOS (SB)

Para o ensaio de separação eletrostática dos substratos foram utilizadas as frações não retidas pelo separador magnético, sendo 442g de F1, 447g de F2 e 892g de F3. Essas amostras foram processadas pelo separador eletrostático e os resultados estão apresentados a seguir

Os resultados para a amostra de SB são apresentados na Figura 32, para as frações condutoras, na Figura 33 a forma das partículas e na Figura 34 para as frações não condutoras.

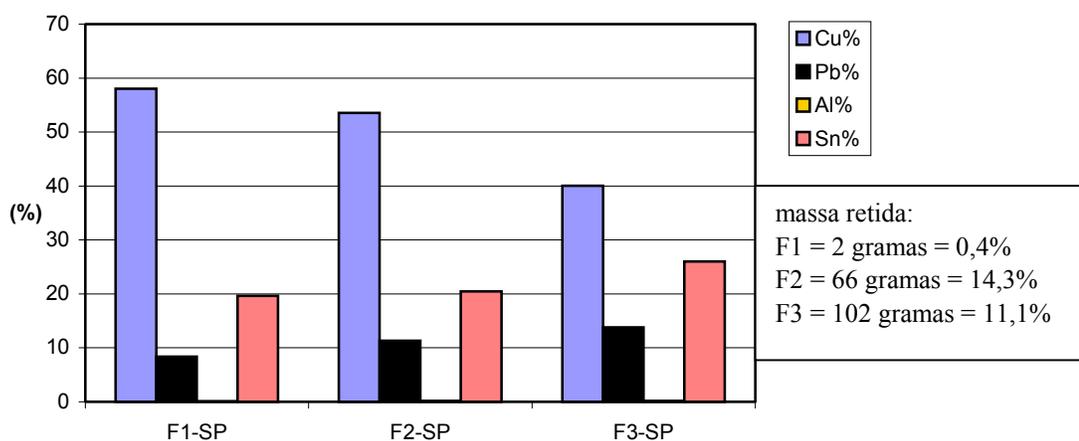


Figura 32 – Teores de metais retidos na fração condutora após Separação Eletrostática para a amostra de SB.

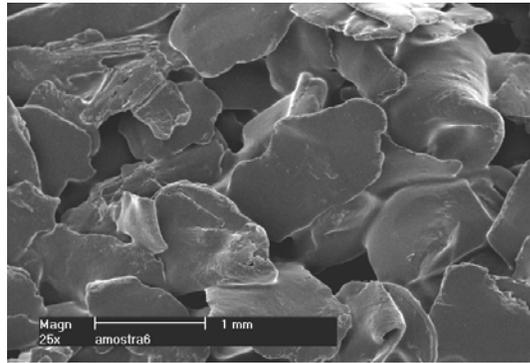


Figura 33 - Forma da partícula retida pelo separador eletrostático para as amostras de SB, fração F3 condutora.

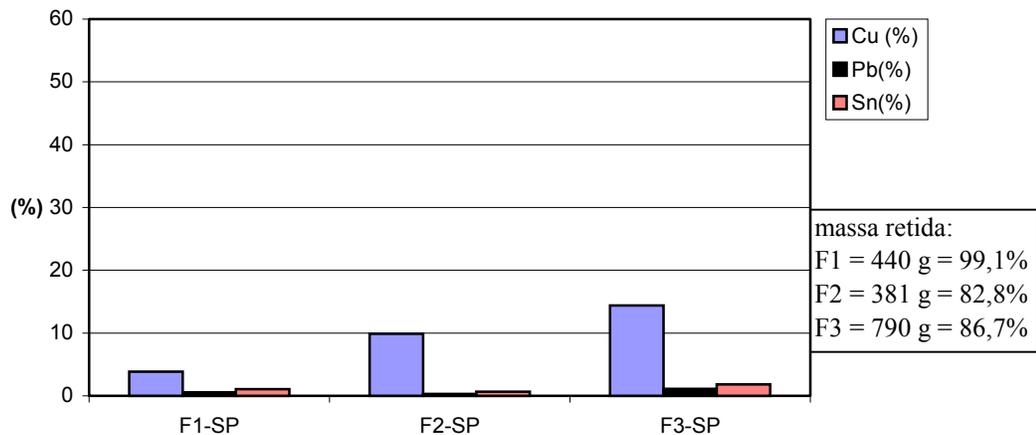


Figura 34 – Teores de metais retidos na fração não condutora após Separação Eletrostática para a amostra de SB.

V.3.4. CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM FUNÇÃO DA SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

Ao contrário da separação magnética, onde pouco material ficou retido, na separação eletrostática os resultados foram melhores. Como podemos observar na Figura 19 (pág. 47) dos 7,8 kg considerados não magnéticos e que foram enviados para a separação eletrostática, 1,25 kg foi separado como material condutor, representando 16%. A maior quantidade está na fração F3 de CE, com 476 gramas (representando 38% de todo o material condutor). Estes resultados podem ser melhor visualizados na Figura 35 que apresenta as percentagens de material magnético, condutor e resíduo (não magnético e não condutor) retidos nas etapas de processamento mecânico.

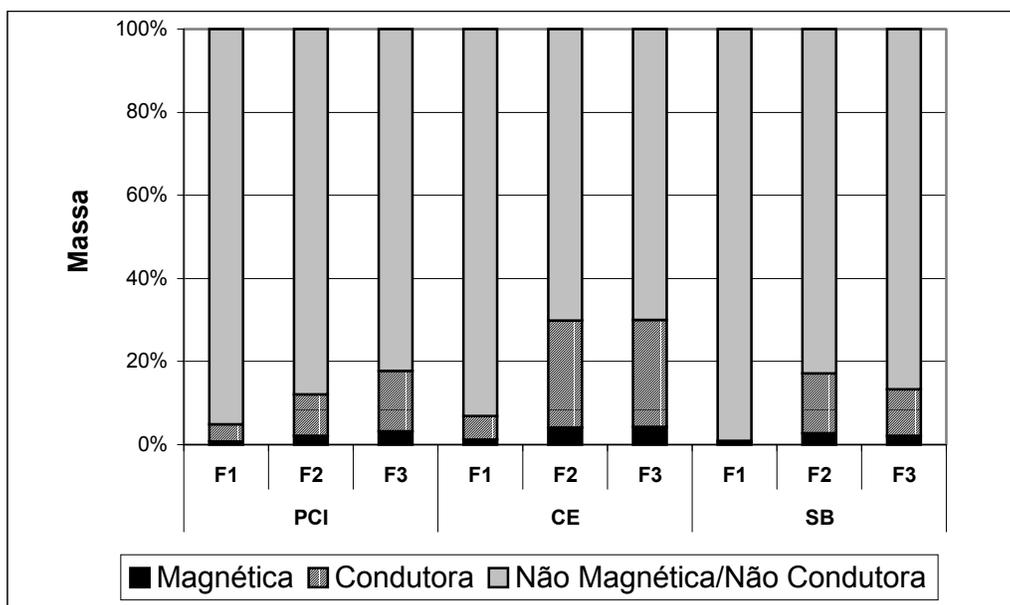


Figura 35 – Percentagens de material magnético, material condutor e material considerado resíduo retidos nas etapas de processamento mecânico.

A tendência de ter mais metais nas frações mais grosseiras (F3), verificada já no início do processo (na separação granulométrica), manteve-se nesta etapa também, assim como na etapa de separação magnética.

Nestas frações separadas eletrostaticamente foram realizadas análises químicas, Tabela 11 (pág. 52), a fim de verificar os teores de metais presentes. As Figura 26 (pág. 53), Figura 29 (pág. 55) e Figura 32 (pág. 56) apresentam estes resultados para as frações condutoras, onde podemos ver que o teor de cobre é predominante, seguido do estanho e do chumbo e por fim o alumínio, este quase insignificante.

Para a amostra de PCI, Figura 26 (pág. 53), os teores de cobre para as frações F2 e F3 ultrapassaram os 50%, o estanho chega a mais de 30 % na F1 e chumbo a 10 % na F2.

Estes resultados podem ser melhor visualizados na Figura 36, que apresenta as percentagens de Cu, Pb e Sn nas três frações granulométricas para a amostra de PCI ao longo do processamento mecânico.

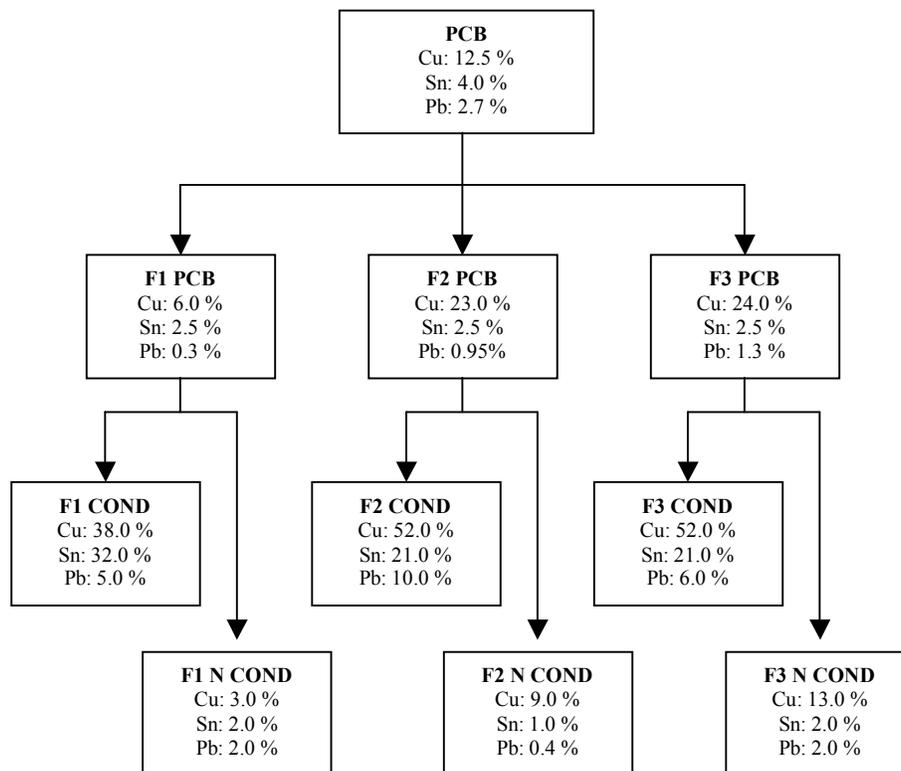


Figura 36 – Fluxograma das percentagens de cobre, estanho e chumbo nas três frações granulométricas da amostra de PCI durante o processamento mecânico.

Através do fluxograma da Figura 36 pode-se ver que as frações condutoras das placas completas (PCI) estão mais concentradas, não só em cobre, mas também em estanho e chumbo.

Para a amostra de CE, Figura 29 (pág. 55), os teores de cobre apresentam um claro crescimento de acordo com a fração granulométrica, alcançando 60 % na F3, já o estanho apresenta um decaimento, comportamento semelhante ao encontrado para PCI, Figura 26 (pág. 53).

Na amostra de SB, Figura 32 (pág. 56), o cobre apresenta os maiores teores, quase 60 % na F1 e decaindo a 40 % na F3. Nesta amostra o chumbo apresenta os seus maiores teores, aproximando-se de 15 % na F3.

Esses altos teores de cobre, estanho e chumbo já eram esperados nas frações consideradas condutoras, pois como foi explicado anteriormente, esse três elementos são ótimos condutores elétricos, além de estarem presentes nas sucatas de placas de circuito impresso em quantidades significativas, em especial o cobre.

A eficiência do separador eletrostático em concentrar metais numa fração e os polímeros e cerâmicos em outra pode ser comprovada comparando os teores de metais apresentados nas Figura 26 (pág. 53), Figura 29 (pág. 55) e Figura 32 (pág. 56) (fração condutora) com os resultados das frações não condutoras, Figura 28 (pág. 54), Figura 31 (pág. 56) e Figura 34 (pág. 57).

A Figura 28 (pág. 54) apresenta os resultados para a amostra de PCI da fração não condutora onde podemos ver que o cobre apresentou teores um pouco elevados, cerca de 12,5 % na F3. O chumbo e o estanho apresentaram teores médios inferiores a 2 %.

Para a amostra de CE, Figura 31 (pág. 56), os teores médios foram um pouco mais elevados, cerca de 5 % para o cobre, 1,5% para o estanho e 1,2 % para o chumbo. Na amostra de SB, Figura 34 (pág. 57), o teor médio de cobre aumentou novamente, cerca de 9 %, enquanto chumbo e estanho se mantiveram baixos.

O aumento na concentração das frações em cobre pode ser calculado através das porcentagens encontradas nas análises químicas da etapa inicial, separada apenas granulometricamente, comparando-as com a etapa separada eletrostaticamente. A Figura 37 apresenta estes resultados para os três tipos de amostras.

