

5 Resultados e Discussão

5.1. Pré-processamento

O passo inicial foi classificar os aparelhos de acordo com o ano de lançamento. Os dados foram obtidos em catálogos de fabricantes e sites especializados de telefonia celular. Após a classificação obtiveram-se aparelhos de 1994 a 2009, entretanto, a maioria dos aparelhos foi lançada entre os anos de 1999 e 2004. Deste modo, os aparelhos foram divididos em 2 lotes: lançados até o final do ano de 2001 (<2001) e lançados após o início de 2002 (>2002). A divisão em lotes foi realizada com a finalidade de avaliar a variação de composição entre os aparelhos. Para o lote <2001 utilizou-se 58 aparelhos enquanto no lote >2002 utilizou-se 62 aparelhos. Após a divisão a média de idade dos lotes foi 1999 e 2004, respectivamente.

Após a classificação etária e a divisão em lotes, os aparelhos foram desmontados manualmente. Nesta etapa os aparelhos foram pesados ainda montados. Após o desmonte, as carcaças compostas majoritariamente por polímeros foram separadas em um grupo e os demais constituintes do telefone em outro. A tabela 9 mostra um resumo do material utilizado no processamento mecânico.

Tabela 9 – Massa utilizada no processamento mecânico.

Lote	Total de aparelhos	Massa total	Carcaças	Demais constituintes
<2001	58	4973,16 g	2370,42 g	2602,74 g
>2002	62	4152,86 g	1893,53 g	2259,33 g

Com os valores obtidos é possível observar que ao longo do tempo os aparelhos ficaram mais leves. O peso médio de um aparelho no lote mais antigo (<2001) é 85,75 g enquanto no lote mais novo (>2002) é de 66,98 g, ou seja, 22% menos material, entretanto, as carcaças poliméricas têm praticamente a mesma fração em cada lote, correspondem a 47,7% e 45,6%, respectivamente.

Os dados sobre os aparelhos (modelo, marca, massa e ano) encontram-se nas tabelas 20 e 21, anexas ao final deste trabalho.

Antes de realizar o processamento mecânico, parte dos aparelhos foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) através da técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX), com o intuito de identificar metais valiosos (Ag, Au e Pd) e perigosos (Pb). A figura 18 mostra uma imagem obtida no MEV/EDS, onde é possível identificar a presença de ouro em contatos expostos.

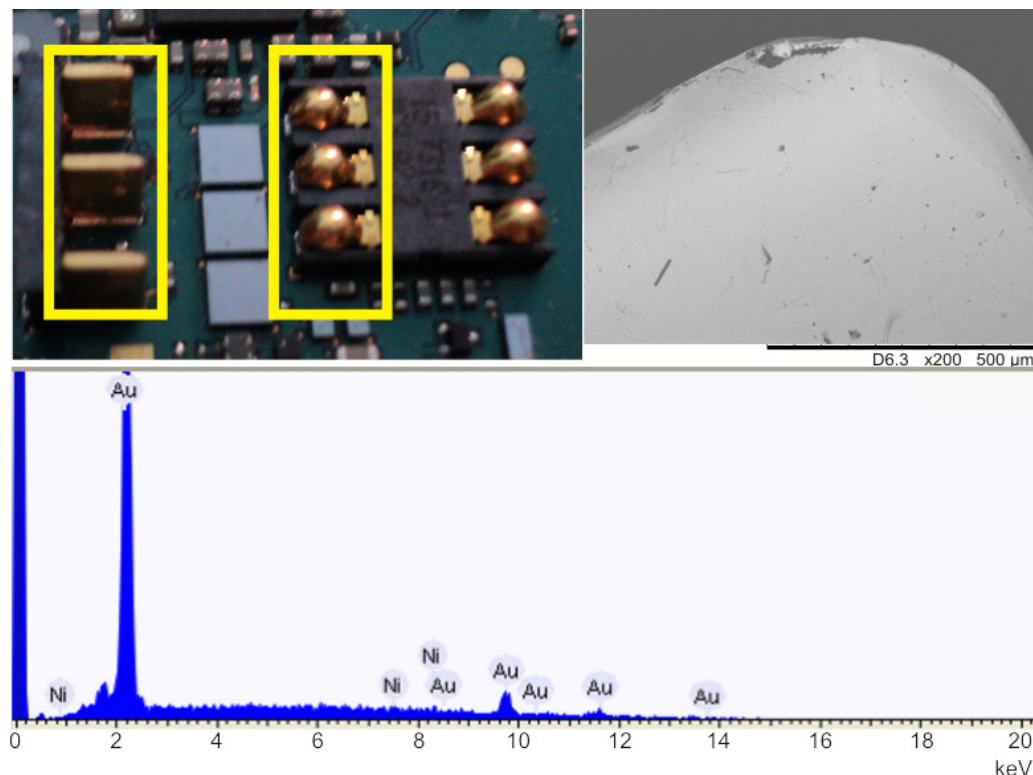


Figura 18 – MEV/EDX do contato de bateria.

