



**Juliana Santos Sette de Oliveira**

**Caracterização morfológica, química e  
térmica de sucata eletrônica visando definir  
uma rota para recuperação de materiais**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza  
Co-orientador: Prof. Francisco José Moura

Rio de Janeiro  
Setembro de 2019



**Juliana Santos Sette de Oliveira**

**Caracterização morfológica, química e  
térmica de sucata eletrônica visando definir  
uma rota para recuperação de materiais**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –  
PUC-Rio

**Prof. Francisco José Moura**

Co-orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –  
PUC-Rio

**Prof. Alexandre Vargas Grillo**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio  
de Janeiro – IFRJ

**Prof. Bruno Ferreira dos Santos**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –  
PUC-Rio

**Prof. Ronald Rojas Hacha**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –  
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 06 de Setembro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Juliana Santos Sette de Oliveira**

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, Brasil).

#### Ficha Catalográfica

de Oliveira, Juliana Santos Sette

Caracterização morfológica, química e térmica de sucata eletrônica visando definir uma rota para recuperação de materiais / Juliana Santos Sette de Oliveira; orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza; co-orientador: Francisco José Moura. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais , 2019.

v., 106 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais .

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Sucata eletrônica;. 4. Placas de circuito impresso;. 5. Degradação térmica;. 6. Pirólise;. I. de Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães. II. Moura, Francisco José. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais . IV. Título.

CDD: 620.11

## Agradecimentos

À minha mãe, Regina Clara, por estar sempre ao meu lado, me fazendo acreditar no meu potencial.

Ao meu pai, Adhemar, e ao meu irmão, Adhemar Filho por apoiarem e respeitarem as minhas escolhas.

À minha Tia Táta e Yjaquir, pelo carinho incansável.

À meu orientador, Rodrigo Souza, pela amizade, confiança e apoio durante o período deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Francisco Moura, pelas idéias e auxílios durante o projeto, e através dele para o seu filho que cedeu os corpos moedores de vidro.

Ao técnico Henrique Meira, pelo apoio, disponibilidade, motivação, ajuda, entre outros tantos bons adjetivos...

Às minhas amigas e já mestres, Ana Dourado, Julia Cardoso e Renata Nofal, sem vocês tudo teria tido um peso muito maior. Obrigada pela amizade que construímos e apoio em todos os momentos.

Às minhas amigas de infância que sempre me fazem lembrar do quão capaz eu sou, Allana, Justine, Roberta e Thamires.

À Nathalli e ao Arthur Serpa, por me ajudarem nos momentos de dúvidas, prestando auxílio e apoio sempre.

Aos meus amigos da vida, da PUC, da ONG, poderia ficar o tempo que fosse citando nomes, vocês foram indispensáveis para este momento, obrigada por permanecerem do meu lado.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela oportunidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil(CAPES)- Código de Financiamento 001.

## Resumo

de Oliveira, Juliana Santos Sette; de Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães; Moura, Francisco José. **Caracterização morfológica, química e térmica de sucata eletrônica visando definir uma rota para recuperação de materiais**. Rio de Janeiro, 2019. 106p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O crescimento da produção de resíduos sólidos devido a evolução tecnológica, principalmente nos países em desenvolvimento, vem apresentando-se de maneira acelerada. Esta evolução acarreta na produção de novos produtos eletrônicos mais atualizados e, cada vez mais sofisticados quanto à composição química, com novas funcionalidades, tornando os antigos dispositivos obsoletos. O consumo exacerbado destes novos produtos contribui para um problema que ganha cada vez mais relevância no cenário mundial, o acúmulo de lixo eletrônico de origem urbana. O presente estudo contemplará como matéria prima amostras de placas de circuito impresso de computadores, conhecidas como PCIs, que são um padrão de barramentos, destinado a conectar periféricos à placa-mãe. Tendo em vista que nestes resíduos os teores de metais são tipicamente superiores àqueles de reservas naturais, torna-se interessante buscar rotas que viabilizem a reciclagem desses resíduos com a concomitante recuperação de constituintes de interesse ou concentração de precursores em distintos grupos para a posterior recuperação de metais. Nesta abordagem, foram realizadas análises termogravimétricas para acompanhar as melhores condições de processo e caracterização do material e produtos através de MEV/EDS. Assim, este material, tipicamente constituído por material orgânico (ex: plásticos como PVC) e constituintes inorgânicos (ex: metais e ligas metálicas), será submetido a um processamento térmico em forno tubular a 350 °C em atmosfera inerte, seguido de etapas de concentração. A partir de 300 °C a perda de massa se mantém constante, em torno de 30 %, e nas seguintes etapas aplicadas, 15 % da amostra total em constituintes metálicos com alto valor agregado, no caso Cu, Ni e Au, podem seguir para recuperação.

## Palavras-chave

Sucata eletrônica; Placas de circuito impresso; Degradação térmica; Pirólise;

## Abstract

de Oliveira, Juliana Santos Sette; de Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães (Advisor); Moura, Francisco José (Co-Advisor). **Morphological, chemical and thermic characterization of e-waste in order to define a route for materials recovery.** Rio de Janeiro, 2019. 106p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais , Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The production of solid residues due to technological development has been increasing fast, mainly in developing countries. This growth leads to the manufacture of improved electronic products with varied functions, which not only are better versions of the old ones but also more sophisticated in their chemical compounds. The excessive consumption of the new devices contributes to an issue which has been increasing internationally: the accumulation of electronic waste. The raw material used in this study are samples of computer printed circuit boards (PCBs), which are a bus pattern that connects peripherals to the motherboard. Since the metal content in these residues are typically more elevated than in the ones located in natural reserves, it is interesting to find ways to recycle those residues while recovering components of interest or precursor concentrations in distinct groups for later metal recovery. Thermogravimetric analysis were performed on this approach in order to observe the best conditions of the process and the characterization of material and products was through SEM/EDS. Thus, this material, typically composed by organic material (such as plastic or PVC) and inorganic constituents (such as metals and alloys), undergoes a thermal processing in tubular furnace at 350 °C in inert atmosphere, followed by the concentration steps. The mass loss is constant from 300 °C on, around 30 %. In the following steps, 15 % of the total sample presents metallic components with high added value, such as Cu, Ni and Au, may be recovered.

## Keywords

Eletronic scrap; Printed circuit boards; Thermal degradation; Pyrolysis;

# Sumário

1	Introdução	15
2	Objetivo	18
3	Revisão Bibliográfica	20
3.1	Sucata Eletrônica	20
3.2	Caracterização de Sucatas Eletrônicas	20
3.3	Processamento de Sucatas Eletrônicas	24
3.3.1	Operações Unitárias de Sistemas Particulados	24
3.3.1.1	Cominuição	25
3.3.1.2	Classificação granulométrica	25
3.3.1.3	Separação por densidade	26
3.3.1.4	Separação Magnética e Eletrostática	27
3.3.2	Processamento em Altas Temperaturas	28
3.3.3	Hidrometalurgia	30
3.3.4	Biometalurgia	31
3.3.5	Eletrometalurgia	32
3.4	Aspectos ambientais e econômicos	33
3.5	Análise Consolidada do Estado da Arte	35
4	Metodologia	37
4.1	Matéria-prima do estudo	37
4.2	Métodos experimentais e de caracterização de materiais	39
4.2.1	Processamento térmico em forno mufla	39
4.2.2	Análise termogravimétrica	39
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	40
4.2.4	Processamento térmico em forno tubular	40
4.2.5	Liberação mecânica dos constituintes	41
4.2.6	Classificação granulométrica do produto sólido do processamento em forno tubular	41
4.2.7	Separação magnética	42
5	Resultados e discussão	43
5.1	Caracterização das placas de circuito impresso	43
5.1.1	Placa tipo 1	43
5.1.2	Placa tipo 2	48
5.1.3	Placa tipo 3	52
5.2	Processamento térmico em forno tipo mufla	56
5.3	Caracterização dos produtos do processamento térmico no forno mufla	60
5.3.1	Fibra de vidro	60
5.3.2	Laminado	65
5.3.3	Contatos Liberados	68
5.4	Análise termogravimétrica	73

5.4.1	Análise dos Tipos de Placas	74
5.4.2	Análise da Atmosfera	78
5.5	Processamento térmico em forno tubular	79
5.5.1	Comparação entre forno Mufla e forno Tubular	80
5.5.2	Comparação das atmosferas utilizadas no forno tubular	81
5.5.3	Pirólise	82
5.6	Liberação mecânica dos constituintes	84
5.7	Classificação granulométrica	85
5.8	Separação magnética	88
5.9	Visão consolidada do fluxograma desenvolvido	89
5.10	Caracterização via microscopia eletrônica dos produtos gerados	90
5.10.1	Fibra de vidro	90
5.10.2	Laminado	93
5.10.3	Contatos Recuperados na Separação Magnética	95
6	Considerações Finais	<b>99</b>
7	Sugestão para trabalhos futuros	<b>101</b>
8	Referências Bibliográficas	<b>103</b>

## Lista de figuras

Figura 4.1	Placa de Memória RAM.	37
Figura 4.2	Placa de HD.	38
Figura 4.3	Placa Tipo 1.	38
Figura 4.4	Placa Tipo 2.	38
Figura 4.5	Placa Tipo 3.	39
Figura 4.6	Esquema para liberação mecânica do resíduo sólido do processamento térmico.	41
Figura 5.1	Análise morfológica da Placa tipo 1 (magnificação do equipamento de 30x).	43
Figura 5.2	Região analisada por EDS na placa do tipo 1.	44
Figura 5.3	Região analisada por EDS na placa do tipo 1.	45
Figura 5.4	Região analisada por EDS na placa do tipo 1.	45
Figura 5.5	Mapeamento dos elementos químicos identificados como mais relevantes nas placas do tipo 1.	47
Figura 5.6	Análise morfológica da Placa tipo 2 (magnificação do equipamento de 30x).	48
Figura 5.7	Região analisada por EDS na placa do tipo 2.	49
Figura 5.8	Região analisada por EDS na placa do tipo 2.	49
Figura 5.9	Região analisada por EDS na placa do tipo 2.	50
Figura 5.10	Mapeamento dos elementos químicos identificados como mais relevantes nas placas do tipo 2.	51
Figura 5.11	Análise morfológica da Placa tipo 3 (magnificação do equipamento de 30x).	52
Figura 5.12	Região analisada por EDS na placa do tipo 3.	53
Figura 5.13	Região analisada por EDS na placa do tipo 3.	53
Figura 5.14	Região analisada por EDS na placa do tipo 3.	54
Figura 5.15	Mapeamento dos elementos químicos identificados como mais relevantes nas placas do tipo 3.	55
Figura 5.16	Mapeamento do níquel na placa 3.	56
Figura 5.17	Perda de massa dos diferentes tipos de placas em diferentes temperaturas em forno mufla por 1 hora.	57
Figura 5.18	Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a) T=200 °C; b)T=300 °C	58
Figura 5.19	Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a) T=400 °C; b)T=500 °C	59
Figura 5.20	Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a) T=600 °C; b)T=700 °C	59
Figura 5.21	Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a) T=800 °C; b)T=900 °C	60
Figura 5.22	Análise morfológica da fibra de vidro (magnificação do equipamento de 200x).	61
Figura 5.23	Análise morfológica da fibra de vidro (magnificação do equipamento de 400x).	61
Figura 5.24	Região analisada por EDS na fibra de vidro.	62

Figura 5.25 Região analisada por EDS na fibra de vidro.	63
Figura 5.26 Região analisada por EDS na fibra de vidro.	63
Figura 5.27 Região analisada por EDS na fibra de vidro.	64
Figura 5.28 Análise morfológica do laminado (magnificação do equipamento de 500x).	65
Figura 5.29 Região analisada por EDS no laminado.	66
Figura 5.30 Região analisada por EDS no laminado.	66
Figura 5.31 Região analisada por EDS no laminado.	67
Figura 5.32 Região analisada por EDS no laminado.	68
Figura 5.33 Análise morfológica de um contato (magnificação do equipamento de 30x).	69
Figura 5.34 Análise morfológica de um contato (magnificação do equipamento de 500x).	70
Figura 5.35 Região analisada por EDS do contato.	71
Figura 5.36 Região analisada por EDS do contato.	71
Figura 5.37 Região analisada por EDS do contato.	72
Figura 5.38 Região analisada por EDS do contato.	73
Figura 5.39 Comportamento da placa tipo 1 em atmosfera inerte e oxidante em rampa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> durante a variação da temperatura de 25 °C a 1000 °C.	74
Figura 5.40 Comportamento da placa tipo 2 em atmosfera inerte e oxidante em rampa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> durante a variação da temperatura de 25 °C a 1000 °C.	75
Figura 5.41 Comportamento da placa tipo 3 em atmosfera inerte e oxidante em rampa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> durante a variação da temperatura de 25 °C a 1000 °C.	75
Figura 5.42 TG de diferentes materiais poliméricos. Adaptado de (BHASKAR et al., 2006).	76
Figura 5.43 Comportamento dos 3 tipos de placas em atmosfera inerte em rampa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> durante a variação da temperatura de 25 °C a 1000 °C.	78
Figura 5.44 Comportamento dos 3 tipos de placas em atmosfera oxidante em rampa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> durante a variação da temperatura de 25 °C a 1000 °C.	79
Figura 5.45 Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a) T=300 °C; b) T=400 °C.	80
Figura 5.46 Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno tubular com atmosfera de ar comprimido por 1 hora: a) T=300 °C; b) T=400 °C.	81
Figura 5.47 Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno tubular com atmosfera argônio por 1 hora: a) T=300 °C; b) T=400 °C.	82
Figura 5.48 Aspecto morfológico antes e após o processamento térmico em forno tubular a 350 °C com atmosfera de argônio por 1 hora: a) Antes do processo; b) Após o processo.	83
Figura 5.49 Resíduo Líquido do processamento térmico.	84
Figura 5.50 Material após liberação dos constituintes.	85
Figura 5.51 Material retido na peneira de 4,75 mm.	85

Figura 5.52 Material retido na peneira de 4,75 mm separado manualmente: a) Fibras de vidro; b) Lâminas de cobre; c) Material não desaglomerado.	86
Figura 5.53 Material retido na peneira: a) 2,8 mm; b) 1,4 mm; c) 0,71 mm.	86
Figura 5.54 Material retido na peneira: a) 0,5 mm; b) 0,212 mm.	86
Figura 5.55 Material retido na peneira: a) 0,18 mm; b) < 0,18 mm.	87
Figura 5.56 Fração magnética do produto sólido.	88
Figura 5.57 Visão consolidada do fluxograma desenvolvido e seus principais fluxos materiais.	89
Figura 5.58 Análise morfológica da fibra de vidro após a pirólise (magnificação do equipamento de 30x).	90
Figura 5.59 Análise morfológica da fibra de vidro após a pirólise (magnificação do equipamento de 400x).	91
Figura 5.60 Região analisada por EDS na fibra de vidro.	91
Figura 5.61 Região analisada por EDS na fibra de vidro.	92
Figura 5.62 Análise morfológica da fibra de vidro após a pirólise (magnificação do equipamento de 400x).	93
Figura 5.63 Mapeamento dos componentes presentes no laminado.	94
Figura 5.64 Mapeamento do conjunto de elementos presentes no laminado.	94
Figura 5.65 Análise morfológica do contato (magnificação do equipamento de 30x).	95
Figura 5.66 Região analisada por EDS no contato.	96
Figura 5.67 Região analisada por EDS no contato.	97
Figura 5.68 Região analisada por EDS no contato.	97
Figura 5.69 Mapeamento dos componentes presentes no contato	98

## Lista de tabelas

Tabela 3.1	Conteúdo de uma placa de circuito impresso de computador (adaptado de HINO et al., 2009).	22
Tabela 3.2	Teor metálico encontrado em minérios e placas de circuito impresso. Adaptado de (BIZZO; FIGUEIREDO; ANDRADE, 2014)	33
Tabela 3.3	Valor de venda de diferentes metais em dólar por tonelada. Adaptado de: London Metal Exchange (2019).	34
Tabela 5.1	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.2.	44
Tabela 5.2	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.3.	45
Tabela 5.3	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.4.	46
Tabela 5.4	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.7.	49
Tabela 5.5	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.8.	50
Tabela 5.6	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.9.	50
Tabela 5.7	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.12.	53
Tabela 5.8	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.13.	54
Tabela 5.9	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.14.	54
Tabela 5.10	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.24.	62
Tabela 5.11	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.25.	63
Tabela 5.12	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.26.	64
Tabela 5.13	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.27.	64
Tabela 5.14	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.29.	66
Tabela 5.15	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.30.	67
Tabela 5.16	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.31.	67
Tabela 5.17	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.32.	68
Tabela 5.18	Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.35	71

Tabela 5.19 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.36.	72
Tabela 5.20 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.37	72
Tabela 5.21 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.38	73
Tabela 5.22 Produtos químicos resultantes da termodegradação de polímeros. Adaptado de Revista ABHO (2013).	77
Tabela 5.23 Perda de massa do processamento térmico em diferentes fornos a 300 °C e 400 °C.	80
Tabela 5.24 Perda de massa das placas de circuito impresso processadas em forno tubular sob atmosfera de ar comprimido e atmosfera de argônio nas temperaturas de 300 °C ou 400 °C.	82
Tabela 5.25 Massa de PCI processada e quantidade e perda de massa do resíduo sólido.	83
Tabela 5.26 Massa e porcentagem do material retido na peneiração	87
Tabela 5.27 Massa e porcentagem dos 3 tipos diferentes de materiais retidos na peneira de 4,75 mm	87
Tabela 5.28 Massa magnética do produto sólido do processamento térmico	88
Tabela 5.29 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.60.	92
Tabela 5.30 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.61.	92
Tabela 5.31 Teor dos elementos encontrados em toda a região da figura 5.64	95
Tabela 5.32 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.66.	96
Tabela 5.33 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.67.	97
Tabela 5.34 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.68.	98

*"Happiness can be found, even in the darkest of times, if one only remembers to turn on the light."*

**Albus Dumbledore**, *Harry Potter and the Prisoner of Azkaban*.

# 1

## Introdução

Com o crescente aumento populacional e desenvolvimento tecnológico ao longo dos anos, verifica-se um concomitante aumento na produção e na diversidade de materiais obsoletos, danificados e descartados, gerando um novo passivo ambiental denominado resíduo sólido, ou simplesmente lixo urbano. Sob essa perspectiva, é natural que o seu acúmulo e necessidade de tratamento/aproveitamento se apresentem como um importante desafio para futuras gerações.

Recentemente, observa-se um aumento relacionado a um tipo de lixo urbano específico, decorrente da evolução tecnológica, no caso a sucata eletrônica. Neste contexto, a produção de produtos eletroeletrônicos mais atualizados, com novas funcionalidades e um tempo de desatualização cada vez menor, nota-se uma clara tendência quanto ao fortalecimento do padrão de consumo associado a esses itens o que, por sua vez, contribui para um problema que ganha cada vez mais relevância no cenário mundial, o lixo eletrônico de origem urbana.

Dentre os resíduos eletrônicos gerados encontram-se as placas de circuito impresso, conhecidas como PCI, típicos constituintes de equipamentos eletrônicos ou de tecnologia, tais como computadores, smartphones, brinquedos, entre outros. A sua composição é vasta, contendo desde metais preciosos, metais-base, metais pesados, a materiais poliméricos e cerâmicos. A placa se comporta como um isolante e as películas formam as trilhas que tem a função de conectar os diversos componentes presentes. Os impulsos elétricos gerados são transmitidos para os componentes, permitindo o funcionamento do sistema de acordo com a sua finalidade (ANDRADE, 2002).

A compra de novos produtos e conseqüentemente o aumento do volume de lixo eletrônico gera uma quantidade grande de aparelhos e peças antigas obsoletas que precisam ser descartadas e que, se forem rejeitadas de forma incorreta, podem gerar um grande prejuízo para o meio ambiente e para a saúde da população devido a presença de metais pesados altamente tóxicos, tais como o mercúrio, cádmio, berílio e o chumbo. (SEBRAE, 2015).

De acordo com o relatório da Plataforma para Aceleração da Econo-

mia Circular, foram gerados mais de 44 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos no ano de 2017, isto representa 8 % a mais do que em 2014 e correspondente a mais de 6 quilos para cada habitante do planeta. Neste particular, existe uma projeção de um crescimento de mais 17 % para 2021, e se as tendências atuais permanecerem, a produção de lixo eletrônico global alcançará 120 milhões de toneladas ao ano em 2050. Ainda de acordo com o mesmo relatório, em 2017, apenas 20 %, ou aproximadamente 9 milhões de toneladas, de todo o lixo eletrônico mundial foram reciclados o que, obviamente, é acompanhado por impactos econômicos negativos. Em dado do mesmo ano, estima-se que o lixo eletrônico continha significativos conteúdos de metais com elevado valor agregado tais como ouro, prata, cobre, e paládio, muitas vezes em teores significativamente superiores aos praticados em minas e reservas naturais exploradas economicamente. A estimativa de valor perdido para este dado foi relatada como sendo da ordem de 55 bilhões de dólares.

No que tange ao potencial de exploração metalúrgica desse tipo de resíduo, o lixo eletrônico contém até 7 % do ouro identificado do mundo, o que representa 100 vezes mais ouro por tonelada de lixo eletrônico do que em uma mesma unidade de um minério típico desse metal. Sob essa perspectiva, enfatiza-se a necessidade de estabelecimento de uma economia circular, onde os resíduos e co-produtos possam ser reutilizados como insumos em outros fluxogramas de processo, minimizando impactos ambientais e gerando empregos assim como atenuando os danos colaterais da atividade extrativa e do descarte inapropriado. A título de ilustração, o modelo de economia circular, uma vez empregado no setor eletrônico, poderia reduzir gastos financeiros para consumidores em até 7 % em 2030 e em 14 % para o ano 2040 (WORLD ECONOMIC FORUM, 2019).

Tendo em vista as iminentes necessidades de tratamento desses materiais e seu potencial econômico ainda não aproveitado na totalidade, existem diversas opções consideradas para o seu aproveitamento tecnológico, tais como: reuso, reciclagem, incineração e/ou aterro sanitário. Dentre eles, destaca-se a reciclagem como o mais importante em termos de proteção ambiental e recuperação de metais. Devido a oportunidade, surge um novo termo denominado *Urban Mining* que traduzido para o português, entende-se como Mineração Urbana. Este, por sua vez, pode ser definido como a aplicação das operações unitárias e processos de extração em resíduos sólidos urbanos, em particular àqueles de natureza eletroeletrônica, como uma alternativa para recuperar as matérias primas de interesse tecnológico, em particular metais (TESFAYE et al., 2017).

Apesar do baixo número de lixo eletrônico efetivamente reciclado no Brasil, apenas 3% do total produzido, o aproveitamento destes resíduos sólidos vem se tornando uma relevante oportunidade de empreender, apresentando lucros não desprezíveis associados com a possibilidade de inserção social via geração de empregos. Tal cenário, vinculado a grande produção e alta toxicidade dos resíduos, motivou a criação da chamada Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), promulgada em 2010, com implementação definitiva em Agosto de 2014. Esta, como esperado, prevê a redução de produção, disposição correta e reaproveitamento de resíduos sólidos. É válido ressaltar que um aspecto importante da PNRS está associado com a implementação da logística reversa, onde fica evidenciada a responsabilidade mútua entre fabricantes, distribuidores, varejistas, usuários e consumidores pela coleta e destinação ambientalmente correta dos resíduos sólidos, dentre eles os resíduos eletrônicos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2010).

Tendo em vista o exposto, verifica-se que o estudo de problemas relacionados ao lixo eletrônico é um campo do conhecimento ainda a ser consolidado, tendo em vista que existem questões de legislação ainda por serem definidas, identificação de possíveis danos a longo prazo, tais como a contaminação por metais pesados. Todavia, torna-se cada vez mais claro que a mudança deste cenário passa por uma quebra de paradigma tecnológico onde o lixo eletrônico deve passar a ser identificado como uma fonte de recuperação de matéria prima, geração de emprego e diminuição de exploração desenfreada (BAKHIYI et al., 2018).