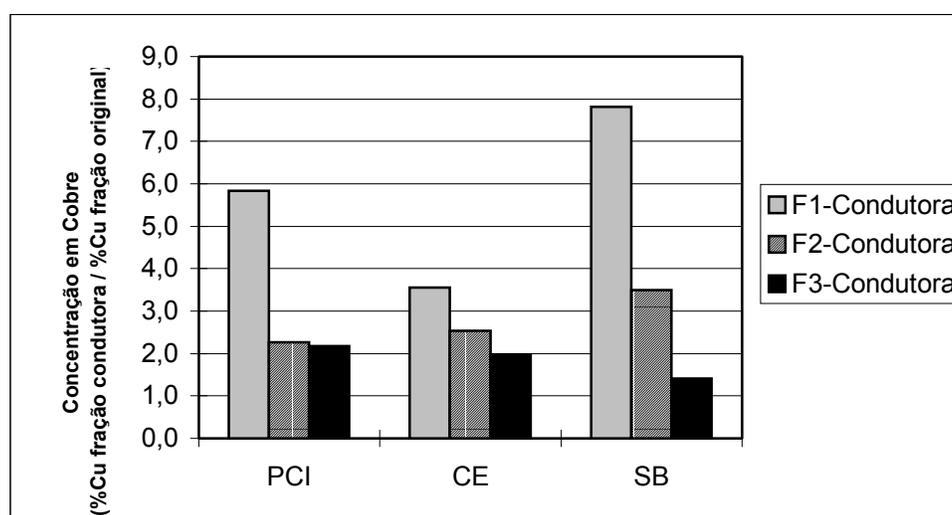


Figura 37 – Aumento da concentração de cobre nas três frações granulométricas dos três tipos de amostras comparando-se a etapa inicial, separada granulometricamente, com a etapa separada eletrostaticamente.

O aumento da concentração de cobre chegou a 7,8 vezes na fração F1 da amostra de SB. Para a amostra de PCI a concentração de cobre aumentou cerca de 5,8 vezes na fração F1. A fração mais grosseira (F3) da amostra de SB teve o menor aumento de concentração, em torno de 1,4 vezes.

Paralelamente, a recuperação de cobre em termos de massa também pode ser calculada comparando a fração concentrada com a fração de alimentação. Para a amostra de PCI a recuperação de cobre foi em média de 26%. Para a amostra de CE foi de 71% e para a amostra de SB foi de 20%. A taxa de recuperação em termos de massa foi melhor na amostra de CE, devido provavelmente ao melhor grau de liberação entre as partículas após o processo de cominuição.

Em relação aos metais preciosos, especialmente o ouro, Tabela 11 (pág. 52), podemos ver que os maiores teores estão presentes nas frações finas (F1), principalmente

das amostras de PCI, com 0,15% e CE com 0,082%. O mesmo tipo de cálculo realizado para o aumento na concentração de cobre após a etapa de separação eletrostática pode ser feito para o ouro, cujo resultado está apresentado na Figura 38.

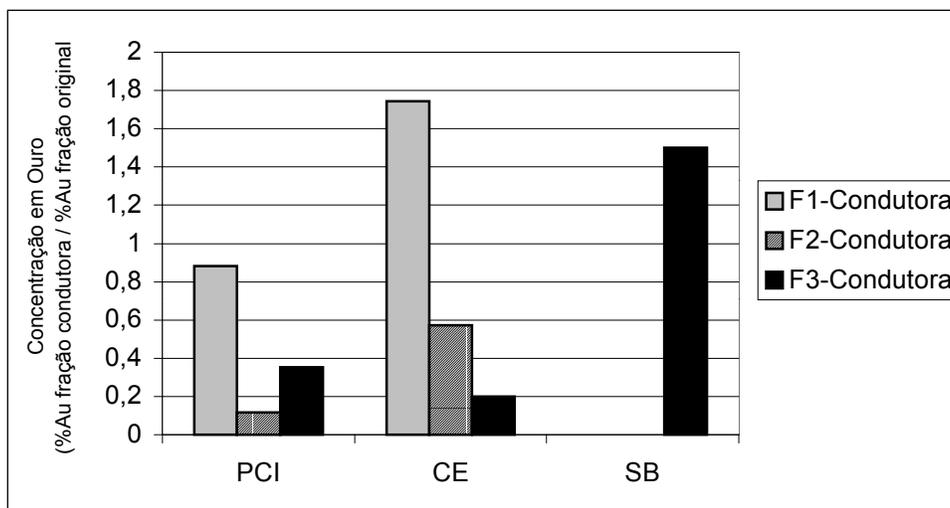


Figura 38 - Concentração de ouro nas três frações granulométricas dos três tipos de amostras comparando-se a etapa inicial, separada granulometricamente, com a etapa separada eletrostaticamente.

Como pode-se ver na Figura 38 somente a F1 de CE e a F3 de SB tiveram um aumento na concentração de ouro após as etapas de separação magnética e eletrostática, quando comparadas com a percentagem inicial de ouro. Isso deve-se provavelmente a perdas durante o processamento mecânico, fazendo com que o ouro se disperse nas frações magnéticas, condutoras e não condutoras, ou seja, o ouro não se concentra na fração condutora como ocorreu para o cobre.

Desta forma, para a reciclagem de ouro, processos de separação mecânica deveriam ser melhor estudados e a dispersão entre as etapas e as frações melhor compreendida.

Com relação à forma das partículas retidas no separador eletrostático, podemos ver que seguem a mesma tendência, ou seja, as partículas para a amostra de SB aparentam estar mais ligadas umas as outras, Figura 33 (pág. 57), enquanto as partículas de PCI, Figura 27 (pág. 54), e CE, Figura 30 (pág. 55), aparentam estar mais liberadas. Ao contrário da separação magnética, a forma das partículas não tem grande influência nos resultados da separação eletrostática, pois a maior parte do ferro e do níquel foi retirada na separação magnética, e o cobre, o estanho e o chumbo que são os outros metais mais significativos, são todos condutores e conseqüentemente são retidos pelo separador eletrostático, não importando se estão sendo arrastados juntos ou separados.

De todos esses resultados, o mais importante, é que foi possível concentrar os metais na fração condutora, principalmente o cobre, o chumbo e o estanho. Embora nas frações não condutoras ainda exista metal, em especial cobre, esses resultados podem ser melhorados fazendo com que essas frações não condutoras passem repetidas vezes pelo

separador eletrostático, “limpando” assim a fração não condutora, ou seja, diminuindo ainda mais os teores de metais.

V.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Depois de obter frações concentradas em metais com um separador eletrostático e fazer a análise química destas frações, apresentadas na Tabela 11 (pág. 52), o próximo passo foi separar os metais entre si. Para isso optou-se por técnicas eletroquímicas, mais especificamente por eletro-obtenção. Para fazer isso é necessário dissolver as amostras deixando os íons metálicos em solução e então depositar somente o íon de interesse (neste trabalho o cobre) sobre o cátodo, deixando os demais em solução.

Para alcançar a etapa de eletro-obtenção foram necessários alguns testes preliminares, usando ensaios de voltametria cíclica, para definir o potencial de eletrodo ou densidade de corrente a ser utilizado nas eletro-obtenções. Também foram realizadas medidas do potencial da célula durante os ensaios de voltametria cíclica.

Os primeiros ensaios de voltametria cíclica foram realizados com as soluções sintéticas tipo A (simulando os três tipos de amostras: PCI, CE e SB), tipo B e C (contendo somente cobre) e estão apresentados a seguir. Na seqüência estão apresentados os ensaios de voltametria cíclica realizados com as soluções reais A e B para os três tipos de amostras.

V.4.1. SOLUÇÕES SINTÉTICAS

Os ensaios preliminares de voltametria cíclica foram realizados com soluções sintéticas que tentaram simular ao máximo as concentrações reais (tipo A) e com soluções contendo somente cobre (tipo B e C). Como dito anteriormente, item IV.2.5 (pág. 34), as soluções sintéticas tipo A usadas nos ensaios de voltametria cíclica foram realizadas dissolvendo Cu, Fe, Al e Pb na forma metálica com 50 mL de água-régia e elevando a 1 litro de solução com água deionizada. Os teores de Cu, Fe, Al e Pb utilizados simulam os valores encontrados nas análises químicas da F3 das frações condutoras e utilizados na preparação das soluções reais. As soluções sintéticas tipo B e C foram preparadas utilizando reagentes comerciais de cobre até obter uma concentração de 5,7 g/L de cobre. A concentração destas soluções sintéticas para os três tipos de amostras estão apresentadas na Tabela 5 (pág. 36).

A Figura 39 apresenta os voltamogramas realizados com a solução sintética A que simula a F3 de PCI em três velocidades de varredura diferentes e com um intervalo de potencial de + 900 mV_{ECS} até - 900 mV_{ECS} retornando até + 900 mV_{ECS}.

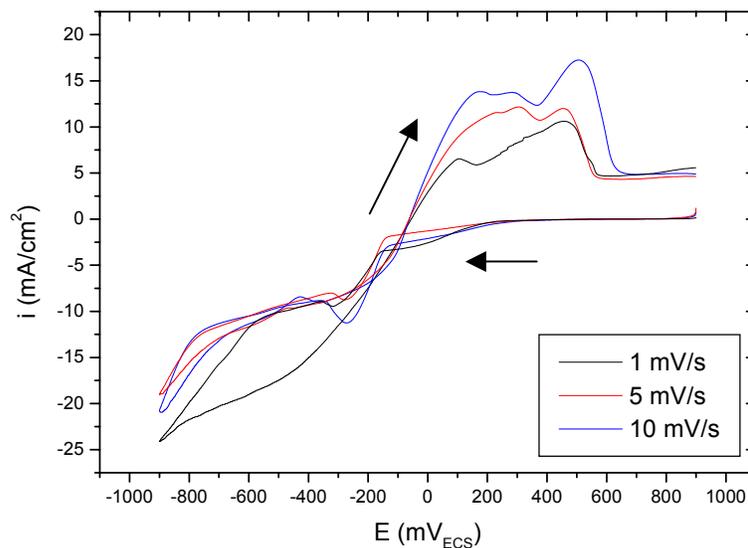


Figura 39 – Voltamograma da amostra de F3 de PCI utilizando solução sintética tipo A, três velocidades diferentes e intervalo de potencial de + 900mV_{ECS} até -900 mV_{ECS}.

Como podemos ver na Figura 39 a varredura de potencial inicia-se em + 900 mV_{ECS} e quando alcança cerca de - 200 mV_{ECS} inicia-se o processo de redução do íon metálico, fazendo com que ele se deposite sobre o cátodo. Após o íon se depositar inicia-se o processo contrário, ou seja, a oxidação do metal depositado e o seu retorno à solução. Esse retorno pode ocorrer em mais etapas, ou seja, quando o M⁰ passa para M⁺¹ ou para M⁺². Os picos de oxidação estão mais nítidos nos potenciais de +100 e +500 mV_{ECS}. Como nestas soluções o íon cobre é o principal constituinte, podemos esperar que os picos citados sejam para os dois estados de oxidação do cobre.

Esses ensaios com voltametria cíclica foram realizados para verificar qual o melhor potencial ou densidade de corrente a ser utilizado na eletro-obtenção do cobre.

Na Figura 40 estão apresentados os resultados da voltametria cíclica com a solução sintética tipo A que simula as concentrações da F3 de CE. Como podemos ver, esse voltamograma apresenta o mesmo comportamento do anterior, apresentando uma faixa de deposição que inicia-se em torno de -200mV_{ECS} e picos de dissolução em torno de 100 e 500 mV_{ECS}.

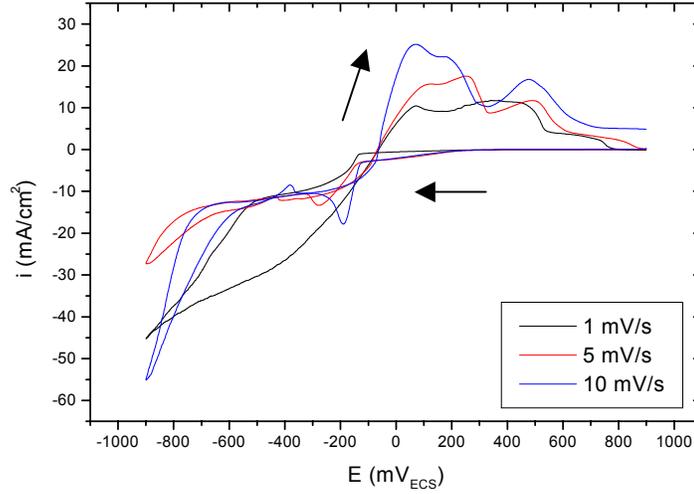


Figura 40 – Voltamograma da amostra de F3 de CE utilizando solução sintética tipo A, três velocidade diferentes e intervalo de potencial de + 900 mV_{ECS} até - 900 mV_{ECS} .

Os resultados usando a solução sintética A que simula a concentração da F3 de SB, estão na Figura 41. Novamente o comportamento é similar as curvas anteriores, apresentando uma faixa de deposição que inicia-se em torno de -200 mV_{ECS} , porém com picos de oxidação em torno de +50 e +400 mV_{ECS} .

