

### 3 Revisão bibliográfica

A seguir será apresentada uma revisão da literatura que aborda estudos sobre reciclagem, em especial a reciclagem de materiais metálicos presentes em equipamentos eletrônicos, os métodos que podem ser empregados e os equipamentos típicos de tratamento de minérios e beneficiamento de carvão que poderiam ser adaptados para a reciclagem de PCI.

#### 3.1. Lixo eletrônico

Lixo eletrônico (E-Waste) é o nome dado aos resíduos resultantes da rápida obsolescência de equipamentos eletrônicos (o que inclui computadores, aparelhos de telefonia móvel, televisores, geladeiras e outros dispositivos).

Tais resíduos, quando descartados de qualquer maneira (principalmente em lixões), constituem-se num sério risco para o meio ambiente, pois sua composição, geralmente heterogênea, pode apresentar mais da metade da tabela periódica em apenas um aparelho eletrônico, incluindo chumbo, arsênio e até mercúrio nos aparelhos mais antigos (Hagelüken, 2008). Em contato com o solo, estes produtos podem contaminar o lençol freático e se queimados, podem poluir o ar. Além disso, podem causar doenças graves em catadores que sobrevivem da venda de materiais coletados nos lixões.

No Brasil, assim como alguns países emergentes, o crescimento econômico possibilitou maior consumo doméstico, com uma classe média fortalecida e economia estável garantindo poder aquisitivo para a compra de eletroeletrônicos. Aliada ao crescimento econômico surgiu uma geração de lixo, sem precedentes. É o país emergente que mais descarta geladeiras per capita a cada ano e um dos líderes em descartar celulares, TVs e impressoras. De acordo com o Programa da ONU para o Meio Ambiente (Pnuma) por ano, cada brasileiro descarta o equivalente a 0,5 kg de lixo eletrônico. Na China, com uma população bem maior, a taxa per capita é de 0,23 kg, contra 0,1 kg na Índia (Chade, 2010).

Em se tratando de resíduos sólidos, de modo geral, a legislação brasileira é pouco restritiva. Em agosto de 2010 foi sancionada a Lei nº 12.305, conhecida

como Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Em tramitação desde 1991, a PNRS obriga, no art. 33, que fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes implantem sistemas de logística reversa (Orsi, 2009). No âmbito estadual, apenas o Estado de São Paulo possui legislação específica para o descarte de lixo tecnológico, a Lei 13.576/2009 que institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de lixo tecnológico. A tabela 1 apresenta um comparativo entre as principais leis para resíduos sólidos no país.

**Tabela 1 - Comparativo entre as principais leis e normas que regulamentam resíduos sólidos e lixo eletrônico no Brasil (adaptado de Lixo Eletrônico (a), 2009).**

Estado	Legislação	Princípio	Desde
<b>União</b>	Política Nacional de Resíduos Sólidos	Regulamenta resíduos sólidos especiais (saúde, industriais, eletroeletrônicos, pneus e embalagens de agrotóxicos).	2010
<b>MG</b>	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2009
<b>ES</b>	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2009
<b>SP</b>	Normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de lixo tecnológico.	Institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final.	2009
<b>União</b>	Resolução CONAMA de pilhas e baterias	Estabelece limites máximos de metais pesados em pilhas e baterias comercializadas no país	2008
<b>SP</b>	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2006
<b>PI</b>	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2005
<b>RJ</b>	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2003
<b>PE</b>	Decreto de resíduos sólidos	Eletrônico como lixo especial	2002
<b>PE</b>	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Indústria eletrônica deve apresentar Plano de gerenciamento de resíduos sólidos, mas não inclui produtos comercializados.	2001
<b>CE</b>	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	2001
<b>PR</b>	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	1999
<b>União</b>	Resolução CONAMA de Resíduos Perigosos	Proibição e regulamentação de importação/exportação de produtos com componentes tóxicos - descritos na convenção da Basileia.	1996
<b>RS</b>	Política Estadual de Resíduos Sólidos	Sem menção aos resíduos eletrônicos	1993
<b>União</b>	Política Nacional do Meio Ambiente	Atribuição de competência aos municípios para gerir o lixo doméstico.	1981

Mundialmente existem países com políticas ambientais mais “avançadas” em relação ao Brasil. Em se tratando de produtos eletrônicos, na união europeia estão em vigor a diretiva 2002/96/CE (REEE) (Lixo Eletrônico (b), 2009) que regulamenta o tratamento de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, obrigando, entre outros, fabricantes a se responsabilizar por todos os eletrônicos produzidos; e a diretiva 2002/95/CE *Restriction of Hazardous Substances* (RoHS) (Lixo Eletrônico (a), 2009) que restringe o uso de determinadas substâncias perigosas.

A China, que em 2002 já era o 3º maior produtor de eletrônicos do mundo (People' s Daily, 2003), criou em 2006 sua diretiva RoHS. Tanto na europeia quanto na chinesa, a RoHS visa eliminar e/ou reduzir as substâncias perigosas presentes nos equipamentos eletroeletrônicos.

O Japão, um dos maiores produtores de eletrônicos do mundo, possui um sistema de gerenciamento de resíduos avançado. Vai desde a fabricação até a disposição. O METI (*Ministry of Economy, Trade and Industry*) adota os 3R's (reduzir, reutilizar e reciclar). Pioneiros em programas de uso consciente de recursos, os japoneses promulgaram em junho de 1998, a *Home Appliance Recycling Law* prevendo e estabelecendo metas na reciclagem de aparelhos de uso doméstico tais como: condicionadores de ar, TV de tubos de raios catódicos (CRT), máquinas de lavar e geladeiras e *freezers*. Posteriormente, em junho de 2000, o Japão promulgou a *Law for Promotion of Effective Utilization of Resources*, que inclui coleta e reciclagem de lixo eletrônico (METI, 2004).

A tabela 2 faz um comparativo entre as principais políticas voltadas ao problema do lixo eletrônico.

Tabela 2 – Principais políticas relacionadas à solução de problemas dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. (adaptado de Lixo Eletrônico (b), 2009)

País	Legislação	Princípio	Desde	Etapas e prazos	Responsabilidades	OBS
<b>EUA – NY</b>	“Electronic Equipment Collection”	Responsabiliza o produtor pela logística reversa e reciclagem, Metas e prazos gradativos.	2008	2015 (25% coletado)	Produtores têm que submeter plano de manejo do lixo à prefeitura. Proibido descartar EEE no lixo comum e aterros sanitários; Meta: 25% de coleta e reciclagem do total vendido atualmente para 2015; Sanção com pena mínima de US\$ 100,00 (pessoa física) e US\$ 1000,00 (pessoa jurídica).	X
<b>China</b>	RoHS China	Restringe seis substâncias em equipamentos eletrônicos	2006	Segue os padrões da legislação Europeia ROHS	O produtor deve diminuir gradativamente e banir o uso de seis substâncias tóxicas: chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente e polibromatos (PBB e PBDE).	X
<b>União Européia</b>	Diretiva RoHS	Restringe seis substâncias em equipamentos eletrônicos	2003	Em vigor desde agosto de 2006	O produtor deve diminuir gradativamente e banir o uso de seis substâncias tóxicas: chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente e polibromatos (PBB e PBDE).	X
<b>EUA – CA</b>	Decreto de reciclagem de eletrônicos (baseado na WEEE e RoHS)	Responsabiliza o produtor pela logística reversa e reciclagem	2003	Em vigor desde janeiro de 2007	Consumidor: Imposto de reciclagem; Produtor: rede de coleta; Estado: manutenção da reciclagem com recursos da taxa.	Na Califórnia estão sediadas grande parte das maiores indústrias de tecnologia do mundo.
<b>União Européia</b>	Diretiva REEE (WEEE)	Substituição de substâncias tóxicas; aumento da taxa de reciclabilidade; incentivo à reciclagem e proibição de depósitos inadequados.	2003	Em vigor desde agosto de 2004	Estados: estabelecer sistema de coleta; Produtor: Custo de logística reversa e reciclagem; Consumidor: Proibição de descarte em coleta municipal.	Prazos e metas a serem cumpridos serão calculados a partir de estudos periódicos para medir impacto de

---

<b>Japão</b>	Home Appliance Recycling Law	Substituição de substâncias tóxicas; aumento da reciclabilidade, incentivo à reciclagem e proibição de depósito inadequado.	1998	Aplicação imediata	Consumidor: taxa para descartar eletrônicos; Estado: responsável pelo sistema de coleta e logística reversa; Produtor: reciclagem e neutralização adequada dos componentes tóxicos.	aplicação da lei. No Japão encontram-se as maiores indústrias de tecnologia do mundo. Possuem a maior taxa de consumo e descarte de eletrônicos per capita do mundo.
<b>Mundial</b>	Convenção da Basileia	Regulamenta o movimento transfronteiriço de resíduos tóxicos entre os países signatários	1989	Aplicação imediata	Estudos devem regularizar e fiscalizar todo o fluxo de importação/exportação de resíduos tóxicos. Resíduos tóxicos são classificados em duas categorias: altamente tóxicos (baterias e monitores de TV) e moderadamente tóxicos (demais resíduos eletrônicos).	EUA, Afeganistão e Haiti não ratificaram o documento.

---

### **3.2. Reduzir, Reutilizar e Reciclar: Os 3R's**

Apresentado na Agenda 21/ECO92 (plano estratégico para o desenvolvimento sustentável) o princípio dos 3R's propõe a redução do uso de matérias-primas e energia, reutilização direta de produtos e a reciclagem de materiais. A hierarquia dos 3R's segue o princípio de que causa menor impacto evitar a geração do lixo do que reciclar os materiais após seu descarte.

Internamente, na indústria eletroeletrônica, os 3R's são aplicados no sentido de produzir mais gastando menos. Economiza-se material, água e energia elétrica – a chamada produção mais limpa ou P+L. Materiais danificados são reutilizados ou reciclados. Com a expansão da internet, a maioria das grandes companhias de eletrônicos, passou a diminuir o conteúdo das embalagens de eletrônicos. Manuais e aplicativos que, antigamente, acompanhavam tais embalagens em folhetos impressos e mídias, respectivamente, agora são disponibilizados em arquivos no site do fabricante. Há, por parte deles o “apelo ambiental”, todavia, a adoção de tais medidas reflete uma política diferente: redução de custos.