A condutividade de um material é uma medida da facilidade com que os elétrons podem se mover através dele sob a influência de um campo elétrico externo (Ulaby, 2007). O cobre puro possui condutividade elevada, sendo superado apenas pela prata. O ouro, ao contrário do que se supõe, possui condutividade inferior a da prata e do cobre, entretanto, é bastante estável, de modo que em situações em que o contato fica exposto a agentes agressivos o seu uso é indicado. O cobre, quando oxidado, se transforma em semicondutor, deixando de ter as características do cobre metálico (Attie, 2008). A prata é oxidada ao entrar em contato com o oxigênio e com compostos sulfurados presentes no ar atmosférico, formando Ag_2S (Sartori, et al., 2008). De acordo com os fatores su-

praticados, o ouro é usado em contatos de baterias, contato de cartão SIM, e outros contatos móveis (sem solda).

Na figura 19 pode-se observar que a solda utilizada é composta de estanho e chumbo, geralmente na proporção 63/37%. Todo o chumbo utilizado em aparelhos de telefone celular encontra-se na forma de liga com estanho para formar o material de solda.

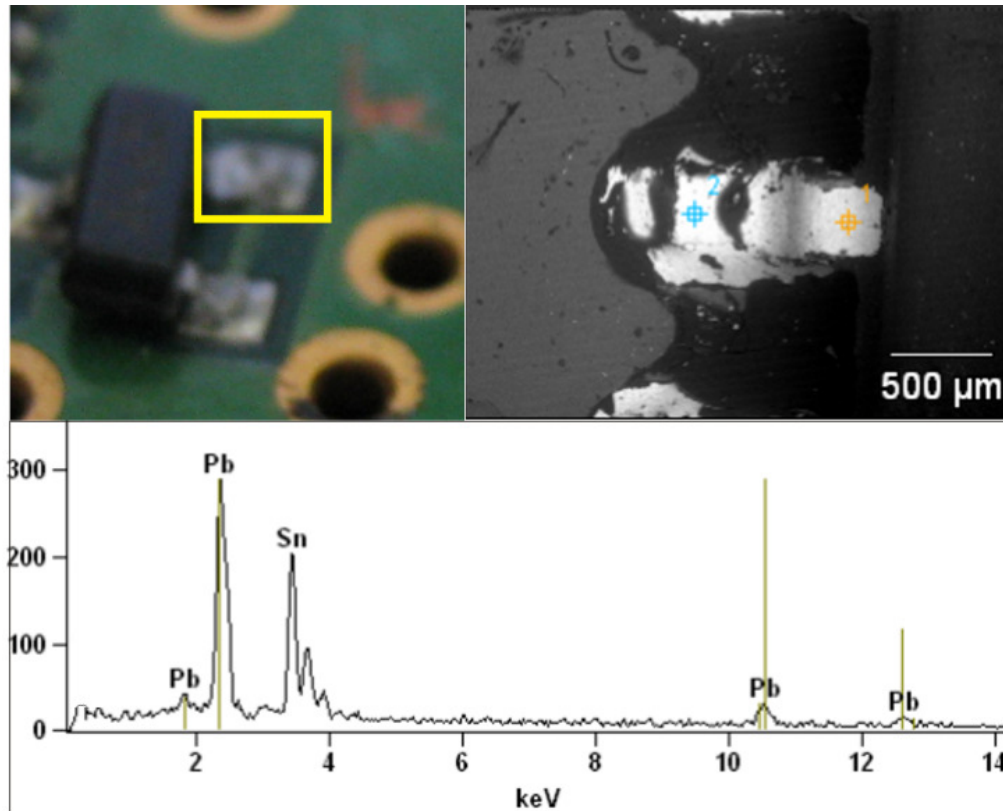


Figura 19 – Solda de contato contendo chumbo

A quantidade de solda pode variar de um aparelho para outro e ainda com o sistema utilizado. Se o sistema utilizado for PTH maior quantidade de solda é utilizada, pois, nesse sistema, o componente é fixado à placa através de um furo, que deve ser preenchido com solda. No sistema SMD, o componente é colado com a mesma solda sobre uma superfície de contato, além de utilizar menor quantidade de solda, o sistema SMD utiliza componentes de menor tamanho. A diferença entre os dois sistemas é mostrada na figura 1.

De acordo com a diretiva RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*) da União Europeia criada em janeiro de 2003, à partir de 1º de julho 2006, eletrônicos fabricados e/ou comercializados nos países membros devem possuir teor de chumbo igual ou inferior a 0,1% em peso. A figura 20 mostra uma análise realizada em um aparelho, lançado em 2007 e fabricado na Europa.