## 2 Objetivo

Sob a presente perspectiva, o presente trabalho de pesquisa tem por objetivo geral contribuir para o estabelecimento de uma rota de processamento químico de amostras de sucata eletrônica urbana que aproveite grande parte dos constituintes materiais de placas PCI. Neste particular, foram recebidas amostras, por meio de um centro de coleta e desmonte de artigos eletrônicos do Estado do Rio de Janeiro, constituídas por contatos de memórias de acesso aleatório (RAM), também conhecidas como *Random Access Memories*, e conexões com dispositivos de armazenamento de dados do tipo disco-rígido, no caso oriundos do termo *Hard Disc Drive*. Em termos específicos, o estudo se propõe a apreciar as seguintes iniciativas:

- Avaliar rotas de degradação térmica como uma alternativa para aproveitamento da fração orgânica via produção de energia, direta ou indiretamente. No caso combustão do conteúdo de carbono ou geração de um combustível líquido decorrente do processamento térmico em atmosfera inerte.
- Liberação dos constituintes após o processamento térmico via desagregação das frações cerâmica, metálica e orgânica remanescente. Neste particular, existe uma clara motivação quanto à diminuição das demandas energéticas relacionadas à moagem de materiais plásticos, altamente susceptíveis à deformação, como àqueles presentes em placas PCI.
- Classificação granulométrica voltada para a recuperação de constituintes concentrados em diferentes dimensões.
- Utilização da operação unitária de separação magnética a fim de recuperar conteúdo particulado sensível a aplicação de campos desta natureza.
- Caracterização dos fluxos materiais envolvidos, desde a matéria-prima recebida até os produtos reacionais, via microscopia eletrônica de varredura e microanálise química, pontual e mapeamento elementar, via detecção de raios-X característicos decorrentes de interações eletrônicas entre o feixe de elétrons do microscópio e as amostras.

Por fim, espera-se que o presente desenvolvimento se caracterize como o ponto de partida para a consolidação de um fluxograma de processos químicos voltados para o aproveitamento tecnológico de sucatas eletrônicas urbanas.

### 3

## Revisão Bibliográfica

Na revisão bibliográfica será apresentado um breve panorama do estado da arte associada com o aproveitamento da sucata eletrônica, abordando desde a composição típica destes resíduos sólidos urbanos até a recuperação de materiais de interesse, em especial metais. Nesse particular, serão contemplados trabalhos que envolvem o beneficiamento físico assim como o processamento químicos destes materiais.

### 3.1

#### Sucata Eletrônica

Sucata eletrônica ou lixo eletrônico são nomes dados aos resíduos de origem eletrônica resultante da rápida obsolescência destes objetos. O lixo eletrônico engloba eletrodomésticos grandes e pequenos, brinquedos, dispositivos médicos, instrumentos de monitoramento e controle, dispensadores automáticos, tecnologia da informação e equipamentos de telecomunicação (RAO; SULTANA; KOTA, 2017).

Atualmente, as residências e os escritórios estão cada vez mais equipados com aparelhos que contêm ao menos um dispositivo para contato ou bateria. Esses aparelhos trazem diversas facilidades para o dia a dia, agilizam a comunicação e trazem facilidade no trabalho. No entanto, a composição de tais equipamentos engloba materiais cada vez mais escassos que podem ser tanto perigosos como valiosos. A grande questão ambiental encontra-se no fato de que no final da vida útil, grande parte desses produtos não apresenta coleta adequada tampouco tratamento, o que resulta no acúmulo em locais indevidos e conseqüente poluição ambiental. Também é válido destacar que, nesse cenário, metais valiosos não são recuperados e ficam suscetíveis a proporcionar danos ambientais assim como à saúde humana (KUEHR, 2019).

### 3.2

#### Caracterização de Sucatas Eletrônicas

Como citado anteriormente, o lixo eletrônico contém materiais perigosos, valiosos e escassos. Os materiais perigosos incluem metais pesados

como mercúrio, chumbo, cromo, cádmio e substâncias químicas, tais como substâncias com potencial efeito deletério à camada de ozônio. Além de materiais perigosos, o lixo eletrônico apresenta em sua composição materiais com significativo valor agregado como cobre, alumínio plásticos e metais preciosos, tais como ouro, prata, platina e paládio; que podem ser reciclados (BAKHIYI et al., 2018; KUEHR, 2019).

No contexto de lixo eletrônico as placas de circuito impresso, comumente conhecidas como PCI ou PCB (em inglês, *Printed Circuit Board*), ganham destaque por estarem presentes em basicamente todo aparelho de origem eletrônica, representando cerca de 30 % em massa desses equipamentos, como por exemplo telefones celulares e computadores. Os resíduos de PCI podem conter até 60 elementos em sua composição química basal (BERNARDES et al., 1997; HINO et al., 2009; WANG; XU, 2014).

As placas de circuito impresso possuem uma função dupla; sustentação dos componentes na posição correta de funcionamento e de fornecer os percursos para que a corrente exigida para funcionamento se estabeleça e transite. A placa de circuito impresso se divide em camadas condutoras e camadas isolantes (HAVLÍK et al., 2016).

A placas de circuito impresso apresentam três grupos de elementos em sua composição: metais, não-metais e orgânicos. A estrutura básica de uma PCI é uma mistura heterogênea de materias orgânicos, metais e fibra de vidro reforçada com resina epóxi (CUI; FORSSBERG, 2003; GUO et al., 2010; HALL; WILLIAMS, 2007; WANG; XU, 2014). Sua composição em massa total de acordo com a finalidade da PCI (elétrico ou eletrônico), tipo de dispositivo, ano de fabricação, além de outros fatores. Cada um desses grupos representa aproximadamente 1/3 da massa da placa de circuito impresso (SZAŁATKIEWICZ, 2014). Um exemplo da análise elementar de uma PCI de computador é apresentada na Tabela 3.1 exposta na sequência.

Tabela 3.1: Conteúdo de uma placa de circuito impresso de computador (adaptado de HINO et al., 2009).

Material	Elemento	Massa (%)	Total Massa (%)
Orgânico Resina Epóxi	C	18,1	31,8
	H	1,8	
	N	0,32	
	Oorg	6,03	
	Br	5,07	
	Sb	0,45	
Não Metal (Fibra de Vidro ou Cerâmica)	SiO <sub>2</sub> /Si	24,7	37,6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,35	
	CaO/Ca	3,36	
	MgO/Mg	0,081	
	BaO/Ba	0,0022	
	NaO/Na	0,09	
	SrO/Sr	0,035	
Metais Soldas	Cu	14,6	30,1
	Sn	5,62	
	Pb	2,96	
Elementos de construção	Fe	4,79	
	Ni	1,65	
	Cr	0,356	
	Mo	0,016	
Conectores	Ag	0,045	
	Au	0,0205	
	Pd	0,022	

Os principais metais presentes em uma placa de circuito impresso de computador são o cobre usado como um condutor de corrente elétrica e o estanho utilizado na solda para conexões entre elementos na placa. Até 2006, soldas contendo chumbo eram permitidas (Sn 65 %, Pb 37 %), porém desde então uma diretiva entrou em vigor e o uso de Pb permitido na solda foi reduzido, acarretando no aumento do teor de Ag. As novas soldas sem chumbo compostas principalmente por Sn 95,5 %, Ag 3,8 %, Cu 0,7 %; Sn 96,1 %, Ag 2,6 %, são as frequentemente utilizadas agora na manufatura de novas placas (SZALATKIEWICZ, 2014). Em termos de percentual em massa, é conveniente destacar que o cobre está contribuindo com cerca de 14,6 % o, que, por sua vez é significativamente superior a qualquer

ocorrência mineral explorada (SCHLESINGER et al., 2011).

Como citado anteriormente, os metais preciosos também são encontrados em PCIs, principalmente em eletrônicos. A prata é utilizada principalmente em solda e contatos, enquanto o ouro encontra-se como um revestimento de contatos como forma de proteção para eventuais oxidações. Além disso, o paládio está sendo usado em contatos e capacitores. Outros metais como Fe, Ni e Cr estão presentes como elementos estruturais para contatos da placa na atuação eletromagnética com a bobina externa. Vale ressaltar que há a possibilidade de presença de metais perigosos como cádmio, chumbo e berílio em sua composição (QUAN et al., 2010; SZAŁATKIEWICZ, 2014).

As PCI recebem uma classificação de acordo com a composição do isolante utilizado, o tipo FR-4 (manta de fibra de vidro trançada, impregnada com resina epóxi) é mais utilizado atualmente, por possuir boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, todavia, existem outros tipos de PCI, com outras composições de isolantes. Este tipo de isolante, é preenchido com retardadores de chama para diminuir sua inflamabilidade. O tetrabromobisfenol é amplamente utilizado para este fim. Além disso, o Sb também está sendo usado em PCIs devido à sua capacidade de diminuir ainda mais a inflamabilidade (SZAŁATKIEWICZ, 2014; UREY; HOLMSTROM; YALCINKAYA, 2008).

As fibras de vidro presentes nas placas de circuito impresso apresentam em sua composição uma mistura de óxidos de Si, Al, Ca, Mg e B. Este é um material composto por filamentos muito finos de  $\text{SiO}_2$  que se agregam no caso das PCIs pela aplicação de resina epóxi. Em sua composição pode-se ainda ter a presença de alguma substância catalisadora para a fabricação, sendo assim pode conter óxidos de potássio, ferro, cálcio e alumínio (PIOVESAN et al., 2013).

As substâncias orgânicas presentes na placa são principalmente materiais que contêm átomos de C, H, O e Br. Os plásticos presentes em uma placa de PCI de computador representam em média, 30 % da composição, visto que são polímeros (polietileno, polipropileno, poliésteres e policarbonetos) e plásticos halogenados (MENETTI, R. P., CHAVES, A. P., TENÓRIO, 1996; SZAŁATKIEWICZ, 2014).

Recentemente, observa-se que muitos trabalhos foram desenvolvidos para a recuperação de metais preciosos e remoção de elementos nocivos de placas de circuito impresso. A pureza dos metais preciosos em PCI chegam a ser, por vezes, uma ordem de grandeza superior a vezes maiores do que a de um minério. A combinação de métodos químicos e mecânicos

são caminhos da reciclagem de lixo eletrônico. Métodos químicos englobam pirólise, combustão, hidratação e eletrólise. Devido ao baixo custo e fácil operação, a maior parte da PCI é processada utilizando queima em locais abertos e lavagem ácida, gerando uma grande quantidade de emissões gasosas e líquidas com grande probabilidade de apresentarem características tóxicas (LI et al., 2007)

### 3.3

#### **Processamento de Sucatas Eletrônicas**

A combinação de processos mecânicos seguido de processamento químico apresenta-se como um caminho eficiente da recuperação de metais via aproveitamento de resíduos. Os principais processos químicos no ramo da metalurgia extrativa são os processamentos em altas temperaturas (pirometalurgia), hidrometalurgia, eletrometalurgia e biometalurgia, além das operações unitárias de beneficiamento físico ao longo das rotas selecionadas. Todavia, observa-se uma tendência com relação ao emprego de técnicas combinadas com o objetivo de que um processo unitário possa complementar o outro (DE MARCO et al., 2008).

#### 3.3.1

##### **Operações Unitárias de Sistemas Particulados**

A maior parte das pesquisas envolvendo lixo eletrônico empregam métodos físicos de natureza mecânica como alternativa para um tratamento preliminar com o intuito de reduzir o tamanho da partícula de modo a liberar os constituintes assim como estabelecimento de condições seletivas voltadas para a separação, e conseqüente, de frações de materiais de interesse. Neste particular, são contempladas as operações unitárias de cominuição, classificação granulométrica e separação (gravimétrica, magnética e eletrostática). Como detalhado anteriormente, este processamento mecânico, no tratamento do lixo eletrônico não é suficiente para obter um único metal puro, todavia assim como no processamento mineral, tem a função de concentrar constituintes com base na diferença entre propriedades específicas (ex: densidade).

A título de ilustração generalista, em um estudo de Veit (2001), verificou-se que após a realização das etapas de cominuição, classificação e concentração é possível obter uma fração com concentração de 80 % em metais.

### 3.3.1.1

#### **Cominuição**

Hanafi et al. (2012) realizaram um estudo de recuperação de materiais em tipos de PCI de três diferentes origens; PCIs de celulares, PCIs de computadores e cartões de memória. Nos experimentos foram utilizados moinhos de bolas e de discos. Antes da etapa de cominuição as amostras foram desmontadas manualmente e cortadas em pedaços de 20 mm x 10 mm, e após esta etapa de preparação, foram encaminhadas para os moinhos. Embora apresentem a mesma função de moer as amostras, diferenças foram encontradas no produto da cominuição. Neste caso, o moinho de bolas, trabalhando com 25 gramas, foi capaz de reduzir o tamanho para 100 microns em 2 horas ao passo que o correspondente equipamento usando discos tinha a capacidade de moer até 200 gramas de amostra, atingindo o tamanho de partícula de 100 microns após 40 minutos. No entanto, após uma análise da distribuição do tamanho das partículas, concluiu-se que o moinho de bolas produz resultados mais uniformes. O moinho de discos não foi capaz de pulverizar algumas partes da amostra. Além disso, através de análises realizadas por difração de raios-X (DRX), pode-se concluir que no moinho de bolas os constituintes liberados continuam C, O, Al, Si, Ca, Fe e Cu o que, por sua vez, não se materializou na moagem com discos, visto que não se observou Ca e Fe liberados que por sua vez se reportavam ao resíduo descartado.

### 3.3.1.2

#### **Classificação granulométrica**

Normalmente, o primeiro passo dos estudos é diminuir o tamanho de partícula através da cominuição da placa de circuito impresso. O objetivo é liberar os metais contidos e alcançar um tamanho desejável de partícula que normalmente encontra-se entre 0,5 e 1,2 mm (LI et al., 2007; VEIT, 2001).

É interessante comentar que, pode ser factível, concentrar em faixas de tamanho certos constituintes. Todavia, com a geração de particulado muito fino, é provável que não haja seletividade desta natureza, tornando-se conveniente estabelecer métodos de separação também fundamentados na diferenças entre propriedades.

### 3.3.1.3

#### Separação por densidade

De todos os processos gravimétricos, o procedimento menos complexo é a utilização da separação por densidade. O objetivo deste procedimento é que as partículas sólidas sejam separadas com base na diferença da capacidade inercial dos materiais / substâncias. O primeiro passo é inserir o material que se deseja separar em um líquido que possua uma densidade de corte intermediária aos outros materiais que ainda irão ser desmembrados, de tal forma que afundem as partículas com densidade superior, ao mesmo tempo em que irão flutuar na superfície aquelas que forem mais leves. Em inglês, este método é reconhecido pela terminologia de *Sink & Float*. O tamanho da partícula é parte essencial para contribuir ao movimento em um fluido, em particular na velocidade de sedimentação, não dependendo apenas da densidade. (WILLS; FINCH, 2015). Conforme Campos, Luz e Braga (2018), as partículas grossas, acima de 28 mesh (0,6 mm) são mais seletivas para realizar o processo de separação.

Em um estudo realizado por Hanafi et al. (2012) após a etapa de cominuição e classificação de PCI foi realizada a separação por densidade com uma solução orgânica de tetrabromoetano (TBE) que possui alta densidade igual a  $2,967 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . No estudo, o TBE foi misturado com acetona para diminuição da densidade, e com isso, a viscosidade diminuiu o que facilita a separação, tornando-a mais rápida e conseguinte uma filtração mais eficiente. A mistura foi realizada para que se alcançasse uma razão TBE / acetona de 1:0,6, o que fornece uma solução com densidade de  $2,01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . As amostras foram separadas em frações leves e pesadas, que foram filtradas, secas e depois analisadas por DRX. Os resultados mostram que a separação de densidade não foi eficiente para PCIs de computador. Alumínio foi encontrado mais na fração leve do que na fração pesada porque sua densidade é menor que a solução. Isso também ocorreu em amostras de PCIs de telefones celulares. No entanto, esse fenômeno não ocorreu para os cartões de memória pois o silício é mais dominante do que nas outras amostras. A eficácia do processo de separação de densidade também foi influenciada pelo tamanho das partículas das amostras. Em amostras de PCIs de computadores e telefones celulares, o cobre é mais efetivamente separado no tamanho de 149 microns. Por outro lado, o silício é mais efetivamente separado em amostras com tamanho de partícula de 74 microns. Este resultado confirmou a relação entre tamanho de partícula e a efetividade do processo de separação de densidade.

### 3.3.1.4

#### Separação Magnética e Eletrostática

Segundo Haldar (2018), a separação magnética é um método que aproveita as propriedades magnéticas naturais do material. Podem ser classificados em três tipos: diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Os diamagnéticos são repelidos por ímãs pois quando dispostos a presença de um campo magnético externo, demonstram em seus átomos um campo magnético em sentido oposto. Alguns exemplos são: Cu, Au, Ag, Hg, Pb. Os paramagnéticos, por outro lado, são atraídos por ímãs porém em baixa intensidade pois quando dispostos a presença de um campo magnético externo, demonstram em seus átomos um campo magnético alinhado no mesmo sentido. Alguns exemplos são: Al, Na, Ca. Por fim, os ferromagnéticos são fortemente atraídos por ímãs, são materiais que possuem memória magnética, isto é, quando dispostos a um campo magnético externo, apresentam o campo magnético no mesmo sentido do campo ao qual foram submetidos. Alguns exemplos são: Fe, Ni, Co.

Após as etapas de cominuição no moinho de bolas, classificação e separação por densidade, Hanafi et al. (2012) submeteram suas amostras a separação magnética manualmente utilizando um ímã de neodímio. O problema da separação magnética encontra-se na aglomeração de partículas, este faz com que o ímã puxe junto materiais não metálicos que se unem com os materiais ferrosos, fazendo com que apenas 37 % da amostra possa se separar neste processo. Economicamente, é muito mais barato realizar esse processo de separação magnética (isto é, que não necessita de tecnologias, produtos químicos ou do desenvolvimento de maquinários que dependam de manutenção constante) do que os outros tipos de separação.

VEIT et al. (2008) realizaram um estudo sobre a recuperação do cobre contido em placas de circuito impresso a partir de processamentos mecânicos e eletroquímicos. As amostras de PCIs passaram por cominuição em moinho de facas e após, foram classificadas granulometricamente em 3 diferentes frações. As frações foram divididas através de um separador magnético de esteira, usando campo magnético de 6000 a 6500 Gauss. Sendo assim, obteve-se uma fração magnética e uma, não magnética. A fração não magnética foi posta em um separador eletrostático para separação em materiais condutores e não condutores. As amostras magnéticas e condutoras foram analisadas quimicamente. A percentagem de material condutor na fração F3 foi 13 % . Os teores de cobre alcançaram mais de 50 % em massa nas frações F2 e F3 condutoras e significativos teores de chumbo e estanho. A presença majoritária desses três elementos era espe-

rada, pois o cobre é ótimo condutor e é o elemento metálico mais presente nas PCIs. Já o chumbo e o estanho são elementos presentes nas soldas de equipamentos eletrônicos, e são também ótimos condutores.

### 3.3.2

#### Processamento em Altas Temperaturas

A pirometalurgia realiza processos em altas temperaturas aplicados à metalurgia extrativa. No que diz respeito às sucatas eletrônicas, os métodos mais difundidos são a pirólise, incineração, fusão e gaseificação. (CUI; ZHANG, 2008)

A pirólise pode ser entendida como a decomposição termoquímica de materiais orgânicos em altas temperaturas na ausência de oxigênio. O processo envolve mudanças na composição química e na forma física do material em estudo. No processo de pirólise de PCI três produtos são tipicamente gerados: líquidos, gasosos e sólidos.

Em paralelo a esse contexto, o esgotamento do petróleo e suas questões ambientais de uso e exploração levam a busca de combustíveis alternativos. Um possível método de obter um combustível alternativo é através da conversão de substâncias residuais em energia. A maior parte do gás gerado na pirólise consiste em CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, alcanos e alcenos, substâncias capazes de gerar combustíveis alternativos ou realizar sínteses químicas, como por exemplo, metanol e nafta pura. O líquido ou óleo gerado na pirólise pode ser utilizado como óleo combustível ou como um recurso valioso de matéria prima química, devido a elevada proporção de fenol e derivados de fenol em sua composição. Portanto, os resíduos sólidos da pirólise podem ser reciclados e reaproveitados para síntese de compósitos e plásticos depois da remoção dos metais contidos. A proporção na qual cada uma das fases é produzida depende do material que é pirolisado e das condições na qual o processo é conduzido (HENSE et al., 2015; QUAN et al., 2010).

Gurgul et al. (2018) realizaram um estudo com três diferentes processamentos em alta temperatura de resíduos eletrônicos, isto é, incineração, pirólise e gaseificação com vapor d'água. Os resíduos eletrônicos processados foram inversores de notebooks. Os experimentos foram realizados em um reator de quartzo dentro de um forno tubular e foram iniciados a partir do pré-aquecimento de todas as seções do reator por 24 horas a aproximadamente 100 °C. A amostra de inversor foi adicionada e aquecida a uma taxa de 3 °C/min até 850 °C e então mantida por 2 horas no forno. Ao final do experimento o forno foi resfriado naturalmente até a temperatura ambi-

ente e o produto sólido foi coletado. Notou-se que o formato dos inversores não sofreu muita alteração, no entanto, eles se tornaram mais frágeis, suscetíveis a moagem/trituração. A possibilidade do aumento da granulometria do material é importante para um subsequente tratamento hidrometalúrgico pois a superfície de contato com os reagentes de lixiviação são ampliados. As amostras incineradas e pirolisadas apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 8% enquanto a amostra gaseificada apresentou uma perda de massa de aproximadamente 18%. A cor dos inversores também mudou de acordo com o processo utilizado. Materiais incinerados ficaram cinza escuro, pirolisados preto e avermelhado e o gaseificado cinza claro e laranja. Existe uma correlação entre a perda de massa e a cor das amostras após os processos. A cor preta do material pirolisado pode indicar um resíduo de carbono ainda na amostra, com isto a perda de massa é menor. É válido comentar ainda que a coloração nas amostras também está correlacionada com os graus de oxidação do cobre. A cor da amostra incinerada pode significar presença de óxido de cobre (II) e a cor da amostra gaseificada indica presença de cobre metálico.

Zhou e Qiu (2010) realizaram experimentos de um processo combinando separação centrífuga com pirólise a vácuo para recuperação de orgânicos e materiais de solda de PCI. Primeiramente as placas de circuito impresso foram mergulhadas em óleo diesel a 240 °C para aquecimento, e a solda fundida foi então separada e recuperada pela força centrífuga. As placas sem solda foram então submetidas a pirólise a vácuo na temperatura de 600 °C. Em uma taxa de aquecimento de 40 °C/min. Quando o reator alcançou a temperatura de 600 °C as placas foram mantidas por 30 minutos para garantir que a pirólise fosse efetivamente alcançada. A pirólise gera três tipos de produtos, a fração sólida representou aproximadamente 69,5%, a fração líquida 27,8% e a fração gasosa 4,4%. A fração sólida pode ser encaminhada para posterior tratamento pois esta contém diversos metais, fibra de vidro e outros materiais inorgânicos que podem ser reciclados. O resultado da análise de infra vermelho indicou que a maior parte da fração líquida gerada na pirólise é composta por fenóis e fenóis substituídos. O óleo da pirólise pode ser utilizado como combustível ou matéria-prima química. A fração gasosa é um produto gasoso rico em CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, etc., o que torna o gás valioso para combustão. A energia recuperada na combustão do gás pode ser utilizada no próprio processo tornando-o autossustentável.

O resíduo sólido da pirólise contém diversos metais como por exemplo, cobre, ferro, alumínio, prata, ouro, platina, paládio e etc. que podem

ser recuperados em processamentos posteriores, cada elemento em um diferente processamento químico. O conteúdo metálico podem variar dependendo do tipo de resíduo que é processado, porém de acordo com de Marco et al. (2008) o cobre representa a maior fração sólida da pirólise. A pirólise reduz o volume da sucata eletrônica significativamente o que é benéfico para tratamentos posteriores.

Wojnarowska et al. (2014) realizaram um estudo da incineração de lixo eletrônico em leito fluidizado estacionário. Amostras de PCI foram aquecidas durante 3 minutos em uma temperatura entre 840 e 850 °C e 6,2 % vol. de oxigênio. Houve uma perda de massa do material incinerado de aproximadamente 21 % em massa. A incineração gerou uma substância adequada à subsequente processamento químico e mecânico.

