

4

Materiais e métodos

4.1.

Materiais

4.1.1.

Aparelhos de telefone celular

As sucatas utilizadas neste trabalho correspondem a aparelhos de telefone celular obsoletos e/ou defeituosos. Os aparelhos foram doados por usuários em pontos de coleta localizados no *campus* da PUC-Rio ou recolhidos de empresas que trabalham com manutenção de aparelhos de telefone celular.

As baterias, por não serem objeto de estudo do presente trabalho, foram retiradas, classificadas (Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion e outras) e encaminhadas ao programa municipal de coleta de pilhas e baterias.

Ao todo neste trabalho utilizou-se aproximadamente 12 kg de aparelhos de telefone celular (sem baterias) de diferentes anos, marcas e modelos. Inicialmente os aparelhos foram classificados por idade, através de informações obtidas em catálogos ou em sites de informações sobre aparelhos – os telefones foram classificados com o ano de lançamento do modelo e não com o real ano de fabricação.

Após a classificação, para fins de caracterização, os aparelhos foram separados em dois lotes: lançados até o final do ano de 2001 (<2001) e lançados após o início de 2002 (>2002). A finalidade de tal classificação foi avaliar a variabilidade dos aparelhos ao longo dos anos. A escolha do “ano de corte” baseou-se no fato de ambos os lotes possuírem a mesma quantidade de aparelhos.

4.1.2.

Reagentes e soluções

Ao longo deste trabalho utilizaram-se diversos reagentes ou soluções químicas. A seguir estão especificados os reagentes e soluções utilizadas bem como seus respectivos usos.

- a) Bromofórmio: (CHBr_3) líquido orgânico utilizado na separação em meio denso.
Marca: VETEC
Densidade: $2,89 \text{ g/cm}^3$
Concentração: Puríssimo (descrito pelo fabricante)
- b) Acetona: (CH_3COCH_3) solvente utilizado na lavagem dos produtos após a separação por meio denso.
Marca: VETEC
Densidade: $0,79 \text{ g/cm}^3$
Concentração: 99,5%
- c) Ácido clorídrico: (HCl) reagente utilizado na formulação da água régia.
Marca: VETEC
Densidade: $1,19 \text{ g/cm}^3$
Concentração: 37%
- d) Ácido nítrico: (HNO_3) reagente utilizado na formulação da água régia e na digestão do concentrado obtido após o processamento mecânico.
Marca: VETEC
Densidade: $1,40 \text{ g/cm}^3$
Concentração: 65%
- e) Ácido acético: (CH_3COOH) reagente utilizado na formulação da solução de lixiviação do ensaio da NBR 10005.
Marca: VETEC
Densidade: $1,05 \text{ g/cm}^3$
Concentração: 99,7%
- f) Hidróxido de sódio: (NaOH) reagente utilizado na formulação da solução de lixiviação do ensaio da NBR 10005.
Marca: VETEC
Pureza: 99%
- g) Fio rígido de cobre metálico: (Cu) utilizado na cementação da prata do lixiviado com ácido nítrico.
Marca: Sil
Seção nominal: $1,5 \text{ mm}^2$
Pureza: 99,9%

4.1.3. Equipamentos

Ao longo deste trabalho, diferentes equipamentos foram utilizados.

- a) Moinho de facas da marca RONE, modelo KRB3307, com motor trifásico: utilizado na cominuição grosseira dos aparelhos de telefone celular.
Número de facas fixas: 2
Número de facas rotativas: 3
Potência: 10 cv
Dimensão das facas: 30 cm x 6,5 cm x 1,5 cm
- b) Moinho de facas da marca M.S. Mistura, modelo MSM610/SM, com motor trifásico: utilizado na cominuição fina dos aparelhos de telefone celular.
Número de facas fixas: 6
Número de facas rotativas: 4
Potência: 2 cv
Dimensão das facas: 10 cm x 5 cm x 0,8 cm
- c) Conjunto de peneiras da marca Telastem, modelo Produtest Ro-tap, utilizado na classificação granulométrica dos aparelhos de telefone celular após as etapas de cominuição.
Peneira utilizada: 1,0 mm (16 mesh)
- d) Moinho de bolas da marca Quimis, modelo Q298, utilizado como agitador circular para o ensaio de lixiviação da NBR 10005
Velocidade do suporte de frascos: 31 RPM
Capacidade: 3 frascos de 2500 mL
- e) Separador magnético de bancada da marca Frantz modelo Isodynamic L-1, utilizado na separação de materiais magnéticos de materiais não magnéticos.
- f) Balança da marca Gehaka modelo BK-6000, utilizada para a pesagem das amostras brutas (telefones íntegros).
Capacidade: 6100 g
Leitura: 0,01 g
- g) Balança da marca Marte modelo AL500, utilizada para a pesagem das amostras empregadas nas análises químicas e nos ensaios de cementação. (material processado).
Capacidade: 500 g
Leitura: 0,001 g