Do ponto de vista do consumidor não há conscientização para tal assunto, pelo contrário, o consumo de eletrônicos é incentivado a ponto de descartar-se (no lixo) aparelhos eletrônicos que ainda funcionam.

Por iniciativa de algumas ONGs é possível observar a reutilização de eletrônicos aparentemente obsoletos ou defeituosos, sobretudo em países emergentes. Os aparelhos doados a tais ONGs recebem os ajustes necessários e são doados a projetos sociais.

Entretanto, na esfera do consumidor, o “R” mais conhecido é o da reciclagem: termo geralmente utilizado para designar o reaproveitamento de materiais beneficiados como matéria-prima para um novo produto.

A palavra reciclagem ganhou destaque na mídia a partir do final da década de 1980, quando foi constatado que as fontes de petróleo e de outras matérias-primas não renováveis estavam se esgotando rapidamente, e que havia falta de espaço para a disposição de resíduos e de outros dejetos na natureza.

No Brasil, o melhor exemplo da reciclagem vem das latas de alumínio. Com a reciclagem delas é possível economizar 95% da energia necessária, liberando apenas 5% das emissões de gás de efeito estufa para a produção da mesma quantidade de alumínio primário. O grande sucesso da reciclagem das embalagens de alumínio provém da grande “rotatividade” das latinhas enquanto

embalagens, pois, entre uma reciclagem e outra, o período da lata como embalagem é de aproximadamente 30 dias e após o descarte ela possui valor de mercado, ou seja, sua coleta torna-se fonte de renda. Segundo dados da Associação Brasileira do Alumínio – ABAL, em 2009, somente a etapa de coleta (compra de latas usadas) injetou cerca de R\$ 382 milhões na economia nacional, o equivalente à geração de emprego e renda para mais de 216 mil pessoas e o índice de latas recicladas foi de 98,5% (ABAL, 2009).

### **3.3. Aparelhos de telefone celular**

O aparelho de telefone celular é transmissor de baixa potência onde frequências podem ser utilizadas dentro de áreas geográficas determinadas, cada uma delas servida por um transmissor/receptor.

Um conceito parecido com o funcionamento do telefone celular foi patenteado pela atriz austríaca Hedwig Kiesler em 1940. Kiesler teve a ideia de criar um sistema em que duas pessoas se comunicassem mudando o canal, para que a conversa não fosse interrompida (ACEL, 2010).

Baseando-se na ideia de Kiesler, os laboratórios Bell desenvolveram em 1947 um sistema telefônico de alta capacidade que já incluía o uso de antenas. O sistema operacional dessa tecnologia funcionava através de antenas interligadas e cada área coberta por essas antenas era considerada uma célula, daí o nome telefone celular (Andrade, 2008). Em 1968, a AT&T e Bell em parceria, definiram o uso de torres, atendendo os usuários de acordo com seu deslocamento.

A telefonia móvel entrou comercialmente em operação em 1983 nos EUA, quando foi lançado o DynaTAC 8000X, da Motorola®. Pesando cerca de 1kg e custando aproximadamente US\$ 4,000 foi o primeiro aparelho de telefone celular aprovado pelo FCC (*Federal Communcation Commission*) (Abreu, 2004).

No Brasil, a telefonia móvel teve sua estreia em 30 de dezembro de 1990 quando o Sistema Móvel Celular (SMC) da extinta Telerj começou a operar na cidade do Rio de Janeiro (Alves, 2006). De acordo com a ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações), no início das operações o país contava com 667 aparelhos de telefone celular e 17 antenas, um ano depois, este numero aumentou para 6700 unidades e 47 antenas, abrangendo áreas do Estado do Rio de Janeiro e de São Paulo (Abreu, 2004).

Nos primeiros anos de funcionamento, a telefonia móvel brasileira era operada por empresas estatais, de modo que, a ausência de concorrência e investimentos no setor, tornavam os preços proibitivos de modo que o número de usuários era minúsculo quando comparado ao número atual. Entretanto, com a venda das licenças da Banda B (telefonia móvel) em julho de 1997 e a privatização da TELEBRAS em 29 de julho de 1998, surgiram operadoras com tarifas mais baratas e menor burocracia na habilitação de linhas móveis (Sciarretta, 2010).

Outro fato importante que contribuiu para o “boom” de aparelhos de telefone celular no Brasil foi o lançamento de planos do tipo “pré-pagos”, conhecida modalidade onde não há necessidade de pagar um valor fixo para manutenção da linha. A CTBC foi a primeira operadora a oferecer a modalidade no Brasil em caráter experimental. Em junho de 1999 quando foi lançada, a modalidade correspondia a 15% do mercado. De acordo com a ANATEL em fevereiro de 2011 o número de linhas do tipo pré-pago representavam 82% do total de 207 milhões de linhas habilitadas no país.

Quando lançado, ainda na tecnologia analógica, o aparelho de telefone celular era usado somente para falar. Com tempo, a tecnologia tornou-se digital, e o telefone celular passou a possuir mais funções tais como o envio de mensagens SMS, câmera digital, despertador, agenda telefônica e de compromissos, jogos, players de música, GPS e etc., de modo que se torna fácil entender o motivo do aparelho de telefone celular ser considerado o aparelho eletrônico mais importante para os brasileiros (Folha, 2010).

### **3.4. Placas de circuito impresso**

As placas de circuito impresso (PCI) possuem a função básica de proporcionar suporte mecânico e interligação elétrica para os componentes utilizados no circuito eletrônico. Os circuitos impressos foram criados em substituição às antigas “pontes” onde se fixavam os componentes eletrônicos, em montagem conhecida no jargão de eletrônica como montagem “aranha”, devido à aparência final que o circuito adquiria.

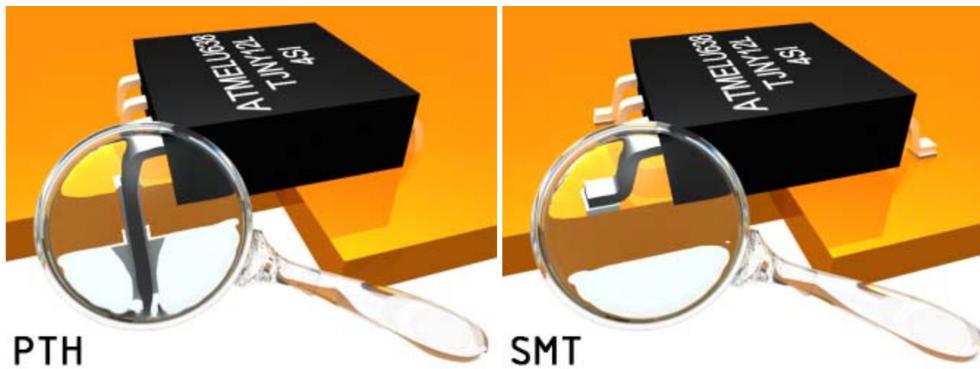
Os primeiros protótipos de placas de circuito impresso são creditados a Albert Parker Hanson que, em 1903, patenteou um sistema multicamada de fios conectados (Gilleo, 2003). Nos anos seguintes, outras ideias foram surgindo, todavia, a criação das placas de circuito impresso como conhecemos atualmen-

te, só ocorreu durante a segunda guerra mundial. O austríaco Paul Eisler patenteou nos EUA, em 1948, um processo de produção de placas de circuito impresso onde, com uma tinta especial, as trilhas do circuito eram impressas em uma placa contendo uma camada de cobre e, em seguida, submetendo a placa a um ataque ácido, de modo que o cobre indesejado fosse removido (Technograph, 2010).

Uma PCI se divide em camadas condutoras e camadas isolantes. As camadas condutoras compõem-se basicamente de uma película de cobre. As camadas isolantes podem ser compostas de diferentes materiais. Dentre os mais comuns, encontram-se fibra de vidro, polímeros, resinas celulósicas e resinas epóxi. As PCI recebem uma classificação de acordo com a composição do isolante utilizado. O tipo FR-4 (fibra de vidro e epóxi) é mais utilizado atualmente (Urey, et al., 2008), todavia, existem outros tipos de PCI, tais como: FR-2 (papel de algodão fenólico), FR-3 (papel de algodão e epóxi), FR-5 (fibra de vidro e epóxi), FR-6 (vidro fosco e poliéster), G-10 (fibra de vidro e epóxi), CEM-1 (Papel de algodão e epóxi), CEM-2 (Papel de algodão e epóxi), CEM-3 (fibra de vidro e epóxi), CEM-4 (fibra de vidro e epóxi) e CEM-5 (Fibra de vidro e poliéster) (Konsowitz, 1997).

O tamanho dos condutores de cobre da placa de circuito impresso está diretamente relacionado com a intensidade de corrente que o condutor deve receber. Em uma placa multicamada uma película inteira de cobre pode ser aplicada para agir como blindagem entre as camadas.

Atualmente, para a fixação dos componentes à placa de circuito impresso existem dois sistemas: PTH (*Plated Through-Hole*) e SMT (*Surface mount technology*). No processo de montagem PTH, as trilhas são construídas e os componentes são fixados à placa através de orifícios feitos na mesma com o auxílio de soldas. No processo de montagem SMT não há orifícios. Existem “zonas” de contatos onde os componentes são “colados”, também por solda. Placas do tipo PTH, geralmente, utilizam componentes de maior tamanho e também consomem mais solda, todavia, são mais robustas. Em aparelhos de telefone celular é comum encontrar placas exclusivamente do tipo SMT, em computador e outros eletrônicos (TV, rádio e etc) ocorre a combinação de ambos os sistemas PTH e SMT. A figura 1 mostra a diferença entre os dois processos.