### 3.3.3 Hidrometalurgia

A hidrometalurgia apresenta como principal passo uma série de lixiviações ácidas ou cáusticas de um material de interesse. Os agentes de lixiviação mais comuns usados na recuperação de metais preciosos incluem cianeto, haleto, tioureia e tiosulfato. As soluções resultantes são submetidas a três processos gerais para recuperação de um metal; a precipitação, a extração por solvente e a troca iônica, e assim sequentemente, as soluções são tratadas por processo de eletrorefino, redução química ou cristalização para recuperação dos metais (CUI; ZHANG, 2008).

Lee e Mishra (2018) realizaram um estudo em um material fino gerado no processamento de lixo eletrônico tanto por métodos mecânicos quanto térmicos, o estudo visava a recuperação e separação de metais, incluindo Cu e Fe. Na amostra recebida o Fe encontrava-se principalmente como magnetita, conforme constatado por DRX, e foi removido em sua maioria por separação magnética, o ferro não foi todo removido nesta etapa pois algumas partículas provavelmente ainda estavam agregadas a frações não magnéticas. Foram utilizadas três diferentes soluções ácidas para a recuperação seletiva de Cu ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Todos os experimentos foram conduzidos com intervalos de tempo variados (1-10 h) e temperatura (20-60 °C). A dissolução de Cu em  $\text{HNO}_3$  foi mais rápida do que a de outros metais como Fe e Al. No caso do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a dissolução de Cu não foi observada, enquanto o Fe foi completamente dissolvido após cerca de 4 h a 60 °C. Após muitos experimentos e resultados de vários ensaios de lixiviação e cinética, um processo de duas etapas foi realizado para a recuperação seletiva dos metais.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi usado para dissolver Fe em um

primeiro ensaio de lixiviação e  $\text{HNO}_3$  foi usado para dissolução de Cu como o segundo processo de lixiviação. Através deste processo de duas etapas, as eficiências de lixiviação de Fe e Cu foram obtidas em aproximadamente 90 % e 98 %, respectivamente.

Em seu estudo, após uma etapa de incineração de PCIs, Woynarowska et al. (2014) reduziram o produto a uma partícula de 0,2 mm e depois aplicou lixiviação com ácido sulfúrico com concentrações de 30 a 95 %. Com uma concentração de 95 % de ácido sulfúrico é possível obter uma lixiviação quase completa de cobre (99,95 %) e outros metais preciosos como por exemplo a prata (97 %).

La Marca et al. (2002) realizaram um estudo da recuperação de metais preciosos de placas de circuito impresso com utilização de água régia, HCl-NaCl, soluções de cianeto e tiuréia com o objetivo de obter a recuperação de paládio, ouro e prata. A utilização de água régia gerou uma recuperação de 97 % de ouro e 95 % de prata.

Jadhav e Hocheng (2015) realizaram um processo de lixiviação em placas de PCI sem prévio processamento de natureza mecânica. Antes do tratamento hidrometalúrgico o revestimento químico das placas foi removido por tratamento com hidróxido de sódio (NaOH). A lixiviação com HCl foi investigada e concluiu-se que o aumento da concentração de ácido diminui o tempo necessário para a recuperação completa dos metais. A velocidade de agitação mostrou um efeito positivo na recuperação do metal, mas a temperatura mostrou um efeito insignificante. Os resultados mostraram que o HCl 1 M recuperou todos os metais, desde Cu, passando por Zn, Sn, Ni, Pb, Fe, Al, indo até os preciosos Ag, Au e Pd; à temperatura ambiente e velocidade de agitação de 150 rpm em 22 horas.

#### **3.3.4 Biometalurgia**

A biolixiviação é uma opção de baixo custo e sustentável para recuperação de metais. Estudos envolvendo o uso de bactérias para a reciclagem de metais vem sendo amplamente desenvolvidos, notadamente para a recuperação de ouro e outros metais em sucatas eletrônicas. (BANIASADI et al., 2019)

Um experimento em sucata eletrônica (apenas resíduos dourados do equipamento) foi realizado, o material foi tratado com uma solução contendo  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{+3}$  e uma cultura de bactérias (YTL-2) com pH menor do que 2,5 e temperatura de 20 a 35 °C. O estudo obteve uma recuperação de 97 % do ouro em formato de lâmina. Após o processo a

solução foi reciclada e houve a regeneração das bactérias (SUM, 1991).

Xia et al. (2017) após a trituração e peneiramento de PCIs, realizaram biolixiviação por termofílicos moderados (*Leptospirillum ferriphilum*, *Acidithiobacillus caldus* e *archaeon Thermoplasmatales*) em um reator de tanque agitado. Os resultados de biolixiviação mostraram que a recuperação de metais foi de 85,23 % Zn, 76,59 % Cu e 70,16 % Al em apenas 7 dias.

Brandl (1999) utilizou a biolixiviação para recuperar metais de sucatas eletrônicas. As bactérias utilizadas foram: *Thiobacillus thiooxidans* e *Thiobacillus ferrooxidans* e os fungos: *Aspergillus niger* e *Penicillium simplicissimum*. 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 biolixiviação apresenta-se como um processo barato, simples e de fácil utilização. As limitações do processo encontram-se nos longos tempos necessários e da necessidade dos metais estarem expostos na superfície do material (VEIT, 2005).

### 3.3.5 Eletrometalurgia

Os processos eletrometalúrgicos, compreendem eletrorecuperação e eletrorefino. Usualmente, o processo de eletrorefino é utilizado com finalidade de refino para recuperação de metal puro que encontra-se impuro nas sucatas eletrônicas, são usualmente efetuados em eletrólitos aquosos ou sais fundidos. A eletroobtenção tem por finalidade obter metais a partir de formas não metálicas para formas metálicas puras (DE SANT'ANA, 2011).

VEIT et al. (2008) realizaram um estudo sobre a reciclagem do cobre contido em sucatas eletrônicas a partir de processamentos mecânicos e eletroquímicos. Após cominuição, classificação granulométrica, separação magnética e eletroestática. A fração concentrada em metais foi dissolvida e enviada para uma eletroobtenção a fim de recuperar o cobre. O teor de cobre alcançou mais de 50 % em massa nas frações condutoras e significativos teores de chumbo e estanho. No segundo estágio, as frações concentradas em metais foram dissolvidas com ácidos e tratadas em um processo eletroquímico, a fim de se recuperarem os metais separadamente, especialmente o cobre. Os resultados mostram a viabilidade técnica para se recuperarem cobre usando processamento mecânico seguido de uma técnica eletrometalúrgica. O conteúdo de cobre, em solução decaiu rapidamente em todos os experimentos e o cobre obtido por eletroobtenção apresentou

teores acima de 97 % na maioria dos testes.

Dentre as principais limitações dos processos eletrometalúrgicos, destaca-se o fato de a sucata não ser diretamente tratada. É necessário um pré-tratamento, de modo que, somente frações relativamente concentradas de metais sofram o tratamento eletrometalúrgico. Além disso, uma quantidade razoável de energia é consumida, sobretudo, nos processos por eletrólise em sais fundidos. (DE SANT'ANA, 2011)

### 3.4

#### Aspectos ambientais e econômicos

Com a necessidade crescente de tecnologias que agilizem as atividades diárias, a produção de lixo eletrônico se torna cada vez mais intensa. A falta de tratamento adequado deste ocasiona problemas de saúde como danos físicos com potencial perdas de capacidades básicas de raciocínio e cognição, perda de capacidade pulmonar por inalação de produtos com potencial carcinogênico, lesão hepática e renal (BAKHIYI et al., 2018).

De uma perspectiva de recursos, o lixo eletrônico pode ser considerado como uma mina urbana, onde surge o termo *Urban Mining*. No geral estima-se que materias primas contidas no lixo eletrônico acumulem um valor de 55 bilhões de euros, equivalente a aproximadamente 239 bilhões de reais (BAKHIYI et al., 2018; KUEHR, 2019).

A tabela 3.2 mostra os teores de vários metais encontrados na natureza como minérios dos mesmos metais contidos nas placas de circuito impresso.

Tabela 3.2: Teor metálico encontrado em minérios e placas de circuito impresso. Adaptado de (BIZZO; FIGUEIREDO; ANDRADE, 2014)

Metal	Minérios (%)	PCI (%)
Cobre	0,5 - 3,0	12,0 - 29,0
Zinco	1,7 - 6,4	0,1 - 2,7
Estanho	0,2 - 0,85	1,1 - 4,8
Chumbo	0,3 - 7,5	1,3 - 3,9
Ferro	30 - 60	0,1 - 11,4
Níquel	0,7 - 2,0	0,3 - 1,6
Ouro	0,0005	0,0029 - 0,112
Prata	0,0005	0,01 - 0,52

Observa-se que os teores de alguns metais encontrados nas PCIs são superiores ou ao menos iguais aos teores encontrados nos minérios.

Nesse particular, é interessante destacar que no caso de cobre e ouro a concentração é substancialmente superior àquela praticada nas corridas de mina em operação. A tabela 3.3 apresenta o valor de venda de diferentes metais em dólar por tonelada.

Tabela 3.3: Valor de venda de diferentes metais em dólar por tonelada. Adaptado de: London Metal Exchange (2019).

Metal	Valor US\$/ton
Cobre	5710
Alumínio	1755
Níquel	16090
Zinco	2264
Chumbo	2050
Estanho	16805

A partir da análise da tabela 3.3 podemos observar o alto valor agregado dos metais contidos nas PCIs. O preço da onça do ouro (equivalente a 28,35 gramas) em 19 de agosto de 2019, conforme praticado pela bolsa de commodities minerais e metalúrgicas London Metal Exchange, valia US\$ 1513,40. Sendo assim, torna-se evidente, a importância e incentivo para desenvolver métodos de recuperação destes metais a partir das placas de circuito impresso que são normalmente descartadas na natureza. A recuperação de metais a partir de lixo eletrônico é uma atividade que merece atenção e desenvolvimento visto o alto valor agregado aos materiais envolvidos.

No ano de 2017 apenas 67 países do mundo tinham legislações oficiais referentes ao lixo eletrônico em vigor, isto se reflete na baixa taxa de coleta e reciclagem destes materiais. Consequentemente, a Mineração Urbana foi pouco empregada o que, por sua vez, resultou em perdas substanciais de material escasso e valioso (WORLD ECONOMIC FORUM, 2019).

Na União Europeia, desde 2009 a coleta total de lixo eletrônico permaneceu em torno de 37 % apesar do objetivo de que em 2016 esse número fosse de 45 % e em 2019 esse número alcance 65 %. Os baixos números de reciclagem de lixo eletrônico mostram que nem mesmo onde existem leis referentes ao aproveitamento destes materiais a aplicação está sendo rigorosamente implementada (KUEHR, 2019).

A nível transnacional, os resíduos eletrônicos são tratados pela Convenção de Basileia que, no caso, versa sobre o controle de movimentos

transfronteiriços de resíduos perigosos e de sua disposição que entrou em vigor em 1992. A convenção não aborda sobre cada tipo de eletrônico mas faz uma classificação de periculosidade de acordo com as substâncias presentes no resíduo. A Convenção enumera um limite para cada substância perigosa que identifica. (CONVENÇÃO de Basiléia, 1993)

Para que haja diminuição de impactos ambientais e que se possa explorar as oportunidades referentes ao potencial do lixo eletrônico são necessárias a criação de boas políticas que facilitem o desenvolvimento de uma infraestrutura, garantindo a coleta e tratamento eficazes com tecnologias de ponta e pouco dispendiosas.

### 3.5

#### **Análise Consolidada do Estado da Arte**

Segundo Quan et. al (2010), a fragmentação excessiva limita a recuperação da fibra de vidro e pode aumentar significativamente as perdas de metal devido aos finos gerados, além de impor um elevado consumo de energia para o funcionamento do equipamento de moagem / britagem devido a alta dureza e capacidade de absorver energia antes de fragmentar a PCI.

As principais desvantagens do processamento mecânico encontram-se no fato de que não é possível obter um material puro após esta etapa e o elevado consumo de energia, sobretudo na etapa de cominuição o que acaba tornando o processo muito dispendioso. Em um processo de recuperação de cobre a partir de sucata eletrônica, a cominuição é responsável por cerca de 85 % do custo total do processamento mecânico do processo. (VEIT, 2005).

Em paralelo a esse contexto, observou-se que a degradação térmica se apresenta como uma alternativa para aproveitamento do conteúdo orgânico das placas, preferencialmente no que diz respeito às questões de energia. Além disso, observou-se que, aparentemente, a possibilidade de emprego desta técnica de forma preliminar à liberação dos constituintes é pouco explorada. Desta forma, a pirólise pode e deve ser utilizada sem a prévia fragmentação da sucata eletrônica, pulando a etapa mecânica inicial da reciclagem de PCI onde o nível de dureza do material é muito elevado, visto que todos os produtos gerados no processo de pirólise podem ser recuperados e reutilizados (QUAN et al., 2010). Tendo em vista que nesse cenário a diminuição da temperatura pode ser responsável por ganhos econômicos importantes relacionados ao custo energético, torna-se interessante considerar a possibilidade de implementação de um fluxograma partindo

da pirólise, seguindo para a cominuição e, por fim, empregando operações unitárias de separação típicas de sistemas particulados.

## 4 Metodologia

### 4.1 Matéria-prima do estudo

O estudo contemplou como matéria-prima terminais de contato oriundos de amostras previamente beneficiadas de placas de memória RAM e HD de computadores de uso pessoal, coletados por um centro especializado em desmontagem e reaproveitamento de peças eletrônicas descartadas. As figuras 4.1 e 4.2 respectivamente, apresentam o aspecto macroscópico das placas PCI que dão origem a matéria-prima do estudo.



Figura 4.1: Placa de Memória RAM.



Figura 4.2: Placa de HD.

Observa-se que as amostras recebidas apresentam por característica serem constituídas essencialmente pelos contatos de comunicação dos referidos dispositivos. Foi informado pela empresa que estas passaram por um beneficiamento, onde a maior parte da placa, incluindo um significativo conteúdo de fração polimérica foi descartada. Em uma análise visual preliminar, foi possível identificar distinções quanto a morfologia dos terminais e coloração da fração metálica e, desta forma, as amostras foram divididas em três grupos de acordo com seus aspectos visuais. A classificação em grupos de placas tipo 1, tipo 2 e tipo 3 podem ser observados nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente.



Figura 4.3: Placa Tipo 1.



Figura 4.4: Placa Tipo 2.



Figura 4.5: Placa Tipo 3.

## 4.2

### Métodos experimentais e de caracterização de materiais

#### 4.2.1

##### Processamento térmico em forno mufla

As placas de circuito impresso foram submetidas a um ensaio de decomposição térmica em um forno mufla, disponível para uso nas dependências do DEQM / PUC-Rio. Esta etapa foi realizada para verificar o balanço de massa das placas quanto submetidas as seguintes temperaturas: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C. Em uma balança analítica uma quantidade entre 1,5 a 2,0 g foi pesada, cada tipo de placa por vez, e em seguida submetido ao processamento térmico no forno mufla durante 60 min. Após este tempo, o cadinho foi pesado novamente, verificando a massa residual após o processo e, na sequência, calculada a variação mássica percentual da amostra.

#### 4.2.2

##### Análise termogravimétrica

Para análise do comportamento da decomposição das placas sob diferentes atmosferas foi utilizado um Analisador Termogravimétrico da Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, também disponível para uso nas dependências do DEQM / PUC-Rio. Nesse particular, foram realizadas seis análises, empregando os três tipos de placas em duas composições de atmosfera reacional diferentes.

- Placa tipo 1, Placa tipo 2 e Placa tipo 3 submetidas a atmosfera de nitrogênio ultrapuro ( $N_2$  – fluxo: 20 mL  $min^{-1}$ ), em rampa de aquecimento de 10 °C  $min^{-1}$ , durante a variação da temperatura de 25 °C a 1000 °C.
- Placa tipo 1, Placa tipo 2 e Placa tipo 3 submetidas a atmosfera oxidante (Ar sintético – 20 %  $O_2$  em  $N_2$  – fluxo: 50 mL  $min^{-1}$ ), em rampa de aquecimento de 10 °C por minuto, durante a variação da temperatura de 25 °C a 1000 °C.

Ambas as misturas gasosas foram fornecidas pela empresa Linde Gases. A primeira composta por 99,9 % de  $N_2$  ao passo que a segunda era composta por 20 %  $O_2$  em  $N_2$ .

### 4.2.3

#### Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura / Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS) da Hitachi modelo TM-3000 acoplado a um analisador de EDS fabricado pela empresa Oxford, modelo SwiftEDS, foi utilizado para obtenção da análise morfológica e microanálise química elementar das amostras em estudo. O equipamento encontra-se no Laboratório de Caracterização de Materiais do DEQM /PUC-Rio. O método de geração das imagens do referido equipamento é fundamentado na interação dos elétrons retroespalhados com a amostra. Nesse particular, verifica-se que regiões com menor massa molecular média devem ser apresentadas numa tonalidade de cinza mais escura ao passo que áreas mais pesadas espalham mais o feixe, produzindo mais brilho, e um tom de cinza mais claro. Assim sendo, é possível afirmar que a própria imagem gerada já produz algumas informações de natureza qualitativa no que diz respeito a composição química das amostras avaliadas.

### 4.2.4

#### Processamento térmico em forno tubular

Foi utilizando um forno tubular horizontal onde amostras das PCIs foram acomodadas na região isotérmica de um reator de quartzo. O equipamento, localizado no Laboratório de Redução por  $H_2$ , encontra-se localizado nas dependências do DEQM / PUC-Rio. Foram realizados quatro testes sempre empregando cerca de 2,5 gramas de amostra:

- 300 °C sob atmosfera de ar comprimido;
- 300 °C sob atmosfera de argônio;
- 400 °C sob atmosfera de ar comprimido;
- 400 °C sob atmosfera de argônio.

Em termos de metodologia, definiu-se que as amostras seriam acomodadas em temperatura ambiente e aquecidas juntamente com o forno até se alcançar a temperatura desejada. Nessa ocasião, iniciaram-se os tratamentos térmicos que, por sua vez, estavam condicionados a um intervalo de 60 minutos. Na sequência, após o processamento isotérmico, o forno foi

desligado e resfriado de maneira normalizada. Após atingir temperaturas abaixo de 80 °C, os produtos do processo foram recolhidos e apreciados macroscopicamente. Além disso, acompanhou-se a variação mássica percentual da amostra ao final dos ensaios. Por fim, realizou-se a liberação mecânica.

O argônio gasoso ultrapuro (Ar) foi adquirido através da empresa Linde Gases com concentração de 99,9 %.

#### 4.2.5

##### **Liberação mecânica dos constituintes**

Ao ser retirado do forno tubular as placas encontram-se aglomeradas, para uma desaglomeração dos constituintes a amostra foi submetida a um processo de desagregação manual apresentado no esquema a seguir na figura 4.6.



Figura 4.6: Esquema para liberação mecânica do resíduo sólido do processamento térmico.

#### 4.2.6

##### **Classificação granulométrica do produto sólido do processamento em forno tubular**

Um conjunto de peneiras da Série Tyler ( 4, 7, 12, 24, 32, 65 e 80#) da marca a bronzinox e um agitador de peneiras, localizado nas dependências do DEQM / PUC-Rio, foram utilizados para realizar a classificação granulométrica do produto sólido ao final do processamento térmico no forno tubular. Esta operação tem por objetivo identificar concentração de deter-

minados constituintes em faixas de tamanho a fim de viabilizar formas de recuperação simplificadas.

#### **4.2.7**

##### **Separação magnética**

A separação magnética foi realizada manualmente um com magneto. As frações de cada faixa granulométrica de tamanhos geradas no peneiramento foram submetidas a um campo eletromagnético e agrupadas em uma amostra independente do tamanho.

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Caracterização das placas de circuito impresso

As placas em seus diferentes tipos foram analisadas por MEV para a avaliação de sua estrutura morfológica. A fim de conhecer a composição química de cada tipo de placa foram realizadas análises por EDS. A análise foi realizada em diferentes áreas da amostra para que fosse obtida uma maior amplitude analítica do material.

#### 5.1.1 Placa tipo 1

A placa do tipo 1 foi submetida a análise por MEV a fim de apreciar características de sua superfície. A figura 5.1 apresenta a estrutura morfológica de uma placa do tipo 1.

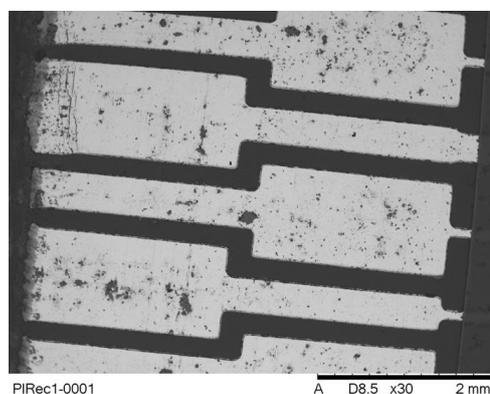


Figura 5.1: Análise morfológica da Placa tipo 1 (magnificação do equipamento de 30x).

A partir da análise da imagem obtida na figura 5.1, pode-se observar a presença de duas estruturas típicas. A região mais escura, de menor peso molecular médio, atua como matriz polimérica onde os contatos de natureza metálica se apoiam. Nota-se sobre a região metálica mais clara pequenas

nuvens, possivelmente de óxidos, sobre a superfície. Estes, por sua vez, são caracterizados pelas manchas escuras sobre a região clara.

Tendo em vista esta impressão quanto à morfologia das placas, algumas áreas foram selecionadas para a realização de análises por EDS, a fim de proporcionar o conhecimento do teor de diferentes elementos químicos contidos na PCI assim como em cada uma destas estruturas. Nesse particular, as figuras 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam as regiões desta avaliação ao passo que as tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 expõem os respectivos resultados em termos de quantificação de elementos químicos.

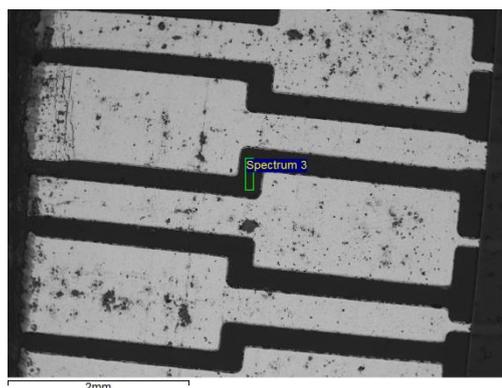


Figura 5.2: Região analisada por EDS na placa do tipo 1.

Tabela 5.1: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.2.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	59,967	75,893
Oxigênio	21,219	20,161
Sódio	0,311	0,206
Silício	0,518	0,28
Cloro	0,745	0,319
Potássio	0,132	0,051
Cobre	0,537	0,129
Bromo	14,881	2,831
Ouro	1,691	0,13

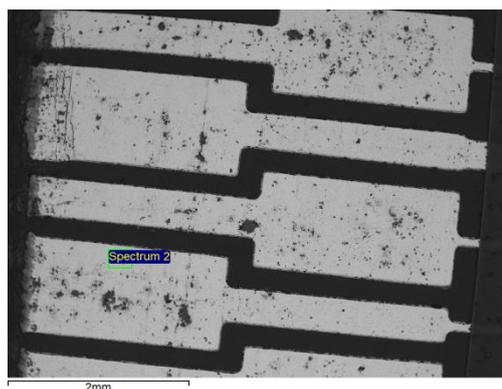


Figura 5.3: Região analisada por EDS na placa do tipo 1.

Tabela 5.2: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.3.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	11,031	60,38
Oxigênio	2,078	8,538
Níquel	2,151	2,409
Cobre	0,389	0,402
Rubídio	0,291	0,224
Ouro	83,353	27,822
Chumbo	0,708	0,225

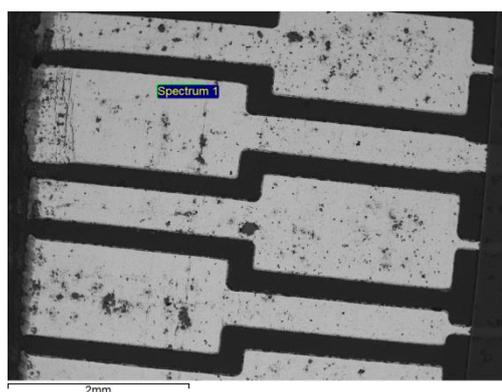


Figura 5.4: Região analisada por EDS na placa do tipo 1.