- h) Agitador magnético com aquecimento da marca Fisatom, modelo 752A, utilizado para aquecimento e agitação na digestão das amostras.
- i) Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Hitachi modelo TM 1000, utilizado na obtenção de imagens de componentes e análise qualitativa.
- j) Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado da marca Perkin Elmer, modelo Optima 4300DV, utilizado para análise quantitativa dos metais presentes nas sucatas eletrônicas.
- k) Espectrômetro de absorção atômica de fonte contínua da marca Analytik Jena, modelo contraAA 300, utilizado para análise quantitativa dos metais presentes nas sucatas eletrônicas.
- l) Espectrômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo FTIR S100/UATR, utilizado para análise qualitativa dos polímeros presentes nas sucatas eletrônicas.

4.2.

Métodos

Neste trabalho o processamento dos aparelhos de telefone celular envolveu diversas etapas e operações a fim de caracterizá-los e realizar um estudo preliminar utilizando técnicas hidrometalúrgicas com o intuito de recuperar a prata. O fluxograma apresentado na figura 7 mostra um resumo das etapas e operações utilizadas neste trabalho.

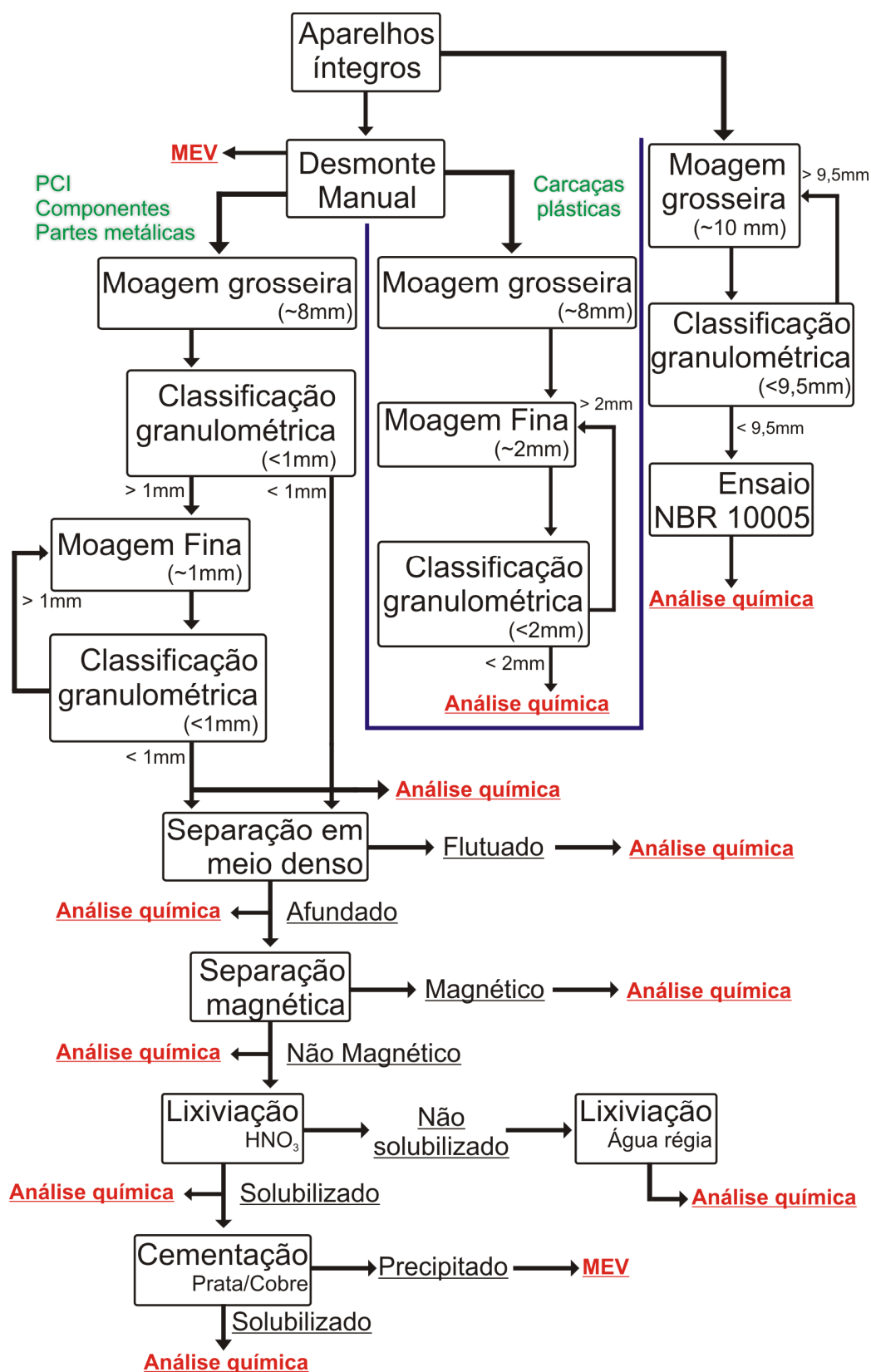


Figura 7 – Fluxograma das etapas de processamento

As etapas apresentadas na figura 7 foram realizadas para os lotes previamente separados, <2001 e >2002, contendo 80 e 84 aparelhos, respectivamente. Todavia, as operações de lixiviação (HNO_3 e água régia) e cementação foram realizadas apenas para o lote mais recente (>2002). Do total de aparelhos, separou-se 20 aparelhos de cada lote, com a finalidade de realizar a caracterização quanto ao tipo de resíduo de acordo com as normas ABNT NBR 10004 e NBR 10005.

Após a identificação dos telefones através da data de lançamento do modelo e a separação nos lotes citados, os telefones foram pesados. Os aparelhos foram desmontados manualmente e separados em dois grupos: carcaças compostas majoritariamente por polímeros e outras partes contendo metais (PCI, display de cristal líquido, antenas, conectores e quaisquer partes contendo metais).

4.2.1.

Caracterização do tipo de resíduo