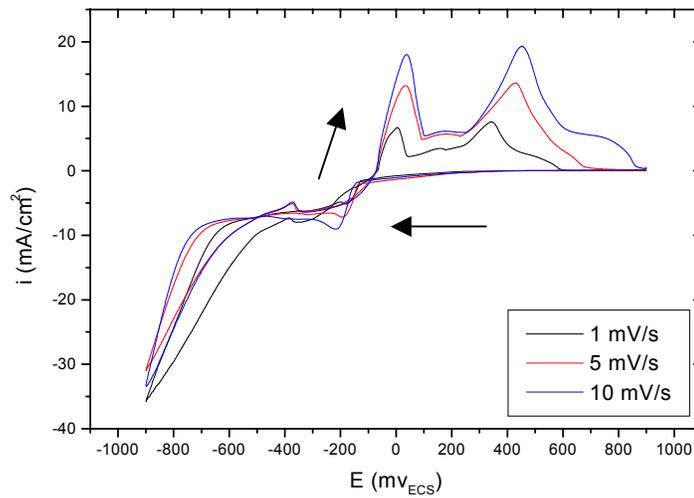


Figura 41 - Voltamograma da amostra de F3 de SB utilizando solução sintética tipo A, três velocidade diferentes e intervalo de potencial de + 900 mV_{ECS} até - 900 mV_{ECS} .

Os ensaios de voltametria cíclica realizados com soluções sintéticas tipo A apresentados nas Figura 39, Figura 40 e Figura 41, para os três tipos de amostras, mostram que a faixa de deposição, ou seja, a redução do íon metálico em solução, tem início em torno de $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$. Com relação às densidades de corrente podemos observar que estão na faixa de 0 a -25 mA/cm^2 para a amostra de PCI, Figura 39, de 0 a -55 mA/cm^2 para a amostra de CE, Figura 40 e de 0 a -35 mA/cm^2 para a amostra de SB, Figura 41. Também podemos observar que a variação da velocidade de varredura empregada não causou grandes variações nos potenciais de deposição e dissolução e nas densidades de corrente geradas. Também verificamos que a diminuição da velocidade de varredura até 1 mV/s não causou o surgimento de novos picos, o que indicaria alguma nova reação não visível a altas velocidades de varredura.

Os ensaios de voltametria cíclica realizados com as soluções sintéticas tipo B e C (contendo somente cobre) estão apresentados na Figura 42 e Figura 43. Esses ensaios foram realizados para verificar se as soluções contendo somente íons cobre teria o mesmo comportamento dos ensaios realizados com as soluções sintéticas tipo A. Como pode-se ver as curvas apresentam a mesma tendência de iniciar o processo de redução na faixa de $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$ e densidade de corrente na faixa de 0 a -45 mA/cm^2 para a solução tipo B e de 0 a -120 mA/cm^2 para a solução tipo C.

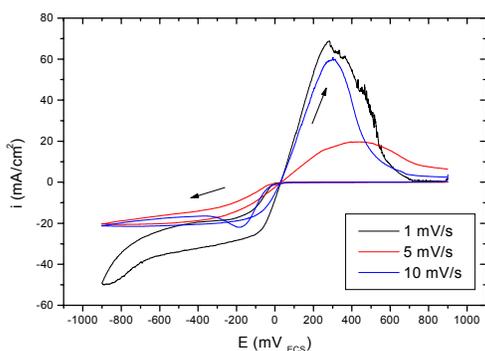


Figura 42 – Voltamograma da solução sintética contendo somente íons cobre (tipo B) em três velocidades diferentes e intervalo de potencial de $+900\text{mV}_{\text{ECS}}$ até $-900\text{mV}_{\text{ECS}}$.

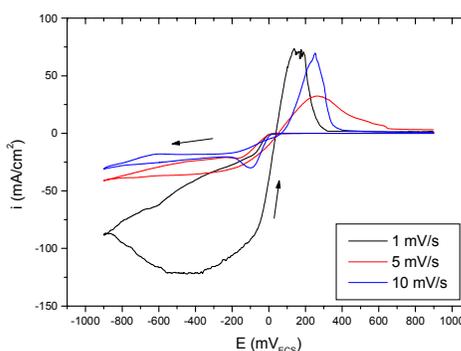


Figura 43 – Voltamograma da solução sintética contendo somente íons cobre (tipo C) em três velocidades diferentes e intervalo de potencial de $+900\text{ mV}_{\text{ECS}}$ até $-900\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

V.4.2. SOLUÇÕES REAIS

Após realizar os ensaios com soluções sintéticas, foram traçadas curvas de voltametria cíclica com as soluções reais tipo A e B. Assim como os ensaios realizados nas soluções sintéticas, os ensaios com as soluções reais iniciaram em $+900\text{mV}_{\text{ECS}}$, foram até $-900\text{mV}_{\text{ECS}}$ e retornaram a $+900\text{mV}_{\text{ECS}}$ utilizando três velocidades de varredura ($1, 5$ e 10 mV/s). Foram usados dois tipos de soluções reais: aquelas em que a fração metálica foi dissolvida com ácido sulfúrico, solução tipo A e aquelas em que a fração metálica foi

dissolvida com água-régia, solução tipo B. A composição da solução é a mesma da F3 da fração metálica do respectivo tipo de amostra, porém existe alguma variação de composição entre as soluções dissolvidas com água-régia e dissolvidas com ácido sulfúrico devido as características de dissolução de cada metal. A Tabela 4 (pág. 35) e a Tabela 5 (pág. 36) apresentam a formulação e a composição destas soluções.

Os primeiros ensaios foram realizados com as duas soluções reais A e B (dissolvidas com ácido sulfúrico ou água-régia respectivamente) da amostra de PCI (placas completas).

A Figura 44 apresenta os resultados para as soluções a base de ácido sulfúrico (tipo A) e a Figura 45 para as soluções a base de água régia (tipo B).

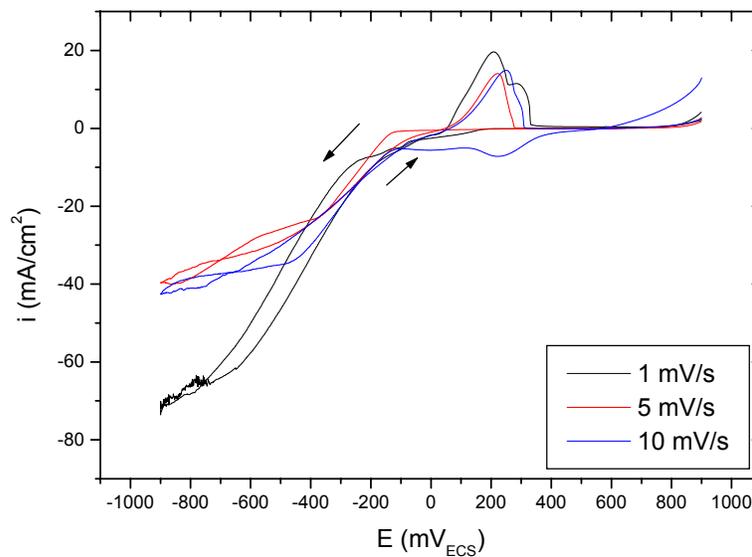


Figura 44 – Voltamogramas da amostra real de F3 de PCI dissolvida com ácido sulfúrico (solução real tipo A) para três velocidades de varredura e potencial de 900 mV_{ECS} até -900 mV_{ECS}.

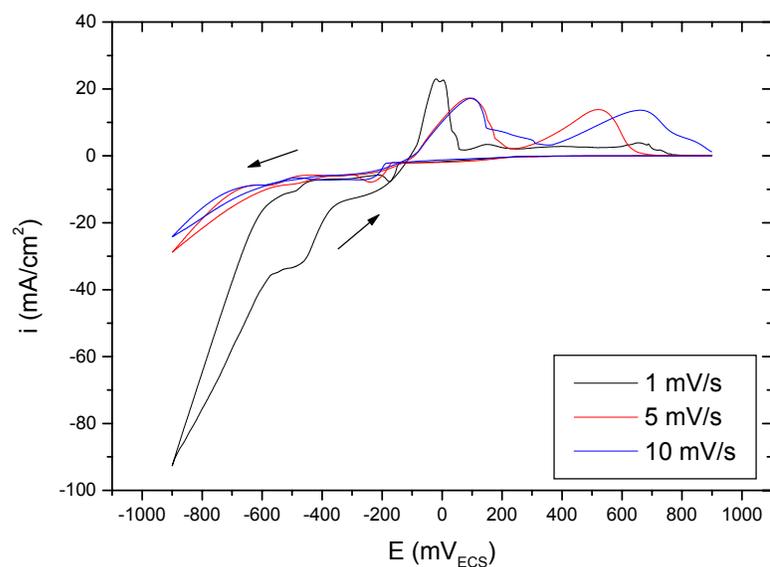


Figura 45 - Voltamogramas da amostra real de F3 de PCI dissolvida com água régia (solução real tipo B) para três velocidades de varredura e potencial de $900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Os resultados mostram que para as soluções com ácido sulfúrico, Figura 44, a faixa de deposição inicia-se em torno de $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e a dissolução tem um pico mais definido em torno de $200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Para as soluções com água-régia, Figura 45, a faixa de deposição inicia também em torno de $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e na dissolução podemos definir vários picos de acordo com a velocidade de varredura: $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para a velocidade de 1 mV/s , 100 e $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para a velocidade de 5 mV/s e 100 e $700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para a velocidade de 10 mV/s . Também podemos notar que as densidades de corrente geradas estão mais elevadas que nas soluções sintéticas, pois a amostra dissolvida com ácido sulfúrico apresentou densidades de corrente na faixa de 0 a -70 mA/cm^2 e a amostra dissolvida com água-régia na faixa de 0 a -90 mA/cm^2 .

Os próximos ensaios foram feitos com as soluções reais A e B de CE (componentes eletrônicos), cuja formulação e composição estão apresentadas na Tabela 4 (pág. 35) e na Tabela 5 (pág. 36). Os resultados estão apresentados na Figura 46 para as soluções a base de ácido sulfúrico (tipo A) e na Figura 47 para as soluções a base de água régia (tipo B).

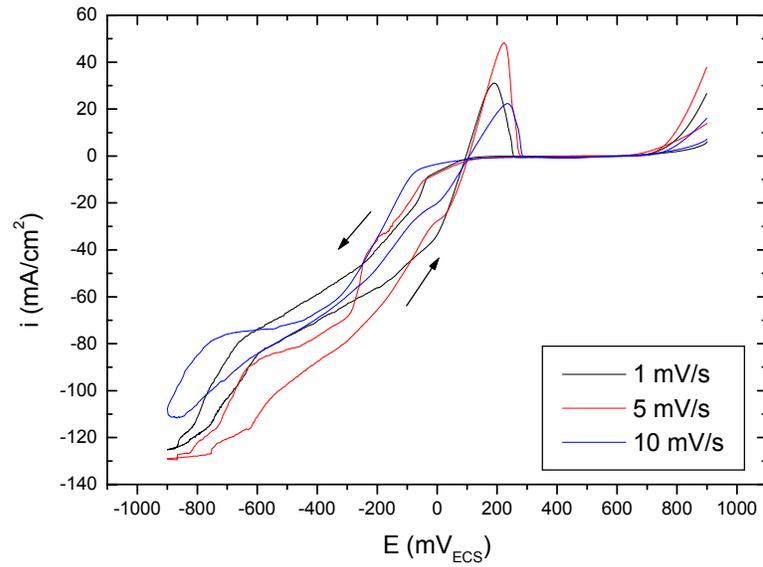


Figura 46 - Voltamogramas da amostra real de F3 de CE dissolvida com ácido sulfúrico (solução real tipo A) para três velocidades de varredura e potencial de 900 mV_{ECS} até $-900 mV_{ECS}$.

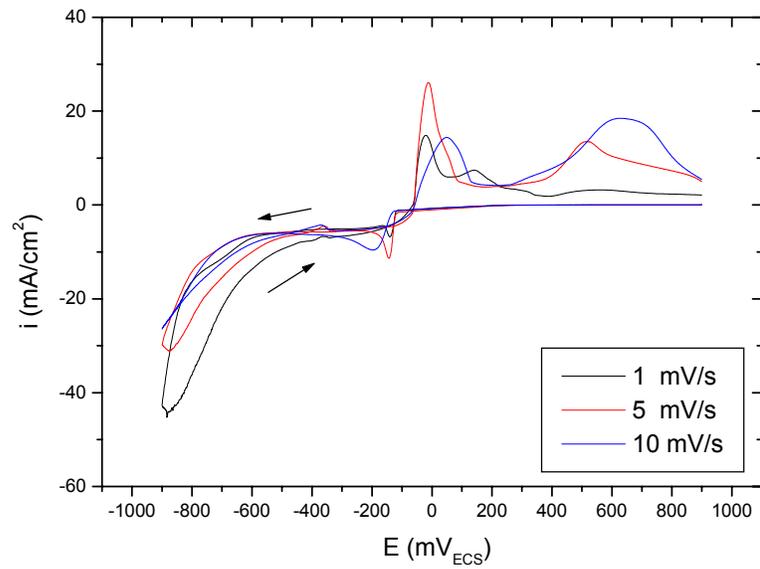


Figura 47 - Voltamogramas da amostra real de F3 de CE dissolvida com água régia (solução real tipo B) para três velocidades de varredura e potencial de 900 mV_{ECS} até $-900 mV_{ECS}$.

Como podemos ver os resultados são bastante parecidos com as amostras de PCI, ou seja, podemos ver que nas soluções a base de ácido sulfúrico, Figura 46, a faixa de deposição iniciou em torno de $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$ e o pico de dissolução em torno de $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$. Para a solução a base de água-régia, Figura 47, podemos ver que a deposição também inicia-se em torno de $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$ e a dissolução está em torno de 0 mV_{ECS} para a velocidade 1mV/s , 0 e $500\text{ mV}_{\text{ECS}}$ para a velocidade de 5mV/s e 100 e $700\text{ mV}_{\text{ECS}}$ para a velocidade de 10mV/s . As densidades de corrente desenvolvidas estão na faixa de 0 a -130 mA/cm^2 na amostra dissolvida com ácido sulfúrico e na faixa de 0 a -45 mA/cm^2 para a amostra com água régia.