Tabela 5.3: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.4.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Oxigênio	3,509	29,484
Níquel	2,417	5,535
Cobre	0,331	0,699
Rubídio	0,33	0,519
Ouro	93,414	63,763

A tabela 5.1 apresenta os teores dos elementos químicos encontrados na área mais escura que, por sua vez, é representada pelo ponto identificado na figura 5.2. Observa-se que em sua totalidade esta é uma área formada basicamente por carbono, oxigênio e bromo. A presença de carbono e oxigênio leva a indicação desta ser possivelmente uma área de natureza polimérica/orgânica, confirmando a expectativa associada com a revisão da literatura. É válido comentar que o detector de EDS acoplado ao microscópio utilizado é sensível a elementos químicos mais pesados do que o Berílio, sendo portanto impossível quantificar a presença do hidrogênio. O oxigênio está também, provavelmente, associado a presença de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) constituintes da fibra de vidro que podem estar expostos na superfície em análise. Pode-se notar a presença de potássio, possivelmente devido a presença deste como catalisador para a fabricação da fibra de vidro e o cloro presente está associado a presença de plásticos halogenados em sua composição.

Através da análise da tabela 5.1, observa-se uma expressiva quantidade de bromo na amostra, tal fato é consistente com a presença de aditivos para impedir a propagação de chamas, conforme observado na literatura, e com a presença de plásticos halogenados na estrutura (SZAŁATKI-EWICZ, 2014).

As tabelas 5.2 e 5.3, por outro lado, apresentam os teores dos elementos químicos encontrados nas áreas mais claras analisadas representadas pelos pontos identificados nas figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. Através da análise e do que se observou na literatura pode-se dizer que ao menos, superficialmente, os contatos apresentam em sua estrutura a presença de ouro que como explicitado nas referências bibliográficas, tem uma função de revestimento para inibir o avanço dos processos de oxidação. A presença de carbono, nesta área, está associada possivelmente a impurezas presentes na superfície do material. O níquel, de acordo com a literatura,

apresenta-se como um elemento estrutural dos contatos e encontra-se por baixo do revestimento de ouro. Além disso, o níquel devido a sua natureza magnética, pode possuir papel associado com esta propriedade no contato.

A presença do cobre de forma expressiva já não era muito esperada visto que o EDS fornece uma leitura superficial da composição e o cobre nas placas de circuito impresso está presente no seu interior como um condutor de corrente elétrica. Neste particular, é possível afirmar que as camadas superficiais de outros metais devem ser de pouca espessura, permitindo interações gerados de raios-X característicos nas regiões onde o cobre está presente.

Tendo em vista esta impressão, o mapeamento de distribuição elementar, apresentado na figura 5.5, foi realizado para informar a estruturação espacial dos constituintes da amostra.

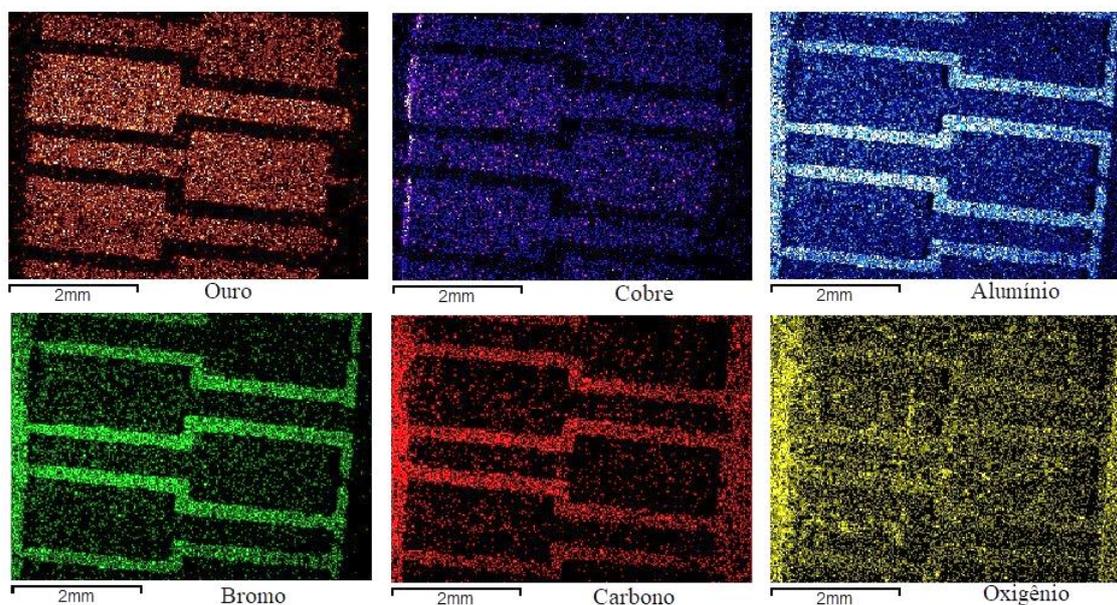


Figura 5.5: Mapeamento dos elementos químicos identificados como mais relevantes nas placas do tipo 1.

A partir da figura 5.5, pode-se confirmar que a área mais escura, apresentada na figura 5.1, está associada a uma combinação de elementos como carbono, bromo e alumínio nos locais referentes a partes poliméricas e a fibra de vidro presente na estrutura. Ao passo que a área clara está associada ao ouro, encontrado no EDS em elevados teores. O cobre pode ser detectado na análise reafirmando que este está presente no interior das placas como um condutor de corrente elétrica.

### 5.1.2

#### Placa tipo 2

A placa do tipo 2 foi também submetida a análise por MEV a fim de apreciar características de sua superfície. A figura 5.6 apresenta a sua estrutura morfológica.

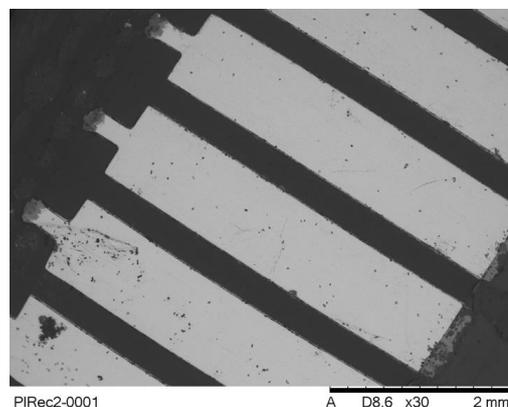


Figura 5.6: Análise morfológica da Placa tipo 2 (magnificação do equipamento de 30x).

A partir da análise da imagem obtida na figura 5.6, pode-se observar a presença de duas estruturas típicas semelhantes a da placa tipo 1. Porém nota-se que na região mais clara, as pequenas nuvens mais escuras, possivelmente de óxidos, apresentam-se de maneira mais contida, aparentemente, a placa do tipo 2 encontra-se menos oxidada do que a placa do tipo 1 porém não apresenta nenhuma característica muito discrepante desta.

Assim como no item 5.1.1, algumas áreas foram selecionadas e realizadas análises por EDS para conhecimento do teor de diferentes elementos contidos na PCI do tipo 2. As figuras 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam as regiões desta avaliação ao passo que as tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 expõem os respectivos resultados em termos de quantificação de elementos químicos.

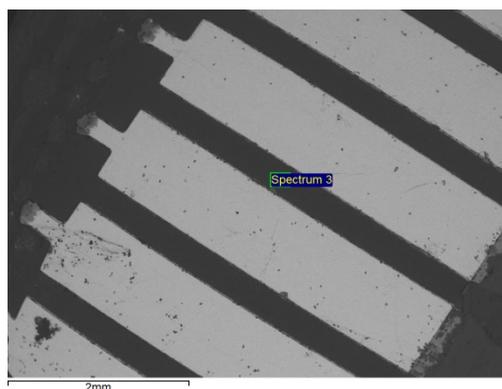


Figura 5.7: Região analisada por EDS na placa do tipo 2.

Tabela 5.4: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.7.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	61,805	77,987
Oxigênio	19,329	18,31
Sódio	0,431	0,284
Cloro	0,66	0,282
Potássio	0,16	0,062
Bromo	15,252	2,893
Ouro	2,364	0,182

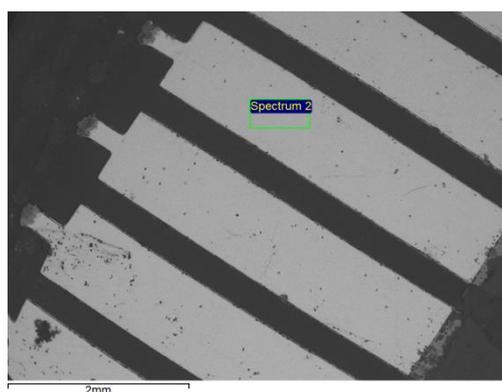


Figura 5.8: Região analisada por EDS na placa do tipo 2.

Tabela 5.5: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.8.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	10,504	61,203
Oxigênio	1,252	5,476
Níquel	1,655	1,972
Cobre	0,782	0,861
Ouro	85,807	30,487

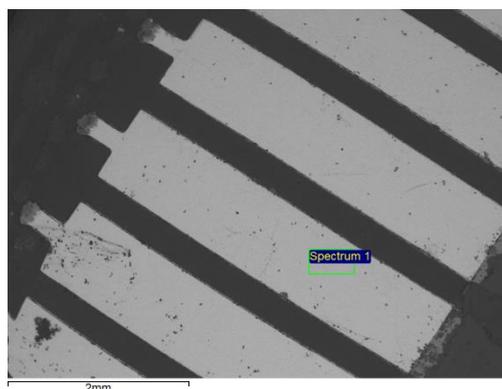


Figura 5.9: Região analisada por EDS na placa do tipo 2.

Tabela 5.6: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.9.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	11,257	65,973
Níquel	1,753	2,102
Cobre	0,897	0,994
Zinco	0,246	0,265
Ouro	84,981	30,372
Chumbo	0,865	0,294

A tabela 5.4 apresenta os teores dos elementos químicos encontrados na área mais escura que, por sua vez, é representada pelo ponto identificado na figura 5.7. Assim como observado para a placa 1, a área mais escura é uma área formada basicamente por carbono, oxigênio e bromo. O comportamento se mantém, levando a indicação desta ser possivelmente uma área de natureza polimérica/orgânica. A mesma observação quanto a

quantidade de bromo na amostra é verificada. Assim como a presença de óxidos que compõe a fibra de vidro responsável pela sustentação e isolamento da placa.

As tabelas 5.5 e 5.6, apresentam os teores dos elementos químicos encontrados nas áreas mais claras analisadas, representadas pelos pontos identificados nas figuras 5.8 e 5.9, respectivamente. O comportamento quanto a presença de ouro, níquel e cobre se mantém, e o carbono presente também está possivelmente associado a impurezas presentes na superfície do material.

Assim como na placa do tipo 1, nota-se a presença baixa de chumbo na composição da placa, o chumbo é um metal pesado e como explicitado na referência bibliográfica teve sua porcentagem mássica permitida reduzida na composição de PCIs por ser altamente prejudicial ao meio ambiente e a vida humana.

Comparativamente, o comportamento quanto a composição e porcentagem mássica nos locais indicados nas placas 1 e 2 são muito semelhantes.

Tendo em vista esta impressão, o mapeamento de distribuição elementar, apresentado na figura 5.10, foi realizado para informar a estruturação espacial dos constituintes da amostra.

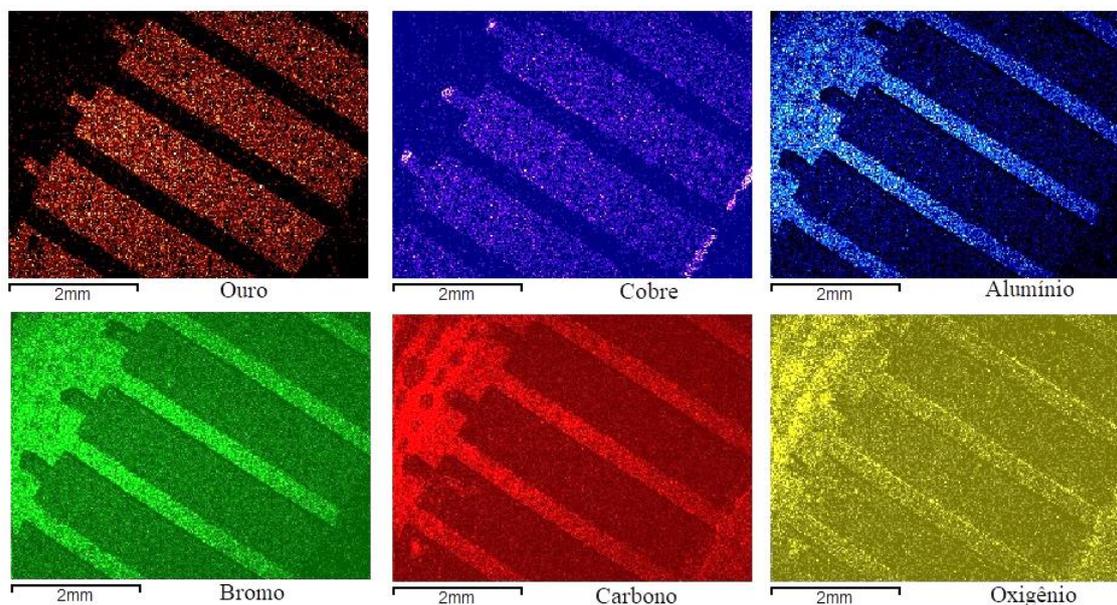


Figura 5.10: Mapeamento dos elementos químicos identificados como mais relevantes nas placas do tipo 2.

Semelhante ao analisado na figura 5.5, a figura 5.10, confirma a presença de ouro nos contatos, ao passo que carbono, oxigênio e bromo

estão disseminados pela superfície como um todo. O alumínio apresenta-se com maior intensidade no local referente a fibra de vidro da placa. O cobre pode ser detectado, como esperado, reafirmando que este, está presente no interior das placas como um condutor de corrente elétrica.

### 5.1.3 Placa tipo 3

A placa do tipo 3 foi submetida a análise no MEV a fim de apreciar características de sua superfície. A figura 5.11 apresenta a sua estrutura morfológica.

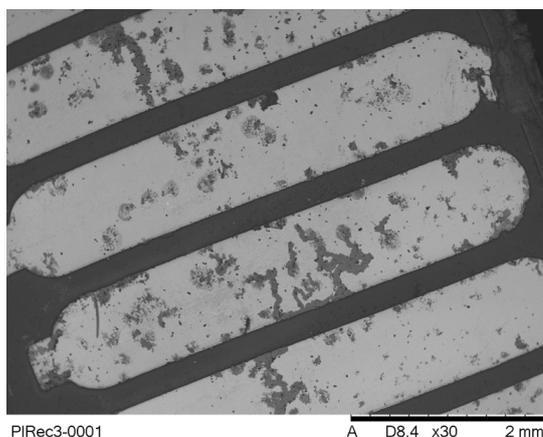


Figura 5.11: Análise morfológica da Placa tipo 3 (magnificação do equipamento de 30x).

A partir da análise da imagem obtida na figura 5.11, pode-se observar a presença de duas estruturas típicas semelhantes as da placa tipo 1 e tipo 2. Assim como no item 5.1.1 e 5.1.2 algumas áreas foram selecionadas e realizadas análises por EDS para conhecimento do teor de diferentes elementos contidos na PCI do tipo 3. As figuras 5.12, 5.13 e 5.14 apresentam as regiões desta avaliação ao passo que as tabelas 5.7, 5.8 e 5.9 expõem os respectivos resultados em termos de quantificação de elementos químicos.

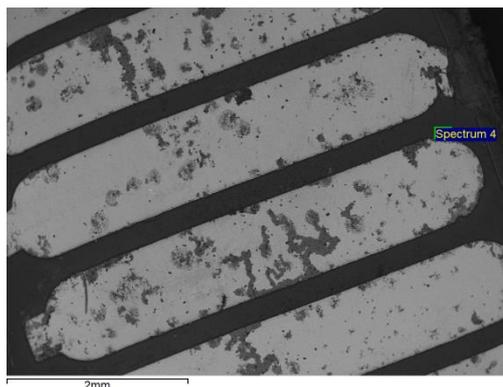


Figura 5.12: Região analisada por EDS na placa do tipo 3.

Tabela 5.7: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.12.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	57,046	72,007
Oxigênio	24,813	23,514
Sódio	0,922	0,608
Silício	0,297	0,161
Enxofre	0,142	0,067
Cloro	0,505	0,216
Potássio	0,399	0,155
Cálcio	0,323	0,122
Titânio	0,176	0,056
Níquel	1,699	0,439
Cobre	1,246	0,297
Bromo	12,431	2,359

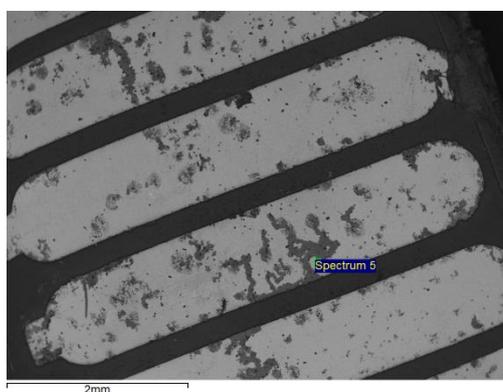


Figura 5.13: Região analisada por EDS na placa do tipo 3.

Tabela 5.8: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.13.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	12,604	41,06
Oxigênio	3,469	8,483
Cálcio	0,174	0,17
Níquel	71,933	47,94
Ouro	11,82	2,348

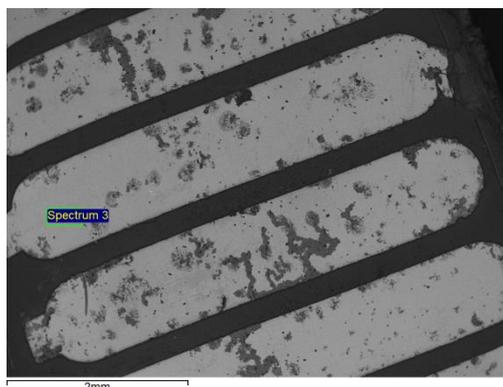


Figura 5.14: Região analisada por EDS na placa do tipo 3.

Tabela 5.9: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.14.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	11,531	40,639
Oxigênio	1,644	4,35
Alumínio	0,189	0,296
Níquel	71,316	51,422
Ouro	15,32	3,293

A mesma estrutura das placas tipo 1 e 2 foi observada para a placa do tipo 3, uma região mais escura de menor peso molecular, representada em sua maioria por uma região polimérica/orgânica com presença de bromo como retardante de chama e plásticos halogenados e uma região metálica com nuvens de oxidação.

Comparando as figuras 5.1, 5.6 e 5.11 pode-se concluir que aparentemente as placas do tipo 3 encontram-se possivelmente, significativamente

mais oxidadas do que nos outros dois tipos. Desta forma, é possível afirmar que todos os metais presentes na placa deveriam se encontrar em menores teores quando comparado as outras placas. Todavia, o teor de níquel se encontra mais elevado. Este fato, por sua vez, pode ser explicado por um maior desgaste das camadas mais superficiais, que nos outros tipos era portadora de frações de ouro relevantes. Assim sendo, nota-se ainda que a diminuição brusca no teor de Au pode estar relacionada a esse desgaste e concomitante exposição do níquel mais interno. Outra hipótese é de que este tipo de contato simplesmente seja empobrecido em ouro na superfície e rico em níquel, este último muito mais suscetível aos processos de oxidação. Em todo caso, ambos são elementos metálicos de alto valor agregado.

Conforme observado nos itens 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3 há uma grande variedade de elementos nas placas de circuito impresso de computadores. Outros elementos que não foram observados nas placas 1 e 2 podem ser vistos na análise da placa 3, isto pode ser devido ao maior desgaste da placa do tipo 3, levando a exposição de mais superfícies do que nas outras placas.

Tendo em vista esta impressão, o mapeamento de distribuição elemental, apresentado na figura 5.15, foi realizado para informar a estruturação espacial dos constituintes da amostra.

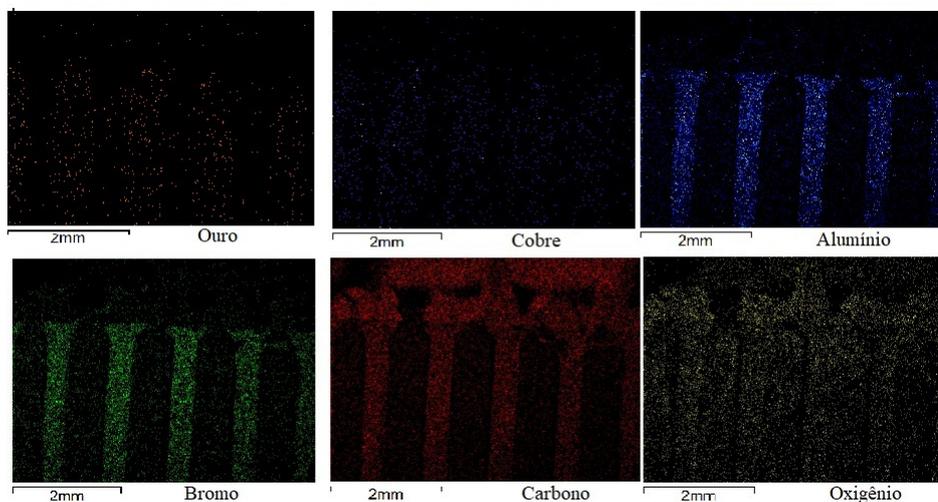


Figura 5.15: Mapeamento dos elementos químicos identificados como mais relevantes nas placas do tipo 3.

A partir da figura 5.15, confirma o comportamento apresentado nos EDS e apresenta comparativamente semelhanças com os outros dois tipos de placas. Todavia, vale ressaltar que o teor de níquel neste tipo de placa encontra se mais elevado, ao passo que o teor de ouro encontra

se reduzido. Neste contexto, o mapeamento do níquel na placa do tipo 3, apresentado na figura 5.16, foi realizado a fim de se confirmar estas expectativas.

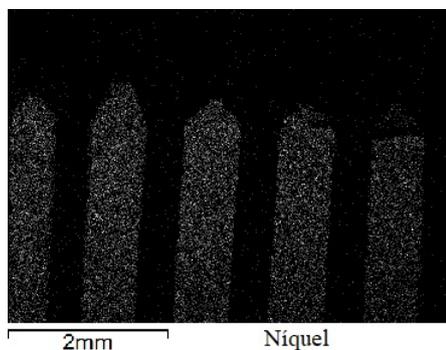


Figura 5.16: Mapeamento do níquel na placa 3.

Conforme o esperado, os contatos apresentam em sua estrutura a distribuição de níquel em sua superfície elevada ao passo que o ouro como observado na figura 5.15 apresenta-se em menor intensidade. Neste contexto, reafirma-se que a diminuição do teor de Au pode estar relacionada a um maior desgaste da superfície, expondo o níquel, elemento de construção em placas de circuito impresso.

## 5.2

### Processamento térmico em forno tipo mufla

O comportamento das placas quando submetidas a diferentes temperaturas foi observado experimentalmente, esta etapa foi realizada em um forno mufla e a perda de massa gerada em cada experimento está apresentada na figura 5.17.