O ensaio de lixiviação de resíduos tem a finalidade de simular as condições que podem ser encontradas nos diferentes cenários de disposição existentes. No Brasil este ensaio é normatizado através da ABNT NBR 10005.

Neste trabalho, o ensaio baseado na NBR 10005 foi realizado com os aparelhos sem baterias, antes do processamento mecânico, conforme apresentado na figura 7. De cada lote (<2001 e >2002) separou-se 20 aparelhos. Os aparelhos foram moídos e classificados granulometricamente de modo que todo o resíduo estivesse com granulometria inferior a 9,5 mm.

Antes de realizar o ensaio de lixiviação, foi necessário determinar, de acordo com a NBR 10005, qual solução seria utilizada durante o ensaio. Para tal, em um béquer, colocou-se 96,5 ml de água deionizada em contato com 5 g de amostra. A mistura foi agitada por 5 minutos. Em seguida o mediu-se o pH e encontrou-se o valor de 5,8. Com este valor, outro ensaio foi necessário. Adicionou-se à solução anterior 3,5 ml de HCl 1N. A solução foi aquecida em placa aquecedora até a temperatura de 50°C e em seguida levada para estufa com temperatura média de 50°C por 10 min. Após resfriar a solução, o pH foi medido novamente, onde o valor encontrado foi de 1,5. Assim, determinou-se que a solução utilizada deveria ser preparada adicionando-se 5,7 ml de ácido acético glacial e 64,3 ml de solução de NaOH (1N) em balão volumétrico de 1000 ml e

volume completado com água deionizada. O pH médio das soluções preparadas foi de 4,95.

O ensaio de lixiviação foi realizado em moinho de bolas, com o suporte do jarro cerâmico adaptado para comportar três garrafas. Como o material é heterogêneo, este ensaio foi realizado em duplicata. Três garrafas de 2500 ml foram colocadas em um suporte cilíndrico de modo que a posição da garrafa mudasse constantemente, impedindo a estratificação da amostra. A velocidade média do suporte foi de 30 RPM. Das três garrafas, duas continham amostra e uma continha a solução pura (branco). Em cada garrafa, colocou-se 100 g de amostra e 2000 ml da solução preparada. Os ensaios de lixiviação tiveram a duração de 18h. Ao final do ensaio, a solução foi filtrada e analisada. Um resumo do ensaio de lixiviação é ilustrado na figura 8.