A seguir foram feitos os ensaios de voltametria cíclica com as soluções reais A e B dos substratos (SB), cuja composição está apresentada na Tabela 5 (pág. 36).

A Figura 48 apresenta os resultados para as soluções a base de ácido sulfúrico (tipo A) e a Figura 49 para as soluções a base de água régia (tipo B).

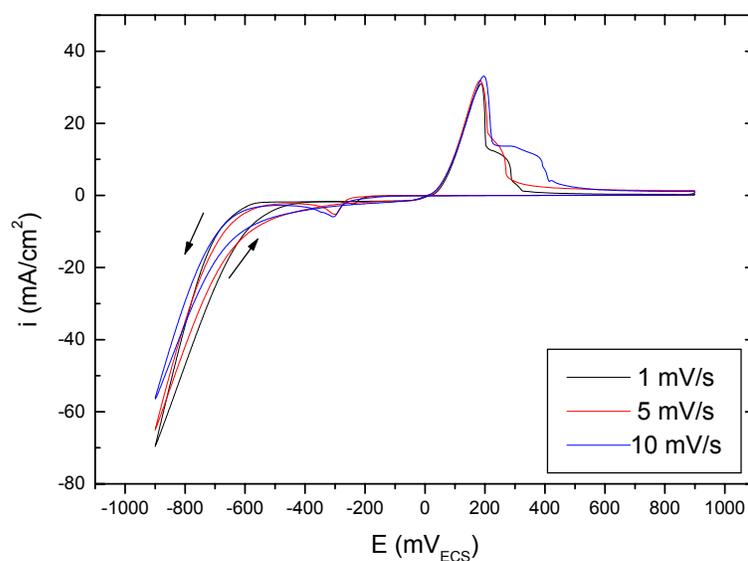


Figura 48 - Voltamogramas da amostra real de F3 de SB dissolvida com ácido sulfúrico (solução real tipo A) para três velocidades de varredura e potencial de $900\text{ mV}_{\text{ECS}}$ até $-900\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

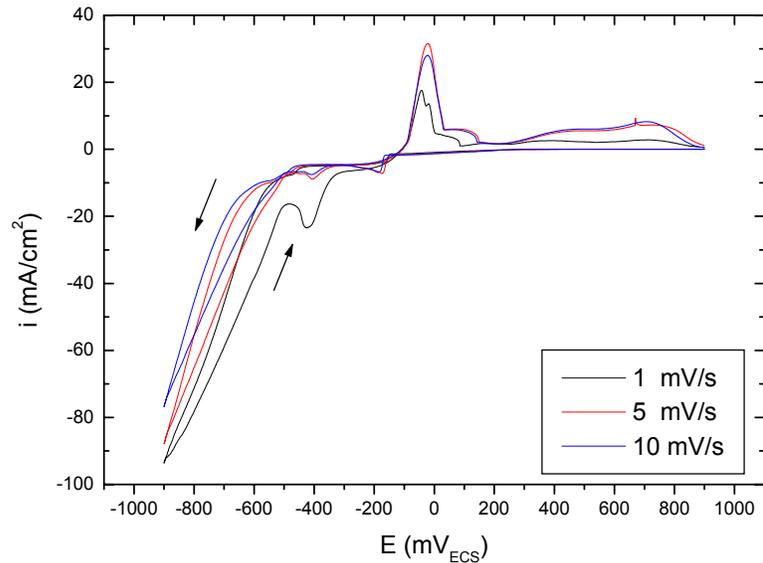


Figura 49 - Voltamogramas da amostra real de F3 de SB dissolvida com água régia (solução real tipo B) para três velocidades de varredura e potencial de $900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Novamente podemos ver que os resultados são semelhantes aos anteriores. Nas soluções a base de ácido sulfúrico, Figura 48, a deposição inicia em torno de $-300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, enquanto o pico de dissolução está em torno de $200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. A densidade de corrente desenvolvida está na faixa de 0 a -70 mA/cm^2 . Nos voltamogramas das soluções a base de água-régia, Figura 49, a deposição inicia em torno de $-300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e de dissolução apresenta um pico mais definido em $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e outro nem tão definido em torno de $700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Os ensaios de voltametria cíclica realizados com as soluções reais A e B foram feitos com os mesmos parâmetros de faixa de potencial e velocidade dos ensaios com a solução sintética tipo A. A diferença básica está no eletrólito, que nas soluções reais foram usados dois tipos: o primeiro no qual as amostras foram dissolvidas com ácido sulfúrico e no segundo no qual as amostras foram dissolvidas com água-régia.

Como podemos ver nos gráficos apresentados, o comportamento dos ensaios com soluções reais não teve grande variação do comportamento já obtido com a solução sintética. Em ambos os casos o início da faixa de potencial no qual começa a ocorrer a deposição é praticamente o mesmo, em torno de $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Também podemos observar que as densidades de corrente desenvolvidas nas soluções reais foram mais elevadas, o que significa que a deposição tende a ser mais rápida do que nas soluções sintéticas.

Outro dado importante que podemos verificar nos ensaios de voltametria cíclica com soluções reais é que nas soluções a base de ácido sulfúrico, Figura 44, Figura 46 e Figura 48 podemos visualizar apenas um pico de dissolução, enquanto nas soluções a base

de água-régia, Figura 45, Figura 47 e Figura 49 verificamos dois picos de dissolução. Isso pode estar ocorrendo pois nas tabelas que apresentam a série eletroquímica das principais reações, o íon SO_4^{-2} , presente nas soluções com ácido sulfúrico, apresenta apenas uma reação de oxidação, enquanto o íon NO_3^- , presente nas soluções com água-régia, pode apresentar até três reações de oxidação.

Paralelamente aos ensaios de voltametria cíclica, foi realizada a medição do potencial da célula no momento em que iniciava-se a redução do íon metálico de acordo com os ensaios de voltametria cíclica (em torno de $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) para os três tipos de amostras. Os valores medidos, com um milivoltímetro, tiveram uma variação de -400 mV até -800 mV de acordo com o tipo de amostra e eletrólito.

A partir de todos esses dados definimos como -400 mV o potencial a ser usado nos testes de eletro-obtenção, pois foi o valor mínimo encontrado nas medições do potencial da célula e conseqüentemente o de menor demanda de energia., Os resultados dos testes de eletro-obtenção estão apresentados a seguir, e que permitirão comprovar ou não a escolha deste potencial para recuperar o cobre.

V.5. ELETRO-OBTENÇÃO

Depois de ter realizado os ensaios de voltametria cíclica e definido o potencial de deposição como sendo -400 mV o mais indicado, iniciou-se os testes de eletro-obtenção. A área exposta dos cátodos utilizados nas eletro-obtenções foi de 25 cm^2 .

Primeiramente foram realizadas eletro-obtenções com as soluções sintéticas B e C, Tabela 5 (pág. 36), e após com as soluções reais A e B, Tabela 5 (pág. 36). O monitoramento das eletro-obtenções com as soluções sintéticas foi realizado através de análise química da solução remanescente. O monitoramento das eletro-obtenções com as soluções reais foi realizado de duas maneiras: primeiramente fazendo a análise química da solução remanescente e após, a análise química por fluorescência de raio X da camada eletrodepositada. Os resultados estão apresentados a seguir.

V.5.1. SOLUÇÕES SINTÉTICAS

Para realizar as eletro-obtenções utilizou-se duas soluções sintéticas diferentes, a primeira com sulfato de cobre (CuSO_4), solução sintética tipo B, e a segunda com nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), solução sintética tipo C, cujas composições estão apresentadas na Tabela 5. Isso foi feito pois se sabia que as amostras reais poderiam ser dissolvidas de duas maneiras:

- Com água régia (contém íons NO_3^-): usualmente empregado em laboratório, mas de difícil utilização industrial.
- Com ácido sulfúrico (contém íons SO_4^{-2}): usualmente empregado na indústria, mas de dissolução mais lenta.

A célula eletrolítica consistia de um cátodo de cobre e um anodo de platina entre os quais aplicou-se o potencial definido (-400 mV) através dos ensaios de voltametria cíclica e medições do potencial da célula. O eletrólito é a solução de sulfato de cobre ou nitrato de cobre, ambas com concentrações na faixa de 5,7g/L de cobre.

Os resultados para a solução sintética a base de sulfato estão apresentados na Figura 50 e a base de nitrato na Figura 51.

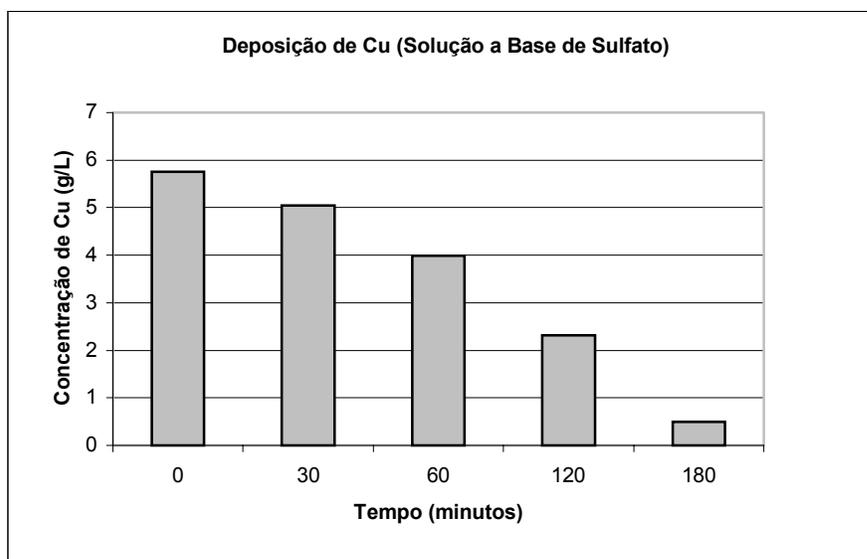


Figura 50 – Variação da concentração de cobre em relação ao tempo em uma solução sintética a base de sulfato de cobre utilizada em ensaios de eletro-obtenção ($E=400\text{ mV}$).

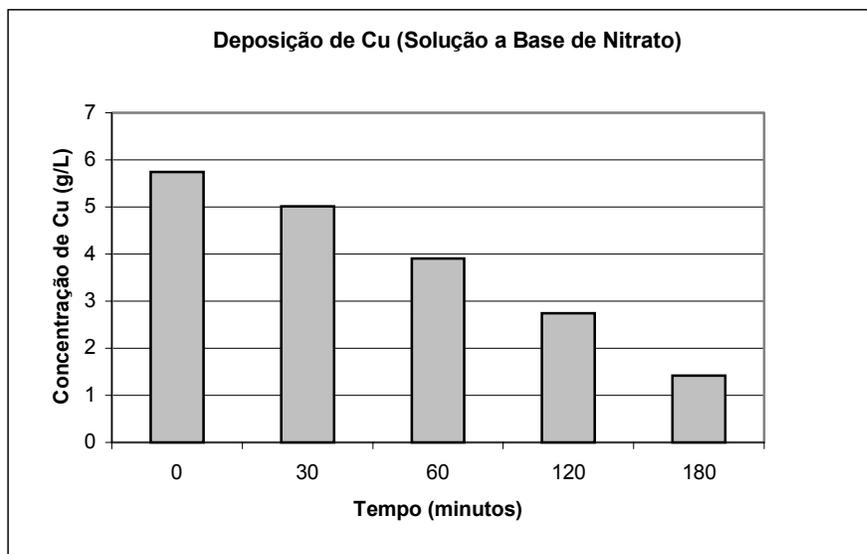


Figura 51 - Variação da concentração de cobre em relação ao tempo em uma solução sintética a base de nitrato de cobre utilizada em ensaios de eletro-obtenção ($E=400\text{ mV}$).

Como podemos ver, em ambas as soluções o teor de cobre remanescente no eletrólito diminui rapidamente, ou seja, os íons cobre estão deixando a solução e se depositando sobre o cátodo.

Para a solução a base de sulfato uma concentração próxima de zero foi obtida em 180 minutos, já na solução a base de nitrato, nos mesmos 180 minutos, ainda havia cerca de 1,4 g/L de cobre. Isso pode ocorrer, pois na solução a base de nitrato o íon NO_3^- pode agir como agente oxidante diminuindo a eficiência da deposição.

V.5.2. SOLUÇÕES REAIS

A partir dos resultados obtidos com as soluções sintéticas, iniciou-se os testes de eletro-obtenção com soluções reais. Como foi dito anteriormente, usou-se ácido sulfúrico ou água régia para dissolver as amostras reais. Os resultados estão apresentados a seguir, divididos de acordo com o tipo de amostra e com a solução utilizada na dissolução.