**Figura 1 – Comparação entre os processos PTH e SMT de montagem de componentes (SMD systems).**

Apesar de não fazer parte da composição da placa de circuito impresso e nem ser um componente, a liga Pb-Sn, popularmente conhecida como solda foi a mais afetada pela diretiva RoHS. Aprovada em 27 de janeiro de 2003, a diretiva passou a vigorar em 01 de julho de 2006, deste modo, produtores devem fabricar equipamentos com teor de chumbo inferior a 0,1% em peso. Atualmente, as soldas Pb-Sn estão sendo substituídas por ligas Sn-Ag-Cu, conhecidas com SAG, e a mais comum é a SAG 305 (96,5% Sn, 3% Ag e 0,5% Cu). Se por um lado, representa um aspecto positivo do ponto de vista ambiental, por outro representa um aumento de custo. No Brasil, por não haver legislação obrigando a isenção de chumbo em equipamentos eletrônicos, os aparelhos do tipo *leadfree* ainda são minoria por aqui.

### **3.5. Métodos de processamento**

Conforme descrito por Veit (2005), o tratamento de placas de placas de circuito impresso é bastante complexo devido à heterogeneidade de sua composição. No caso de um aparelho de telefone celular, a complexidade aumenta, pois, a PCI encontra-se associada a outros componentes tais como: carcaças plásticas, partes metálicas utilizadas como blindagem e LCD (*liquid crystal display*). Um componente que tornaria o processo de reciclagem de um aparelho de telefone celular ainda mais complexo é a bateria, todavia, por ser um acessório facilmente removível e possuir vários processos de reciclagem próprios, este trabalho abordará a reciclagem do aparelho de telefone celular sem bateria.

Dentre as tecnologias utilizadas para a reciclagem de aparelhos de telefone celular ocorre a combinação dos processos utilizados na reciclagem de placas de circuito impresso e reciclagem/beneficiamento de polímeros. Os princi-

tais processos são: processamento mecânico, hidrometalurgia, eletrometalurgia e processos em altas temperaturas. Existem também, muitos trabalhos utilizando processos biológicos.

Comumente os processos mais atuais empregam técnicas combinadas (Menetti e Tenório, 1995) para a recuperação efetiva da maioria dos recursos presentes na sucata eletrônica, de modo que, um complementa o outro. A seguir será apresentada uma breve explicação de cada processo.

### **3.5.1. Processamento mecânico**

Geralmente utilizado como pré-tratamento, o processamento mecânico tem por finalidade reduzir volume, concentrar e separar as frações de materiais desejados. Normalmente o material é recuperado em processos posteriores. O processamento mecânico compreende as etapas de cominuição, classificação e separação, todas estas baseadas em propriedades físicas.

Alguns trabalhos (Cui e Forssberg, 2003) (Lee, et al., 2004) (Williams, 2006) se referem à etapa de desmonte manual como o ponto de partida do processamento mecânico de sucata eletrônica, geralmente TV, rádio e computadores pessoais. Apesar de necessária em alguns casos onde, um equipamento é composto pela combinação de outros equipamentos (ex: computadores) que podem ser reaproveitados, tal etapa, no caso dos aparelhos de telefone celular pode ser descartada, pois, o tamanho reduzido facilita o processo de cominuição e o custo de separar manualmente partes do aparelho são superiores as alternativas dentro do processamento mecânico. Uma exceção deve ser considerada, pois, geralmente as baterias são recicladas em outros processos e não participam do processamento mecânico e, portanto, devem ser removidas previamente.

O processamento mecânico é aplicável tanto aos polímeros presentes nas carcaças quanto às placas de circuito impresso de modo que, após o processamento, é possível obter frações concentradas de polímeros, óxidos refratários e metais.

Veit (2001), estudou o uso do processamento mecânico e concluiu que a faixa granulométrica que compreende maior teor de metais encontra-se entre 0,5 e 1,0 mm, além disso, demonstrou que após realizar as etapas de cominuição, classificação e separação é possível obter uma fração com concentração de 80% em metais.

O processamento mecânico possui como vantagem principal o fato de aceitar todos os tipos de sucata, além disso, é um excelente pré-processamento para os outros processos. As principais desvantagens do processamento mecânico são: não é possível obter um material puro e o elevado consumo de energia, sobretudo na etapa de cominuição (Veit, 2005).

Por ser o processo utilizado na etapa de preparação e caracterização deste trabalho, o processamento mecânico será novamente abordado no próximo capítulo.

### **3.5.2. Hidrometalurgia**

Aplicado exclusivamente às placas de circuito impresso e seus metais, o processo hidrometalúrgico consiste em uma série de ataques ácidos ou cáusticos com o objetivo solubilizar o material sólido, utilizando uma gama de reagentes.

O ponto de partida do processo hidrometalúrgico é a lixiviação. A lixiviação consiste basicamente em extrair um composto metálico de um sólido através de um solvente específico. Os principais lixiviantes (Cui, et al., 2008) utilizados na recuperação de metais preciosos incluem soluções de cianeto, ácidos de haleto, tiouréia e tiosulfato. Após a solubilização dos metais de interesse, os mesmos devem ser retirados da solução. Para a recuperação dos metais das soluções, alguns métodos (Yu, et al., 2009) são frequentemente empregados. Estes métodos incluem: cementação, extração por solvente, troca iônica e adsorção em carvão ativado.

De modo geral, o tratamento hidrometalúrgico deve ser direcionado ao metal ou grupo de metais que se quer recuperar. Métodos tradicionais envolvendo tratamento de minérios contendo ouro utilizam cianetos e seus compostos. Este método clássico é o mais utilizado para purificação de ouro, todavia, possui o inconveniente de ser tóxico e agressivo ao meio ambiente. O uso de tiouréia é também proposto na literatura (Menetti e Tenório, 1995), o qual é não tóxico e é biodegradável, em presença do  $H_2O_2$  forma um complexo com Au constituindo uma alternativa para o ataque com cianeto. Apesar do apelo ambiental mais forte da tiouréia, seu uso industrial ainda é pequeno para a recuperação de minérios de ouro, pois, além de ser mais cara, a recuperação do ouro é mais complexa em comparação ao tratamento com cianeto (Cui e Zhang, 2008).

Existem patentes para recuperar Au e Ni a partir de transistores onde os resíduos são diluídos em  $H_2SO_4$  e 30% de  $H_2O_2$  a temperatura de 50-80°C para dissolver Ni, Fe e Co. A solução foi processada a fim de se obter  $NiSO_4$ . O resíduo contendo Au é tratado com água régia e filtrado. A solução contendo Au reage com  $Na_2SO_3$  para recuperar o mesmo (Menetti e Tenório, 1995)

Por dissolver praticamente todos os metais presentes em uma placa de circuito impresso, o sistema  $HNO_3/HCl$  conhecido como água régia é objeto frequente de estudo. Sheng (2007) estudou a influência da temperatura, densidade da polpa e tempo de digestão para a recuperação de ouro utilizando água régia. Para a liberação dos componentes, as placas foram imersas em uma solução de  $HNO_3$  a 70 °C por 60 minutos com a finalidade de consumir a solda e os metais base presentes. Após a separação sólido-líquido, os *chips* foram moídos para liberação dos metais. Em seguida, o material cominuído foi, novamente, digerido por uma solução de  $HNO_3$  de modo que apenas o ouro e metais do grupo da platina não fossem solubilizados e passaram para a próxima etapa: digestão com água régia. Finalmente, o ouro foi retirado da solução por precipitação com  $FeSO_4$ . Ao final do trabalho concluiu-se que quanto maior a temperatura, mais rápida é a lixiviação do ouro. A densidade de polpa ideal é de 2g/mL. Aumentando a quantidade de água régia, a taxa de lixiviação não aumenta. Também descartaram a agitação mecânica, pois, a liberação de óxido nítrico e vapor de cloro provoca uma agitação auto induzida.

Quinet, et al., (2005) investigaram, em laboratório, rotas economicamente viáveis de processamento hidrometalúrgico com a finalidade de recuperar metais preciosos a partir de placas de circuito impresso de aparelhos de telefone celular. A porcentagem dos metais de interesse era: 27,37% de cobre, 0,52% de prata, 0,06% de ouro e 0,04% de paládio. O material foi moído e separado em quatro faixas granulométricas: >1,168 mm, 1,168 - 0,6 mm, 0,6 - 0,3 mm e <0,3 mm. A fração inferior a 0,3 mm foi estudada por uma série de rotas hidrometalúrgicas envolvendo lixiviação (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, tiouréia e cianeto) e recuperação (cementação, precipitação, troca iônica e adsorção em carvão ativado) O resumo do processo é ilustrado na figura 2. De acordo com o autor é possível alcançar a recuperação de 93% da prata, 95% do ouro e 99% do paládio.