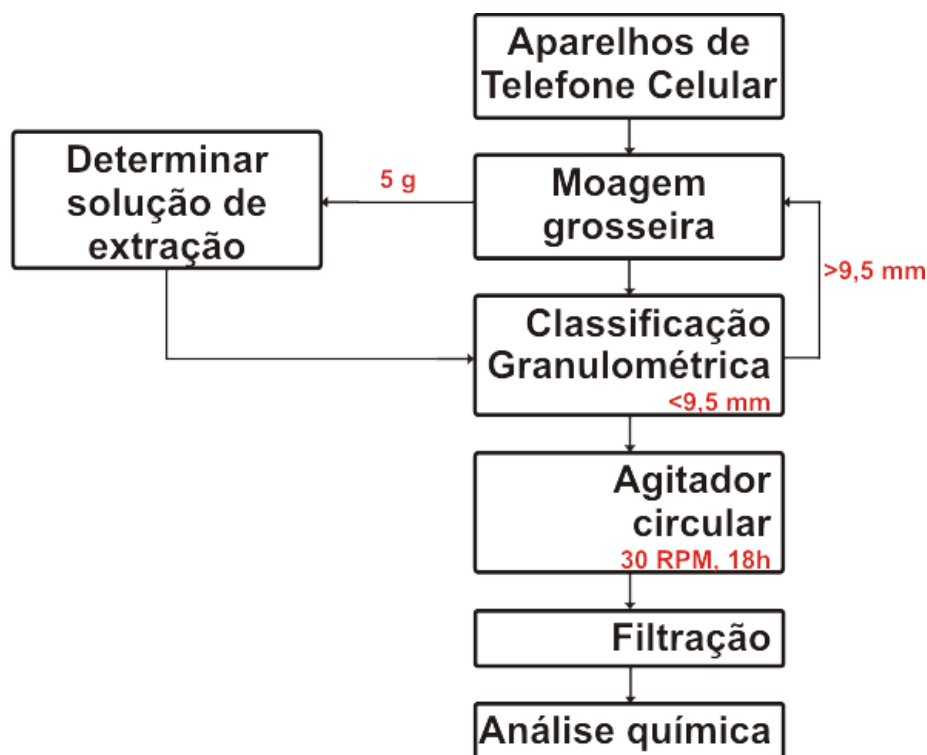


Figura 8 - Ensaio de lixiviação de acordo com a ABNT NBR 10005.

4.2.2. Processamento mecânico

Conforme citado na revisão bibliográfica, o processamento mecânico é o ponto de partida tanto para a obtenção quanto para a caracterização dos metais presentes nos aparelhos de telefone celular. Neste trabalho, o processamento

mecânico envolveu as etapas de cominuição, separação granulométrica, separação em meio denso e separação magnética.

4.2.2.1. Cominuição

A cominuição foi a primeira operação realizada no processamento mecânico das sucatas de telefone celular. Para a recuperação dos metais foram utilizados 2 moinhos, ambos de facas. O moinho (RONE) mostrado na figura 9 possui dimensões maiores e foi utilizado para fragmentação inicial das sucatas de telefone celular. A peneira utilizada neste moinho possui furos de 8 mm de diâmetro, de modo que o material obtido neste moinho possui granulometria inferior ao diâmetro da peneira.



Figura 9 – Moinho de facas (RONE)

Após a moagem grosseira, as sucatas passaram por outro moinho (M.S. Mistura), ilustrado na figura 10, de dimensões menores com a finalidade de obter partículas com granulometria inferior a 1 mm.



Figura 10 – Moinho de Facas (M.S. Mistura)

No material utilizado para a recuperação dos metais, cada lote contendo cerca de 5 kg de sucatas foi processado, enquanto que, nas sucatas empregadas no ensaio da ABNT NBR 10005, processou-se cerca de 1 kg por lote. Para evitar contaminação entre os lotes, os moinhos foram abertos e limpos após a cominuição de cada lote.

4.2.2.2. Classificação granulométrica

Uma classificação preliminar foi empregada nos moinhos, pois, ambos possuem, como componente, telas perfuradas com diâmetro uniforme onde, o material passante deve possuir granulometria inferior ao diâmetro do orifício. A figura 11 apresenta as peneiras utilizadas nos moinhos.

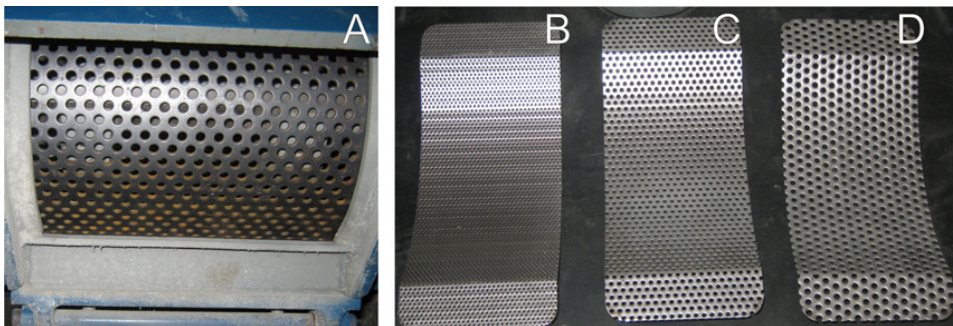


Figura 11 – Peneiras utilizadas nos moinhos de facas: A (8 mm) do moinho RONE; B (1 mm), C (2 mm) e D (3 mm) do moinho M.S. Mistura.