V.5.2.1. *Eletro-obtenção com Soluções Reais para Placas de Circuito Impresso Completas (PCI)*

Para realizar a eletro-obtenção com a amostra de PCI, dissolveu-se 10g de F3 da fração condutora (concentrada em metais) com cerca de 100 mL de ácido sulfúrico ou 30 mL de água régia e em ambos os casos elevou-se a 1 litro com água deionizada. A composição destas soluções estão apresentadas na Tabela 5 (pág. 36), sendo a solução real tipo A dissolvida com ácido sulfúrico e a solução real tipo B dissolvida com água-régia. Estas soluções foram então usadas como eletrólitos numa célula eletrolítica, onde o cátodo é uma chapa de cobre e o anodo é uma chapa de platina entre os quais aplicou-se um potencial de -400mV . Foram realizados ensaios de 30, 60 e 120 minutos não sequenciais, ou seja, após realizar o ensaio de 30 minutos a solução era enviada para análise química e o cátodo para análise de fluorescência de raio X, a fim de analisar a camada eletrodepositada. Usando um cátodo novo e uma nova solução, contendo novamente em torno de 5g/L de cobre, iniciava-se o ensaio de 60 minutos e assim sucessivamente.

Os resultados para a solução com ácido sulfúrico estão apresentados na Figura 52 e os resultados da análise da camada eletrodepositada estão na Tabela 12.

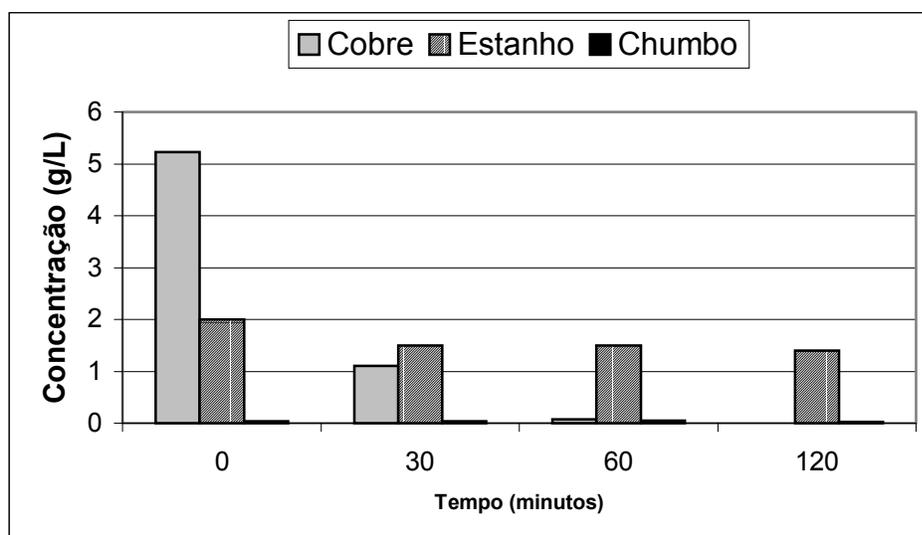


Figura 52 – Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo na solução real tipo A de PCI dissolvida com ácido sulfúrico no ensaio de eletro-obtenção.

Tabela 12 – Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo A de PCI dissolvida com Ácido Sulfúrico, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.

	30 min	60 min	120 min
Cobre	98,9	99,5	97,3
Estanho	0,6	0,1	0,7
Chumbo	n.d.	0,1	0,4
Ferro	0,04	0,04	0,06
Bromo	0,07	0,08	0,1
Zinco	0,3	n.d.	1,2
Níquel	0,02	n.d.	0,05
n.d. = não detectável			

Os resultados para a solução com água régia estão apresentados na Figura 53 e os resultados da análise da camada eletrodepositada estão na Tabela 13.

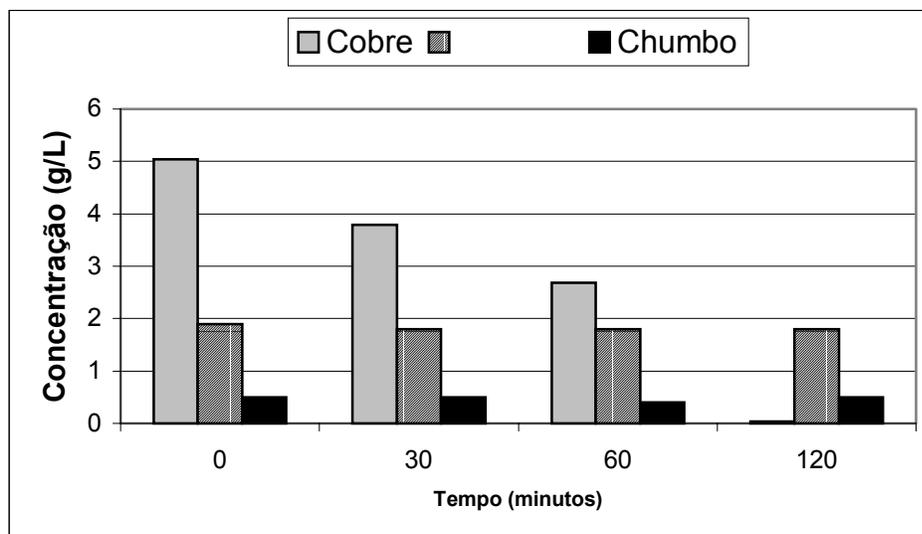


Figura 53 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo B de PCI dissolvida com água régia no ensaio de eletro-obtenção.

Tabela 13 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo B de PCI dissolvida com Água Régia, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.

	30 min	60 min	120 min
Cobre	97,6	99,3	95,9
Estanho	1,4	0,4	2,2
Chumbo	0,8	0,1	0,9
Ferro	0,07	0,04	0,07
Bromo	0,04	n.d.	0,04
Zinco	n.d.	n.d.	0,6
Níquel	n.d.	n.d.	0,03
n.d. = não detectável			

V.5.2.2. Eletro-obtenção com Soluções Reais para os Componentes Eletrônicos (CE)

Para a amostra de CE, a eletro-obtenção foi feita dissolvendo a F3 da fração condutora com ácido sulfúrico ou com água régia. O mesmo procedimento utilizado para PCI foi também usado para as amostras de CE, ou seja, o mesmo tipo de cátodo, anodo, potencial e tempos de ensaio. A única variação é na concentração das soluções apresentadas na Tabela 5 (pág. 36), apesar de serem diferenças muito pequenas. Os resultados para as soluções dissolvidas com ácido sulfúrico estão na Figura 54 e os resultados da análise da camada eletrodepositada por fluorescência de raio X estão na Tabela 14.

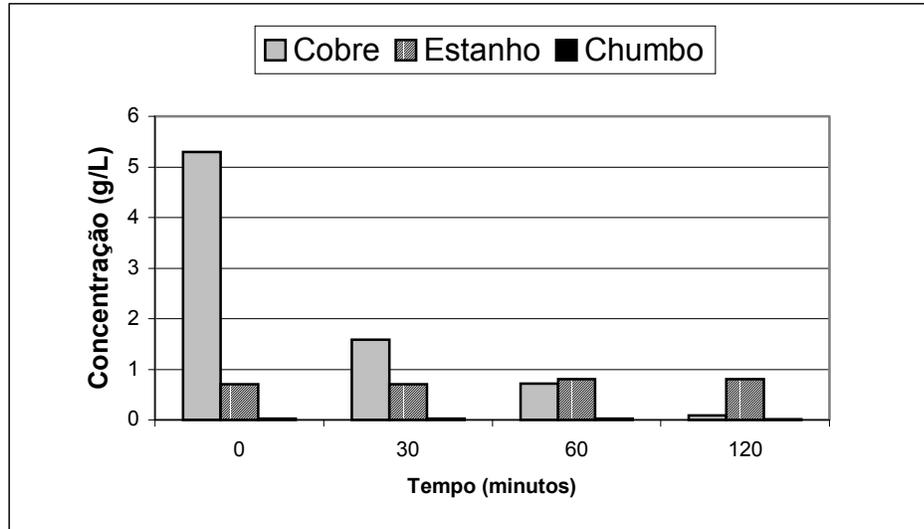


Figura 54 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo A de CE dissolvida com ácido sulfúrico no ensaio de eletro-obtenção.

Tabela 14 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo A de CE dissolvida com Ácido Sulfúrico, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.

	30 min	60 min	120 min
Cobre	98,6	98,6	98,7
Estanho	0,2	0,4	0,1
Chumbo	0,7	n.d	n.d.
Ferro	0,06	0,1	0,2
Bromo	n.d.	n.d.	n.d.
Zinco	0,3	0,7	0,8
Níquel	n.d.	0,1	0,1
n.d. = não detectável			

Os resultados para as soluções dissolvidas com água régia estão na Figura 55 e os resultados da camada eletrodepositada estão na Tabela 15.

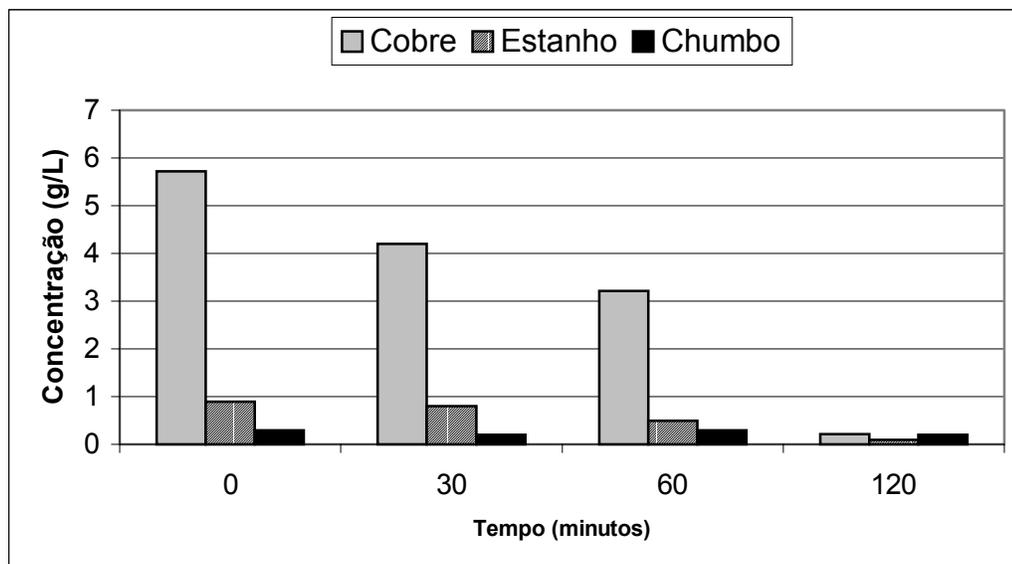


Figura 55 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo B de CE dissolvida com água régia no ensaio de eletro-obtenção.

Tabela 15 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo B de CE dissolvida com Água Régia, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.

	30 min	60 min	120 min
Cobre	99,3	96,9	97,7
Estanho	0,4	0,7	1,2
Chumbo	0,2	1,2	0,6
Ferro	0,04	0,06	0,3
Bromo	n.d.	n.d.	0,05
Zinco	n.d.	0,4	n.d.
Níquel	0,02	n.d.	0,1
n.d. = não detectável			

V.5.2.3. Eletro-obtenção com Soluções Reais para os Substratos (SB)

Para a amostra de SB, a eletro-obtenção foi feita dissolvendo a F3 da fração condutora também com ácido sulfúrico ou com água régia. As composições das soluções

estão apresentadas na Tabela 5 (pág. 36). Também foram usados os mesmos procedimentos das amostras anteriores. Os resultados para a eletro-obtenção com solução a base de ácido sulfúrico, tipo A, estão na Figura 56 e os resultados da análise da camada eletrodepositada estão na Tabela 16.

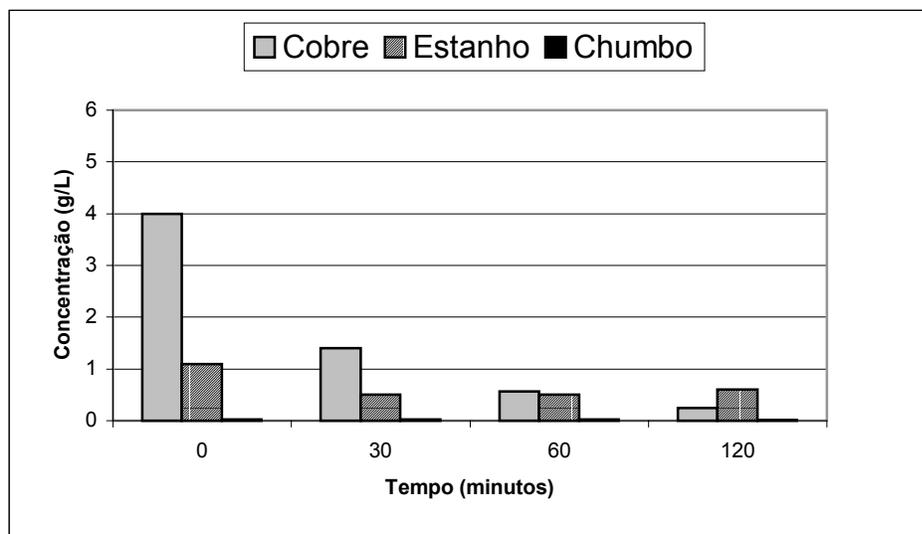


Figura 56 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo A de SB dissolvida com ácido sulfúrico no ensaio de eletro-obtenção.

Tabela 16 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo A de SB dissolvida com Ácido Sulfúrico, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.