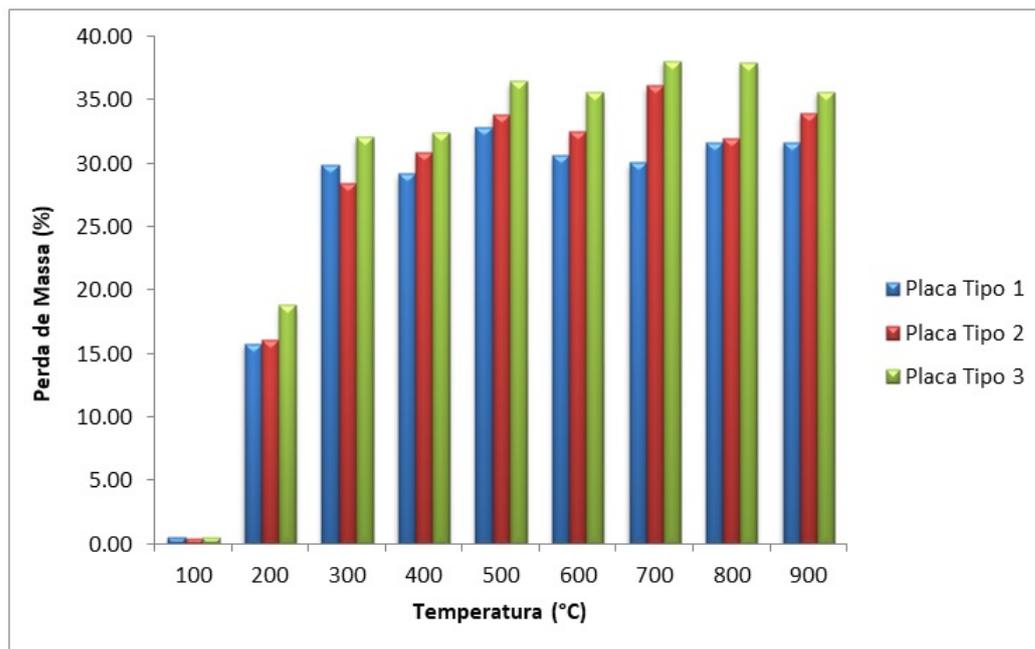


Figura 5.17: Perda de massa dos diferentes tipos de placas em diferentes temperaturas em forno mufla por 1 hora.

Analisando a figura 5.17 pode-se notar que a partir da temperatura de 300 °C, inclusive, a perda de massa não varia muito, independente do tipo da placa ou da temperatura, ela se mantém em torno de 30-35 %, este valor é esperado de acordo com a literatura, visto que em uma PCI a parte orgânica representa cerca de 32 % (CAMPOS; LUZ; BRAGA, 2018; MENETTI, R. P., CHAVES, A. P., TENÓRIO, 1996; SZALATKIEWICZ, 2014).

As figura 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 a seguir apresentam o aspecto morfológico das placas ao sair do processamento em forno mufla nas diferentes temperaturas, os aspectos eram os mesmos independente do tipo de placa por isso as imagens são todas da placa tipo 2.

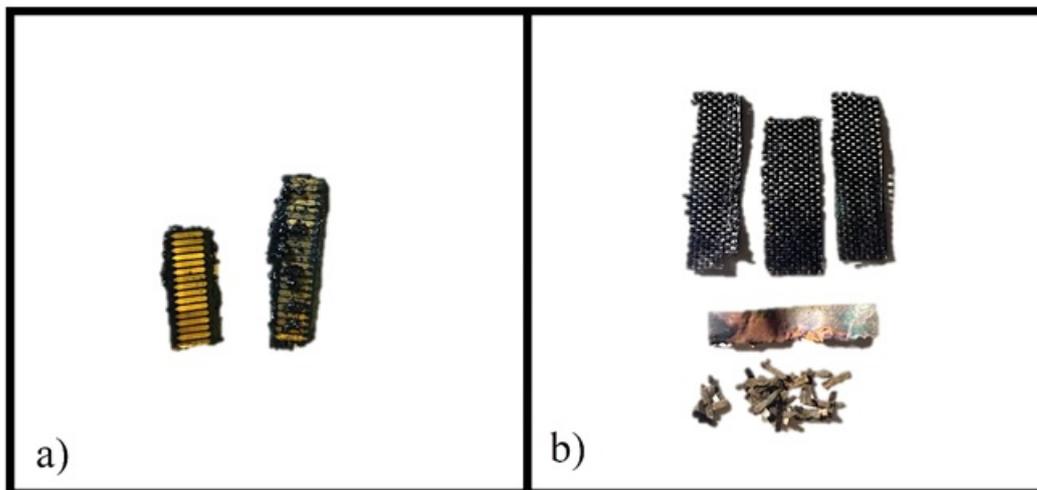


Figura 5.18: Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a)  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Na temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  pode-se notar uma mudança no aspecto morfológico porém a temperatura ainda não é suficiente para remoção de toda parte orgânica, tendo apenas uma perda de massa entre 15-18 %. Esta temperatura ainda não é capaz de reduzir consideravelmente a rigidez da placa, mantendo-a ainda compacta, sem possibilidade de desagregação das partes que a compõe.

Na temperatura de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  os componentes da placa podem ser desagregados e observa-se um laminado constituído de cor alaranjada possivelmente de natureza metálica. Possivelmente devido a coloração tem sua origem da base de cobre interior da placa que é responsável pela condução de corrente elétrica. A coloração preta da fibra de vidro pode indicar a presença de um resíduo de carbono ainda na amostra.

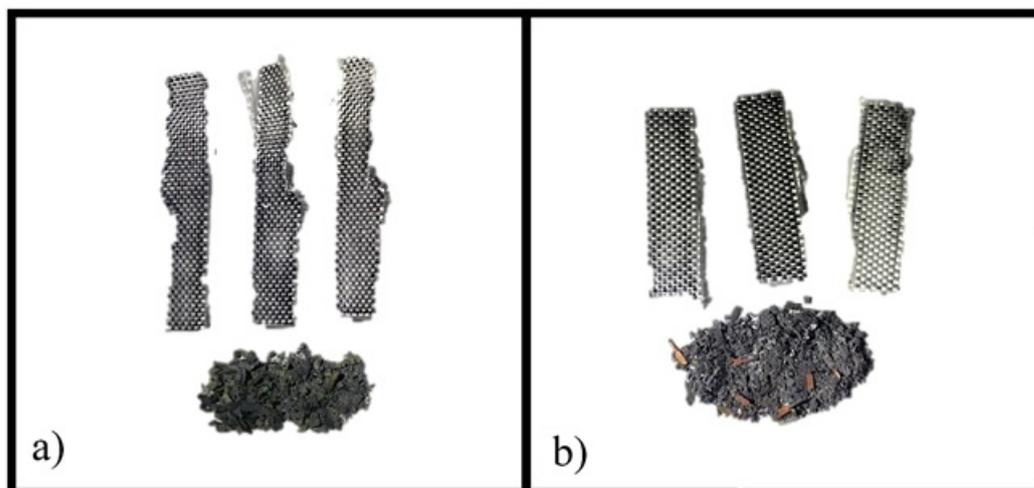


Figura 5.19: Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a)  $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nas temperaturas de 400 e 500 °C o aspecto morfológico após o processamento térmico não apresenta grandes diferenças visuais entre os produtos recolhidos. A fibra não apresenta a coloração preta quando comparada ao processamento em 300 °C, porém ela tem um aspecto mais frágil e aparenta estar se despedaçando. Os componentes da placa podem ser desagregados e nota-se a formação de um pó junto aos contatos separados. A partir de 400 °C não há mais a presença da possível lâmina de cobre apresentada na temperatura de 300 °C.

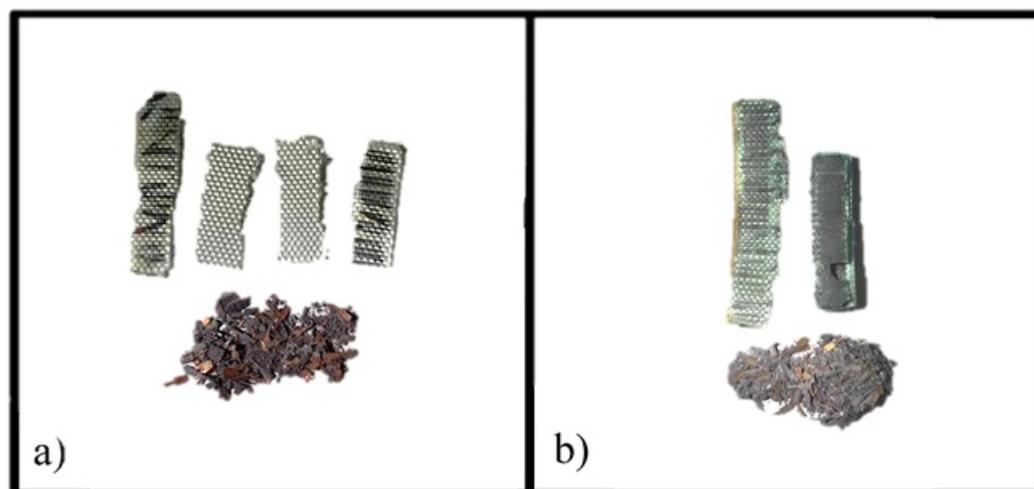


Figura 5.20: Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a)  $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Na temperatura de 600°C o aspecto segue semelhante ao comporta-

mento do processamento a 400 e 500 °C. A partir de 700 °C as fibras já não se desagregam mais e assim como ela, os contatos estão altamente fragilizados e quebradiços, formando um pó com partes de contatos e cinzas.

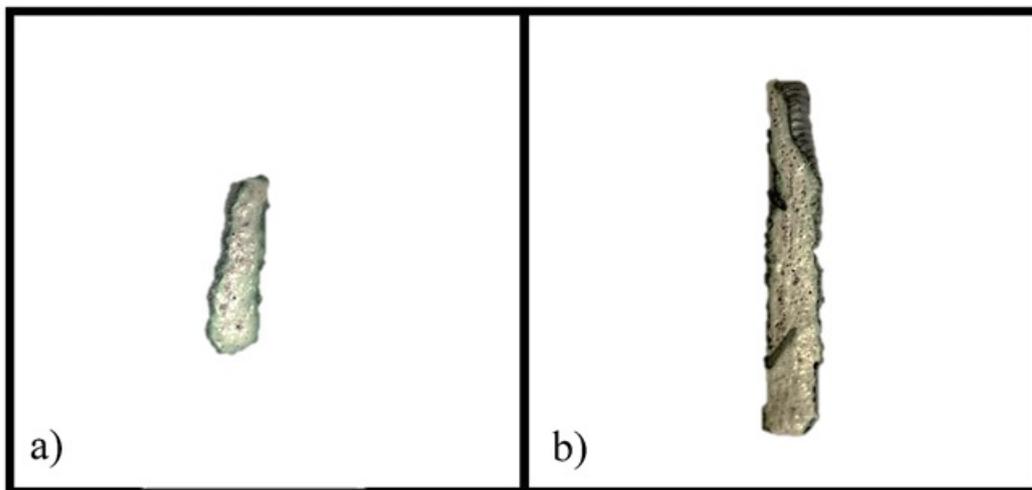


Figura 5.21: Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a) T=800 °C; b) T=900 °C

Nas temperaturas de 800 e 900 °C ocorre uma transformação estrutural, semelhante a uma fusão e/ou expansão dos componentes mais internos da placa, de modo que não existe mais a separação física da fibra e dos contatos, com a manutenção da morfologia original de ambos. A Figura 5.21a e 5.21b apresenta a visão lateral do constituinte processado, onde tal modificação morfológica fica evidente.

### 5.3

#### Caracterização dos produtos do processamento térmico no forno mufla

Alguns produtos do processamento em forno mufla foram selecionados e analisados por MEV para a avaliação de sua estrutura morfológica. A fim de conhecer a composição química de cada estrutura foram realizadas análises por EDS. A análise foi realizada em diferentes áreas da amostra para que fosse obtida uma maior amplitude analítica do material.

#### 5.3.1

##### Fibra de vidro

A fibra de vidro foi submetida a análise no MEV a fim de apreciar características de sua superfície. A fibra escolhida para análise foi a de origem do processamento térmico em mufla a 600 °C que pode ser observada na

figura 5.20a. Tal material foi escolhido pois era a amostra separável que apresentava o melhor aspecto em termos de ausência de carbono em sua superfície e assim seria mais fácil a detecção de outros elementos presentes. A figura 5.22 e 5.23 apresentam a sua estrutura morfológica.

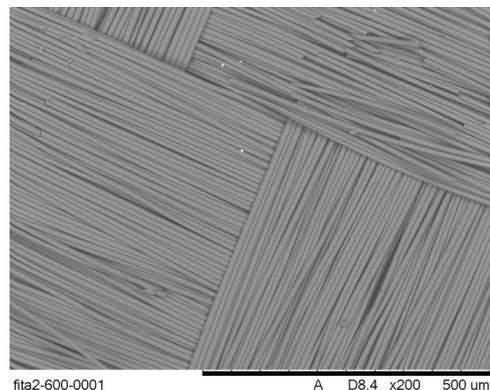


Figura 5.22: Análise morfológica da fibra de vidro (magnificação do equipamento de 200x).

Através da análise da figura 5.22 pode-se observar uma estrutura fibrosa composta por uma aglomeração de finíssimos filamentos trançados. A fim de uma melhor visualização das regiões da mesma fibra uma nova análise no MEV foi realizada com a magnificação do equipamento em 400x.

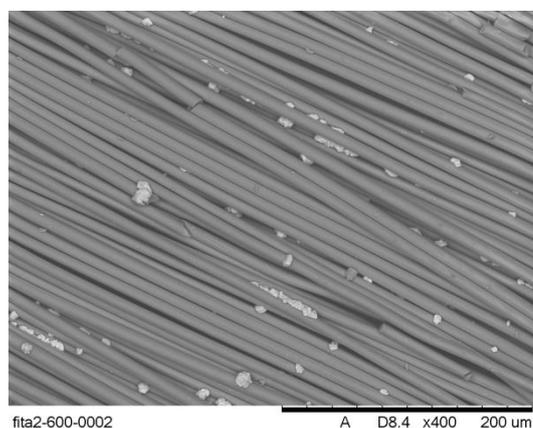


Figura 5.23: Análise morfológica da fibra de vidro (magnificação do equipamento de 400x).

Observando a figura 5.23 podemos observar que nos interstícios dos filamentos há a presença de pequenas partículas mais claras que pelo método de detecção significa a presença de constituintes de massa molecular média maior.

A fim de proporcionar o conhecimento da composição da fibra, algumas áreas da estrutura apresentada na figura 5.23 foram selecionadas para a realização de análises por EDS. Nesse particular, as figuras 5.24, 5.25, 5.26 e 5.27 apresentam as regiões desta avaliação ao passo que as tabelas 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 expõem os respectivos resultados em termos de quantificação de elementos químicos.

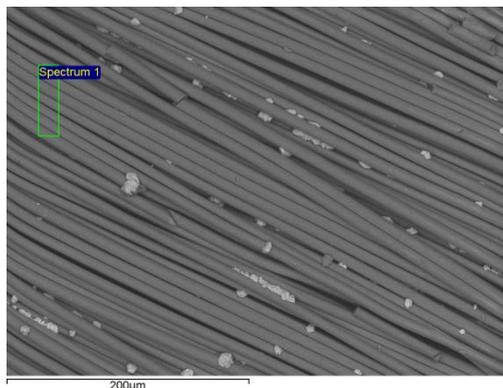


Figura 5.24: Região analisada por EDS na fibra de vidro.

Tabela 5.10: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.24.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	3,567	5,956
Oxigênio	53,976	67,648
Alumínio	5,949	4,421
Silício	20,751	14,815
Cálcio	11,715	5,861
Titânio	0,235	0,098
Cobre	3,807	1,201

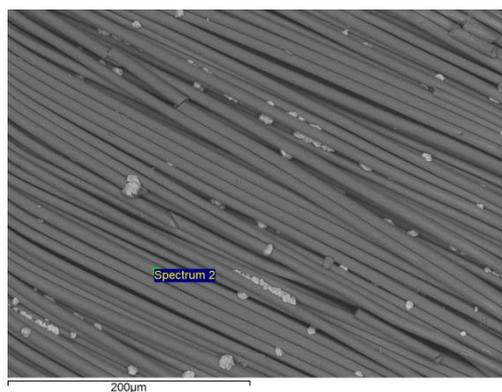


Figura 5.25: Região analisada por EDS na fibra de vidro.

Tabela 5.11: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.25.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	3,859	6,457
Oxigênio	53,068	66,654
Alumínio	6,225	4,636
Silício	21,405	15,315
Cálcio	10,978	5,504
Titânio	0,217	0,091
Cobre	4,248	1,344

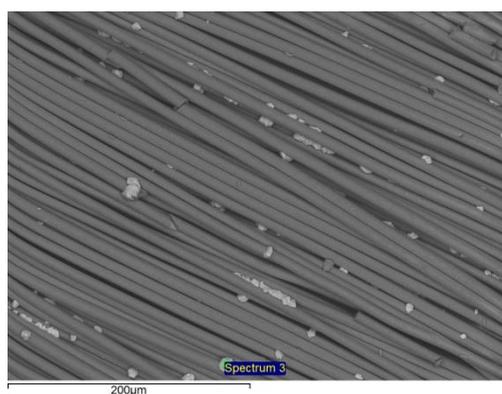


Figura 5.26: Região analisada por EDS na fibra de vidro.

Tabela 5.12: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.26.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	6,881	17,409
Oxigênio	25,562	48,547
Alumínio	0,663	0,746
Silício	1,721	1,862
Cálcio	0,969	0,735
Cobre	64,204	30,702

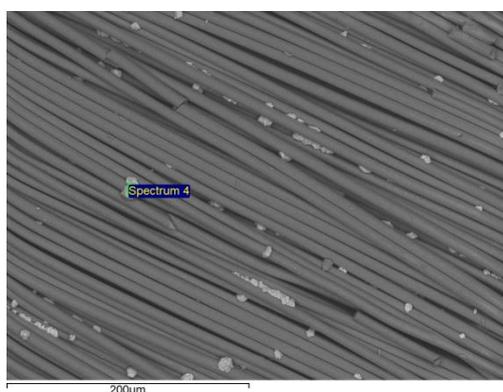


Figura 5.27: Região analisada por EDS na fibra de vidro.

Tabela 5.13: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.27.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	4,93	12,857
Oxigênio	25,899	50,704
Alumínio	0,824	0,956
Silício	2,357	2,628
Cálcio	1,121	0,876
Cobre	64,869	31,978

As tabelas 5.10 e 5.11 referentes as análises das figuras 5.24 e 5.25 que determinam a composição de duas áreas semelhantes da placa. Conforme esperado, o teor de carbono da placa, quando comparado aos itens 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3, reduz consideravelmente visto que com o processamento térmico ocorre a degradação das matrizes poliméricas da PCI. Após

a remoção da porcentagem orgânica da placa pode-se observar de maneira mais eficiente o teor da fibra de vidro que conforme apresentado na revisão bibliográfica apresenta em sua composição  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , justificando os teores destes elementos nas análises.

As tabelas 5.12 e 5.13 apresentam a análise das pequenas partículas mais claras presentes nos interstícios dos filamentos referentes as figuras 5.26 e 5.27. Conforme dito anteriormente a massa molecular média destes pontos é maior e observa-se que em sua totalidade esta é uma área formada basicamente por cobre e oxigênio muito provavelmente há uma fração ainda metálica mas em sua maioria há a formação de óxido de cobre devido o processamento térmico.

### 5.3.2 Laminado

O laminado originado no processamento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  que pode ser observado na figura 5.18b foi submetido a análise no MEV a fim de apreciar características de sua superfície. A figura 5.28 apresenta a sua estrutura morfológica.

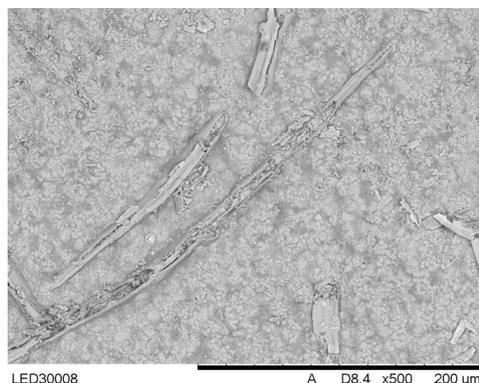


Figura 5.28: Análise morfológica do laminado (magnificação do equipamento de 500x).

A partir da análise da imagem obtida na figura 5.28, pode-se observar a presença de uma estrutura com áreas escuras e claras intercaladas porém observa-se a predominância de regiões mais claras que apresentam massa molecular média maior.

Tendo em vista esta impressão quanto à morfologia do laminado, algumas áreas foram selecionadas para a realização de análises por EDS, a fim de proporcionar o conhecimento do teor dos elementos nesta estrutura. Nesse particular, as figuras 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32 apresentam as regiões

desta avaliação ao passo que as tabelas 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17 expõem os respectivos resultados em termos de quantificação de elementos químicos.

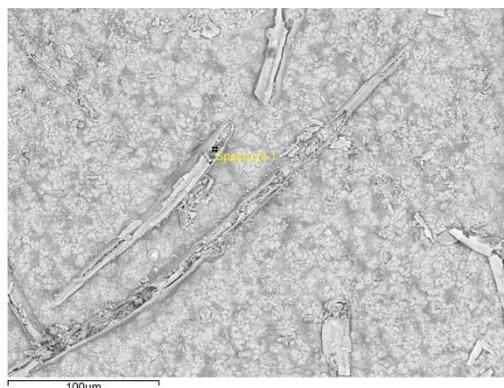


Figura 5.29: Região analisada por EDS no laminado.

Tabela 5.14: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.29.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	10,832	30,862
Oxigênio	13,196	28,225
Silício	0,168	0,205
Enxofre	0,262	0,28
Cobre	73,215	39,431
Bromo	2,326	0,996

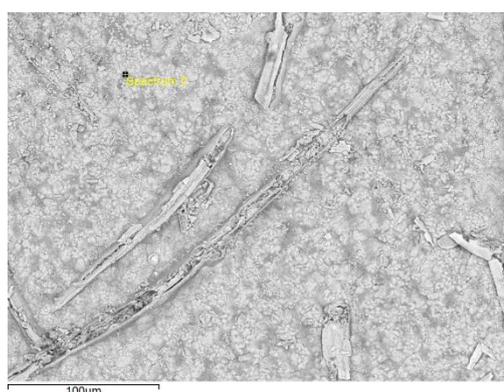


Figura 5.30: Região analisada por EDS no laminado.

Tabela 5.15: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.30.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	36,187	62,998
Oxigênio	16,433	21,477
Silício	0,079	0,059
Cobre	42,608	14,022
Zinco	3,715	1,188
Bromo	0,979	0,256

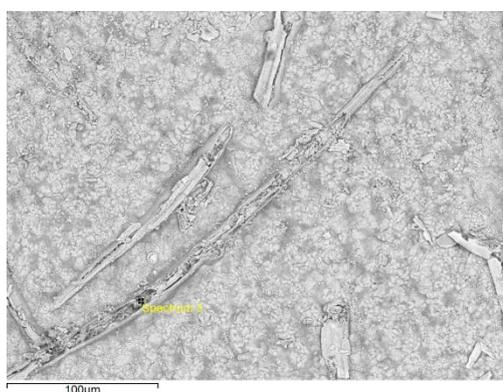


Figura 5.31: Região analisada por EDS no laminado.

Tabela 5.16: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.31.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	15,797	41,396
Oxigênio	11,431	22,487
Silício	0,116	0,13
Enxofre	0,321	0,315
Cobre	71,006	35,173
Bromo	1,213	0,478

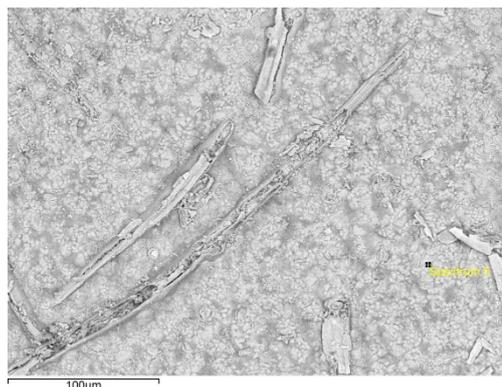


Figura 5.32: Região analisada por EDS no laminado.

Tabela 5.17: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.32.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	7,137	25,001
Oxigênio	6,72	17,671
Alumínio	0,402	0,627
Cobre	85,577	56,664

Conforme observado nas tabelas 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17 o laminado apresenta em sua composição níveis mais expressivos de elementos como cobre, carbono e oxigênio. O cobre torna-se evidente pois devido ao processamento térmico as estruturas da PCIs se desagregam e é possível a visualização do laminado de cobre que constitui as placas de circuito impresso auxiliando na condução de corrente elétrica. O carbono remanescente apresenta-se possivelmente pois ainda há alguma porcentagem de material polimérico no material. O oxigênio detectado está provavelmente associado a formação de óxido de cobre a partir do cobre metálico presente na placa.