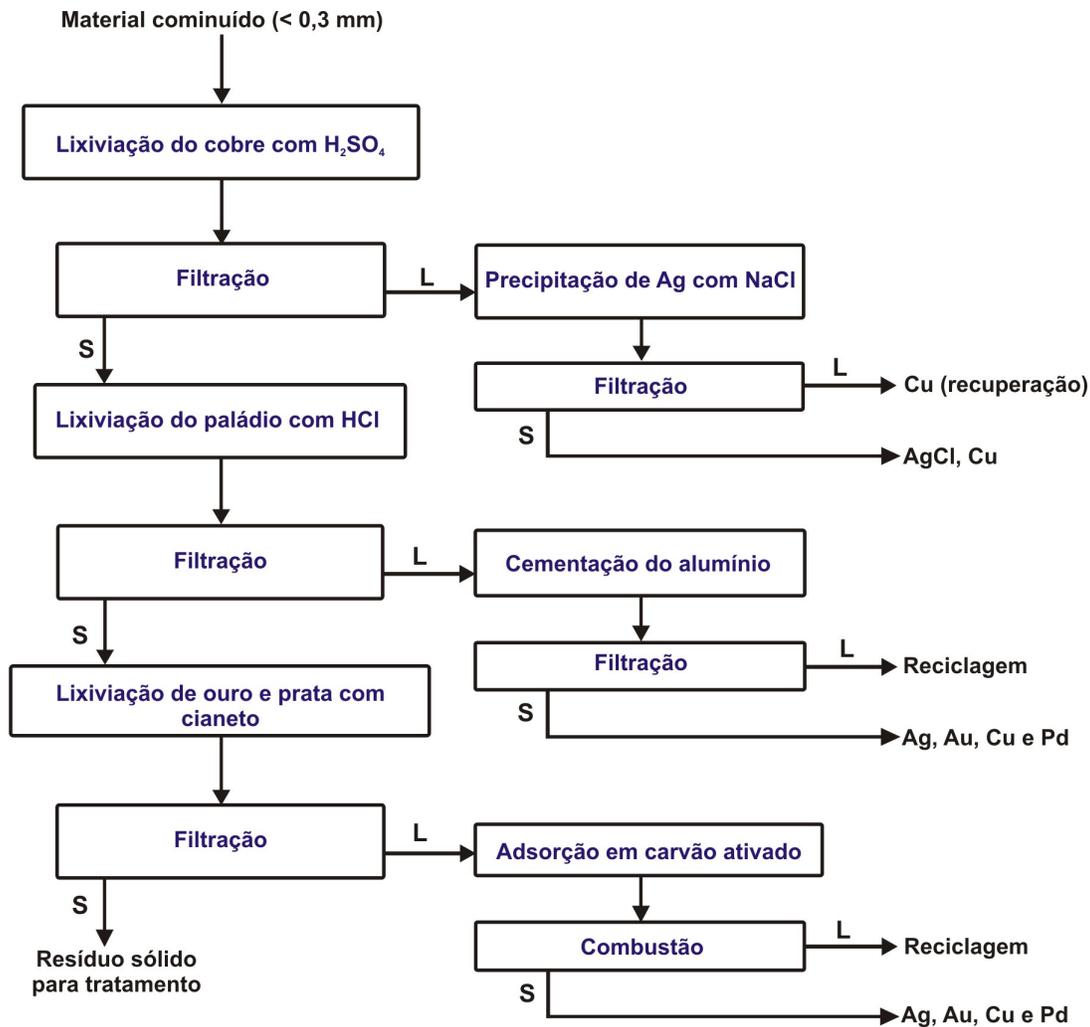


Figura 2 – Fluxograma proposto para a recuperação de metais preciosos por rotas hidrometalúrgicas. (Quinet, et al., 2005)

As maiores vantagens dos processos hidrometalúrgicos (Veit, 2001) (Menetti e Tenório, 1995) (Cui e Zhang, 2008), principalmente quando comparados aos processos pirometalúrgicos são: mais precisos, previsíveis, facilmente controláveis, menor risco ao meio ambiente, separação mais fácil entre os componentes e custos mais baixos.

Uma desvantagem é a inabilidade em aceitar a complexidade dos resíduos diretamente (Menetti e Tenório, 1995). Além disso, processos eletroquímicos tendem a fornecer um grau de pureza maior. Invariavelmente, os resíduos devem ser mecanicamente processados a fim de diminuir seu volume. Outra desvantagem é o efeito limitado da ação química em função das superfícies de contato. Além do grande volume de soluções utilizado, o tratamento dos mesmos deve ser rigoroso, pois, pode conter componentes tóxicos ou corrosivos (Veit, 2001).

### 3.5.3. Eletrometalurgia

Os processos eletrometalúrgicos, geralmente são precedidos por rotas hidrometalúrgicas que visam concentrar os metais. Compreendem eletrorecuperação e eletrorefino. Os metais presentes nas sucatas eletrônicas, em sua maioria, já se encontram na forma metálica, todavia impura, portanto, a finalidade do eletrorefino é obter o metal de interesse em seu estado puro. Processos de eletrorefino 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.

A produção primária de cobre e alumínio compreendem etapas eletrometalúrgicas e são exemplos de eletrorefino e eletroobtenção, respectivamente. Na produção de cobre, o “*blister*” atua como ânodo no início do processamento hidrometalúrgico. Ao final do processamento, o cobre (puro) deposita-se no catodo e as “impurezas” sedimentam-se no fundo do anodo. Essas “impurezas” são conhecidas como lama anódica e contêm grandes porcentagens de metais valiosos.

Veit, et al., (2006) estudou a recuperação de cobre a partir de placas de circuito impresso combinando os processamentos mecânico seguido do eletrometalúrgico. No processamento eletrometalúrgico, duas soluções diferentes foram utilizadas para recuperação de cobre: água régia e ácido sulfúrico. Demonstrou-se que o teor de cobre em solução decaiu rapidamente em todos os testes. Para as amostras dissolvidas com ácido sulfúrico, este declínio ocorreu em um intervalo de tempo menor do que para as amostras dissolvidas com água régia. Este fenômeno foi explicado pela presença do íon  $\text{NO}_3^-$  em solução de água régia, que pode atuar como um agente oxidante, reduzindo a eficiência da eletroobtenção.

Uma patente (Li, et al., 2009) propõe a obtenção de níquel ultra puro, combinando processo hidrometalúrgico com eletrometalúrgico. Um fio de níquel 99,9% foi utilizado como anodo e um fio de titânio como catodo. Uma solução de ácido clorídrico foi utilizada como eletrólito. Após a realização da eletrodeposição, a solução obtida foi passada por uma coluna de troca iônica visando elevar a pureza para 99,99%. Na última etapa, a solução foi colocada em uma célula eletrolítica para eletrodepositar o níquel. Ao final do processo é possível obter níquel a 99,999%.

O *U.S. Bureau of Mines* desenvolveu dois métodos (Menetti e Tenório, 1995) de eletrorefino de sal fundido para lingotes de Al obtidos de resíduos eletrônicos. O Anodo de Al enriquecido foi refinado em três células com sal fundido a 750 – 800°C com 90% de eficiência de corrente catódica. O eletrólito utilizado foi  $\text{BaCl}_2\text{-NaF-AlF}_3$  fundido. A operação da célula é baseada na oxidação seletiva do Al. O segundo eletrorefino utiliza  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  como sal fundido a 700-800°C.

Existem muitos problemas associados com a alta temperatura dos processos de eletrorefino com sais fundidos. Embora os problemas sejam contornáveis, há a necessidade de um perfeito controle das emissões atmosféricas de cloretos e fluoretos. As altas temperaturas, a corrosão natural dos eletrólitos e a emissão de vapores limitam os materiais para a construção das células eletrolíticas. A atual tecnologia para o refino de Al é baseada na eletroquímica de alta temperatura. A recuperação do Al pode ser facilmente operada utilizando instalações do Al primário. O Al sendo um metal reativo não pode ser eletrodepositado à partir de soluções aquosas.

Quando comparados aos processos pirometalúrgicos, algumas vantagens do processamento eletrometalúrgico são destacadas (Veit, 2001), (Menetti e Tenório, 1995): possuem poucas etapas de execução, os concentrados de metais preciosos obtidos representam de 95 a 97% dos metais presentes nos resíduos, a presença de metais preciosos nas lamas anódicas após refino e eletrólise são muito baixas, utilizando a eletrólise os metais base ficam inalterados, o tempo de vida do eletrólito é longo, evitando assim, frequentes regenerações, é uma alternativa para as soluções de cianetos, o produto obtido é praticamente livre de impurezas.

Entretanto, alguns aspectos negativos também são encontrados. 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.

#### **3.5.4. Processos em altas temperaturas**

Os processos realizados em altas temperaturas aplicados à reciclagem incluem (Cui e Zhang, 2008) incineração, fundição em forno arco de plasma ou

alto-forno, pirólise, drossagem, sinterização, fusão, reações com fases gasosas em altas temperaturas. Tais processos tornaram-se métodos tradicionais para a recuperação de metais não-ferrosos e preciosos nas duas últimas décadas.

Veldhuizen, et al., (1994), descrevem o processo Noranda. A fundição recicla cerca de 100.000 toneladas de eletrônicos por ano. Neste processo, os materiais entram num reator e são imersos em um banho de metal fundido (cerca de 1250 °C). O banho é agitado por uma mistura rica em oxigênio (~39%). Uma das formas de economizar energia neste processo é realizar a combustão de plásticos e outros materiais inflamáveis presentes. O oxigênio é responsável pela oxidação de metais considerados "contaminantes" tais como: chumbo, ferro, e zinco. Estes são retirados na fase escória. A escória é resfriada e moída de modo que os metais presentes são recuperados em outros processos. O cobre na fase mate, contendo metais preciosos é, posteriormente, concentrado em conversores. Deste modo, o cobre *blister* é fundido em anodos com uma concentração de 99,1% onde os 0,9% correspondem a metais preciosos (Au, Ag, Pd e Pt). Após a recuperação eletroquímica do cobre os metais preciosos podem ser recuperados da lama anódica

A Umicore possui também um processo industrial (Hagelüken, 2008), de reciclagem de metais, onde o foco principal é recuperar os metais preciosos. Além de sucatas eletrônicas, a planta processa diversos tipos de resíduos no mesmo processo, tais como: subprodutos da produção de não-ferrosos, catalisadores industriais e catalisadores automotivos. O processo se inicia com todo o resíduo sendo fundido no forno IsaSmelt. Plásticos e outros produtos orgânicos substituem parcialmente o coque como agente redutor e gerador de energia. Na etapa de fundição, assim como no processo Noranda, o cobre e os metais preciosos são separados dos outros metais e impurezas através de uma fase mate e uma de escória. Os lingotes de cobre são então digeridos e o cobre é recuperado por processo eletrolítico. Os metais do grupo da platina são recuperados após a recuperação do cobre.

Os plásticos, por sua vez, têm recebido maior atenção nos últimos anos, pois podem compor (Menad, et al., 1998) mais de 30% em massa de um aparelho eletrônico. Alguns estudos visando o processamento de plásticos associados em sucatas eletrônicas são descritos.

Em testes, a Umicore (Cui e Zhang, 2008) realizou a comparação na alimentação IsaSmelt onde, uma carga era composta de 4,5% de coque e 0% de plásticos e a outra de 6% de plásticos e 1% de coque. Os resultados indicaram que a operação de fundição, as taxas de recuperação dos metais e a estabilida-

de operacional não foram afetadas negativamente pela alteração do combustível.

Zhou, et al., (2010) estudaram a combinação de separação centrífuga e pirólise á vácuo no tratamento de sucatas eletrônicas. Com placas variando entre 10 e 15 cm<sup>2</sup>. As placas foram aquecidas em óleo visando derreter a solda. Após isso, a solda foi retirada através de agitação centrífuga. A pirólise foi realizada na temperatura de 600°C por 30 minutos. Ao final do processo, os resultados indicaram uma média em massa de 75,7% de resíduos sólidos, 20,0% de óleo e 4,3% de gases. A amostra sólida compunha-se dos metais, fibra de vidro e materiais inorgânicos. O óleo obtido corresponde, basicamente, fenóis e derivados. Os gases CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, que, por sua vez, podem ser utilizados para aquecer o reator.