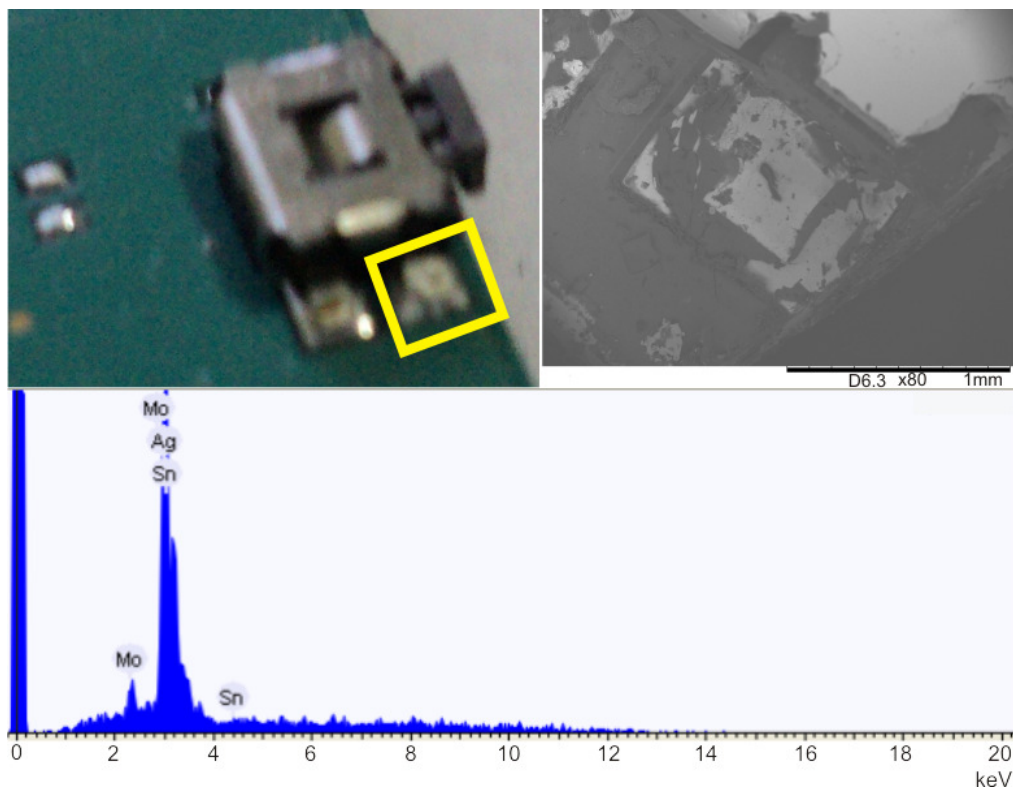


Figura 20 – Solda “leadfree”.

O EDX foi utilizado em outras soldas presentes no aparelho e os resultados encontrados foram semelhantes. Além da ausência do chumbo, obrigatória em aparelhos fabricados na Europa após 2007, pode-se notar a presença de prata, constituinte da solda *leadfree*, sendo a SAC305 (96,5%Sn, 3,0%Ag e 0,5%Cu) a mais comum na substituição da Sn/Pb 63/37 (Ma, et al., 2006). Além da solda, a prata é frequentemente utilizada, juntamente com o paládio, em capacitores, mostrado na figura 21.

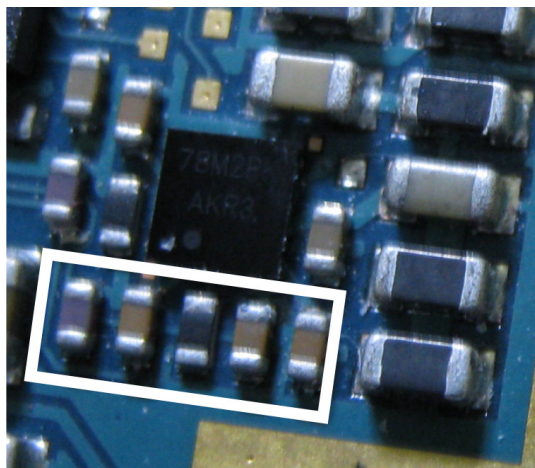


Figura 21 – Capacitores

5.2. Caracterização do tipo de resíduo

A avaliação da periculosidade de um resíduo sólido deve ser feita a partir da ABNT NBR 10004. Nela é estabelecido que o resíduo deve ser considerado classe I (perigoso) quando apresentar uma ou mais das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

As características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade são avaliadas de acordo com critérios específicos baseados na composição e características físico-químicas do resíduo. A toxicidade, em contrapartida, deve ser avaliada de outras formas (ABNT(a), 2004).