### 5.3.3 Contatos Liberados

O contato liberado no processamento térmico a 300 °C que pode ser observado na figura 5.18b foi submetido a análise no MEV a fim de apreciar características de sua superfície. A figura 5.33 apresenta a sua estrutura morfológica.

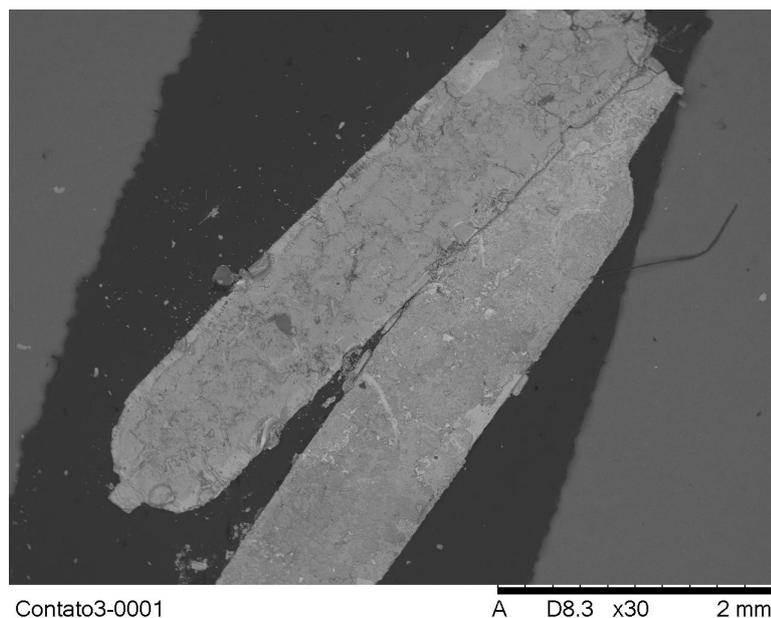


Figura 5.33: Análise morfológica de um contato (magnificação do equipamento de 30x).

A partir da análise da imagem obtida na figura 5.33, pode-se observar uma superfície de aspecto irregular com possíveis fraturas em sua estrutura. A fim de uma melhor visualização das regiões do mesmo contato uma nova análise no MEV foi realizada com a magnificação do equipamento em 400x.

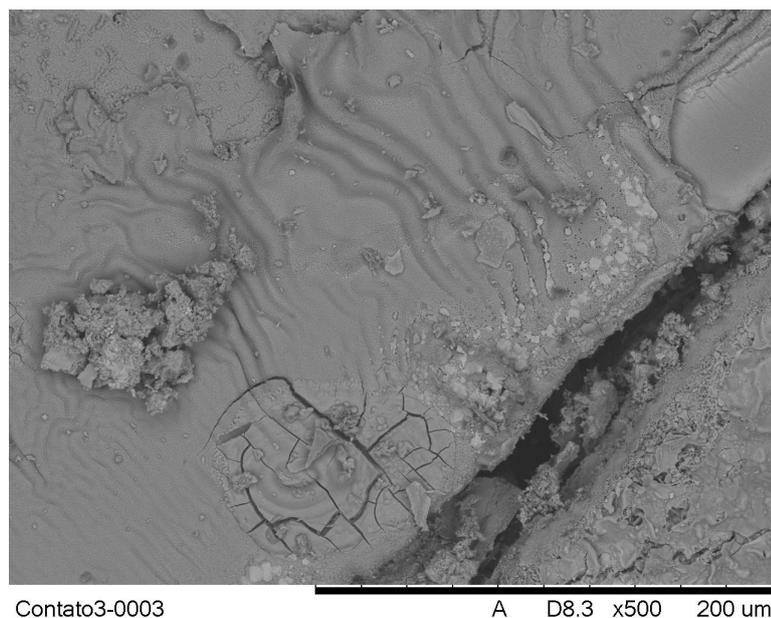


Figura 5.34: Análise morfológica de um contato (magnificação do equipamento de 500x).

A partir da análise da imagem obtida na figura 5.34, pode-se observar uma superfície de aspecto irregular com claro aumento de rugosidade e presença de placas mais escuras, sobre um suporte mais claro, onde se notam trincas e contornos que, por sua vez, sugerem a presença de uma camada cerâmica sobre o metal do contato. Tais indícios podem ser um importante indicativo de um processo oxidativo sobre este.

A fim de proporcionar o conhecimento do teor dos elementos presentes nesta estrutura algumas áreas foram selecionadas para a realização de análises por EDS. As figuras 5.35, 5.36, 5.37 e 5.38 apresentam as regiões desta avaliação ao passo que as tabelas 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 expõem os respectivos resultados em termos de quantificação de elementos químicos.



Figura 5.35: Região analisada por EDS do contato.

Tabela 5.18: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.35

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	5,988	14,933
Oxigênio	28,244	52,88
Níquel	45,489	23,209
Cobre	18,458	8,701
Ouro	1,822	0,277

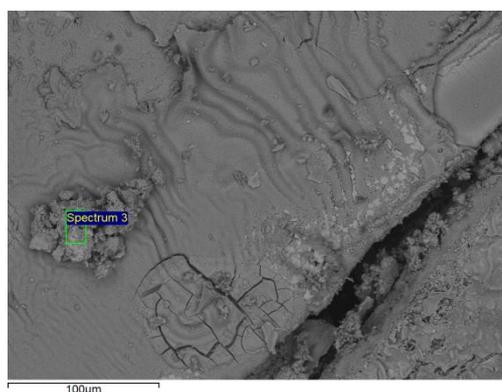


Figura 5.36: Região analisada por EDS do contato.

Tabela 5.19: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.36.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	6,405	21,844
Oxigênio	10,525	26,948
Níquel	3,054	2,131
Cobre	61,266	39,499
Bromo	18,636	9,554
Ouro	0,114	0,024

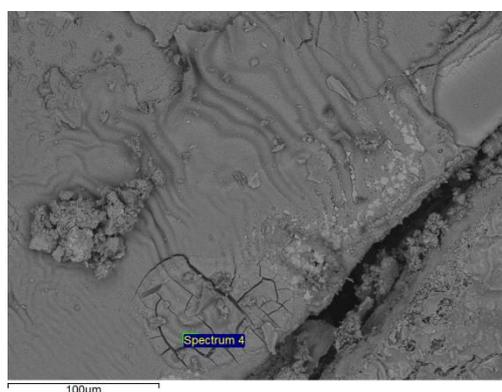


Figura 5.37: Região analisada por EDS do contato.

Tabela 5.20: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.37

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	5,285	15,109
Oxigênio	22,459	48,203
Níquel	21,877	12,796
Cobre	20,265	10,952
Bromo	30,114	12,941

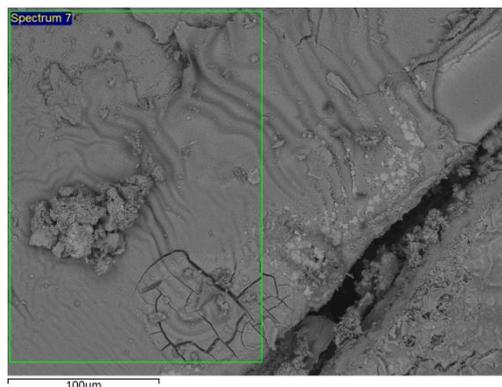


Figura 5.38: Região analisada por EDS do contato.

Tabela 5.21: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.38

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	5,804	16,53
Oxigênio	20,822	44,525
Níquel	6,302	3,672
Cobre	59,452	32,01
Bromo	7,62	3,262

Curiosamente, nota-se que o cobre passa a se apresentar como um metal de composição relevante o que não era o padrão das amostras originais, sendo somente observado nos mapeamentos elementares. Todavia, é possível que uma vez oxidado, o material tenha passado por uma modificação tal de regiões superficiais que agora este passe a ser detectado também via EDS. É também natural que níquel e ouro tenham se diluído, em termos de composição no momento da incorporação de átomos de oxigênio.

#### 5.4 Análise termogravimétrica

Os três tipos de placas foram submetidos a testes de TG em atmosfera inerte e oxidante para que fossem indicadas as faixas de temperatura nas quais o material sofria algum tipo de degradação térmica, bem como a presença de algum tipo de reação.

### 5.4.1 Análise dos Tipos de Placas

As figuras 5.39, 5.40 e 5.41 apresentam o resultado da TG das placas 1, 2 e 3 respectivamente quando submetidos a duas diferentes atmosferas: inerte e oxidante.

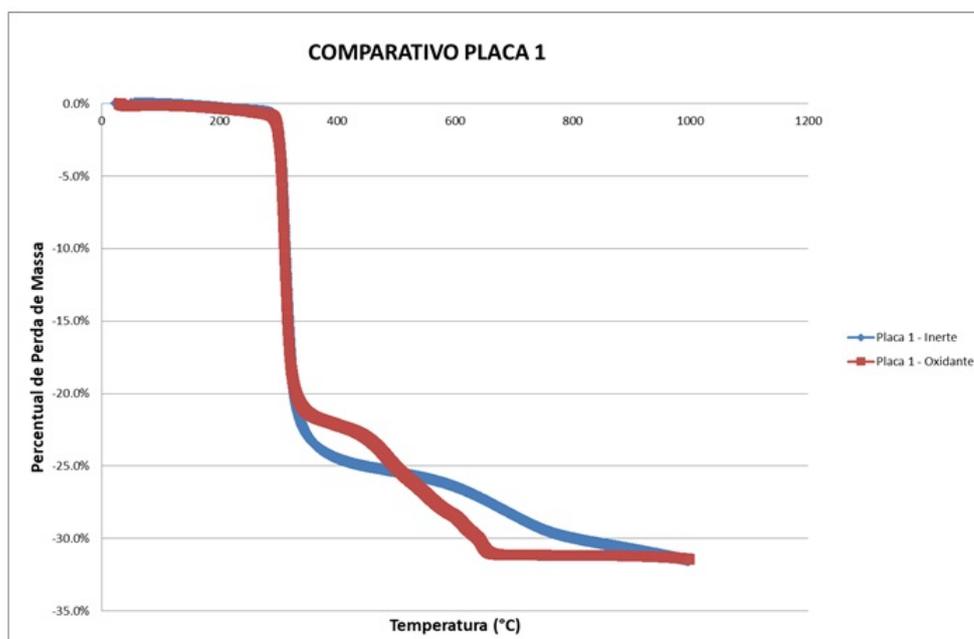


Figura 5.39: Comportamento da placa tipo 1 em atmosfera inerte e oxidante em rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  durante a variação da temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

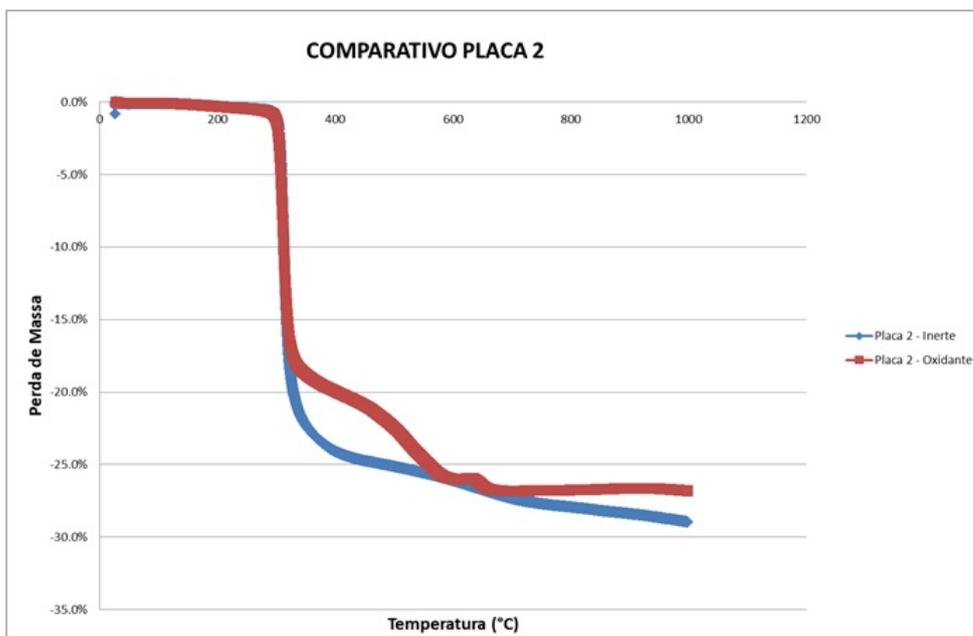


Figura 5.40: Comportamento da placa tipo 2 em atmosfera inerte e oxidante em rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  durante a variação da temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1721430/CA

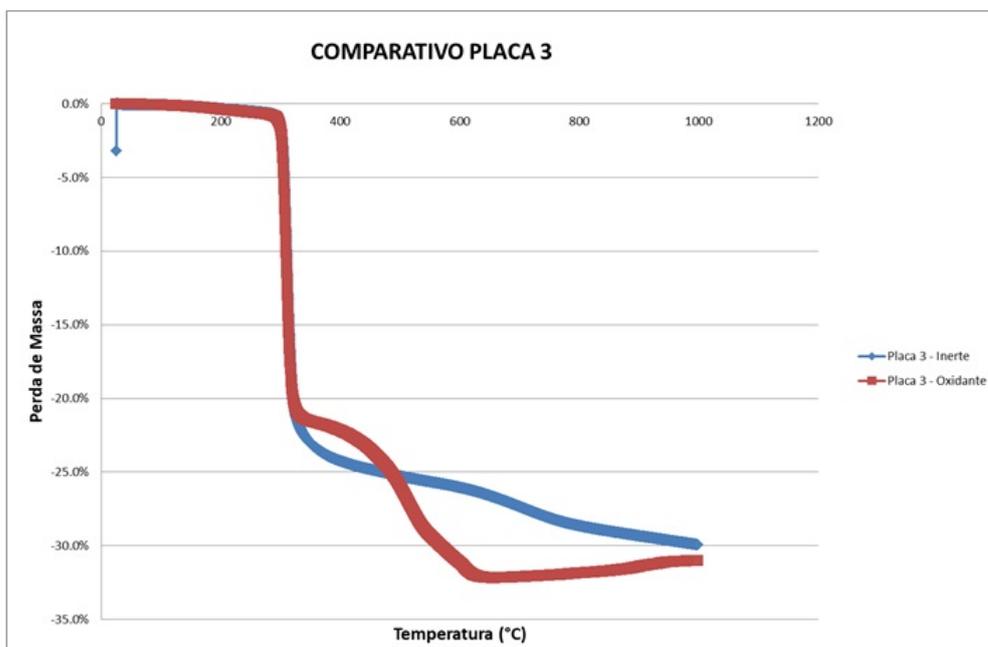


Figura 5.41: Comportamento da placa tipo 3 em atmosfera inerte e oxidante em rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  durante a variação da temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Através da análise das figuras 5.39, 5.40 e 5.41, pode-se fazer uma

comparação com o item 5.2 que a perda de massa encontra-se sempre em torno de 30 % independente do tipo de placa e atmosfera que ocorre o processamento, o que é esperado visto que a parte orgânica do material representa cerca de 32 % de sua massa total.

Na curva referente a atmosfera inerte o carbono e hidrogênio estão sendo volatilizados em gás inerte ao passo que na curva oxidante possivelmente estes elementos estão sendo transportados para a fase gasosa como compostos oxidados, tais como, água, monóxido e dióxido de carbono.

A figura 5.42 apresenta a TG em atmosfera inerte de diferentes tipos de plásticos (PVC: Policloreto de Vinila; PVDC: Policloreto de vinilideno; PS: Poliestireno; PP: Polipropileno; PE: Polietileno) e a tabela 5.22 apresenta diferentes tipos de plásticos e suas diferentes temperaturas de degradação assim como os produtos formados neste processo.

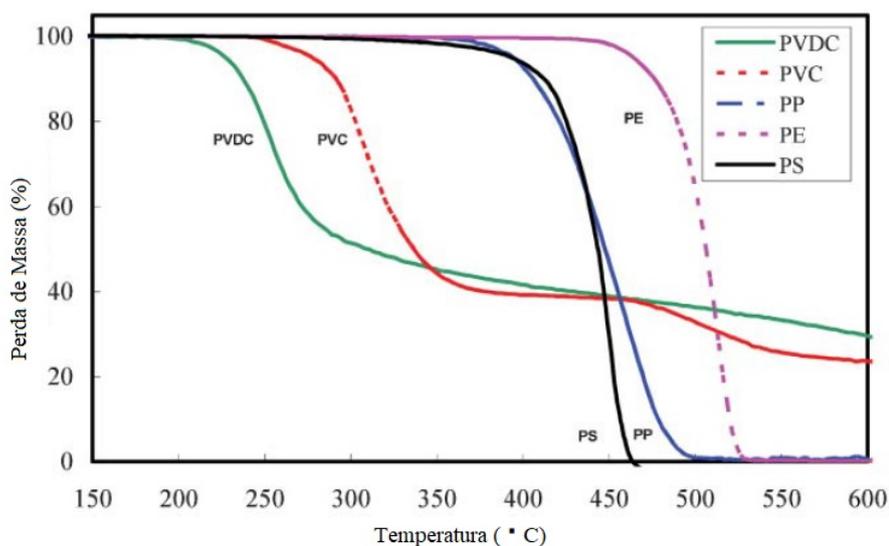


Figura 5.42: TG de diferentes materiais poliméricos. Adaptado de (BHASKAR et al., 2006).

Tabela 5.22: Produtos químicos resultantes da termodegradação de polímeros. Adaptado de Revista ABHO (2013).

Material	Temperatura	Pirólise ou Combustão
Poliestireno	A partir de 250 °C	CO, CO <sub>2</sub> Estireno, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (ex.: etil benzeno, benzeno, tolueno)
Polipropileno	A partir de 200 °C - 250 °C	CO, CO <sub>2</sub> Hidrocarbonetos alifáticos (metano, insaturados leves) e aromáticos (benzênicos e negro de fumo)
Polietileno	A partir de 200 °C (mais acentuada a partir de 240 °C)	CO, CO <sub>2</sub> Hidrocarbonetos alifáticos (metano, insaturados leves) e aromáticos, aldeídos, ácidos graxos voláteis, fumos de negro de fumo.
Policloreto de Vinila (PVC)	A partir de 185 °C - 200 °C	CO, CO <sub>2</sub> HCl Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (benzeno, tolueno, etil benzeno, estireno)

A partir da análise das figuras 5.39, 5.40, 5.41 e 5.42 e da tabela 5.22 podemos concluir que o decaimento em torno de 300 °C é referente a termodegradação da parte polimérica das placas de circuito impresso. Alenezi e Al-Fadhli (2017) realizaram um estudo da termodegradação em atmosfera inerte na fração não metálica de amostras de PCI. O estudo consistiu na realização de TGs com variadas taxas de aquecimento (5, 10, 20, 30, 40 e 50 K·min<sup>-1</sup>). Todas as curvas de degradação atingem sua perda máxima de peso em torno de 250 °C onde a mistura complexa de polímeros produz matéria volátil (gasosa ou líquida). No estudo de Andrade et al. (2014) placas de circuitos impressos (PCIs) de computadores foram analisadas para determinar seu conteúdo metálico. Após a moagem das placas foi realizada sob a amostra uma análise termogravimétrica que mostrou que a perda expressiva de massa das placas ocorre entre 230 e 240 °C, em torno de 30 %, como resultado da pirólise da fração leve dos PCBs, que geralmente consiste de polímeros termoplásticos.

### 5.4.2 Análise da Atmosfera

As figuras 5.43 e 5.44 apresentam o resultado da TG das placas 1, 2 e 3 quando submetidos a duas diferentes atmosferas: inerte e oxidante respectivamente.

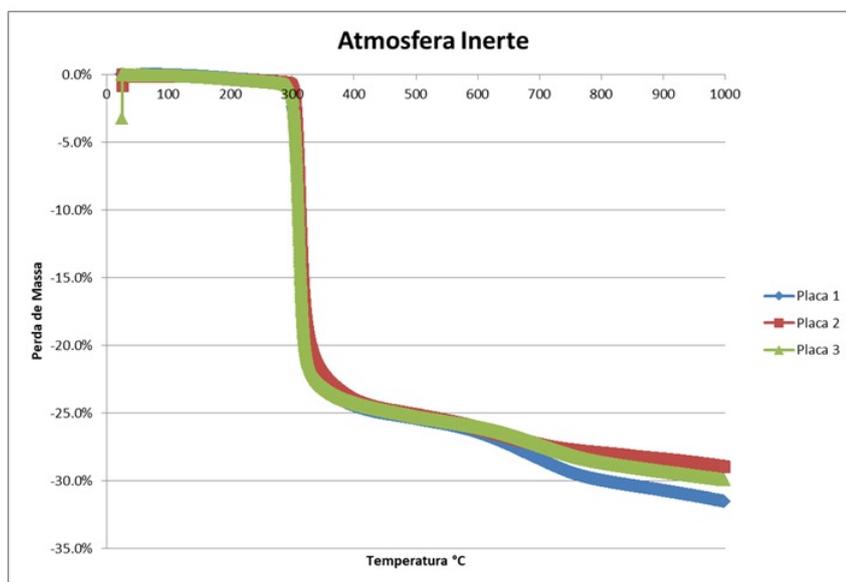


Figura 5.43: Comportamento dos 3 tipos de placas em atmosfera inerte em rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  durante a variação da temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Aparentemente as placas apresentam o mesmo comportamento térmico em função da temperatura em uma atmosfera inerte. Observa-se que independente da atmosfera a partir de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  as transformações químicas resultam em níveis de perda de massa de no máximo em torno de 30 %.

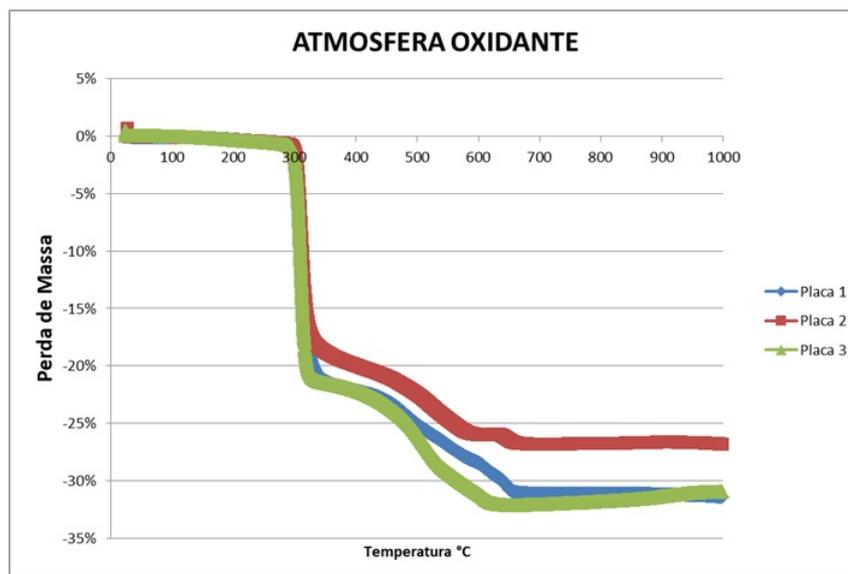


Figura 5.44: Comportamento dos 3 tipos de placas em atmosfera oxidante em rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  durante a variação da temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Em atmosfera oxidante, figura 5.44, o comportamento térmico em função da temperatura permanece parecido ao observado na figura 5.43 de atmosfera inerte. Observa-se que a placa 2 apresenta um comportamento um pouco diferente e perde um pouco menos de massa o que pode indicar uma variação de composição química da fração orgânica, possivelmente apresenta uma quantidade maior de algum componente que não volatiliza ou apresenta menores frações de carbono mais hidrogenadas. Porém o comportamento apresenta-se da mesma natureza das outras duas placas.

## 5.5 Processamento térmico em forno tubular

Para um melhor controle de emissões atmosféricas e coleta de produtos, os processos passaram a ser executados em um forno tubular. Em função das características morfológicas serem as mesmas para os 3 tipos de placas, com mais ou menos oxidação, e que os metais presentes na superfície são essencialmente metais de transição com alto valor agregado e que o comportamento na perda de massa em forno mufla e nas análises de TG são semelhantes, não se fará mais distinção em grupos de placas para os processamentos em forno tubular.