Os plásticos presentes nas sucatas eletrônicas (Menad, et al., 1998) são compostos por três categorias de polímeros: C-H-O (84%), halogenados (13%) e polímeros contendo nitrogênio (3%). A tabela 3 resume a composição dos principais polímeros.

**Tabela 3 – Composição de plásticos**

<b>Tipo de polímero</b>		
<b>C-H-O (84%)</b>	<b>Halogenados (13%)</b>	<b>Polímeros nitrogenados (3%)</b>
Polietileno	PVC	Nylon
Polipropileno	Politetrafluoretileno (teflon)	Poliuretano
Poliéster	Polímeros contendo bromo	
Policarbonato		
Fenol-formaldeído		

O grande problema associado ao tratamento térmico de plásticos é a presença de compostos halogenados. A presença de halogenados nos polímeros, geralmente, está associada às propriedades retardantes de chamas. Deste modo, torna-se complexo o tratamento térmico aplicado aos plásticos, pois, compostos tóxicos podem ser formados, tais como, dioxinas (Cui, et al., 2008) (Menad, et al., 1998) (Veit, 2001)

Moltó, et al., (2009) estudaram a decomposição térmica das frações poliméricas e orgânicas presentes em eletrônicos realizando pirólise e combustão de aparelhos de telefone celular (PCI e carcaça). Realizados em um forno horizontal com reator tubular de quartzo na temperatura de 500°C em

atmosferas de ar (combustão) e nitrogênio (pirólise). A temperatura de 500°C foi escolhida de modo que, fosse possível estudar um tratamento térmico lento, onde os compostos emitidos não se quebram em produtos secundários. Compostos brominados tais como: bromobenzeno, bromodioxinas, dibromofenóis e outros compostos de bromo ou cloro foram identificados.

Apesar de amplamente utilizados, os processos em altas temperaturas apresentam algumas limitações (Cui e Zhang, 2008) que tendem a forçar a combinação dos processos em altas temperaturas a outros processos de modo a contornar os inconvenientes.

1 - Fundições integradas não conseguem recuperar alumínio e ferro nas formas metálicas que, conseqüentemente, são retiradas na escória. Além disso, o alumínio apresenta propriedades indesejáveis às características da escória;

2 - A presença de retardantes de chama halogenados, geralmente bromo, representa um desafio, pois promovem a geração de dioxinas. Projetos que contemplem especialmente o processamento de sucata eletrônica podem contornar este problema, todavia, instalações antigas projetadas para o tratamento de concentrados minerais podem não estar aptas a contornar tal inconveniente;

3 - Componentes vítreos e cerâmicos aumentam consideravelmente a quantidade de escória produzida no alto-forno que, por sua vez aumentam a perda de metais, em especial os preciosos;

4 - Pesquisas visando a recuperação de energia e utilização de materiais orgânicos (geralmente plásticos) como combustível e agente redutor encontram-se em fase inicial;

5 - Através dos processos térmicos só é possível concentrar os metais, de modo que, o refino deve ser realizado à parte, geralmente utilizando técnicas eletroquímicas;

6 - Metais preciosos permanecem um longo tempo no processo e, normalmente, só são obtidos no final deste.

### **3.5.5. Processos biometalúrgicos**

Dentre os métodos de processamento descritos, os processos biometalúrgicos são os mais recentes. Atualmente encontra-se em ascensão não somente no tratamento de sucata eletrônica, mas, em diversos processos industriais. Os processos biometalúrgicos se dividem em biolixiviação e biossorção (Cui, et al., 2008).

A biolixiviação tem sido aplicada com sucesso na recuperação de metais a partir de sulfetos metálicos, que são os principais minerais portadores de metais base e preciosos, através do uso de bactérias em reações assistidas (Cui, et al., 2008). A extração de metais como Co, Mo, Ni, Pb e Zn a partir de minerais sulfetados por biolixiviação é tecnicamente viável, entretanto, atualmente apenas cobre e ouro são os metais produzidos industrialmente desta forma em proporções significativas (Morin, et al., 2006).

Faramarzi, et al., (2004) estudaram a recuperação de ouro de placas de circuito impresso pelo processo de biolixiviação. Componentes contendo ouro (10mg/cada) foram obtidos através de corte manual (5 mm × 10 mm) em placas de circuito impresso. Usando *Chromobacterium violaceum*, demonstraram que o ouro pode ser microbiologicamente solubilizado a partir de placas de circuito impresso. Ao final do estudo, a quantidade máxima de dicianoaurato  $[Au(CN)_2]$  correspondia a dissolução de 14,9% do ouro adicionado inicialmente. Deste modo, os autores reforçam que os resultados encontrados podem ser futuramente aplicados industrialmente no tratamento de metais contidos em sólidos ou em biorremediação.

A biossorção é um processo de interação passiva físico-química entre os grupos de superfície carregada do microrganismo e íons em solução, onde tanto organismos vivos quanto mortos podem ser usados. Diversos microrganismos, incluindo algas, bactérias, leveduras e fungos são conhecidos por acumular metais pesados e metais preciosos ativamente (Cui, et al., 2008). Abordagens tecnológicas visando à recuperação de metais pesados em efluentes através da biossorção tem recebido enorme atenção nos últimos anos, entretanto, estudos focados na recuperação de metais preciosos em sucata eletrônica encontram-se em estágio inicial.

Utilizando biomassa da bactéria *Desulfovibrio desulfuricans*, Creamer, et al.,(2006) estudaram a recuperação de ouro e paládio em soluções sintéticas e lixiviados de sucata eletrônica. Um eletroreator biológico de coluna (2L) foi construído com alimentação de  $N_2$  (de um cilindro) ou  $H_2$  (gerado através de uma célula eletroquímica externa), através de um difusor poroso localizado no fundo do reator. O  $N_2$  tinha por finalidade tornar o meio anaeróbio e o  $H_2$  de agente redutor. O material precipitado foi coletado no fundo do reator.

Nos experimentos realizados, cerca de 2L de lixiviados eram introduzidos no reator e colocados em contato com biomassa "nativa" para a remoção de Au e "paladizada" para remoção de Pd. Para demonstrar a recuperação de Au e Pd, duas soluções de  $CuCl_2$  (10g/l, 0.5%, pH 2, 2L) foram "alimentadas" com 110mg

de  $\text{NaAuCl}_4$ ; 330mg (peso seco) de biomassa e 212mg Pd(II); 634mg (peso seco) de células (paladizadas 10% m/m), respectivamente.  $\text{H}_2$  foi injetado por 30 minutos, a precipitação aconteceu por gravidade durante 24h. Após a precipitação as soluções de metais preciosos esgotadas foram então tratadas com biogás produzido na cultura de *Klebsiella pneumoniae*.

Ao final dos experimentos concluíram que métodos de bioseparação são viáveis para Au (III), Pd (II) e Cu (II). No processo, biomassa fresca seria usada para remover (seletivamente) Au(III) (com a inibição da remoção de Pd (II) pelo  $\text{Cu}^{+2}$  também presente). A "alimentação" com biomassa "paladizada" catalisa a remoção de Pd(II) "autocataliticamente" e o  $\text{Cu}^{+2}$  é finalmente recuperado por um método de bioprecipitação através do contato com gases produzidos por bactérias.

Um processo baseado em biossorção oferece uma série de vantagens quando comparado aos métodos convencionais utilizados. Estes incluem: baixo custo de operação, a minimização do volume de produtos químicos e/ou lodo biológico a ser manuseado e a alta eficiência na desintoxicação de efluentes, entretanto, alguns desafios devem ser superados de modo que o processo possa ser realizado a nível industrial.

### **3.6. Processamento Mecânico**

O processamento mecânico compreende as operações de cominuição, classificação granulométrica e separação (gravimétrica, magnética e eletrostática). O processamento mecânico, no tratamento de sucata eletrônica, não é suficiente para obter um único metal puro, todavia, tem a função de concentrar produtos baseados em propriedades semelhantes.

#### **3.6.1. Cominuição**

A cominuição, ou redução de tamanho, é uma operação importante no processamento da maioria dos minerais. Realiza-se através da ação de uma força bruta fragmentando a sucata pelo movimento de "martelos", "bolas" ou "facas" dentro de um compartimento fechado. O mecanismo utilizado pode ser: pressão, impacto, abrasão ou corte. A operação de cominuição possui alguns objetivos:

- Produção de partículas com tamanho e formato pré-requeridos;

- Liberação dos minerais úteis passíveis de concentração;
- Aumento da superfície específica, habilitando para processos químicos subsequentes.

A cominuição se divide em duas operações distintas: britagem (cominuição inicial) e moagem (cominuição final).

O termo britagem se aplica quando a redução de tamanho envolvida visa obter produtos com granulometria superior a 10 mm (Wills e Napier-Munn, 2006). Os equipamentos tradicionalmente utilizados são os britadores giratórios, de mandíbulas, cônicos, de rolos e de impacto (horizontal e vertical).

O termo moagem se aplica quando a redução de tamanho envolvida visa a obtenção de produtos com granulometria inferior a 10 mm. Os equipamentos mais usados em processamento mineral são os moinhos tubulares rotativos (bolas e barras), vibratórios, de rolos e de impacto.