Uma das formas de avaliar a toxicidade é, ao conhecer a composição química do resíduo, comparar com o anexo C da NBR 10004 (substâncias que conferem periculosidade aos resíduos), onde, o resíduo que contiver em sua composição um ou mais dos elementos constantes da tabela pode ser considerado perigoso. Entretanto, antes de afirmar que o resíduo é perigoso, deve-se avaliar as circunstâncias em que o elemento se encontra no resíduo.

Outra forma de avaliar a toxicidade de um resíduo sólido é o ensaio de lixiviação da ABNT NBR 10005 (ABNT(b), 2004). Esta norma pode atuar de forma complementar ao anexo C da NBR 10004, todavia, é independente dele. O ensaio de lixiviação tem por finalidade simular as condições que o resíduo encontra quando é disposto de forma inadequada. O ensaio da ABNT NBR 10005 é realizado de modo a levantar dados para comparação com o anexo F da ABNT NBR 10004. A tabela 10 mostra parte do anexo F da ABNT NBR 10004.

Tabela 10 - Anexo F da NBR 10004. Limite máximo (mg/L) no extrato obtido no ensaio de lixiviação (inorgânicos) (ABNT(a), 2004).

Limite máximo no lixiviado (mg/L)								
Ag	As	Ba	Cd	Cr	F	Hg	Pb	Se
5,0	1,0	70,0	0,5	5,0	150,0	0,1	1,0	1,0

O resíduo que apresentar algum elemento da tabela 10 (anexo F) acima da concentração limite deve ser considerado classe I (perigoso). Além dos elementos inorgânicos, o anexo F também apresenta limites para substâncias orgânicas e pesticidas, que não foram mostrados na tabela 10 por não se aplicarem a este trabalho.

Se o resíduo for considerado classe II (não perigoso), torna-se necessário realizar o ensaio da NBR 10006 (ensaio de solubilização) de modo a determinar se o resíduo é classe II-A (não inerte) ou classe II-B (inerte).

Neste trabalho, o ensaio da NBR 10005 foi realizado paralelamente ao processamento mecânico, conforme mostrado na figura 7. Os resultados da análise do extrato lixiviado são apresentados na tabela 11.

Tabela 11 – Análise química do lixiviado obtido do ensaio da NBR 10005

Lixiviação dos aparelhos de telefone celular (mg/L)								
Lote	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Se
<2001	<0,01	<0,1	1,82	<0,05	<0,01	<0,01	35	<0,1
>2002	<0,01	<0,1	2,95	<0,05	<0,01	<0,01	25,6	<0,1

Comparando os resultados obtidos (tabela 11) com o anexo F da NBR 10004 (tabela 10), pode-se observar para ambos os lotes que o chumbo (Pb) encontra-se bem acima do limite máximo permitido no lixiviado que é de 1mg/L. Com base no resultado obtido os aparelhos de telefone celular devem ser considerados como resíduo classe I (perigoso). Deste modo, este tipo de produto não deve ser descartado junto ao lixo doméstico.

Com a implementação da diretiva RoHS europeia, a tendência é que o chumbo desapareça dos aparelhos de telefone celular visto que os produtos eletrônicos fabricados nos países membros da União Europeia ou para lá exportados, devem conter no máximo 0,1% (em massa) de chumbo. Todavia, a legislação brasileira ainda é permissiva quando se trata das substâncias proibidas na diretiva RoHS. Assim, nosso mercado ainda é receptivo a eletrônicos que contém chumbo.

É Interessante reforçar que mesmo aparelhos do tipo “leadfree” não devem ter o descarte em lixo doméstico/urbano, uma vez que, o potencial para reciclagem de tais aparelhos é enorme.

5.3.

Processamento mecânico

Após o pré-processamento, as placas de circuito impresso junto com as outras partes que contém metal foram processadas mecanicamente. Durante o processamento mecânico análises foram realizadas de modo a avaliar a eficácia dos parâmetros escolhidos.

As carcaças poliméricas não foram submetidas ao processamento mecânico. A cominuição foi empregada, apenas com o intuito de preparar o material para a análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (no inglês, *FTIR*).

Os resultados são discutidos na mesma ordem em que os experimentos foram realizados, de modo que o produto obtido em uma operação era a matéria-prima da operação subsequente.

5.3.1.

Cominuição e classificação granulométrica

A cominuição das placas de circuito impresso dos aparelhos de telefone celular foi realizada e dois moinhos de tamanhos distintos. No primeiro, o maior, os aparelhos eram cominuídos a partir de seu tamanho inicial (~8 cm x 2,5 cm) para partículas de tamanho inferior a 8mm, diâmetro da peneira utilizada neste moinho. No segundo moinho, de menor tamanho e capacidade, os aparelhos foram cominuídos para partículas com tamanho inferior a 1 mm.