Visando trabalhar com temperaturas baixas para uma economia energética, os experimentos em forno tubular não excederam  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  visto que

com temperaturas inferiores já se obtém um material com características desejadas.

### 5.5.1

#### Comparação entre forno Mufla e forno Tubular

A tabela 5.23 a seguir é apresentada a fim de comparar as perdas mássicas do processamento térmico nos diferentes tipos de fornos e as figuras 5.45 e 5.46 apresentam os aspectos visuais dos produtos obtidos. Nesta etapa foram utilizadas aproximadamente 2,5 g de amostra de PCI em cada experimento realizado.

Tabela 5.23: Perda de massa do processamento térmico em diferentes fornos a 300 °C e 400 °C.

Temperatura	Tipo de Forno	
	Mufla	Tubular
300 °C	32,0%	31,49%
400 °C	32,4%	31,97%

Comparando os tipos de fornos observa-se na tabela 5.23 que a 300 e 400 °C ao utilizar uma atmosfera de ar comprimido no forno tubular ou utilizar o forno mufla, a perda de massa se mantém em torno de 30 % como esperado de acordo com a literatura.

A figura 5.45 apresenta o aspecto morfológico das placas após o processamento em forno mufla por 1 hora a 300 e 400 °C ao passo que a figura 5.46 apresenta o aspecto morfológico das placas após o processamento em forno tubular sob atmosfera de ar comprimido por 1 hora a 300 e 400 °C.

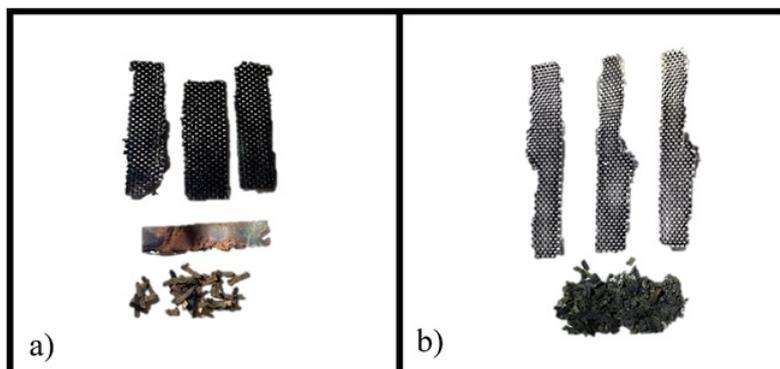


Figura 5.45: Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno mufla por 1 hora: a) T=300 °C; b) T=400 °C.

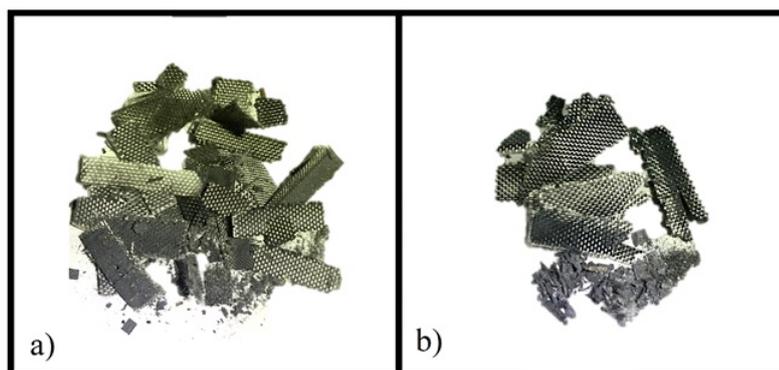


Figura 5.46: Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno tubular com atmosfera de ar comprimido por 1 hora: a)  $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ao observar as figuras 5.45 e 5.46, nota-se que aspecto visual do produto se modifica de acordo com o forno. Ao utilizar o forno tubular e ar comprimido (figura 5.46b) a fibra aparenta estar muito fragilizada e se desintegrando, mais finos são formados e não há presença da fita de cobre presente em forno mufla a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figura 5.45a), possivelmente, o cobre contido na placa se torna óxido de cobre e não é observado visualmente.

Podemos concluir que a oferta de oxigênio no forno tubular é muito maior do que no forno mufla. Esta constatação pode ser facilmente entendida visto que o forno mufla trabalha em regime batelada, dado o tempo, o ar atmosférico se reduz, já no forno tubular a oferta de ar atmosférico é contínua devido a presença de um compressor.

### 5.5.2

#### Comparação das atmosferas utilizadas no forno tubular

Para validar a necessidade de uma baixa oferta de oxigênio para obter a fita de cobre no produto do processamento foi realizado o experimento no forno tubular porém em atmosfera de argônio. Foram utilizados 2,5 g de PCI em cada experimento nas temperaturas de 300 e 400  $^{\circ}\text{C}$ . O aspecto visual após o processamento em cada temperatura pode ser observado na figura 5.47. A tabela 5.24 apresenta o comparativo da perda de massa sob diferentes condições.

Tabela 5.24: Perda de massa das placas de circuito impresso processadas em forno tubular sob atmosfera de ar comprimido e atmosfera de argônio nas temperaturas de 300 °C ou 400 °C.

Temperatura	Atmosfera	
	Ar Comprimido	Argônio
300 °C	31,5%	28,5%
400 °C	32,0%	30,1%

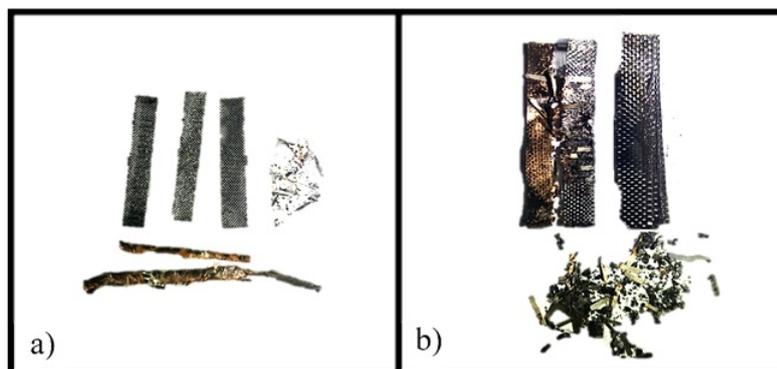


Figura 5.47: Aspecto morfológico após o processamento térmico em forno tubular com atmosfera argônio por 1 hora: a) T=300°C; b) T=400°C.

Em relação a perda de massa observada na tabela 5.24, esta se mantém constante como o esperado. Através da análise das figuras 5.46 e 5.47 podemos concluir que o processamento quando realizado em uma atmosfera de argônio se torna mais vantajoso visto que além de um maior controle dos produtos, a integridade das estruturas da placa se mantém. Tal afirmação pode ser ainda reforçada através do comportamento observado na análise termogravimétrica realizada em atmosfera inerte onde a degradação térmica apresenta-se em uma curva mais comportada independente do tipo de placa utilizada.

### 5.5.3 Pirólise

Após as observações realizadas nos itens 5.5.1 e 5.5.2 definiu-se que o processamento a 350 °C por 1 hora em forno tubular com atmosfera de argônio seria o processamento escolhido para o tratamento do lixo eletrônico. A temperatura escolhida foi 350 °C devido o perfil térmico envolvido no processo e para garantir que uma maior área do forno estivesse acima da temperatura de 300 °C. A figura 5.48 apresenta o aspecto morfológico

das placas antes e após o processo estabelecido assim como a tabela 5.25 apresenta a perda de massa do processamento térmico em forno tubular assim como as massas utilizadas e restantes em cada etapa.

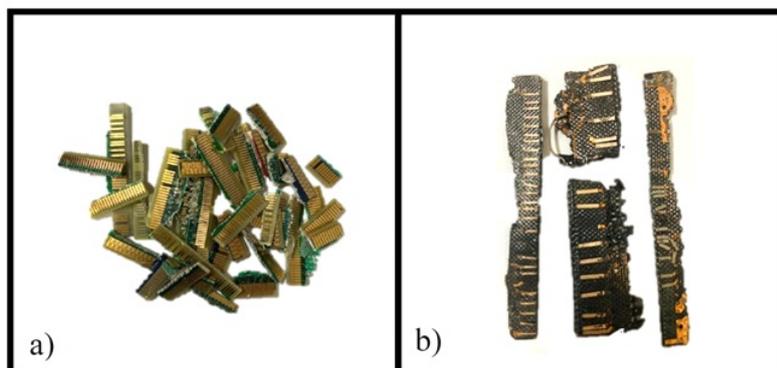


Figura 5.48: Aspecto morfológico antes e após o processamento térmico em forno tubular a 350 °C com atmosfera de argônio por 1 hora: a) Antes do processo; b) Após o processo.

Tabela 5.25: Massa de PCI processada e quantidade e perda de massa do resíduo sólido.

PCI processada	Resíduo Sólido	Perda de Massa
54,5 g	38,1 g	30 %

Conforme observado na tabela 5.25 e, como já esperado, a perda de massa representou cerca de 30 %. Sendo assim, o total de placa de circuito impresso processada pesava 54,5 g e após o processo o resíduo sólido pesava 38,1 gramas. Um óleo que pode ser observado na figura 5.49 foi formado na ponta do tubo de quartzo utilizado no processo.



Figura 5.49: Resíduo Líquido do processamento térmico.

Normalmente as principais composições de produtos líquidos na pirólise de PCI são compostos aromáticos incluindo benzenos substituídos. Nos produtos sólidos há principalmente carvão, fibra de vidro e metais (GUO et al., 2010). Os produtos da pirólise de PCI podem ser utilizados como matéria-prima na indústria petroquímica ou como fonte de energia. Os PCIs também podem ser usados na indústria de cimento como fonte de energia para fornos rotativos, e a parte não combustível pode ser usada como material de enchimento, ajudando assim a resolver a eliminação e problemas emergentes de poluição em grande escala (ALENEZI; AL-FADHLI, 2017).

## 5.6

### Liberação mecânica dos constituintes

Após o processamento térmico estabelecido em forno tubular o produto sólido foi retirado do interior do tubo de quartzo. A figura 5.48b apresenta o aspecto das placas após a etapa de pirólise, pode-se observar que as estruturas encontram-se ainda agregadas.

Para a separação das estruturas em fibra de vidro, contatos e laminado, o material foi inserido em um tubo com esferas e agitado para que as partículas fossem desagregadas. Após esta etapa as estruturas encontram-

se em sua maioria separadas como apresentado na figura 5.50 porém algumas estruturas ainda encontram-se agregadas.



Figura 5.50: Material após liberação dos constituintes.

### 5.7 Classificação granulométrica

A fim de agrupar as estruturas das placas de circuito impresso em função do tamanho e analisar as frações formadas foi realizada a peneiração do produto sólido seguinte a etapa de desagregação. A figura 5.51 apresenta o material retido na primeira peneira de abertura de 4,75 mm.



Figura 5.51: Material retido na peneira de 4,75 mm.

Após a retirada das esferas de vidro, manualmente, foram separadas as estruturas retidas na peneira. A figura 5.52 apresenta as fibras de vidro, o laminado e o material não desaglomerado respectivamente.

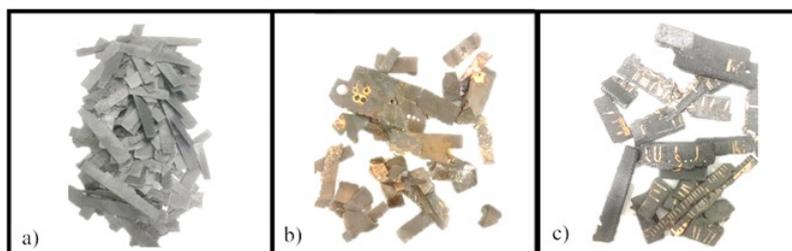


Figura 5.52: Material retido na peneira de 4,75 mm separado manualmente: a) Fibras de vidro; b) Lâminas de cobre; c) Material não desaglomerado.

O material retido nas demais peneiras é apresentado nas figuras 5.53, 5.54 e 5.55. Observa-se que, em geral, os contatos das placas, encontram-se retidos na peneira de 0,71 mm conforme observado na figura 5.53c.

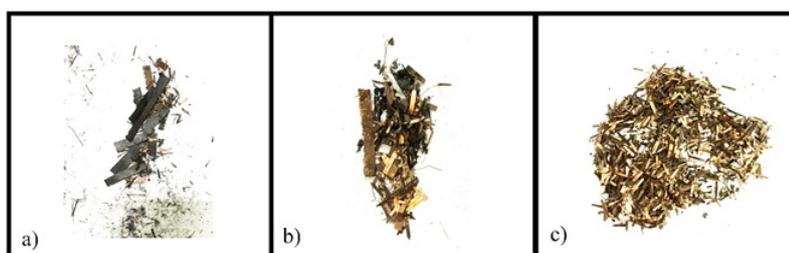


Figura 5.53: Material retido na peneira: a) 2,8 mm; b) 1,4 mm; c) 0,71 mm.

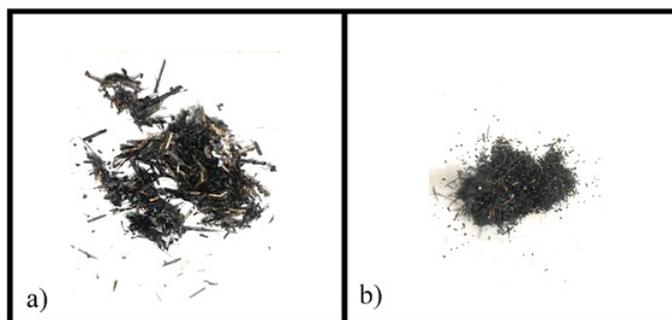


Figura 5.54: Material retido na peneira: a) 0,5 mm; b) 0,212 mm.

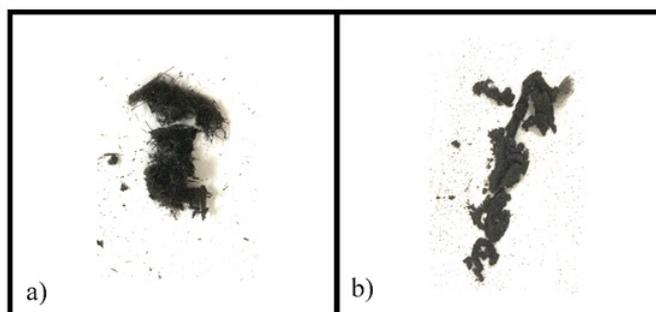


Figura 5.55: Material retido na peneira: a) 0,18 mm; b) < 0,18 mm.

A fim de analisar as quantidades retidas e suas porcentagens totais da amostra construiu-se a tabela 5.26. A tabela 5.27 apresenta a quantidade de fibra de vidro, laminado e material não desagregado retido na primeira peneira.

Tabela 5.26: Massa e porcentagem do material retido na peneiração

Peneiras (TY)	Abertura (mm)	Material Retido	
		Peso (g)	% Amostra Total
4	475	30,67	80,4
7	2,8	0,77	2,0
12	1,4	0,67	1,8
24	0,71	4,20	11,0
32	0,5	0,75	2,0
65	0,212	0,41	1,1
80	0,18	0,29	0,8
<80	<0,18	0,24	0,6

Tabela 5.27: Massa e porcentagem dos 3 tipos diferentes de materiais retidos na peneira de 4,75 mm

Material Retido (4,75 mm)	Peso (g)	% Amostra Total
Fitas de Vidro	17,4	45,6
Fitas de Cobre	1,3	3,3
Material Não Desagregado	12,0	31,6

Conforme observado o material é retido principalmente na primeira peneira de abertura de 4,75 mm e na peneira de 0,71 mm. Na primeira peneira podemos observar que 45 % da amostra processada representa a

fibra de vidro das placas e as lâminas de cobre, esta última contribuindo menos para o percentual em massa da amostra. É válido comentar que devido a natureza de  $\text{SiO}_2$  e Cu, podem ser separados por meio de operações unitárias do tipo eletroestático o que, por sua vez permitiria uma fácil etapa de concentração na sequência desta classificação granulométrica da fração mais grosseira.

## 5.8 Separação magnética

Após a classificação granulométrica das estruturas da PCI, com o auxílio de um magneto de mão, todas as frações foram submetidas a separação magnética. Durante o processo pode-se notar que todo o material que ficou retido na peneira de 0,71 mm era composto pelos contatos das placas que possuem caráter magnético. Apenas 0,5 g de material magnético veio de outras frações retidas nas peneiras. A figura 5.56 apresenta todo o material magnético isolado ao passo que a Tabela 5.28 apresenta a massa total da fração magnética e sua respectiva porcentagem da amostra total já processada.



Figura 5.56: Fração magnética do produto sólido.

Tabela 5.28: Massa magnética do produto sólido do processamento térmico

Resíduo Sólido (g)	Material Magnético (g)	% Amostra Total
38,1	4,7	12 %

Esta etapa permite a concentração dos materiais de acordo com suas características magnéticas. Sendo assim, 12 % do resíduo sólido oriundo da pirólise apresenta propriedades ferromagnéticas e são atraídas pelo imã. Tendo em vista que o conteúdo de cobre da fração mais grosseira pode ser agrupado a este, formando uma corrente tipicamente metálica com alto valor agregado, verifica-se que pelo menos 15 % da amostra total estaria sendo recuperada somente com operações unitárias ordinárias ao setor minero-metalúrgico.

## 5.9

### Visão consolidada do fluxograma desenvolvido

A figura 5.57 apresenta uma visão consolidada do processamento desenvolvido assim como seus principais produtos durante cada etapa.



Figura 5.57: Visão consolidada do fluxograma desenvolvido e seus principais fluxos materiais.

De acordo com a figura 5.57 as placas de PCI foram submetidas a um processamento térmico em atmosfera inerte, seus produtos sólidos e líquidos foram recolhidos. O produto sólido foi submetido a peneiração para separação das fibras de vidro, fitas de cobre e um particulado mais fino.

O particulado passante pela primeira peneira foi submetido a separação magnética para concentração das frações.

## 5.10

### Caracterização via microscopia eletrônica dos produtos gerados

Produtos das diferentes etapas apresentados na figura 5.57 foram selecionados e analisados por MEV para a avaliação de sua estrutura morfológica. A fim de conhecer a composição química de cada estrutura foram realizadas análises por EDS. A análise foi realizada em diferentes áreas da amostra para que fosse obtida uma maior amplitude analítica do material.

#### 5.10.1

##### Fibra de vidro

A fibra de vidro foi submetida a análise por MEV a fim de apreciar características de sua superfície. A figura 5.58 apresenta a sua estrutura morfológica.

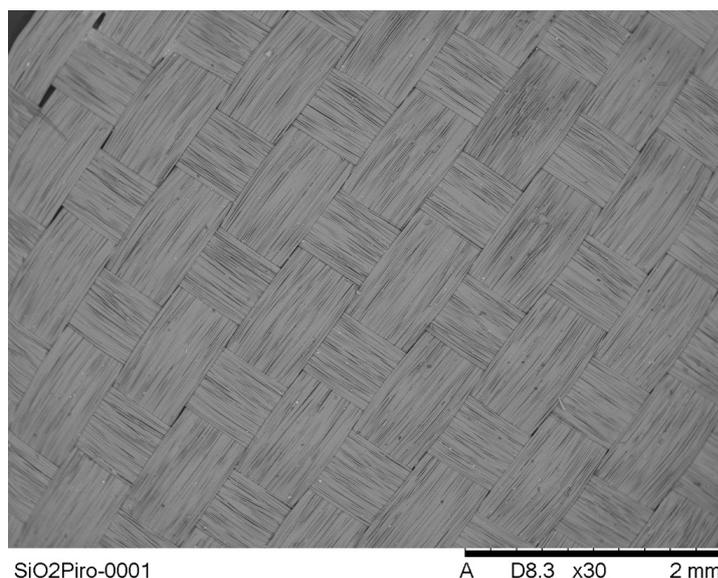


Figura 5.58: Análise morfológica da fibra de vidro após a pirólise (magnificação do equipamento de 30x).

Assim como observado no item 5.3.1 observa-se uma estrutura fibrosa composta por uma aglomeração de finíssimos filamentos trançados.

A fim de uma melhor visualização das regiões da fibra de vidro uma nova análise no MEV foi realizada com a magnificação do equipamento em 400x, a nova imagem pode ser observada na figura 5.59.

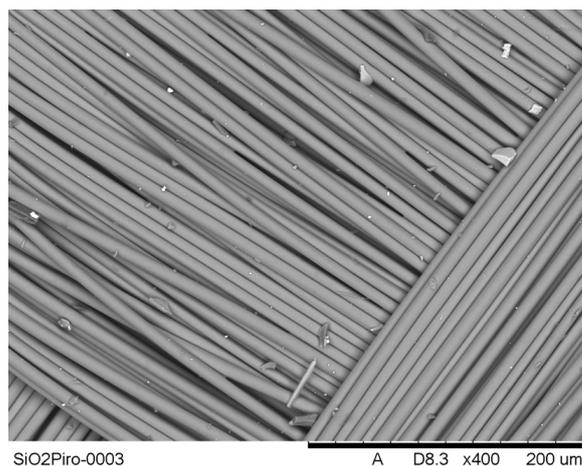


Figura 5.59: Análise morfológica da fibra de vidro após a pirólise (magnificação do equipamento de 400x).

Observando a figura 5.59 nota-se que nos interstícios dos filamentos há a presença de pequenas partículas mais claras assim como na fibra de vidro oriunda do processamento em forno mufla.

Tendo em vista esta impressão quanto à morfologia das fibra de vidro, algumas áreas foram selecionadas para a realização de análises por EDS. Nesse particular, as figuras 5.60 e 5.61 apresentam as regiões desta avaliação ao passo que as tabelas 5.29 e 5.30 expõem os respectivos resultados em termos de quantificação de elementos químicos.

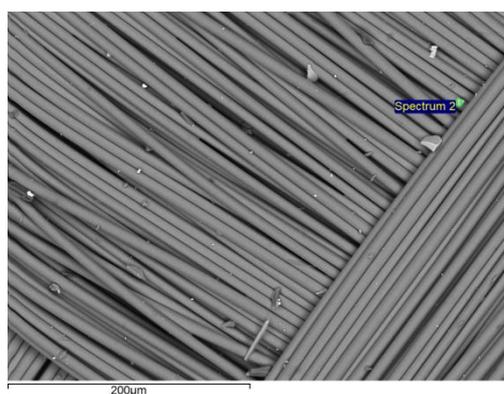


Figura 5.60: Região analisada por EDS na fibra de vidro.

Tabela 5.29: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.60.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	11,499	18,15
Oxigênio	50,105	59,375
Alumínio	4,887	3,434
Silício	16,406	11,075
Cálcio	16,171	7,649
Titânio	0,395	0,156
Cobre	0,537	0,16

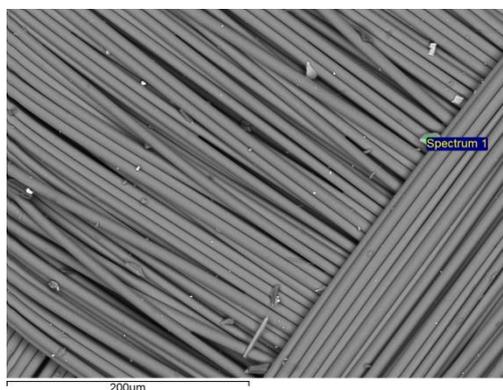


Figura 5.61: Região analisada por EDS na fibra de vidro.

Tabela 5.30: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.61.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	44,332	66,61
Oxigênio	19,518	22,017
Silício	4,514	2,9
Cálcio	3,049	1,373
Cobre	13,671	3,883
Bromo	13,696	3,093
Estanho	0,28	0,043
Chumbo	0,941	0,082

A tabela 5.29 referente a um filamento da fibra de vidro, área sinalizada na figura 5.60, apresenta em sua composição teores de silício, cálcio

e oxigênio mais elevados, tal resultado condiz com a literatura já que as fibras de vidro apresentam em sua composição elementos como Si, Ca, Al e O.