A classificação granulométrica foi realizada após as etapas de moagem, fina e grosseira. O conjunto de peneiras utilizado é apresentado na figura 12. Cerca de 300g de resíduo eram colocados em uma peneira de 1 mm (16 mesh) e deixava-se agitar por cerca de 10 minutos.

A classificação granulométrica foi realizada após a moagem grosseira, de modo que o material retido foi destinado à moagem fina e o material passante reservado para o processo de separação em meio denso. Para a moagem fina, inicialmente, o moinho foi equipado com a peneira de 3 mm. Ao final da moagem, a sucata foi passada no conjunto de peneiras equipado com a peneira de 1 mm. O material retido retornou ao moinho que, desta vez utilizando a peneira de 2 mm. O retido da etapa anterior, retornou a moinho equipado com a peneira de 1 mm.



Figura 12 – Conjunto de peneiras (Telastem)

Um resumo deste conjunto de operações está apresentado na figura 13.

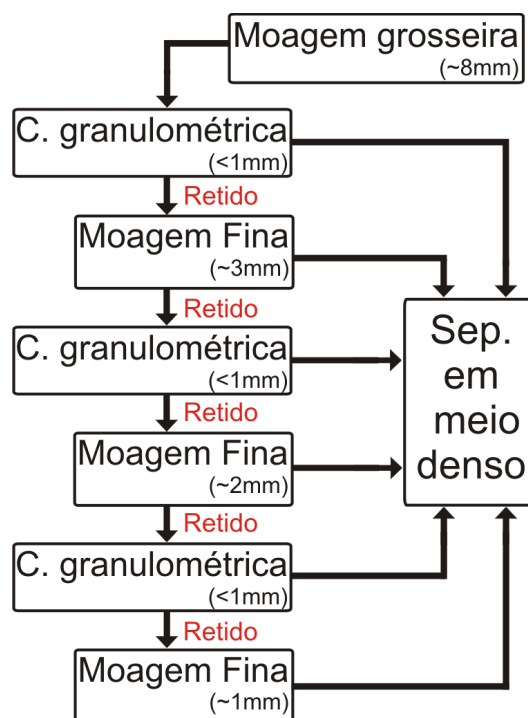


Figura 13 – Resumo da operação de classificação granulométrica

4.2.2.3. Separação em meio denso

Após a moagem e a classificação granulométrica, as sucatas dos aparelhos de telefone celular foram submetidas à operação de separação em meio denso. A escolha da separação em meio denso se deve ao fato de que em laboratório o emprego de líquidos orgânicos é simples quando comparado com outros meios de separação gravimétrica. Neste trabalho o líquido orgânico utilizado foi o bromofórmio, por ser um líquido orgânico comumente utilizado em separações deste tipo. O bromofórmio possui densidade relativamente alta ($2,89 \text{ g/cm}^3$) e viscosidade baixa ($1,8 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$). Deste modo, pode ser usado diretamente na separação em meio denso.

A operação de separação em meio denso, foi realizada em um funil de separação com capacidade para 1000 ml, conforme apresentado na figura 14. Inicialmente colocava-se cerca de 300 ml de bromofórmio no funil de separação. Em seguida, acrescentava-se 100 g de resíduo. Por fim o volume do funil era completado com bromofórmio. A separação durava aproximadamente 2h, de modo que, a fração mais pesada encontrava-se afundada e a fração mais leve flutuava.



Figura 14 – Funil utilizado na separação em meio denso.

Ao final da operação, a separação entre as frações foi realizada. A fração pesada foi retirada primeiro, sendo retida por uma peneira de 0,075 mm (200 mesh) acoplada em béquer. Em seguida, o conteúdo restante, contendo a fração fluída foi retirado em etapa semelhante.

Após separar as frações (afundada e fluída) do bromofórmio, estas foram lavadas com acetona, filtradas e colocadas para secar em estufa. O bromofórmio foi filtrado de modo a ser reutilizado para outras separações. A acetona foi recuperada através de destilação.

Deve-se ressaltar que o bromofórmio é tóxico, e seu emprego exige cuidados.