As operações de cominuição e classificação granulométrica foram realizadas concomitantemente. O fluxograma das etapas é mostrado na figura 13. O material obtido após a moagem grosseira, apresentava granulometria inferior a 8 mm, entretanto, a faixa granulométrica compreendia diversas granulometrias, inclusive abaixo de 1 mm.

A granulometria (≤ 1 mm) foi escolhida, pois, de acordo com Veit (2001) os metais atingem bom grau de liberação para granulometrias abaixo 1 mm, entretanto, tendem a se concentrar nas frações entre 0,5 e 1 mm. A figura 22 mostra as frações com granulometria inferior a 1 mm obtidas das diferentes etapas de cominuição.

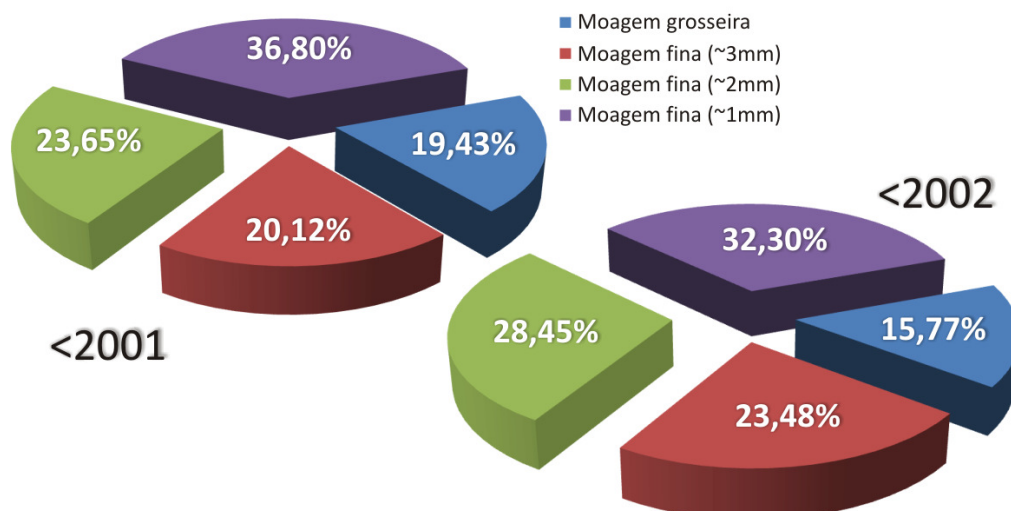


Figura 22 – Frações com granulometria inferior a 1 mm.

Pode-se observar que desde a moagem grosseira é possível obter frações com granulometria inferior a 1 mm, entretanto, este moinho não é capaz de deixar todo material com a granulometria abaixo de 1 mm, sendo então necessário utilizar um moinho de menor tamanho. Durante a cominuição tomou-se o cuidado para que a granulometria do material processado não ficasse muito abaixo de 1 mm, pois, de acordo com Campos, et al., (2004) a eficiência da separação em meio denso tende a diminuir abaixo de 0,6 mm.

Outro aspecto que deve ser considerado na cominuição é o custo. Veit (2005), realizou uma estimativa de custo para a recuperação de cobre a partir de sucata eletrônica. Com base nesta estimativa, mostrada na figura 23, é possível observar que a cominuição é responsável por aproximadamente 85% do custo total do processamento mecânico.

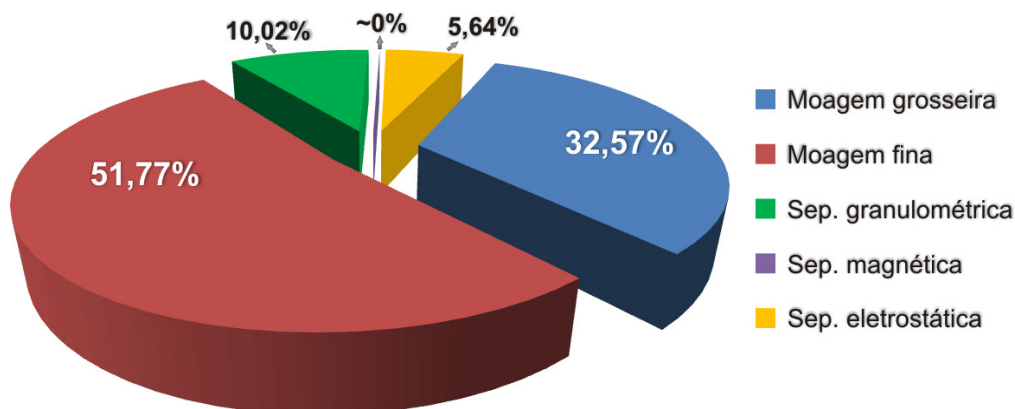


Figura 23 – Estimativa de custo para as diferentes operações do processamento mecânico (Veit, 2005).