Já a tabela 5.30 apresenta a análise da partículas mais claras presentes nos interstícios dos filamentos, referente a figuras 5.61. Neste particular, a composição apresenta-se com um teor elevado de carbono. É natural, pensando em uma aplicação tecnológica das fibras oriundas da pirólise, que estas devam passar por uma etapa de purificação a fim de remover o conteúdo de material orgânico / polimérico depositado em sua superfície. Tendo em vista o observado no processamento da mufla, recomenda-se que a purificação, caso se opte por uma rota em alta temperatura, não seja conduzida acima de 700 °C.

### 5.10.2 Laminado

O laminado (fitas de cobre) foi submetido a análise por MEV a fim de apreciar características de sua superfície. A figura 5.62 apresenta a sua estrutura morfológica.

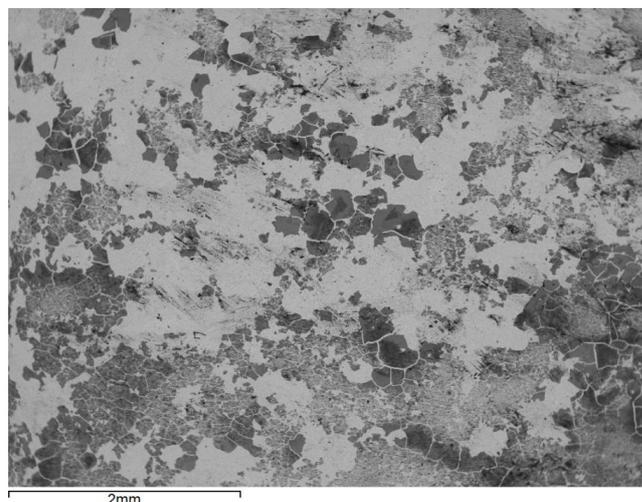


Figura 5.62: Análise morfológica da fibra de vidro após a pirólise (magnificação do equipamento de 400x).

Observa-se claramente que existe um material recobrendo parte da superfície que se apresenta em uma tonalidade mais escura o que, por sua vez, indica que é constituído por substâncias de menor peso molecular médio. Nesse sentido, fica evidenciado que estas placas são de natureza orgânica e estão cobrindo a lâmina de cobre. É válido comentar que o próprio aspecto macroscópico do laminado da pirolise já apresenta depósitos de

material em sua superfícies, sensíveis a observação visual. Tal informação fica ainda mais clara quando o mapeamento de distribuição elementar é realizado para informar a organização espacial dos constituintes da amostra, vide figura 5.63 ao passo que a tabela 5.31 apresenta os teores encontrados no mapeamento realizado.

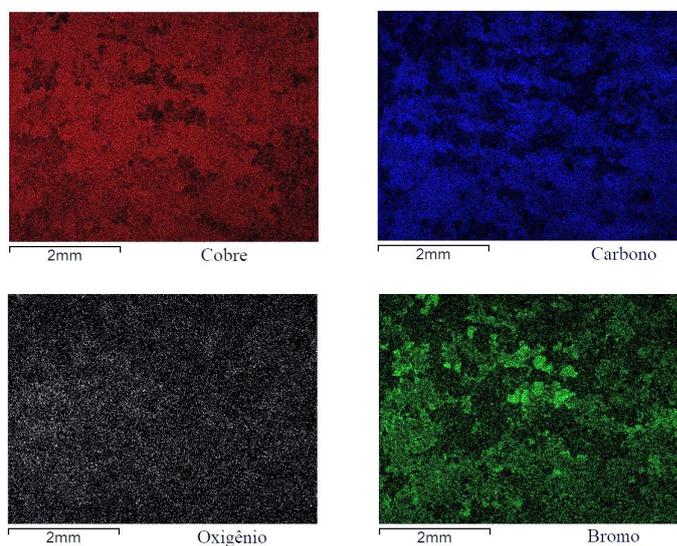


Figura 5.63: Mapeamento dos componentes presentes no laminado.

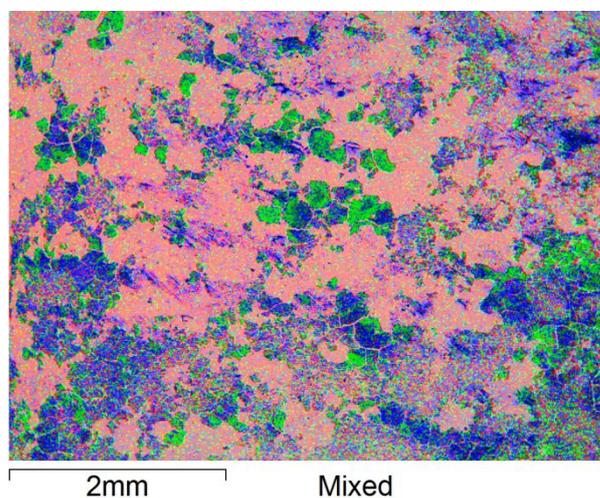


Figura 5.64: Mapeamento do conjunto de elementos presentes no laminado.

Tabela 5.31: Teor dos elementos encontrados em toda a região da figura 5.64

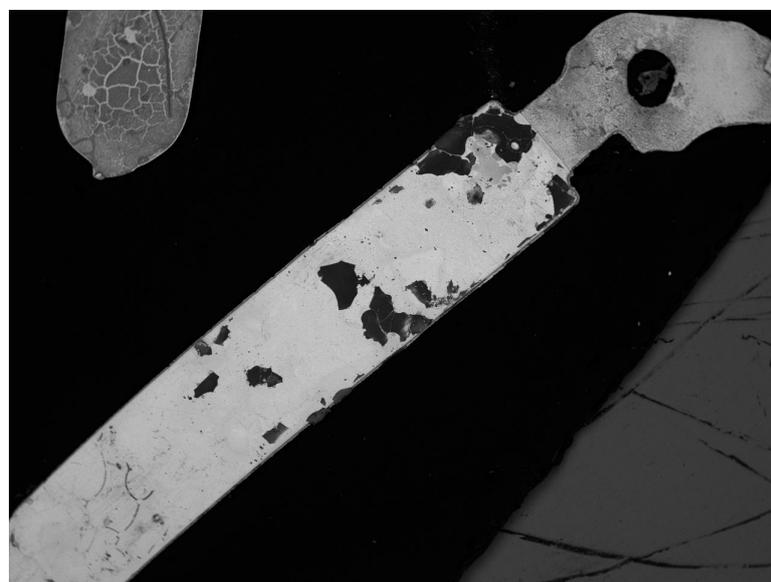
Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	36,425	72,035
Oxigênio	3,964	5,885
Silício	0,096	0,081
Enxofre	0,05	0,037
Cobre	55,962	20,92
Bromo	3,503	1,041

Conforme esperado, o laminado é uma fita de maior composição de cobre, porém fica evidente a presença de uma fração orgânica remanescente.

### 5.10.3

#### Contatos Recuperados na Separação Magnética

Os contatos (fração magnética) da pirólise foi submetido a análise por MEV a fim de apreciar características de sua superfície. A figura 5.65 apresenta a sua estrutura morfológica.



ContaPiro-0004

A D8.4 x30 2 mm

Figura 5.65: Análise morfológica do contato (magnificação do equipamento de 30x).

A partir da análise da imagem obtida na figura 5.65, pode-se observar a presença de duas estruturas típicas. Uma região mais clara de maior peso molecular médio com presença de pequenas áreas mais escuras de peso molecular médio menor.

Tendo em vista esta impressão quanto à morfologia dos contatos, algumas áreas foram selecionadas para a realização de análises por EDS. Nesse particular, as figuras 5.66, 5.67 e 5.68 apresentam as regiões desta avaliação ao passo que as tabelas 5.32, 5.33 e 5.34 expõem os respectivos resultados em termos de quantificação de elementos químicos.

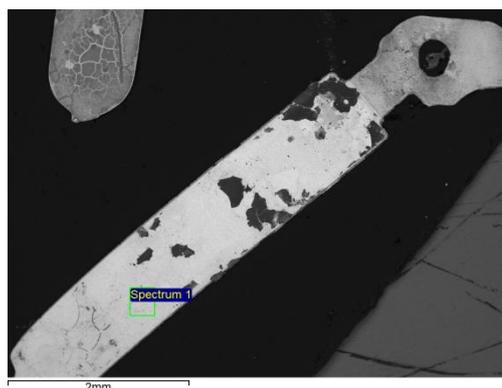


Figura 5.66: Região analisada por EDS no contato.

Tabela 5.32: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.66.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	7,385	29,075
Oxigênio	1,892	5,593
Alumínio	0,821	1,438
Níquel	24,246	19,529
Cobre	56,426	41,994
Estanho	0,976	0,389
Ouro	8,254	1,982

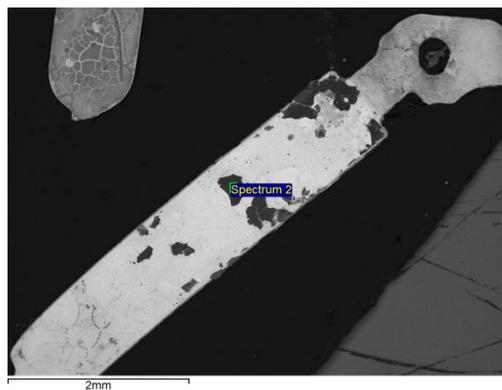


Figura 5.67: Região analisada por EDS no contato.

Tabela 5.33: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.67.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	71,243	87,185
Oxigênio	9,349	8,589
Enxofre	0,188	0,086
Cálcio	0,146	0,054
Níquel	1,731	0,433
Cobre	9,763	2,259
Bromo	7,579	1,394

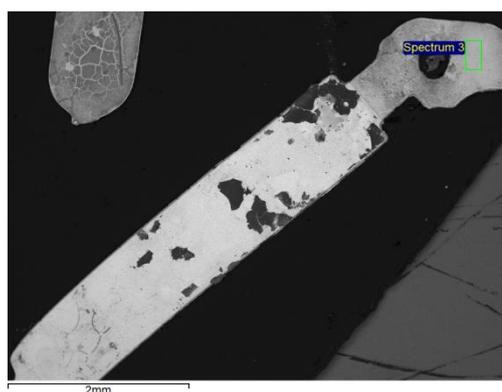


Figura 5.68: Região analisada por EDS no contato.

Tabela 5.34: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na figura 5.68.

Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
Carbono	12,062	39,822
Oxigênio	2,276	5,642
Alumínio	1,105	1,624
Silício	0,184	0,26
Cobre	84,366	52,651

Conforme esperado a área mais escura analisada por EDS na figura 5.67 apresenta uma região de maior teor orgânico. Ao passo que regiões mais claras, apresentadas nas figuras 5.66 e 5.68 apresentam em sua totalidade metais de alto valor agregado, como cobre e níquel.

Tendo em vista esta impressão, o mapeamento da distribuição elementar de metais de alto valor agregado, foi realizado no contato. A figura 5.69 apresenta a estruturação espacial dos constituintes da amostra.

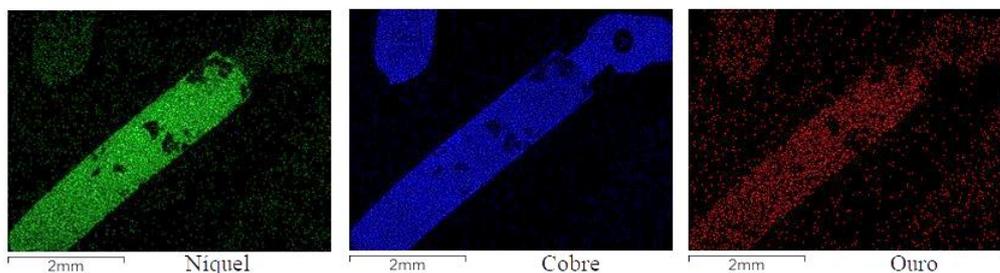


Figura 5.69: Mapeamento dos componentes presentes no contato

A presença de níquel, ouro e cobre nos contatos apresenta-se conforme as análises por EDS em altos teores, a distribuição destes elementos pode ser observada no mapeamento apresentado na figura 5.69. Fica evidente que a união em uma única fração destes contatos na etapa de separação magnética é uma ótima alternativa de concentração para prosseguimento em uma rota de recuperação destes metais, visto que, conforme observado estas são estruturas ricas em metais e devem ser devidamente recicladas pois apresentam porcentagens de metais muito superiores a de um minério típico destes metais.

## 6

### Considerações Finais

A degradação térmica e processamento minero-metalúrgico de uma amostra de sucata eletrônica urbana foi avaliada neste trabalho através de um estudo por ensaios experimentais e suas respectivas análises. No primeiro momento, foram realizadas caracterizações em MEV/EDS dos três diferentes tipos de placas recebidas e verificou-se que suas constituições não variavam muito, possuindo teores de metais de alto valor agregado semelhantes. Experimentos foram realizados em forno mufla e avaliou-se a perda de massa das placas de circuito impresso, verificou-se que a partir de 300 °C até 900 °C a perda de massa permaneceu constante, em torno de 30 %, estando de acordo com a literatura onde este valor, aproximadamente, corresponde a fração orgânica contida no material.

A análise termogravimétrica foi feita com o objetivo de se analisar tanto o comportamento dos três diferentes tipos de placas, assim como avaliar a temperatura onde a maior parte da degradação térmica ocorria. Foi analisado também a influência do tipo de atmosfera escolhida no processo e concluiu-se que a degradação em atmosfera inerte apresentava-se de forma mais comportada e sua escolha seria determinante para uma melhor coleta de produtos.

Observou-se a formação de um líquido de cor escura e aspecto viscoso, típico de óleos de natureza orgânica, formado na extremidade do forno tubular de pirólise. Tal indício é uma importante evidência da condensação de produtos gasosos oriundos da decomposição térmica em atmosfera inerte.

Foi proposta uma rota em que processos mecânicos de separação fossem introduzidos apenas após a degradação térmica dos materiais, assim, foram evitados perda por formação de finos, além de a degradação torna o material mais maleável, sendo assim há uma economia energética nas etapas subsequentes.

A classificação granulométrica e a separação magnética se mostraram eficientes operações unitárias de concentração da fração metálica. Por meio desta, foi possível recuperar um conteúdo de quase 60 % do conteúdo material dos terminais de PCI.

No que diz respeito à liberação em si, foi possível recuperar 15 % da amostra total em constituintes metálicos com alto valor agregado, no caso Cu, Ni e Au. Esta, por sua vez, só foi possível uma vez que os materiais estavam livres para serem submetidos aos métodos de concentração. No entanto, é conveniente mencionar que nem todo material foi liberado e que, portanto, a etapa de cominuição deve ser otimizada a fim de permitir uma recuperação plena desses constituintes.

A metodologia de microscopia eletrônica de varredura se apresentou como uma importante ferramenta no que diz respeito à observação da constituição morfológica e química das amostras recebidas e produtos reacionais. Foi possível constatar que os produtos do processamento em forno mufla apresentavam formações superficiais oxidadas ao passo que na pirólise foi visto um recobrimento orgânico residual.

## 7

### Sugestão para trabalhos futuros

Tendo em vista o exposto no corpo do trabalho, é possível vislumbrar uma continuidade para o estudo. Neste particular, propõem-se as seguintes iniciativas de pesquisa para o futuro:

1. Utilização de PCIs na sua plenitude, tais como placas de disco rígido. Nesse particular, é esperada uma maior evolução de conteúdo orgânico o que, por sua vez, deverá produzir uma quantidade mais substantiva de óleo. Este desenvolvimento deverá contribuir para o aumento da amplitude de aplicações do fluxograma.
2. Entendimento dos custos e potenciais econômicos da referida rota de processamento. Sob essa perspectiva, poderá ser identificada alguma limitação energética ou financeira para a aplicação da referida rota como um processo de maior escala. Tal trabalho deve estar associado com a determinação da viabilidade técnica e econômica de se estabelecer essa rota como uma alternativa real para o processamento de sucatas eletrônicas.
3. No que diz respeito à etapa de pirólise propriamente dita, recomenda-se um estudo avaliando o efeito da temperatura ao longo do tempo. Tal iniciativa deve, também, contemplar avaliações com relação à condensação dos produtos gasosos e quais as variáveis se materializam como mais importantes para a recuperação do líquido viscoso condensado. Por fim, recomenda-se a determinação de propriedades relevantes para caracterizar, ou não, a referida substância como potencial combustível.
4. Considerar a possibilidade de otimização da etapa de cominuição via escolha de corpos moedores e equipamentos próprios para esta finalidade. Além disso, sugere-se também a incorporação de aditivos de granulometria pequena de natureza solúvel em água e que tenham pouco impacto ambiental como alternativa de suporte a moagem, particularmente no que diz respeito à desagregação das camadas que constituem a amostra.

5. Como última recomendação, sugere-se ainda a incorporação de métodos químicos para purificação das correntes materiais do fluxograma em particular àquelas associadas à fração mais fina de natureza não magnética. É possível que existam conteúdos não desprezíveis de metais com interesse tecnológico nesta fração, motivando a sua extração. Neste particular, tendo em vista que o conteúdo de  $\text{SiO}_2$  não é suscetível à ação direta do cloro ao passo que metais sim, recomenda-se o referido processo unitário como uma alternativa para a formação e recuperação de cloretos voláteis ou solúveis em água levemente acidificada.

## Referências Bibliográficas

ALENEZI, R. A.; AL-FADHLI, F. M. Chemical Engineering Research and Design Thermal degradation kinetics of waste printed circuit boards. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 130, p. 87–94, 2017.

ANDRADE, R. **Caracterização e Classificação de Placas de Circuito Impresso de Computadores como Resíduos Sólidos**. [s.l.] Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas, 2002.

BAKHIYI, B. et al. Has the question of e-waste opened a Pandora's box? An overview of unpredictable issues and challenges. **Environment International**, v. 110, n. August 2017, p. 173–192, 2018.

BANIASADI, M. et al. Advances in bioleaching as a sustainable method for metal recovery from e-waste: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 75–90, 2019.

BERNARDES, A. et al. Recycling of printed circuit boards by melting with oxidising/reducing top blowing process. **TMS Annual Meeting**, v. 126, p. 363–375, 1997.

BHASKAR, T. et al. Prevention of chlorinated hydrocarbons formation during pyrolysis of PVC or PVDC mixed plastics. **Green Chemistry**, v. 8, n. 8, p. 697–700, 2006.

BIZZO, W. A.; FIGUEIREDO, R. A.; ANDRADE, V. F. DE. Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation. **Materials**, v. 7, p. 4555–4566, 2014.

BRANDL, H.; BOSSHARD, R.; WEGMANN, M. Computer-munching microbes: Metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. **Process Metallurgy**, v. 9, n. C, p. 569–576, 1999.

CAMPOS, A. R. DE; LUZ, A. B. DA; BRAGA, P. F. A. **Capítulo 7 - Tratamento de Minérios**. 6th. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.

**CONVENÇÃO de Basiléia**. , 1993. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/convencao-de-basileia.html>>. Acesso em: 13 jun. 2019

CUI, J.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 99, p.

243–263, 2003.

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2–3, p. 228–256, 2008.

DE MARCO, I. et al. Pyrolysis of electrical and electronic wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 179–183, 2008.

DE SANT'ANA, H. **Caracterização de placas de circuito impresso de aparelhos de telefone celular visando recuperação de metais valiosos**. [s.l.] PUC-Rio, 2011.

FAHRI, R.; MOREL, C.; CHÉRON, J. Termodegradação de Polímeros. **Revista ABHO**, 2013.

GUO, Q. et al. Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed. **Powder Technology**, v. 198, n. 3, p. 422–428, 2010.

GURGUL, A.; SZCZEPANIAK, W.; ZABŁOCKA-MALICKA, M. Incineration and pyrolysis vs. steam gasification of electronic waste. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 1119–1124, 2018.

HALDAR, S. K. Mineral Processing. In: **Mineral Exploration**. 2nd. ed. Kolkata: Elsevier, 2018. p. 259–290.

HALL, W. J.; WILLIAMS, P. T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 51, n. 3, p. 691–709, 2007.

HANAFI, J. et al. Material Recovery and Characterization of PCB from Electronic Waste. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 57, p. 331–338, 2012.

HAVLÍK, T. et al. Recovery of Copper and Tin from Used Printed Circuit Boards. **Applied Mechanics and Materials**, v. 832, p. 39–46, 2016.

HENSE, P. et al. Pyrolysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE) for recovering metals and energy: Previous achievements and current approaches. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 14, n. 7, p. 1637–1647, 2015.

HINO, T. et al. Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 11, n. 1, p. 42–54, 2009.

JADHAV, U.; HOCHENG, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. **Scientific Reports**, v. 5, n. 101, p. 1–10, 2015.

KUEHR, R. Waste Electrical and Electronic Equipment. In: LETCHER, T. M.; VALLERO, D. A. (Eds.). **Waste - A Handbook for Management**. 2nd. ed. Bonn: Elsevier, 2019. p. 477–487.

LA MARCA, F.; MASSACCI, P.; PIGA, L. Recovery of precious metals from spent electronic boards. **Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects**, p. 16–20, 2002.

LEE, H.; MISHRA, B. Selective recovery and separation of copper and iron from fine materials of electronic waste processing. **Minerals Engineering**, v. 123, n. April, p. 1–7, 2018.

LI, J. et al. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 1995–2000, 2007.

LME. **FEATURED LME PRICES**. Disponível em: <<https://www.lme.com/>>. Acesso em: 19 ago. 2019.

MENETTI, R. P., CHAVES, A. P., TENÓRIO, J. A. S. **Obtenção de concentrados metálicos não ferrosos a partir de sucata eletrônica (Non-ferrous metals recovery from electronic scrap)**. 51th Annual Meeting of Associação Brasileira de Materiais e Metalurgia. 1996.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brazil, 2010. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/politica-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 25 nov. 2018

PIOVESAN, M. et al. Fibras De Vidro: Caracterização, Disposição Final E Impactos Ambientais Gerados. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 10, n. 10, p. 2112–2121, 2013.

QUAN, C. et al. Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 1, p. 102–106, 2010.

RAO, M. N.; SULTANA, R.; KOTA, S. H. Electronic Waste. **Science and Engineering**, p. 209–242, 2017.

SCHLESINGER, M. E. et al. **Extractive Metallurgy of Copper**. Fifth ed. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011.

SEBRAE. **LIXO ELETRÔNICO**. Disponível em: <<http://www.sebraemercados.com.br/wp-content/uploads/2015/12/LixoEletronico.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

SUM, E. Y. L. The recovery of metals from electronic scrap. **Jom**, v. 37, p. 53–61, 1991.

SZAŁATKIEWICZ, J. Metals Content in Printed Circuit Board Waste. **Polish Journal of Environmental Studies**. v. 23, n. 6, 2014.

TESFAYE, F. et al. Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e-waste. **Minerals Engineering**, v. 111, n. April, p. 209–221, 2017.

UREY, H.; HOLMSTROM, S.; YALCINKAYA, A. D. Electromagnetically actuated FR4 scanners. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 20, n. 1, p. 30–32, 2008.

VEIT, H. M. **Emprego do Processamento Mecânico na Reciclagem de Sucatas de Placas de Circuito Impresso**. [s.l.] Universidade Federal do Rio grande do Sul, 2001.

VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso**. [s.l.] Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2005.

VEIT, H. M.; BERTUOL, D. A. Utilização de processos mecânicos e eletroquímicos para reciclagem de cobre de sucatas eletrônicas. **Metalurgia e Materiais**, v. 61, n. 2, p. 159–164, 2008.

WANG, J.; XU, Z. Disposing and Recycling Waste Printed Circuit Boards: Disconnecting , Resource Recovery , and Pollution Control. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 721–733, 2014.

WILLS, B. A.; FINCH, J. **Mineral Processing Technology**. 8th. ed. [s.l.] Elsevier, 2015.

WORLD ECONOMIC FORUM. **Platform for Accelerating the Circular Economy: A New Circular Vision for Electronics Time for a global reboot**. Disponível em: <[http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_A\\_New\\_Circular\\_Vision\\_for\\_Electronics.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_A_New_Circular_Vision_for_Electronics.pdf)>. Acesso em: 27 maio. 2019.

WOYNAROWSKA, A. **Termiczna utylizacja odpadów elektro-nicznych w reaktorze fluidyzacyjnym**. [s.l: s.n.].

XIA, M. C. et al. Recycling of metals from pretreated waste printed circuit boards effectively in stirred tank reactor by a moderately thermophilic culture. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 123, n. 6, p. 714–721, 2017.

ZHOU, Y.; QIU, K. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 823–828, 2010.