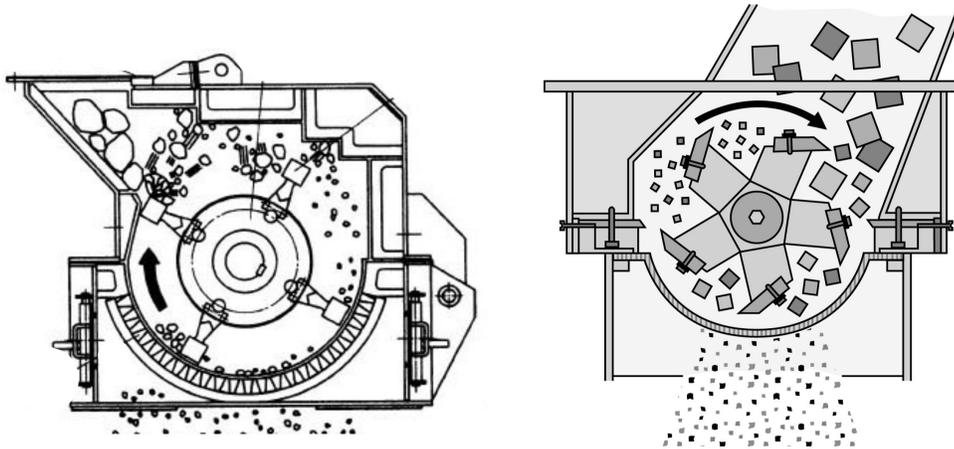
Dois tipos de moinhos são usados no processamento de resíduos sólidos: moinhos verticais e horizontais. Nos moinhos verticais, o resíduo entra pelo topo e deve ser quebrado de modo a passar o mais rápido possível pelos “martelos” ou “facas” em movimento, esvaziando os espaços entre as paredes do equipamento e os “martelos” ou “facas”. O controle do tamanho da partícula é ajustado pela distância entre os “martelos” ou “facas” e as paredes. Nos moinhos horizontais os “martelos” oscilam acima de uma grade que pode ser mudada dependendo do tamanho do produto requerido.

Na cominuição de sucata eletrônica, a heterogeneidade do material eleva a dificuldade de obter frações de granulometria uniforme, além disso, a elevada quantidade de materiais plásticos combinados com ligas metálicas torna a cominuição em moinhos tradicionais (bolas, discos e etc) ineficiente. Para a cominuição de produtos eletrônicos os seguintes equipamentos são geralmente usados (Veit, 2001) (Veit, 2005):

- Moinho de Martelos: a redução é obtida por martelos capazes de girar sobre um eixo. O material é destruído pelos martelos e pela colisão com as paredes do moinho. Um moinho de martelos tem uma grade na parte inferior onde o material cai após ser suficientemente reduzido;
- Moinho de Corte: a redução é obtida pelo corte do material usando facas montadas em dois eixos girando em direções opostas. Frequentemente há uma grade no fundo. Moinhos de corte são especialmente adequados para reduzir materiais elásticos (dúcteis). A figura

3 mostra um comparativo entre o moinho de martelos e o moinho de facas;

- **Fragilização Criogênica:** é um processo para reduzir materiais pelo congelamento a temperaturas muito baixas com a ajuda de nitrogênio líquido. O aumento na fragilidade do material aumenta a eficiência do moinho e a separação dos materiais (Veit, 2005), entretanto, o alto custo, torna a fragilização criogênica restritiva.



**Figura 3 – Moinho de martelos e moinho de facas.**

O material produzido na cominuição é classificado para obter frações concentradas em diferentes granulometrias. Essa classificação pode ser executada por técnicas mecânicas a seco que tem a vantagem de apresentar menor custo.

### **3.6.2. Classificação**

O material após passar pela cominuição geralmente deve ser classificado. A classificação ou peneiramento tem como objetivo comum, a separação de um material em duas ou mais frações, com partículas de tamanhos distintos. Na classificação, a separação é realizada tomando-se como base a velocidade que os grãos atravessam um meio fluido. No processamento mineral, o meio fluido mais utilizado é a água. A classificação a úmido é aplicada, habitualmente, para populações de partículas com granulometria muito fina, onde o peneiramento não funciona de forma eficiente. (Carrisso, et al., 2004)

No caso do peneiramento, a separação ocorre através de superfícies perfuradas (com tamanho determinado) sobre a qual se dá o movimento de partículas onde, após a operação se obtém duas classes de material, retido (*oversize*) e

passante (*undersize*). (Carrisso, et al., 2004). Esse processo separa o material somente pelo tamanho das partículas e não identifica o material por qualquer outra propriedade. Conseqüentemente, peneiras são frequentemente usadas na concentração de materiais, como uma etapa preliminar aos processos de separação de materiais.

Algumas vezes após essa etapa já é possível obter frações enriquecidas em certos materiais, os quais podem ser separados do fluxo principal. Esta separação é função da diferença na moagem de materiais dúcteis ou frágeis, o que possibilita a formação de uma fração mais concentrada em um determinado material.

A eficiência do peneiramento pode ser afetada por vários fatores: Material (Veit, 2005):

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

### **3.6.3. Métodos de separação**

As etapas anteriores têm a finalidade de reduzir o tamanho e classificar o material em faixas granulométricas, respectivamente. Nas operações de separação, os materiais são concentrados em lotes com propriedades semelhantes. Deve-se ressaltar que, os processos de separação são eficientes para os limites operacionais, entretanto, nas faixas de corte ou intermediárias, a eficiência tende a cair.

#### **3.6.3.1. Separação gravimétrica**

A separação gravimétrica pode ser definida como um processo no qual, partículas de diferentes densidades, tamanhos e formas são separadas uma das outras por ação da força de gravidade ou por forças centrífugas (Lins, 2004). Originalmente todas as técnicas de separação e concentração gravimétrica foram baseadas na separação de minérios e também na limpeza de carvões, mas atualmente essas técnicas estão sendo adaptadas para outras áreas (Veit, 2005).

Um dos processos de separação gravimétrica mais difundido e utilizado é a separação em meio denso, todavia, o termo é amplo e diversos equipamentos foram projetados com base neste princípio. Fazem parte destes, entre outros processos, a utilização de líquidos densos (Veit, 2001).

O uso de líquidos densos é, inicialmente, o método mais simples dentre os processos gravimétricos (Wills, et al., 2006). Essa técnica é usada para separar partículas sólidas por meio da diferença de densidade. O material inicial é colocado em um líquido com uma densidade de corte intermediária à dos materiais que serão separados, de modo que as partículas com densidade superior ao líquido afundam enquanto as mais leves flutuam na superfície.

Convém destacar que o movimento de uma partícula em fluido não depende somente de sua densidade, mas, também pelo seu tamanho (Wills, et al., 2006), ou seja, a separação em meio denso tende a ser mais eficiente para partículas maiores. De acordo com Campos, et al., (2004), o processo de separação em meio denso é mais aplicado para partículas grossas, acima de 28 mesh (0,6 mm). A tabela 4 mostra a influência do tamanho de partícula sobre a velocidade de sedimentação (Sampaio, 2005).

**Tabela 4 – Velocidade e tempo de sedimentação estimados para partículas esféricas de 2,65g/cm<sup>3</sup>, em solução de politungstato de sódio ( $\rho= 2,6 \text{ g/cm}^3$  e  $\eta=8 \text{ mPa.s}$ ) sob ação da gravidade (Sampaio, 2005).**

<b>Tamanho de partícula</b>	<b>Velocidade de sedimentação (cm/s)</b>	<b>Tempo de sedimentação (distância de 10 cm)</b>
10 mm	4,55	2,2 s
1 mm	0,247	40,5 s
100 $\mu\text{m}$	0,00306	54,5 min
10 $\mu\text{m}$	$3,08 \times 10^{-5}$	90,2h

Para separação utilizando líquidos densos podem ser utilizados os seguintes tipos de meio denso (Aquino, et al., 2007):

- Soluções aquosas de sais inorgânicos;
- Líquidos orgânicos;
- Suspensões de sólidos em água.

### **Soluções aquosas de sais inorgânicos**

A utilização de soluções aquosas de sais inorgânicos, foi inicialmente desenvolvida por Lessing em 1928 para o beneficiamento de carvão. Os principais sais utilizados foram cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ). Embora possuam custo inferior às soluções orgânicas, os sais inorgânicos não permitem soluções com densidade superior a  $1,95 \text{ g/cm}^3$  (Aquino, et al., 2007).

### **Líquidos orgânicos**

São comumente utilizados em laboratório e possuem maior densidade do que as soluções de sais inorgânicos, na separação de minerais, entretanto, a toxidez e o alto custo inviabilizaram a utilização em escala comercial. Quando comparados às suspensões, os líquidos orgânicos possuem as seguintes vantagens: baixa viscosidade, alta estabilidade e baixa ação corrosiva (Aquino, et al., 2007).

Essa técnica utilizando líquidos densos foi estudada por Veit (2001) onde se utilizou tetrabromoetano de modo a separar os metais (afundados) dos polímeros e cerâmicos (flutuados). A densidade de corte usada foi de  $2,5 \text{ g/cm}^3$ , obtida com a adição de 27 partes de acetona para 100 partes de tetrabromoetano. De acordo com o autor a técnica mostrou-se bastante eficiente, pois foi possível separar diferentes frações contendo metais, polímeros e cerâmicos. A desvantagem da técnica é a toxicidade dos líquidos orgânicos empregados e também o custo destes líquidos, sendo viável apenas para testes em laboratório.

A tabela 5 ilustra os principais líquidos orgânicos utilizados na separação de minerais (Aquino, et al., 2007).

Tabela 5 – Líquidos orgânicos utilizados em ensaios de separação por meio denso.

<b>Líquidos orgânicos</b>		
<b>Líquido</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Tricloroetano	$\text{CCl}_3\text{CH}_3$	1,330
Triclorobromometano	$\text{CCl}_3\text{Br}$	2,001
Brometo de Metileno	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	2,484
Tribromofluormetano	$\text{CBr}_3\text{F}$	2,748
Bromofórmio	$\text{CHBr}_3$	2,890
Tetrabromoetano	$\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$	2,964
Iodeto de metileno	$\text{CH}_2\text{I}_2$	3,325
Solução Clérice	$\text{CH}_2(\text{COOTI})_2\text{HCOOTI}$	4,280

Além dos líquidos orgânicos supracitados, líquidos com densidades intermediárias podem ser obtidos através da diluição com líquidos de densidades inferiores, tais como: acetona, benzeno, etanol, di-n-butil ftalato e tetracloreto de carbono. Além de diluentes, tais líquidos geralmente são usados para a lavagem dos produtos obtidos.

### **Suspensões de sólidos em água**

Os meios densos utilizados industrialmente são preparados segundo uma suspensão aquosa de sólidos finamente moídos e devem possuir as seguintes propriedades (Aquino, et al., 2007):

- Densidade relativamente alta;
- Friabilidade;
- Resistência à abrasão; e
- Fácil recuperação dos minérios retidos na polpa do meio denso.