Assim, com base nos aspectos citados anteriormente, a classificação granulométrica foi intercalada entre a cominuição de modo a evitar a “sobremoa-gem” do material, que resultaria em uma grande quantidade de material fino e, também o excesso de material no interior do moinho poderia aumentar o tempo de cominuição e, conseqüentemente, o custo.

Após a cominuição realizou-se a caracterização química (elementar) do material, de modo a avaliar a presença e concentração dos metais presentes. A tabela 12 mostra os metais encontrados e suas respectivas concentrações para ambos os lotes.

Tabela 12 – Composição química (metais) de PCI e partes metálicas de aparelhos de telefone celular.

Elemento	Concentração (em peso)	
	<2001	>2002
Ag	0,278%	0,117%
Al	0,622%	0,841%
Au	0,059%	0,043%
Ba	0,631%	0,637%
Be	0,008%	0,006%
Ca	1,135%	0,697%
Cr	0,720%	2,157%
Cu	26,751%	22,814%
Fe	9,598%	17,418%
K	0,028%	0,017%
Mg	0,044%	0,143%
Na	0,033%	0,021%
Ni	2,366%	2,775%
Pb	1,332%	0,567%
Pd	0,019%	0,005%
Sb	0,060%	0,035%
Sn	1,811%	1,556%
Sr	0,021%	0,014%
Ti	0,207%	0,179%
V	0,002%	0,006%
Y	0,003%	0,003%
Zn	2,247%	2,919%
Zr	0,032%	0,018%
Total	48,007%	52,987%

Os resultados da tabela 12 são referentes às placas de circuito impresso e outras partes contendo metais (carcaças, parafusos, suporte de cartão SIM e etc). O valor indicado como total (tabela 12) indica a fração metálica presente nas placas de circuito impresso. Combinando os resultados da tabela 9 com a tabela 12, pode se estabelecer a composição metálica média dos aparelhos de telefone celular. A figura 24 mostra a composição média dos aparelhos estudados neste trabalho.

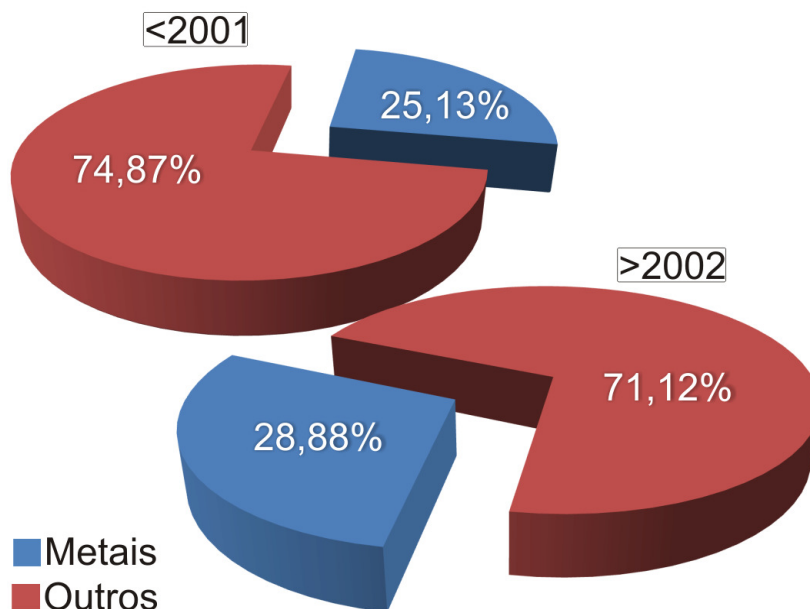


Figura 24 – Composição média dos lotes avaliados

As frações metálicas são próximas, tanto em composição quanto em concentração. A fração denominada “outros” compreende basicamente polímeros e cerâmicos. A análise de infravermelho realizada nas carcaças poliméricas indicou apenas a presença de policarbonato, entretanto, deve-se considerar a presença de outros polímeros, tais como, polietileno e outros “C-H-O” além destes, halogenados (ex: PVC) e nitrogenados (ex: ABS ou nylon) (Menad, et al., 1998).

Não foi possível avaliar quais os retardantes de chama utilizados, entretanto, os retardantes comumente utilizados são a base de bromo ou cloro, de modo que o descarte incorreto ou a incineração deste tipo de material pode produzir dibenzo-p-dioxinas ou dibenzofuranos, potencialmente tóxicos a saúde e ao meio ambiente (Menad, et al., 1998).

No que diz respeito aos metais valiosos, é interessante comparar os teores obtidos nas análises realizadas neste trabalho com o teor encontrado em

minérios. As frações obtidas nas análises foram ajustadas com a massa total (telefone inteiro), onde a porcentagem real é inferior à mostrada na tabela 12. A tabela 13 mostra o comparativo.