4.2.2.4. Separação magnética

Após a separação em meio denso, a fração pesada obtida encontra-se concentrada em metais. Quando há o interesse em concentrar os metais valiosos presentes na sucata eletrônica, torna-se interessante remover o ferro presente no resíduo, uma vez que metais valiosos possuem caráter diamagnético.

A separação magnética foi realizada em um separador magnético de bancada, apresentado na figura 15. A separação foi realizada sob um campo de 0,5 T (~5000 gauss).

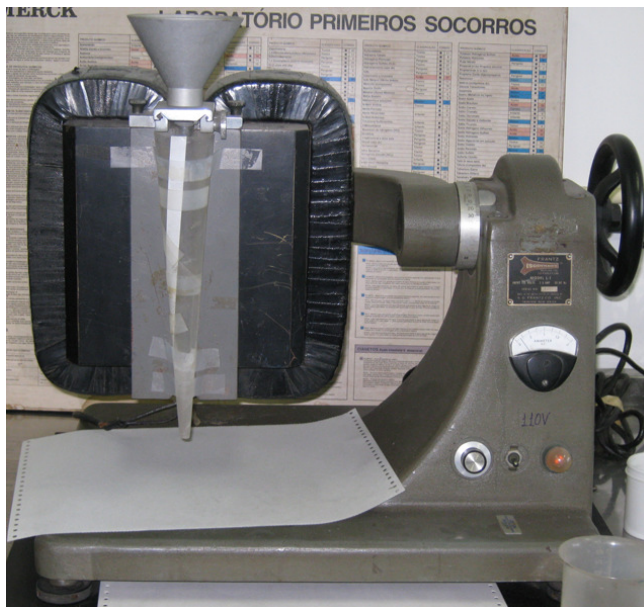


Figura 15 – Separador magnético (Frantz).

O Separador era ajustado para 0,5A (0,5T) e cerca de 100g eram colocados no topo do cone. O material com caráter ferromagnético ficava retido enquanto materiais com caráter paramagnético e diamagnético depositavam-se em um recipiente localizado no fundo do cone. Em seguida, o separador era desligado de modo a liberar o material magnético retido, sendo este coletado em outro recipiente.

4.2.3. Processamento hidrometalúrgico

Ao final do processamento mecânico, o material obtido compõe-se basicamente de diversos metais não ferrosos. Como o processamento mecânico não possui a capacidade de purificar os metais presentes na sucata concentrada é interessante estudar maneiras de recuperar estes em seu estado puro.

Neste trabalho um estudo preliminar foi realizado utilizando técnicas hidrometalúrgicas como lixiviação e cementação com o intuito de recuperar prata das sucatas processadas.

4.2.3.1. Lixiviação

Conforme discutido anteriormente, a lixiviação tem por finalidade solubilizar os metais presentes nas sucatas e é o passo inicial para o processamento hidrometalúrgico.

Nos ensaios de lixiviação realizados, as amostras foram digeridas em ácido nítrico em diferentes relações líquido/sólido (ácido/amostra) de modo a avaliar quais metais são solubilizados e quais continuam na forma metálica. As relações líquido/sólido foram de 3/1, 6/1 e 10/1. Em todos os ensaios o volume de ácido foi o mesmo (100 ml), sendo variada a massa de amostra.

Inicialmente colocava-se 100 ml de ácido nítrico em um béquer de 1000 ml em seguida adicionava-se a amostra previamente pesada, aos poucos, de modo a tornar a reação controlável. A digestão dos materiais presentes nas sucatas das placas de circuito impresso, em especial o cobre, é muito exotérmica e nos primeiros segundos de digestão a temperatura chega aos 80°C. Um agitador magnético com aquecimento foi utilizado de forma a manter a temperatura constante em 90°C. A digestão teve duração de 90 minutos.

Após a digestão, o licor obtido foi filtrado ainda quente com o auxílio de uma bomba de vácuo e funil de Büchner com papel de filtro analítico. As frações obtidas foram então analisadas de modo a determinar o que foi solubilizado e o que continuou na forma metálica.

4.2.3.2. Cementação

A cementação consiste da precipitação de um metal por outro, onde o metal com potencial de oxidação mais positivo é capaz de precipitar o metal com potencial menos positivo. Desta forma, conforme apresentado na tabela 8 é possível prever a cementação da prata pelo cobre.

Tabela 8 – Potenciais padrão de redução para prata e cobre (Atkins, et al., 2001).