Os sólidos que preenchem todos ou a maioria destes requisitos e, portanto os mais utilizados industrialmente são magnetita, ferro-silício e galena (entrando em desuso) (Veit, 2001).

### 3.6.3.2. Separação magnética

De algum modo, todos os materiais são afetados quando colocados diante de um campo magnético, embora, para a maioria das substâncias, o efeito seja imperceptível. De acordo com Wills, et al., (2006) os materiais podem ser classificados em dois grupos: os que são atraídos por um ímã (paramagnéticos) e os que são repelidos por um ímã (diamagnéticos).

- Paramagnéticos: são atraídos ao longo das linhas de força magnética para pontos onde o campo magnético é mais intenso. Materiais paramagnéticos possuem permeabilidade magnética mais elevada que a do meio circundante (usualmente, água ou ar). O ferromagnetismo pode ser considerado como um paramagnetismo especial, onde forças maiores são envolvidas. Materiais considerados ferromagnéticos, são muito mais suscetíveis a forças magnéticas e tendem a conservar certo magnetismo quando o campo magnético é retirado.
- Diamagnéticos: são repelidos ao longo das linhas de força para um ponto onde a intensidade de campo é mínima. Materiais diamagnéticos não podem ser concentrados magneticamente e possuem permeabilidade magnética mais baixa que a do meio circundante.

A propriedade de um material que determina a sua resposta a um determinado campo magnético é a suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) onde:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Sendo M a intensidade de magnetização do material e H a intensidade do campo magnético aplicado.

A unidade de medida de densidade do fluxo magnético (B) é o tesla (T) é dado pela expressão (Wills, et al., 2006):

$$\mathbf{B} = \mu_0 \times (\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

onde,  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo

Para materiais paramagnéticos, a suscetibilidade magnética é uma constante positiva e de baixo valor, não ultrapassando normalmente ao valor de  $10^{-3}$ . Para os materiais diamagnéticos, a suscetibilidade magnética é uma constante negativa, usualmente menor (em módulo) que  $10^{-5}$ . Em materiais diamagnéticos

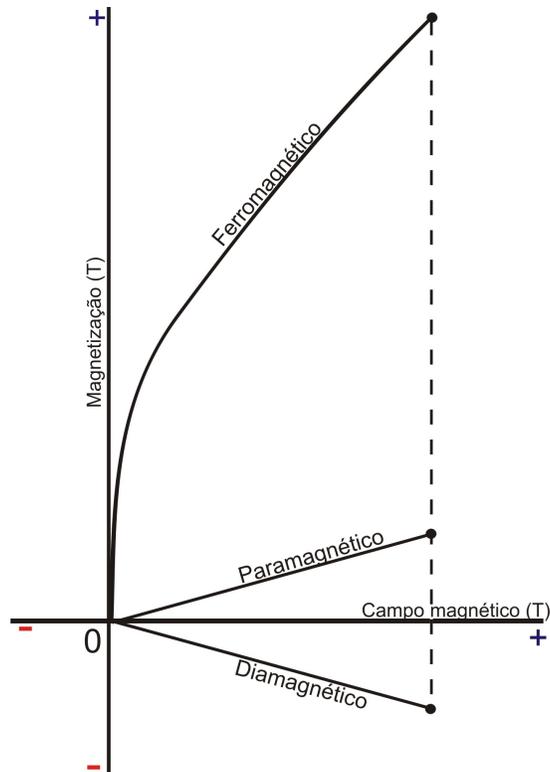
e paramagnéticos as relações entre M e H são aproximadamente lineares, isto é,  $\chi$  é constante para um dado material.

A susceptibilidade magnética de um material ferromagnético é variável dependendo do campo de magnetização, da natureza e manuseio da amostra (Sampaio, et al., 2007). A tabela 6 mostra a susceptibilidade magnética dos metais comumente encontrados nas sucatas eletrônicas.

**Tabela 6 – Suscetibilidade magnética de alguns metais presentes em sucatas eletrônicas (FERMILAB).**

<b>Nome</b>	<b>Suscetibilidade magnética cm<sup>3</sup>. mol<sup>-1</sup></b>	<b>Caráter</b>
<b>Ag</b>	-19,5 x 10 <sup>-6</sup>	diamagnético
<b>Al</b>	+16,5 x 10 <sup>-6</sup>	paramagnético
<b>Au</b>	- 36 x 10 <sup>-6</sup>	diamagnético
<b>Cu</b>	-5,46 x 10 <sup>-6</sup>	diamagnético
<b>Fe</b>	~10 <sup>6</sup>	ferromagnético
<b>Ni</b>	~10 <sup>6</sup>	ferromagnético
<b>Pb</b>	-23 x 10 <sup>-6</sup>	diamagnético
<b>Pd</b>	+540 x 10 <sup>-6</sup>	paramagnético
<b>Sn</b>	-37,4 x 10 <sup>-6</sup>	diamagnético
<b>Zn</b>	-9,15 x 10 <sup>-6</sup>	Diamagnético

A figura 4 ilustra a diferença entre valores de susceptibilidade magnética.



**Figura 4 - Diferenças de suscetibilidade magnética entre materiais paramagnéticos e diamagnéticos. Adaptado de (Dearing , 1999)**

As propriedades magnéticas de um material dependem da estrutura eletrônica dos elementos presentes e do arranjo atômico no sólido. Essas propriedades magnéticas são conhecidas como propriedades extensivas. As propriedades de partículas compostas, entretanto, dependem do volume fracional de várias fases presentes nas partículas. Os tamanhos, formas e distribuição dos grãos dentro das partículas têm somente uma pequena função na determinação do comportamento desses materiais compostos em um campo magnético (Veit, 2005).

Os separadores magnéticos podem ser em equipamentos de baixa ou alta intensidade e alimentação seca ou alimentação úmida. De acordo com Wills, et al., (2006) os separadores de baixa intensidade são utilizados para tratar materiais com características ferromagnéticas enquanto que os de alta intensidade são aplicados aos materiais paramagnéticos. A figura 5 resume os principais tipos de separadores magnéticos e suas respectivas aplicações.

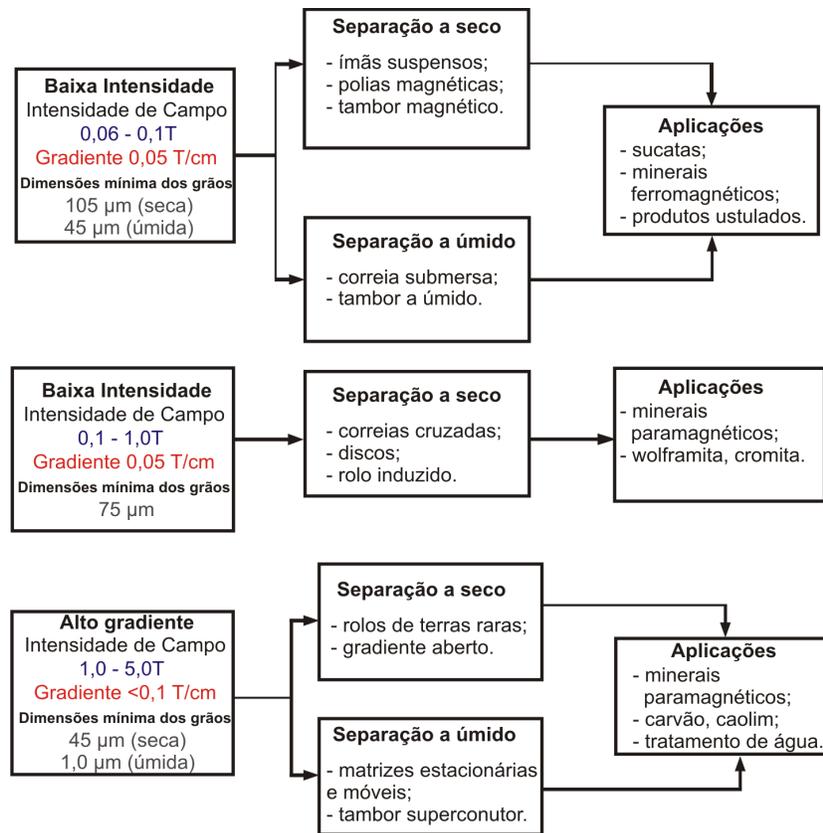


Figura 5 - Características, classificação e aplicações dos separadores magnéticos (Sampaio, et al., 2004).

Veit, et al., (2005) estudaram a recuperação de metais presentes em placas de circuito impresso de computador, através de processamento mecânico utilizando operações como britagem, peneiramento, bem como a separação magnética e eletrostática. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade da utilização destes processos para separar as frações do metal a partir de polímeros e materiais cerâmicos, e que é possível obter uma fração concentrada em metais que contenham mais de 50%, em média, de cobre, 24% de estanho e 8% de chumbo. De acordo com os autores as frações metálicas obtidas podem então ser usadas, por exemplo, como matéria-prima para processos de eletrorefino para obter frações metálicas puras.

### 3.7. Técnicas hidrometalúrgicas

Após o processamento mecânico, o material encontra-se pré-concentrado, com quantidades elevadas de metais, em especial o cobre. Entretanto, para obter os metais em seu estado puro torna-se necessário realizar um tratamento

posterior. Neste trabalho optou-se por utilizar técnicas hidrometalúrgicas, pois são, geralmente, as mesmas técnicas utilizadas recuperação de metais valiosos.

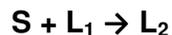
Neste trabalho, estudou-se a recuperação de prata a partir das sucatas eletrônicas combinando as técnicas hidrometalúrgicas de lixiviação e cementação, onde, o material em estado sólido é parcialmente lixiviado visando solubilizar seletivamente alguns metais. Em seguida o licor metálico é submetido a cementação visando retirar um metal seletivamente da solução.

Os princípios que fundamentam as referidas técnicas são descritos a seguir.