Tabela 13 – Concentração dos metais valiosos encontrados nos aparelhos de telefone celular e a média encontrada em minérios. (Porto, et al., 2002), (Sluzhenikin, et al., 2010), (U.S. Geological Survey, 2005).

Elemento	Concentração (g/T)		
	<2001	>2002	Minério
Ag	1450	640	8 – 115
Au	310	230	0,6 – 12
Pd	100	30	1 – 2

Apesar da concentração de metais valiosos ser menor no lote mais novo, ela é maior que a concentração média desses metais em minérios. Se por um lado há um apelo ambiental para que tal resíduo não seja descartado de forma inadequada, por outro é possível afirmar que os aparelhos de telefone celular são excelente fonte de metais, incluindo os valiosos.

5.3.2. Separação em meio denso

Subsequente à cominuição, a separação em meio denso, foi realizada com o intuito de concentrar os metais em uma fração e polímeros e cerâmicos em outra.

A utilização de líquidos densos é uma técnica precisa para caracterizar a separação por densidade de minerais e serve para uma grande variedade de objetivos. Neste trabalho optou-se por utilizar esta técnica, mesmo sabendo que, em geral, os líquidos densos são caros e perigosos (Veit, 2001).

O líquido utilizado foi o bromofórmio, com densidade de $2,89 \text{ g/cm}^3$, e a separação realizada em um funil com capacidade para 1000 ml. Os resultados mostrados na figura 25 correspondem à fração de material que afunda e que flutua quando se adiciona cerca de 100g de material no funil de separação e completando o volume com bromofórmio e deixando por 2h.

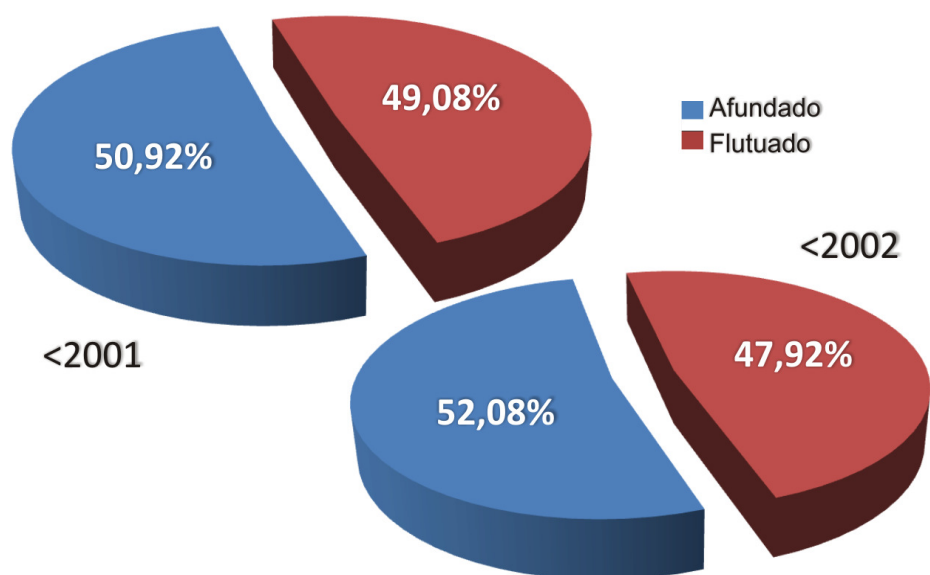


Figura 25 – Porcentagem de material que afunda/flutua em contato com o bromofórmio ($\rho=2,89 \text{ g/cm}^3$) durante 2h.

Como se pode observar, os dois lotes apresentam o mesmo comportamento (proporções). Deste modo, ao realizar a separação em meio denso espera-se que a parte metálica afunde e que o restante flutue. A concentração dos metais mais importantes presentes na fração afundada é mostrada na tabela 14.

Tabela 14 – Composição da fração afundada

Concentração dos metais afundados (%)										
Lote	Ag	Al	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Pd	Sn	Zn
<2001	0,117	0,138	0,079	40,786	19,270	4,263	2,252	0,035	3,196	4,238
>2002	0,187	0,300	0,047	36,306	27,942	4,444	1,063	0,009	2,972	5,170

A concentração total de metais nas frações afundadas foi de 75% (<2001) e 81%(>2002). Somando as concentrações mostradas na tabela 14 e dividindo pela concentração total de metal na fração afundada, é possível afirmar que os metais mostrados na tabela 14 correspondem a 99%(<2001) e 97%(>2002) da fração total metálica afundada.