E° - Potencial padrão de redução(V)	
0,00	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$
+0,34	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$
+0,80	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0$

Para o ensaio de cementação, preparou-se uma solução real das sucatas das placas de circuito impresso, obtidas do processamento mecânico. Em 300 ml de ácido nítrico adicionou-se, aos poucos, cerca de 80g de amostra. A amostra foi colocada em excesso para garantir que a solução final estivesse saturada com os metais e sem excesso de HNO_3 . A digestão da amostra foi realizada por

90 minutos a 90°C. Ao final da digestão, o licor foi filtrado e seu volume ajustado para 300 ml, adicionando-se água deionizada. Para garantir a presença de prata na solução, adicionou-se 741 mg de AgNO_3 (99%) aos 300 ml.

Reservou-se em béqueres alíquotas de 30 ml da solução preparada, de modo a avaliar a concentração de prata com o decorrer do tempo. Os tempos avaliados foram 20, 40, 60, 120, 180, 360, 720, e 1440 minutos. A estas alíquotas, adicionaram-se fios de cobre de seção circular de $1,5 \text{ mm}^2$, encontrado em loja de material elétrico. O comprimento do fio, em média, foi de 12 cm, com uma superfície de contato de aproximadamente 260 mm^2 . A massa desses fios foi de aproximadamente 1,65 g. Os fios foram enrolados em forma de espiral de forma a ficar em contato com todo o volume da solução. Parte do experimento está apresentado na figura 16.

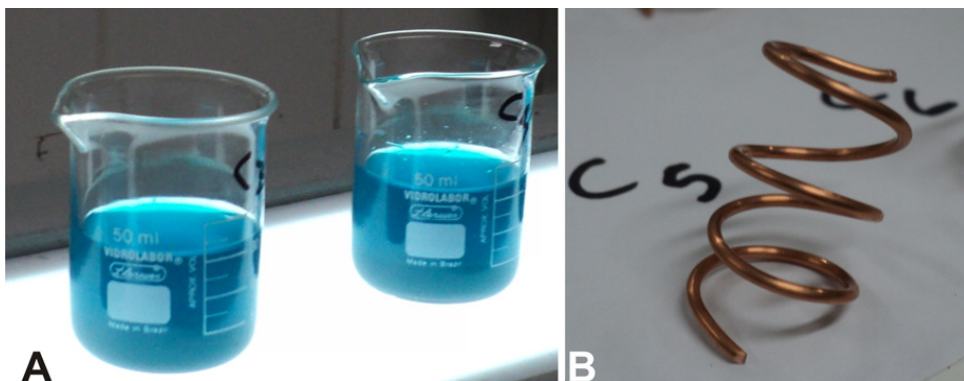


Figura 16 – Solução de metais em ácido nítrico (A) e o fio de cobre (B), utilizados para a cementação de prata.

Alcançado o tempo estipulado para a cementação, uma alíquota era retirada com uma seringa acoplada a um filtro de $0,2 \mu\text{m}$. Alíquota filtrada foi reservada para análise com a finalidade de avaliar as concentrações de cobre e prata. A solução restante era então filtrada e lavada. O precipitado obtido e o fio de cobre foram analisados em MEV.

4.2.4. Análise química

Ao longo deste trabalho, realizaram-se diversas análises de modo a caracterizar as frações presentes. As análises realizadas foram: espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria por absorção atômica (AAS) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Para identificar quantitativamente as frações metálicas presentes nos produtos obtidos antes e durante as etapas do processamento mecânico, utilizaram-se as análises por ICP-OES e AAS. O Procedimento de abertura foi idêntico para todas as amostras, com exceção das amostras digeridas em HNO_3 . Pesava-se 5 g de amostras e digeriam-se em 100 ml de água régia à temperatura de 70°C por 30 minutos. Ao final da digestão, o líquido obtido era filtrado, seu volume determinado e submetido a análise. O material não solubilizado era lavado e, após seco, pesado novamente, de forma a determinar a massa realmente digerida.

O lixiviado obtido no ensaio da ABNT NBR 10005 foi analisado por ICP-OES, de forma direta, ou seja, sem necessidade de abertura ou diluição.

As frações poliméricas foram analisadas por FTIR. As carcaças plásticas, separadas no início do processamento foram cominuídas para uma granulometria inferior a 2 mm e submetidas à análise.

O fluxograma apresentado na figura 17 mostra as etapas do processamento, a técnica utilizada e os elementos analisados.