### 3.7.1. Lixiviação

A lixiviação consiste, tipicamente, na solubilização do metal de valor de modo a separá-lo de uma grande massa de ganga com um beneficiamento mínimo do minério. O processo de lixiviação é executado com o objetivo único de separação. As diferentes frações sólidas entram em contato com solvente (lixiviante) onde, o material que sofre reação, torna-se “solúvel” e migra do estado sólido para a fase líquida, permitindo a separação dos componentes originais do sólido (Geankoplis, 1993). Em alguns casos, a lixiviação também é usada para a remoção de impurezas. Quando realizada com este objetivo, o processo é chamado de lixiviação inversa, nesse caso o mineral do metal de valor permanece no estado sólido.

A lixiviação representa o primeiro passo para a recuperação por rota hidrometalúrgica. A capacidade de tratar minérios com baixos teores, dispensando o seu beneficiamento, é a característica básica da lixiviação, que se fundamenta na especificidade do agente de lixiviação empregado. O processo de lixiviação pode ser simplificado através da expressão (Gupta, 2003):



Onde, S corresponde ao metal no estado sólido,  $L_1$  corresponde ao solvente (lixiviante) e  $L_2$  corresponde à solução lixiviada.

No caso das sucatas eletrônicas, o material ou materiais de interesse encontram-se na forma metálica. Para que ocorra a solubilização desses metais eles devem ser convertidos através de reações que envolvem, entre outros, oxidação, redução, formação de complexos e etc. Após as respectivas reações os metais afetados são convertidos em sais ou complexos solúveis de modo que

em contato com a água entram em solução. A tabela 7 descreve os principais mecanismos de dissolução em soluções aquosas (Gupta, 2003).

Tabela 7 – Principais mecanismos de dissolução em meio aquoso

Tipo	Sólido alimentado	Característica	Exemplo
Físico	Sólido iônico	Dissolução baseada em hidratação	Cloreto de sódio em água $\text{NaCl} + (x+y)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x^+ + \text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_y^-$
Químico	Sólidos parcialmente iônicos com ligação covalente	Dissolução baseada em neutralização	Hidróxido de alumínio em ácido $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
		Dissolução baseada em formação de complexo	Sulfato de chumbo em solução saturada de NaCl $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 4\text{NaCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2[\text{PbCl}_4](\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
		Dissolução baseada em deslocamento	Sulfeto de zinco em solução de sulfato de cobre $\text{ZnS} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$
		Dissolução baseada em oxidação	Sulfetos em água oxigenada $\text{FeS}(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
		Dissolução baseada em protonação	Compostos de ácidos fracos em ácidos fracos ou a formação de ácidos voláteis.

Na lixiviação em geral, são desejáveis temperaturas acima da temperatura ambiente, já que isto produz uma maior solubilidade do soluto no solvente tendo como consequência, a obtenção de soluções com concentrações finais mais elevadas no licor da lixiviação. Em temperaturas elevadas, a viscosidade do líquido é menor e as difusividades maiores, aumentando, assim a velocidade da lixiviação.

Industrialmente, a lixiviação é utilizada na recuperação de diversos metais a partir de suas formas minerais. Dentre os processos que empregam rotas hidrometalúrgicas destacam-se (Gupta, 2003): alumínio, níquel, zinco e ouro.

### 3.7.2. Cementação

Após a lixiviação, o extrato obtido contém grande concentração de íons metálicos incluindo alguns metais indesejáveis que foram lixiviados junto aos metais de interesse. Alguns métodos clássicos que são utilizados para a recuperação seletiva dos metais dissolvidos incluem: troca iônica, extração por solven-

te, adsorção em carvão ativado e processos de precipitação. Na precipitação, a separação pode ser realizada através de diferentes técnicas. A figura 6 apresenta os diferentes tipos de precipitação (Gupta, 2003).

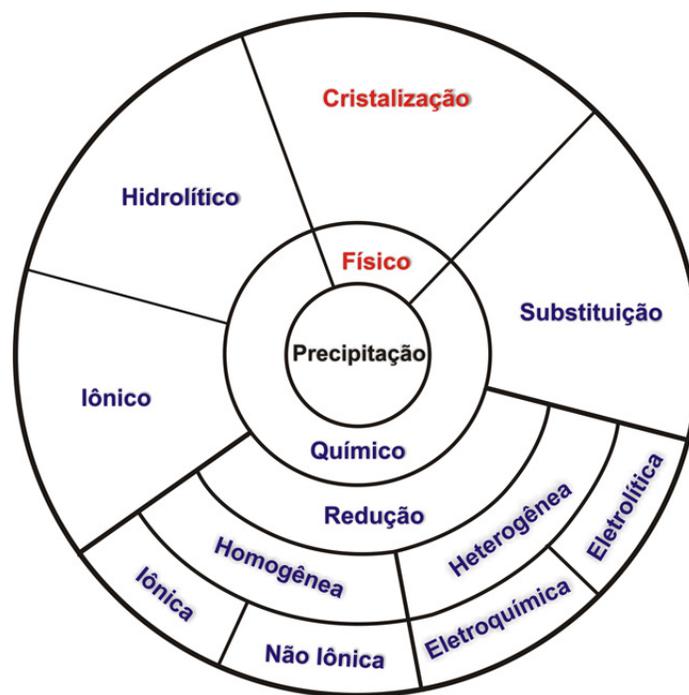
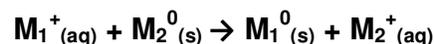


Figura 6 - Principais processos de recuperação hidrometalúrgica através de precipitação em soluções aquosas, adaptado de Gupta (2003).

O termo cementação é empregado em diversos fenômenos em diferentes áreas, tais como medicina, geologia e metalurgia. Na própria metalurgia, o termo cementação é utilizado para duas técnicas distintas. Neste trabalho a cementação corresponde à redução de íons visando obtê-los em seu estado metálico (valência zero) a partir de soluções lixiviadas.

O processo de cementação é assim chamado, pois geralmente o metal precipitado é “cimentado” sobre o metal introduzido ao sistema. A ocorrência da cementação pode ser prevista através da análise dos potenciais de eletrodo padrão onde, o metal posicionado com maior potencial (oxidação) na série eletromotriz passará para solução, removendo assim, um metal posicionado com um potencial menos positivo.

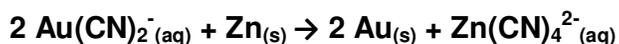
O processo de cementação, de modo geral, pode ser representado como:



onde,  $M_1^+$  representa os íons metálicos em meio aquoso;  $M_2^0$  o metal introduzido no estado sólido para precipitar o metal em solução;  $M_1^0$  a forma metálica;  $M_2^+$  o metal, inicialmente em solução, entrando em solução. A reação tam-

bém deve ser associada a uma variação de energia livre,  $\Delta G$ , cujo valor deve ser negativo para que a cementação seja viável.

Um exemplo de cementação aplicada industrialmente é o processo Merrill-Crowe. Introduzido comercialmente para o tratamento de soluções cianetadas de ouro em 1890, utilizando cavacos de zinco e, anos mais tarde substituindo os cavacos por pó de zinco (Freitas, et al., 2002). Neste processo, o ouro é cementado pelo zinco metálico. A reação global pode ser representada por:



A cementação com pó de zinco é frequentemente utilizada, também para a recuperação de outros metais. Barrientos, et al., (2010) estudou a recuperação de ouro e prata a partir de sucatas de jóias. Dentre as técnicas utilizadas para a recuperação de prata, utilizaram a cementação de prata com pó de zinco. Inicialmente as sucatas foram digeridas em ácido nítrico (1), de modo a dissolver a prata, mantendo o ouro presente na forma metálica. Em seguida, a prata presente na solução na forma de nitrato, foi precipitada na forma de cloreto (2), com adição de solução de cloreto de sódio. O cloreto de prata foi então cementado com pó de zinco (3). O resumo do processo é mostrado abaixo.



### 3.8. Caracterização de resíduos

A utilização de resíduos ou sucatas como matéria-prima para um outro processo é governado por leis específicas de cada país. Primeiramente estes resíduos ou sucatas devem ser caracterizados através das propriedades físico-químicas e também pela avaliação da periculosidade destes.

No Brasil, a periculosidade de um resíduo deve ser classificada de acordo com a norma NBR 10004 (ABNT(a), 2004). De acordo com o tipo de resíduo, deve-se ainda utilizar em conjunto com a norma supracitada as normas NBR 10005 (ABNT(b), 2004) e NBR 10006 (ABNT(c), 2004).

De acordo com a NBR 10004, a periculosidade de um resíduo é caracterizada em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, oferecendo:

- a) Risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices;

- b) Riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Os resíduos são classificados em (ABNT(a), 2004):

- a) resíduos classe I – perigosos;
- b) resíduos classe II – não perigosos;
  - a. resíduos classe II A – não inertes;
  - b. resíduos classe II B – inertes.

É considerado classe I o resíduo que apresenta riscos à saúde pública ou ao meio ambiente ou ainda uma das seguintes características:

- a) Inflamabilidade: resíduos que podem inflamar sob condições específicas ou espontaneamente inflamáveis;
- b) Corrosividade: resíduo cuja solução apresente pH abaixo de 2 ou acima de 12,5 e com capacidade de corroer metais;
- c) Reatividade: resíduo instável sob condições normais, podendo causar explosões, fumaças tóxicas, gases ou vapores quando misturados com água;
- d) Toxicidade: resíduo cujo extrato obtido de acordo com os ensaios da NBR 10005 contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo F da NBR 10004. Também é considerado tóxico o resíduo que possuir uma ou mais substâncias constantes no anexo C da NBR 10004, dentro de fatores estabelecidos ou apresentar toxicidade;
- e) Patogenicidade: um resíduo é caracterizado como patogênico quando contiver ou se houver suspeita de conter, micro-organismos patogênicos, proteínas virais, ácido desoxirribonucleico (ADN) ou ácido ribonucleico (ARN) recombinantes, organismos geneticamente modificados, plasmídeos, cloroplastos, mitocôndrias ou toxinas capazes de produzir doenças em homens, animais ou vegetais.

Conforme descrito acima, os resíduos não perigosos podem ser não inertes (II A) e inertes (II B).

Classe II A: são os resíduos que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I ou de resíduos classe II B. Os resíduos classe II podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;

Classe II B: são os resíduos que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I que, quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G da NBR 10004.