	30 min	60 min	120 min
Cobre	98,83	97,96	98,12
Estanho	0,53	0,69	1,11
Chumbo	0,32	0,47	0,52
Ferro	0,06	0,07	0,06
Bromo	0,05	0,34	0,14
Zinco	0,18	0,41	n.d.
Níquel	n.d.	0,02	0,02
n.d. = não detectável			

Os resultados da eletro-obtenção com a solução de água régia, tipo B, estão na Figura 57 e os resultados da análise da camada eletrodepositada estão na Tabela 17.

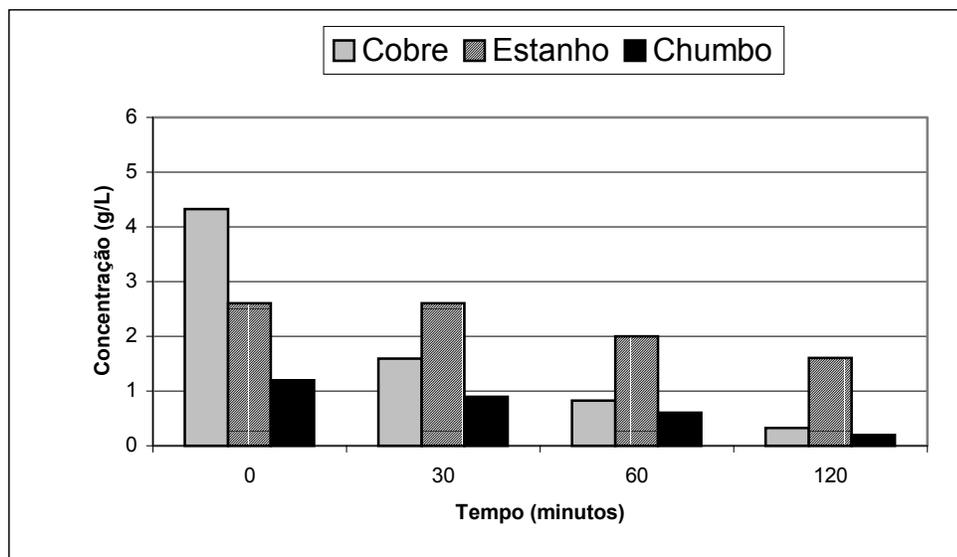


Figura 57 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real tipo B de SB dissolvida com água régia no ensaio de eletro-obtenção.

Tabela 17 - Análise química por Fluorescência de Raio X da camada eletrodepositada para a solução real tipo B de SB dissolvida com Água Régia, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de deposição.

	30 min	60 min	120 min
Cobre	98,23	89,85	72,3
Estanho	0,75	5,20	16,0
Chumbo	0,70	4,60	11,35
Ferro	0,04	n.d.	n.d.
Bromo	n.d.	n.d.	n.d.
Zinco	0,21	0,25	0,19
Níquel	0,04	n.d.	n.d.
n.d. = não detectável			

V.5.2.4. Discussão dos Ensaio de Eletro-obtenção com Soluções Reais

Os resultados dos ensaios de eletro-obtenção foram avaliados de duas maneiras: através da análise química do eletrólito após o ensaio, a fim de verificar os teores de metais remanescentes e pela análise por fluorescência de raio X da camada eletrodepositada.

Através da análise química do eletrólito (soluções reais A e B) após o ensaio pode-se ver, de maneira geral, que o teor de cobre em solução decaiu rapidamente. Também pode-se ver que segue a mesma tendência das soluções sintéticas (tipo B e C), ou seja, nas solução sintética a base de sulfato (Figura 50 – pág. 72) ou dissolvidas com ácido sulfúrico, soluções reais tipo A (Figura 52 – pág. 74, Figura 54 – pág. 77 e Figura 56 – pág. 79) o teor de cobre chegou próximo de zero num intervalo de tempo menor do que nas solução sintética a base de nitrato (Figura 51 – pág. 73) ou dissolvidas com água régia, soluções reais tipo B (Figura 53 – pág. 75, Figura 55 – pág. 78 e Figura 57 – pág. 80).

Na solução real de PCI com ácido sulfúrico, Figura 52 – pág. 74, em 60 minutos o teor de cobre já estava próximo de zero, enquanto na solução real com água régia, no tempo de 60 minutos ainda existia cerca de 50 % do teor de cobre original.

Este mesmo comportamento pode-se observar para a amostra de CE, onde na solução real com ácido sulfúrico, Figura 54 – pág. 77, em 60 minutos o teor de cobre já está próximo de zero, enquanto na solução real com água régia, Figura 55 – pág. 78, em 60 minutos, o teor de cobre ainda é bastante elevado.

A mesma tendência ocorre para a amostra de SB, Figura 56 – pág. 79 e Figura 57 – pág. 80, embora não seja tão acentuada como para as amostras de PCI e CE.

Com relação aos teores de estanho e chumbo podemos ver, nas análises químicas dos eletrólitos após cada ensaio, que na média os teores mantiveram-se constantes, ou seja, os íons desses metais permanecem na solução após o processo de eletro-obtenção, o que vem ao encontro dos nossos objetivos, que é recuperar, ou seja, eletrodepositar somente o cobre.

Também podemos notar que os teores de chumbo nas soluções reais dissolvidas com ácido sulfúrico, Figura 52 – pág. 74, Figura 54 – pág. 77 e Figura 56 – pág. 79, são mais baixos que nas soluções reais dissolvidas com água-régia, Figura 53 – pág. 75, Figura 55 – pág. 78 e Figura 57 – pág. 80, pois o chumbo não se dissolve facilmente com ácido sulfúrico.

A outra forma de avaliar a eletro-obtenção é através da análise por fluorescência de raio X da camada eletrodepositada sobre o cátodo, onde podemos ver que o teor de cobre está bem elevado, enquanto o teor de impurezas está bem baixo. Esses resultados foram coletados e estão apresentados na Figura 58.

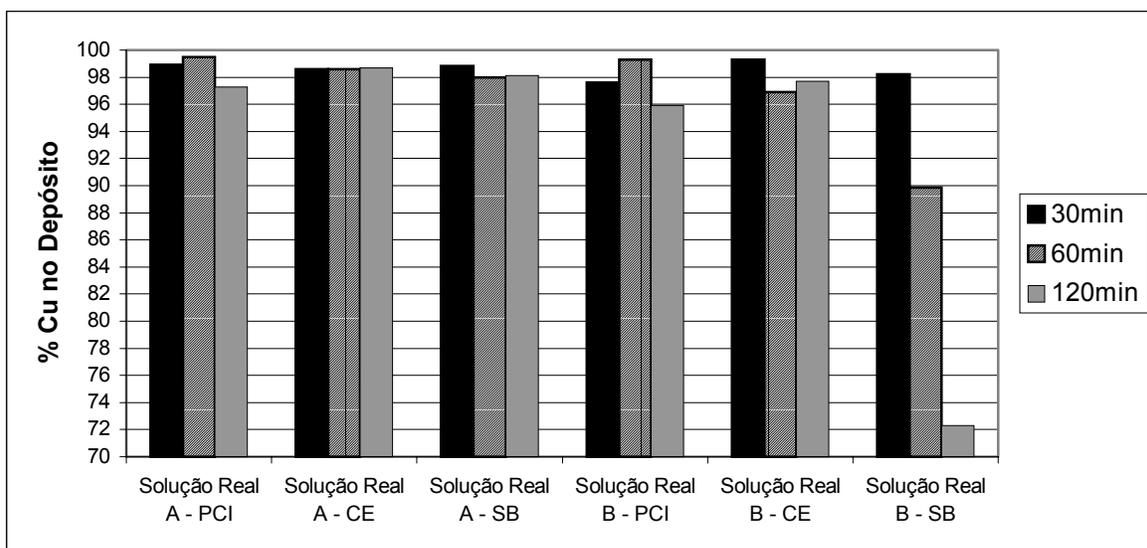


Figura 58 – Resultados da análise do cobre na camada eletrodepositada através de fluorescência de raio X para os três tipos de amostras dissolvidas com ácido sulfúrico (solução real tipo A) ou com água-régia (solução real tipo B), nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de ensaio.

Os melhores resultados foram obtidos para a amostra de PCI, em ambas as soluções no tempo de 60 minutos e para a amostra de CE, dissolvida com água-régia (solução B), no tempo de 30 minutos. Na amostra de SB, dissolvida com água-régia, nos tempos de 60 e 120 minutos, Tabela 17 e Figura 58, a presença de impurezas foi mais elevada, principalmente, estanho e chumbo. Essa tendência também pode ser vista na análise química do eletrólito, Figura 57 – pág. 80, onde podemos ver que os teores de estanho e chumbo decaíram de acordo com o tempo de ensaio, ou seja, o estanho e o chumbo, neste caso, estão sendo depositados junto com o cobre sobre o cátodo. Esse comportamento pode estar ocorrendo exatamente nesta fração devido ao fato de que a sua composição, Tabela 11 – pág. 52, apresenta os maiores teores de chumbo e estanho (13,8% e 26% respectivamente) encontrados nas frações de F3, ou seja, nas frações mais grosseiras e que foram usadas na preparação das soluções reais. O ensaio de eletro-obtenção e análise da camada eletrodepositada para essa amostra (SB dissolvida com água régia) foram repetidas cinco vezes e os resultados mantiveram-se os mesmos.

Retirando-se esse resultado discrepante pode-se fazer uma análise da eletro-obtenção com relação ao tipo de solução e o tempo do ensaio. Esse resultado está apresentado na Figura 59.

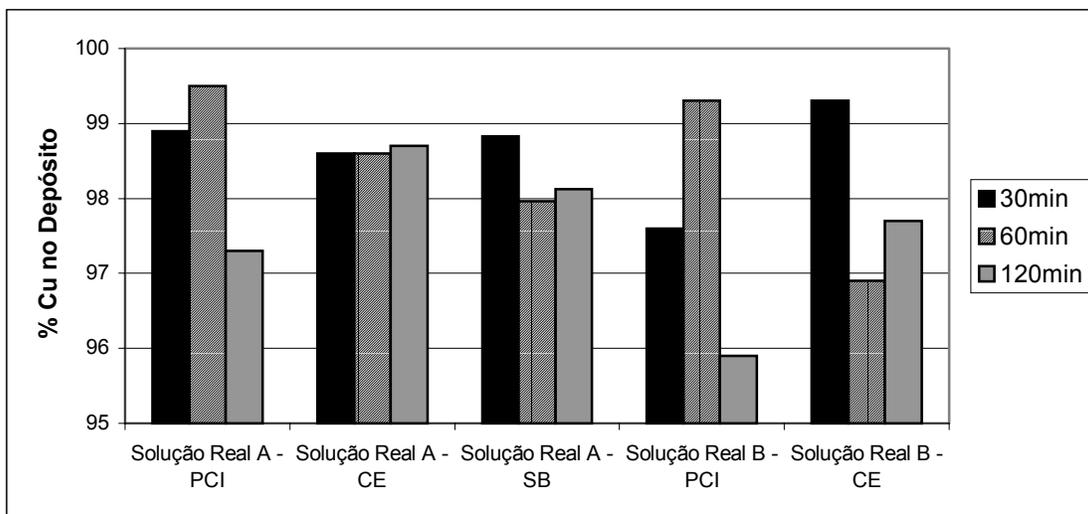


Figura 59 - Resultados da análise de Cu na camada eletrodepositada através de fluorescência de raio X para os três tipos de amostras dissolvidas com H_2SO_4 (solução real tipo A) ou com água-régia (solução real tipo B), com exceção da amostra de SB, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos de ensaio

De maneira geral, pode-se ver que os teores de cobre na camada eletrodepositada foram mais elevados nas soluções dissolvidas com ácido sulfúrico (solução real tipo A) do que nas soluções dissolvidas com água-régia, o que também vai ao encontro dos nossos objetivos, pois na metalurgia primária do cobre o ácido sulfúrico é empregado em larga escala. Com relação ao tempo de ensaio pode-se ver que o ensaio de 120 minutos tende a depositar mais impurezas, pois o teor de cobre, com exceções, está mais baixo do que nos ensaios de 30 minutos. Isso se deve provavelmente a dois fatores: o teor de cobre em solução já está bem baixo e o tempo suficiente para que outros elementos comecem a se depositar sobre o cátodo.

É importante salientar também que o cobre depositado no cátodo forma uma camada aderente, o que é muito útil, pois mesmo após cessar o processo de eletro-obtenção o cobre não retornará a solução.

Também foi possível calcular a eficiência de corrente das eletro-obtenções realizadas, sendo que para as soluções a base de ácido sulfúrico a média ficou em 41%, enquanto nas soluções com água-régia, a eficiência foi em torno de 30,5%. Os banhos de cobre ácido comerciais tem uma eficiência perto de 100%⁽¹⁰⁵⁾, porém a concentração das soluções comerciais são mais elevadas, em torno de 30 g/L, enquanto as soluções utilizadas nesse trabalho tem 5 g/L em média. Além disso, existem diferenças no potencial utilizado na eletro-obtenção comercial e também quanto a presença de aditivos nas soluções comerciais. Apesar disso podemos perceber que o cobre está depositando-se sobre o cátodo numa camada aderente e com um grau de pureza bastante elevado, podendo ser enviado para a metalurgia secundária do cobre ou então direto para o eletro-refino, obtendo cobre com alta pureza e pronto para o uso. Estudos mais aprofundados das condições de eletro-obtenção podem levar a maiores eficiências de corrente.