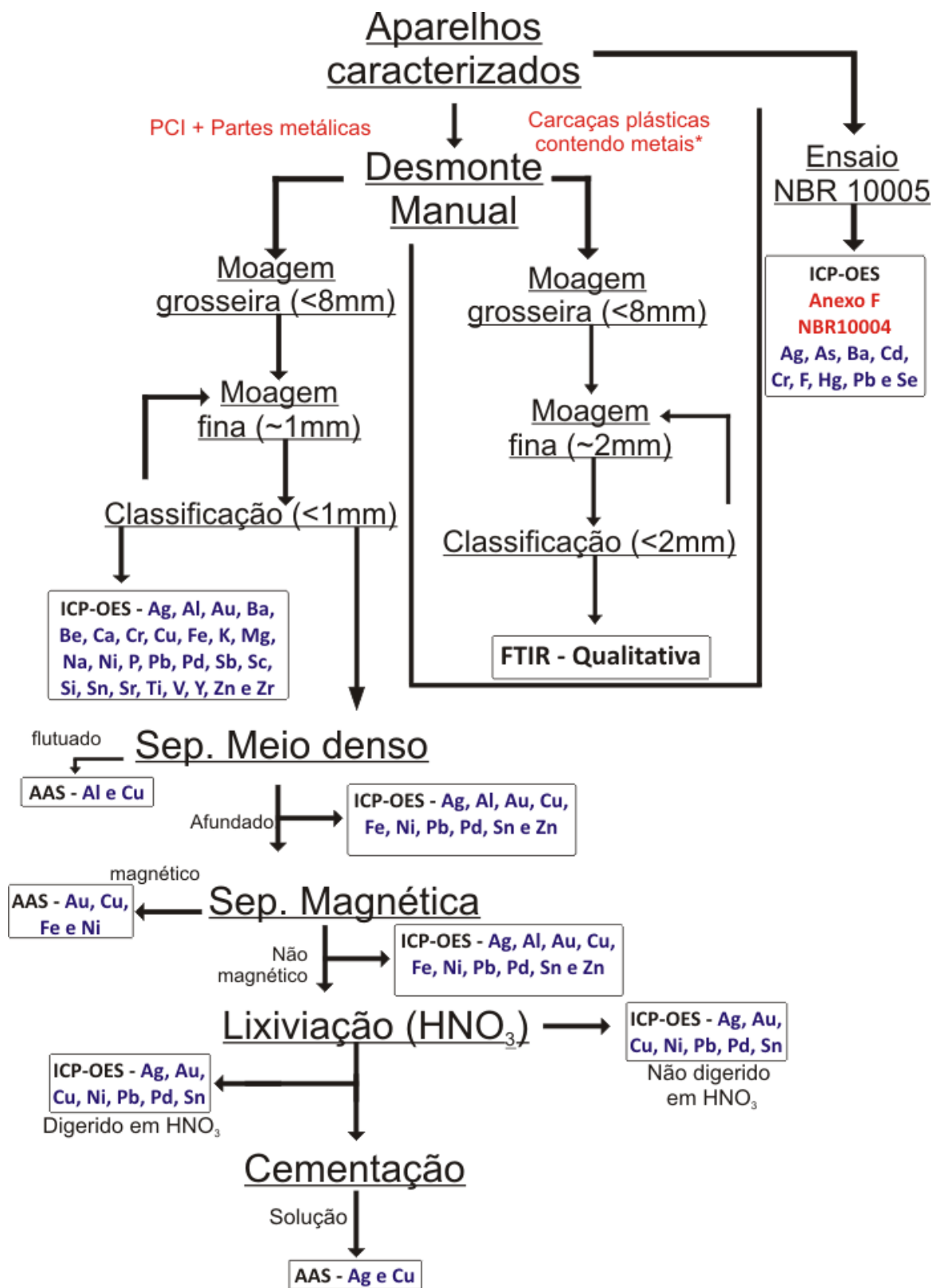


Figura 17 – Análises realizadas

4.2.5.

Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser utilizada com diversas finalidades que vão desde obter informações sobre a morfologia de uma amostra até sua composição química.

As informações sobre a composição podem ser obtidas através da espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDX). A técnica baseia-se no princípio de que quando o feixe de elétrons incide sobre um determinado material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida emitindo em comprimento de onda no espectro de Raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse elétron. A partir dessa energia é possível identificar os elementos presentes na amostra.

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada neste trabalho com a finalidade de conhecer a composição dos componentes antes do processamento mecânico e dos produtos obtidos após a cementação. Os componentes analisados no MEV foram retirados das placas de circuito impresso com um tamanho médio de 1 cm x 1 cm. As partes analisadas foram contatos e soldas, de modo a identificar se os contatos apresentavam ouro e a solda continha chumbo ou prata.

No produto obtido da cementação a microscopia também foi realizada com o intuito de avaliar a morfologia do fio de cobre após a cementação e a composição do precipitado obtido.