Com relação aos metais preciosos, em especial o ouro, vimos anteriormente que ele não se concentrou nas frações condutoras devido a perdas durante o processamento mecânico, além disso, a pequena quantidade presente nestas frações não se dissolve facilmente, principalmente com ácido sulfúrico. Desta maneira era esperado que nas eletro-obtenções não obtivéssemos vestígios de ouro nas camadas eletrodepositadas.

VI - ESTIMATIVA DE CUSTO

O objetivo deste tópico é apresentar apenas uma estimativa do custo operacional restrito ao processo (energia e reagentes) de reciclagem das sucatas de placas de circuito impresso, sem considerar custos de coleta, transporte, funcionários, instalações e equipamentos, pois todos os equipamentos utilizados estão em escala laboratorial. Além disso não foi incluído o custo da separação magnética, pois após a análise dos resultados obtidos, podemos considerar que a separação magnética é dispensável.

A Tabela 18 apresenta a estimativa do custo de energia para processar 1 tonelada de sucata de placas de circuito impresso e posterior eletro-obtenção de 53kg de cobre, considerando que na média possa ser recuperado 25% do cobre presente na tonelada inicial.

Tabela 18- Estimativa de custo energético dos vários equipamento utilizados na reciclagem de sucatas de placas de circuito impresso.

Cominuição e Separação Granulométrica					TOTAL
	Potência	Capacidade Processamento	R\$/hora	Tempo (h)/ Tonelada	Total (R\$)/ Tonelada
Moinho de Facas Rone	5HP	20 kg/hora	1,56	50	78,00
Moinho de Facas Retsch	2HP	5 kg/hora	0,62	200	124,00
Separador Granulométrico	300W	5 kg/hora	0,12	200	24,00
Separador Eletrostático					
Separador Equimag ES1010	650W	20 kg/hora	0,27	50	13,50
Eletro-obtenção				Tempo (h)/ 53kg	
Fonte de Tensão	127W	1kg/hora	0,41	53	22,00
					261,50
1kwh = R\$ 0,41 – CEEE (Dez 2004)					

Como podemos ver, o maior custo foi para o moinho de facas que faz a cominuição mais fina, embora este valor seja para processar uma tonelada, enquanto que o valor do custo de energia na eletro-obtenção seja calculado para 53kg, pois a massa restante já foi separada nos processos anteriores.

A Tabela 19 apresenta o custo do ácido sulfúrico usado na dissolução das amostras sólidas separadas eletrostaticamente, lembrando que pode-se recircular o ácido inúmeras vezes, ou seja, este custo tem que ser diluído de acordo com o tempo em que permanecer em uso. A quantidade de ácido sulfúrico necessário inicialmente (120 litros) foi estimada levando em consideração que de 1 tonelada de sucata, apenas uma fração, cerca de 16% ou 160kg serão realmente dissolvidas e enviados para eletro-obtenção.

Tabela 19- Estimativa de custo do ácido sulfúrico usado na dissolução das amostras enviadas para a eletro-obtenção.

Dissolução			TOTAL
	Litros / 160 kg	R\$/litro	Total (R\$)
Ácido Sulfúrico	120	8,00	960,00

Considerando que de uma tonelada de sucatas de placas de circuito impresso, possamos recuperar através de processamento mecânico e eletro-obtenção cerca de 25% do cobre presente, ou seja, 53kg e levando em conta o custo da energia gasta, cerca de R\$261, temos que, para obter uma tonelada de cobre a partir de sucata eletrônica teríamos um custo de cerca de R\$4.900,00 para a seqüência de processos utilizadas neste trabalho. O custo da tonelada de cobre no mercado está em torno de US\$3.000,00 ou R\$8.220,00 pela cotação atual⁽¹⁰⁶⁾.

VII - CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível obter várias conclusões a respeito das sucatas de placas de circuito impresso. A seguir estão listadas as principais:

- O processamento mecânico utilizado neste trabalho seguido de técnicas eletroquímicas mostrou-se bastante eficiente quanto à concentração dos metais em uma fração sólida, seguida de uma recuperação seletiva do cobre por eletro-obtenção.
- Nas primeiras etapas do processamento mecânico, cominuição e classificação granulométrica, foi possível observar que as sucatas de placas de circuito impresso são materiais de difícil cominuição e que o material cominuído tende a se concentrar na fração mais grosseira ($0,5 < F3 < 1,0$ mm) para os três tipos de amostras.
- Com a análise química destas frações verificou-se que os metais se concentram na F3, mais intensamente que os materiais restantes, principalmente o cobre, que alcança até 30 % na F3 de CE, teor esse muito acima dos 3 % de cobre que podem ser encontrados nos minérios de cobre. Essa tendência dos metais se concentrarem na fração mais grosseira se deve ao fato de que moer polímeros e cerâmicos é mais fácil que moer metais, ou seja, os metais permanecem com um tamanho de partícula superior aos demais materiais após a cominuição.
- Na separação magnética, a quantidade de metal que foi retida foi bastante baixa, o que mostra que nas sucatas de placas de circuito impresso o teor de ferro e níquel, que são os principais metais fortemente magnéticos, é pequeno.
- Após a separação magnética foi realizada a separação eletrostática, que se mostrou bastante eficiente, pois foi possível obter uma fração concentrada em metais, com destaque para o cobre, que alcançou 50 % na F3 de PCI, 60 % na F3 de CE e 40 % na F3 de SB. Mas o estanho e o chumbo também apresentaram teores bem interessantes, com mais de 30 % de Sn na F1 de PCI, 30 % na F1 de CE e 27 % na F3 de SB. Em termos de massa foi possível recuperar 25% do cobre na amostra de PCI, 71% na amostra de CE e 20% na amostra de SB.
- As perdas em termos de massa decorrentes do processamento mecânico foram de 12,7% em média para PCI, 8% para a amostra de CE e de 9,2% para a amostra de SB.
- A partir destas frações concentradas foi utilizada a eletro-obtenção para recuperar num primeiro momento o cobre. Essa recuperação foi possível, pois o teor de cobre nas soluções reais alcançou praticamente zero, enquanto o teor de estanho e chumbo manteve-se praticamente constante, o que comprova que somente os íons cobre estão sendo recuperados e depositados no cátodo. Esse comportamento também pode ser visto nas análises por fluorescência de raios X das camadas eletrodepositadas sobre o cátodo, onde o teor de cobre foi bastante elevado e o nível de impurezas bastante baixo.

- De forma geral, podemos concluir que é possível reciclar as placas de circuito impresso utilizando processamento mecânico e eletro-obtenção, pois já foi possível recuperar o cobre separadamente, o que pode ser feito para os demais elementos metálicos presentes.
- Já as frações não condutoras, que são consideradas o rejeito do processo, pois estão concentradas em polímeros e cerâmicos, poderão ser dispostas de maneira mais adequada, pois a maior parte dos elementos metálicos pode ser retirada. É importante ressaltar que o teor de cobre, estanho e chumbo nessas frações ainda são significativos, necessitando de um estudo mais aprofundado, principalmente do separador eletrostático, a fim de obter uma melhor regulagem e a quantidade ideal de passes para obter frações condutoras ainda mais concentradas e frações não condutoras com menos metais, em especial o chumbo, para poder dar um destino adequado a esse rejeito.
- Por fim podemos ver na estimativa de custo que o valor energético mostrou-se bastante elevado em relação ao custo da tonelada de cobre obtida via metalurgia primária, ou seja, são necessários equipamentos mais adequados, uma melhor regulagem destes equipamentos e principalmente um estudo mais aprofundado em escala industrial a fim de diminuir o custo de processamento por tonelada.

VIII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a recuperação de chumbo, estanho e ouro por técnicas eletroquímicas;
- Estudar a recuperação de ouro por técnicas hidrometalúrgicas;
- Purificar o cobre, depositado sobre o cátodo, através de técnicas de eletro-refino;
- Estudar o processo de eletro-obtenção a fim de melhorar a eficiência de corrente;
- Verificar a possibilidade de recuperação da solda (Pb e Sn) antes do processamento mecânico, através de processo térmicos;
- Estudar a presença de outros metais preciosos (ex. Ag e Pd) nas sucatas de placas de circuito impresso e possibilidades de recuperação;
- Caracterizar a fração não condutora (considerada resíduo neste trabalho) quanto aos tipos de polímeros e cerâmicos presentes
- Estudar a possibilidade de recuperação dos polímeros presentes na fração não condutora utilizando separação por densidade;
- Avaliar a importância da etapa de separação magnética;
- Ampliar o estudo da reciclagem de equipamentos eletro-eletrônicos para outros tipos de sucatas.
- Aprofundar a análise de custo do processo como um todo, incluindo coleta, transporte e equipamentos e avaliar os custos para recuperar outros metais, em especial o ouro, já que somente o custo de eletro-obtenção será acrescido, pois as etapas iniciais de processamento mecânico já terão sido realizadas.

IX - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - STUCKI, S., LUDWIG, C. Municipal Solid Waste Management. Springer – Germany. p. 1-21; 44-78. 2003.
- 2 - “O LIXO NOSSO DE CADA DIA”. <http://www.reciclagem.net>. Acessado em 08/12/2004.
- 3 - SAITO, I. Recovery of valuable metals from printed wiring board wastes. Trans. Mat. Res. Soc., Japão, v. 18A, p. 207-214. 1994.
- 4 - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE). Março de 2004. <http://abinee.org.br>. Acessado em 07/12/2004.
- 5 - ZHANG, S., FORSSBERG, E., et al. Aluminum recovery from electronic scrap by high-force[®] eddy-current separators. Resources, Conservation and Recycling, v. 23, p. 225-241, 1998.
- 6 - BERNARDES, A., WUTH, W., et al. Recycling of printed circuit boards by melting with oxidising/reducing top blowing process. In: TMS Annual Meeting, Orlando, EUA, p.363-375, 1997.
- 7 - ZHANG, S., FORSSBERG, E.. Intelligent liberation and classification of electronic scrap. Powder Technology, v.105, p. 295-301, 1999.
- 8 - SKERLOS, S. J., BASDERE, B. Environmental and economic view on cellular telephone remanufacturing. In: Proceedings Colloquium e-ecological manufacturing, Uni-Edition, Berlin, p. 143-148, 2003.
- 9 - TENÓRIO, J. A. S., MENETTI, R. P., CHAVES, A. P.. Production of non-ferrous metallic concentrates from electronic scrap. In: TMS Annual Meeting, Orlando, EUA, p. 505-509, 1997.

10 - FELIX, N., RIET, C. V.. Recycling of electronic scrap at um's hoboken smelter. In: International Precious Metals Conference, Vancouver, Canada, p. 159-169, 1994.

11 - MATTHEWS, H. S., et al. Disposition and end-of-life options for personal computers. <http://www.ce.cmu.edu/GreenDesign/comprec/>. Acessado em 05/10/2004.

12 - SENADO FEDERAL. Projeto de Lei Nº 203 de 1991.

13 - CONGRESSO NACIONAL. Projeto de Lei Nº 4.178/98. <http://www.camara.gov.br>. Acessado em 26/01/2004.

14 - GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Lei Nº 11.387 de 2003. <http://www.al.sp.gov.br>. Acessado em 07/12/2004.

15 - AMBIENTE BRASIL: Tratamento de Lixo Tecnológico no Brasil e União Européia. www.ambientebrasil.com.br. Acessado em 07/12/2004.

16 - GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Decreto Nº 38.356, de 01 de abril de 1998. Diário Oficial da União, 02 abr. 1998.

17 - GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Lei Nº 11.187, de 07 de julho de 1998. Diário Oficial da União. Jul. 1998.

18 - PEIRCE, J. J., WEINER, R. F., VESILIND, P. A. Environmental pollution and control. 4th ed. Chapter 14. p. 177-191. 1998.

19 - PIETRELLI, L.. Separation technologies: tools to improve the sustainable development. In: Rewas, San Sebastian, Espanha, p. 223-229. Sep. 1999.

20 - CATTANACH, R. E., et al. The handbook of environmentally conscious manufacturing – From design & production to labeling & recycling. IRWIN. p. 51-58. USA. 1995.

21 - YOUNG, S.B., VANDERBURG, W.H. Applying environmental life-cycle analysis to materials. JOM . Apr. 1994.

22 - BHAKTA, P.N.H. Recent technology and trends in automotive recycling. JOM. Feb. 1994.

23 - FLEISCHMANN, S. T., et al. Environmental aspects of design. ASM Handbook, Materials Selection and Design, vol. 20, p. 131-138. USA. 1997.

24 - WÜRTH ELEKTRONIK GmbH & Co. Apresenta uma tecnologia para fabricar placas de circuito impresso que podem ser mais facilmente recicladas. Disponível em: <http://www.wuerth-elektronik.de>. Acesso em: 22/01/04.

25 - TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN. Artigo publicado no jornal da universidade. Disponível em: <http://www.tu-dresden.de/presse/uj/archiv/0900.htm>. Acessado em 18/02/04.

26 - KOCH, P., KASPER, R.. Dismantling and process technology for electronic scrap and discarded electric appliances. Technik 37, Nr. 5. p. 211-220. 1996

27 - FREAR, D. R., WINTERBOTTOM, W. L.. Materials, processing, and reliability issues for PWB assemblies. JOM. p. 26. Jun. 1995.

28 - BRANDL, H., BOSSHARD, R., WEGMANN, M.. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. Hydrometallurgy 59, p. 319-326, 2001.

29 - RILEY, W. D., DAELLENBACH, C. B., GABLER, R. C.. Recycling of electronic scrap. U.S. Bureau of Mines, Albany Research Center. (ca. 1991).

30 - LEE, C. H. et al. Management of scrap computer recycling in Taiwan. Journal of Hazardous Materials. Vol. A73. p. 209-220. 2000.

31 - WEI, M. S., HUANG, K. H.. Recycling and reuse of industrial wastes in Taiwan. Waste Management. Vol. 21. p.93-97. 2001.

32 - ANDRADE, M. L. A., VIEIRA, J. R. M., CUNHA, L. M. S., KELLER, M. C.. A cadeia produtiva do cobre: panorama internacional e nacional. Disponível em: <http://www.abmbrasil/news>. Acessado em 22/01/04.

33 - STELTER, M.. Materials Recycling in the Case of Copper. In: Resources for Tomorrow – Materials Recycling. Freibeger, Alemanha. p. 25-39. Dezembro de 1997.

34 - RECYCLING – RESOURCES, RECYCLING METALS. National Association of Recycling Industries (NARI). p. 11-30. 1982.

35 - HAYES, P. C.. Process Principles in Minerals and Materials Production. Hayes Publishing CO. p. 29. Brisbane, Austrália, 1993.

36 - SUM, E. Y. L.. The recovery of metals from electronic scrap. JOM, p. 53-61, abr. 1991.

37 - ZHANG, S., FORSSBERG, E.. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. Resources, Conservation and Recycling, v. 21, p. 247-269, 1997.

38 - HOFFMANN, J. E.. Recovering precious metals from electronic scrap. JOM, July, 1992.

39 - POZZO, R.L., MALICSI, A.S., IWASAKI, I.. Removal of lead from printed circuit board scrap by an electrodisolution-delamination method. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 5, p. 21-34, 1991.

40 - LEGARTH, J. B.. Environmental decision making for recycling options. *Resources, Conservation and Recycling*. Vol. 19. p. 109-135. 1997.

41 - DISTIN, P. A.. Metals recovery from electronic scrap using mineral processing methods. In: 34th Annual Conference of Metallurgists of CIM, Vancouver, Canadá, p. 245-252, Aug. 1995.

42 - WANG, H. P., CHIEN, Y. et al. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes. *Chemosphere*, v. 40, p. 383-387, 2000.

43 - IN RHEE, K., et al. A recovery of gold from electronic scrap by mechanical separation, acid leaching and electrowinning. In: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, The Minerals, Metals & Materials Society, p. 469-473, 1995.

44 - Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the council on waste electrical and electronic equipment. *Official Journal Of The European Union*. 13/02/2003.

45 - NAKAZAWA, H., SHOUMING, W., KUDO, Y.. Bioleaching of Waste Printed Wiring Board using *Thiobacillus ferrooxidans*. In: *Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.

46 - SMIESZEK, Z., et al. Utilisation of wastes and secondary materials from non-ferrous industry for commercial product manufacture. In: *Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.

47 - SHICHANG, Z., et al. Recycling of electric materials. Trans. Mat. Res. Soc. vol. 18A. p. 201-206. Japão. 1994.

48 - SZCZYGIEL, Z. et al. The direct reduction of sulfide minerals for the recovery of precious metals. JOM. p. 55-59. Apr. 1998.

49 - SEEBACHER, H., et al. Recycling of electronic scrap. In: Rewas'2004 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. Madrid, Spain. p. 2623-2633. 2004.

50 - GLOE, K., MÜHL, P., KNOTHE, M.. Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waste products of the thick-layer technique. Hydrometallurgy, v. 25, p. 99-110, 1990.

51 - KELSALL, G. H., et al. Metal recovery from electronic scrap by leaching and electrowinning. In: Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.

52 - LEE, M. S., AHN, J. G., AHN, J. W.. Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution. Hydrometallurgy 70, p. 23-29, 2003.

53 - FRÍAS, C., et al. Valorisation of effluents from the printed circuit boards manufacturing industry. In: Rewas'2004 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. Madrid, Spain. p. 2635-2644. 2004.

54 - GLUSZCZYSZYN, A. et al. Secondary gold – recovery from electronic scrap in Poland. Recycling of Metalliferous Materials. IMM – The Institution of Mining and Metallurgy. p. 87-91. Birmingham, Inglaterra. Apr. 1990.

55 - VEJNAR, P., HRABÁK, V.. Recovery of non-ferrous and precious metals from secondary raw materials. Recycling of Metalliferous Materials. IMM – The Institution of Mining and Metallurgy. p. 275-281. Birmingham, Inglaterra. Apr. 1990.

56 - LA MARCA, F., MASSACCI, P., PIGA, L. Recovery of precious metals from spent electronic boards. In: Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.

57 - KINOSHITA, T., et al. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. Hydrometallurgy 69. p. 73-79. 2003.

58 - GANNI, H., BREZOVEC, P.. Recycle/recovery techniques for aqueous discharges from metal finishing operations. Proceedings of the Symposium on Electrochemical Technology Applied to Environmental Problems. Volume 95-12. The Electrochemical Society, Inc. p. 53-71. 1995.

59 - PLETCHER, D.. Electrochemical technology for a cleaner environment – fundamental considerations. Electrochemistry for a Cleaner Environment. Electrosynthesis Company, Inc. p. 11-49. 1992.

60 - SCOTT, K. et al. Electrochemical recycling of tin, lead and copper from stripping solution in the manufacture of circuit boards. Resources, Conservation and Recycling 20, p. 43-55, 1997.

61 - UBALDINI, S., et al. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. Waste Management 23, p. 245-252, 2003.

62 - SCHWARTZ, M., SUZUKI, R., NOBE, K.. Electrochemical removal and recovery of metals from waste streams. Proceedings of the Symposium on Electrochemical Technology Applied to Environmental Problems. Volume 95-12. The Electrochemical Society, Inc. p. 81-91. 1995.

63 - NJAU, K. N. et al. Electrochemical removal of nickel and chromate from dilute process water. 5th European Symposium on Electrochemical Engineering. p. 161-170. Exeter. 1999.

64 - FORNARI, P., ABBRUZZESE, C.. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. Hydrometallurgy 52. p. 209-222. 1999.

65 - ABRANTES, L. M., ARAÚJO, L. V., LEVI, M. D. Voltammetric studies on copper deposition/dissolution reactions in aqueous chloride solutions. Minerals Engineering. Vol. 8. No 12. p. 1467-1475. 1995.

66 - DINI, J. W.. Electrodeposition – The Materials Science of Coatings and Substrates. Aspect Publications Ltd. p. 232-237, 1993.

67 - BROWN, C. J.. Metal recovery by ion exchange and electrowinning. Electrochemistry for a Cleaner Environment. Electrosynthesis Company, Inc. p. 183-205. 1992.

68 - WILLS, B. A.. Mineral Processing Technology. 4th ed. Pergamon Press. Great Britain, 1988.

69 - TENÓRIO, J., OLIVEIRA, D., CHAVES, A.. Carbon-zinc batteries treatment by ore processing methods. In: Rewas, San Sebastian, Espanha. p. 1153-1160. 1999.

70 - VEIT, H. M., PEREIRA, C. C., BERNARDES, A. M.. Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. JOM, p. 45- 47. June 2002.

71 - VEIT, H. M., PEREIRA, C. C., HÖRLLE, L. F., BERNARDES, A. M.. Recycling of metals from PCB by dense medium separation processes. In: Recycling and Waste

Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.

72 - JACKEL, H. G., SCHUBERT, G., SANDER, S.. Size reduction of scrap by means of horizontal shaft shredders of the swing hammer type. In: Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.

73 - RON, A., PENEV, K.. Disassembly and recycling of electronic consumer products: an overview. Technovation. Vol. 15. Nº 6. p.363-374. 1995.

74 - NOAKES, M.. Using minerals processing technologies for the treatment of hazardous substances. In: Rewas, San Sebastian, Espanha. p. 27-36. 1999.

75 - SANDVIK, K. et al. Development of a mineral processing modelling program as a tool for optimal decisions in waste treatment. In: Rewas, San Sebastian, Espanha. p. 55-64. 1999.

76 - PEACE, J. Recovery, upgrading and recycling of steel scrap from pre-and post-incinerated refuse. La Revue de Métallurgie-CIT. Oct. 1999.

77 - JODY, B.J. et al. Recovery of recyclable materials from shredder residue. EPD Congress 1994. The Minerals, Metals & Materials Society. 1993.

78 - JODY, B.J., DANIELS, E.J., POMYKALA, Jr.J.A. Progress in recycling of automobile shredder residue. EPD Congress 1996. The Minerals, Metals & Materials Society. 1995.

79 - JODY, B.J. et al. Recovering recyclable materials from shredder residue. JOM. Feb. 1994.

80 - JUNGSMANN, A.; QUINDT, J. Alljig®-Technology for separation of building rubble and other secondary raw materials. In: Rewas, San Sebastian, Espanha, p. 367379. Sep. 1999.

81 - VEIT, H. M.. Emprego do processamento mecânico na reciclagem de sucata de placas de circuito impresso. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS. Porto Alegre 2001.

82 - MESINA, M. B., JONG, T. P. R., DALMIJN, W. L.. Identification and characterization of non-ferrous scrap metals by using an electromagnetic sensor. In: Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.

83 - FRANZREB, M., HABICH, U.. Development of new permanent magnet-based separator for recycling of ferrous microparticles from aqueous effluents. In: Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.

84 - TENÓRIO, J. A. S., ESPINOSA, D. C. R.. Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries. Journal of Power Sources 108, p. 70-73, 2002.

85 - FEARS, P.. Recycling plant expanded through non-ferrous metal separation. Aluminium 69. p. 121-122. 1993.

86 - FLETCHER, D., GERBER, R., MOORE, T.. An extended study of the electromagnetic separation of non-ferrous metals from insulators. IEEE Transactions on Magnetics. Vol 31. Nr. 6. p. 4187-4189. Nov. 1995.

87 - DODDIBA, G. et al. Dry separation of materials from waste electrical appliances. In: Rewas'2004 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. Madrid, Spain. p. 2613-2621. 2004.

88 - BUCH, R., DILLMANN, J., van der BEEK, A.. Reliable separation of nonferrous metals with eddy current separators. *Technik* 36. Nr. 9, p. 418-426. 1995.

89 - DASCALESCU, L. et al. Séparation Électrostatique : Complément des Procédés Mécaniques de Recyclage des Déchets Industriels. *Journal of Electrostatics* (Article in Press).

90 - REM, P., MARASPIN, F., BEVILACQUA, P.. Modelling the throw of metals and nonmetals in eddy current separations. *International Journal of Mineral Processing* 73, p. 1-11, 2004.

91 - ZHANG, S., FORSSBERG, E.. Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap. *Resources, Conservation and Recycling* 22, p. 143-162, 1998.

92 - FERRARA, G., BEVILACQUA, P., LORENZI, L., ZANIN, M.. The influence of particle shape on the dynamic dense medium separation of plastics. *International Journal of Mineral Processing* 59, p. 225-235, 2000.

93 - INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. European Commission. Sevilha, Espanha. Maio 2000.

94 - DAS, S. C., PANDA, B.. Electrowinning of Copper from Sulfate Electrolyte in Presence of Sulfurous Acid. *Hydrometallurgy* 59. p. 55-67, 2001.

95 - BISWAS, A. K., DAVENPORT, W. G.. *Extractive Metallurgy of Copper*. Pergamon Press. 1976.

96 - MOATS, M. S., HISKEY, J. B., COLLINS, D. W.. The Effect of Copper, Acid, and Temperature on the Diffusion Coefficient of Cupric Ions in Simulated Electrorefining Electrolytes. *Hydrometallurgy* 56, p. 255-268, 2000.

97 - AMER, A. M.. Processing of Copper Anodic-Slimes for Extraction of Valuable Metals. *Waste Management* 23, p. 763-770, 2003.

98 - CIFUENTES, L. et al.. On the Electrodialysis of Aqueous H₂SO₄ – CuSO₄ Electrolytes with Metallic Impurities. *Journal of Membrane Science* 207, p. 1-16, 2002.

99 - SVOBODA, J., FUJITA, T.. Recent developments in magnetic methods of material separation. *Minerals Engineering* 16, p. 785-792, 2003.

100 - CUI, J., FORSSBERG, E.. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials B99*, p. 243-263, 2003.

101 - SCHOBENHAUS, C., COELHO, C.E.S.. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Vol. III, DNPM. Brasília. 1988.

102 - SCHOBENHAUS, C., COELHO, C.E.S.. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Vol. II, DNPM. Brasília. 1986.

103 - SCHOBENHAUS, C., COELHO, C.E.S.. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Vol. IV, DNPM. Brasília. 1997.

104 - IZUMIKAWA, C.. Metal Recovery from Ash of Automobile Shredder Residue – Especially Focusing on Particle Shape. In: *Rewas 99 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*. San Sebastian, Espanha. p. 1777-1786. 1999.

105 - Curso de Galvanoplastia – Associação Brasileira de Tratamento de Superfície. Capítulo 8. São Paulo. 1995.

106 - Caderno do Cobre – Met@lica Jornal. <http://www.metalica.com.br>. Acessado em 13/12/2004.