Ainda nesta tabela, em conjunto com a tabela 12 pode-se observar que a operação de separação em meio denso é eficiente para concentrar boa parte dos metais. Antes do processo de separação em meio denso, os 10 metais correspondiam a 45% (<2001) e 49% (>2002) enquanto que, após a separação em meio denso a concentração do mesmo grupo subiu para 74%(<2001) e 78% (>2002). Ao se observar a densidade dos metais comumente encontrados em

sucatas eletrônicas, pode-se prever a separação em meio denso dos mesmos. A tabela 15 mostra a densidade dos 10 metais analisados na fração afundada.

Tabela 15 – Densidade de alguns metais presentes nos aparelhos de telefone celular (HSC Cemistry, 2002).

Densidade dos metais (g/cm³)									
Ag	Al	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Pd	Sn	Zn
10,50	2,70	19,30	8,96	7,86	8,90	11,40	12,00	7,30	7,14

Dentre os metais concentrados destaca-se o ferro que, no lote mais antigo, dobrou a concentração após o meio denso. O ferro, em particular, geralmente encontra-se livre, pois é usado em parafusos, suportes e blindagens e raramente está associado a algum componente plástico ou cerâmico, de modo que, se concentra nas frações mais grosseiras e, conseqüentemente, no afundado.

Veit (2001) mostrou que, a maior parte dos metais se concentra nas frações mais grosseiras e que a fração afundada tende a aumentar com a granulometria. A exceção é o alumínio que apresenta a tendência de ficar nas frações mais leves por dois motivos: sua densidade, 2,7 g/cm³, é inferior a densidade de corte do líquido denso utilizado, 2,89 g/cm³. Outro motivo a ser considerado é que grande parte do alumínio presente está na forma de alumina, um cerâmico, que é mais frágil e, conseqüentemente, mais fácil de moer. Assim, se concentra nas frações mais finas.

A concentração de metais na fração flutuada foi de 21% (<2001) e 26% (>2002). Pode-se observar na tabela 16 que a concentração de alumínio na fração flutuada é maior que a concentração do mesmo na amostra integral mostrada na tabela 12. O cobre por ser o metal mais abundante nas placas de circuito impresso e, ao contrário do ferro, estar sempre protegido por algum isolante ou associado a algum componente, tem uma distribuição mais uniforme entre as frações (afundada e flutuada) de modo que boa parte dos metais na fração flutuada corresponde a cobre, entretanto, deve-se ressaltar, conforme mostrado por Veit (2001) que o cobre, assim como a maior parte dos metais, concentra-se mais na fração grosseira.

Tabela 16 – Composição da fração flutuada

Concentração dos metais flutuados (%)			
Lote	Cu	Al	Total
<2001	14,502	1,669	16,171
>2002	16,085	3,015	19,100

Deve-se ainda ressaltar que o cobre e o alumínio não são os únicos metais presentes na fração flutuada. Juntos correspondem a aproximadamente 75% dos metais presentes na fração flutuada. Os outros metais também se distribuem ao longo da fração flutuada, pois, o processamento mecânico não é capaz de liberar totalmente os metais. Além disso, algumas partículas são reduzidas a tamanhos muito pequenos, de modo que a influência da viscosidade sobrepõe à densidade. Assim, algumas partículas com densidade superior à da densidade de corte ficam retidas na fração flutuada.

5.3.3.

Separação magnética

Após a separação em meio denso, o material afundado passou por mais uma etapa de concentração física: a separação magnética. Nesta operação, o separador era ajustado para 0,5T (~5000 gauss) e aproximadamente 100 g de material era adicionado (aos poucos) no topo do separador magnético (mostrado na figura 15). Ao final do processamento, o material magnético ficava retido ao longo do cone invertido, enquanto o não magnético era coletado em um recipiente colocado na parte de baixo do cone. A concentração dos metais na fração não magnética é mostrada na tabela 17.

Tabela 17 - Composição da fração não magnética.

Concentração do material não magnético(%)										
Lote	Ag	Al	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Pd	Sn	Zn
<2001	0,137	0,077	0,061	50,321	0,631	2,651	2,424	0,038	3,322	5,078
>2002	0,206	0,395	0,059	56,542	1,516	3,057	1,589	0,015	4,191	7,619

A concentração média de metais nas frações não magnéticas obtidas foram de 66% (<2001) e 76% (>2002). Como esperado, o teor de metais no material não magnético diminuiu. Este fato pode ser explicado pela remoção do ferro. Como basicamente quase todo o ferro e cerca 30% do níquel foram removidos, a concentração relativa dos outros metais se eleva, inclusive a fração não metálica (polímeros e cerâmicos) que se encontra associada aos metais. Além disso, conforme discutido anteriormente, o ferro possui uma quantidade menor de massa não metálica associada que os outros metais.

A baixa intensidade de campo (0,5T) foi aplicada no intuito de remover ferro e níquel que possuem caráter ferromagnético. A figura 26 mostra a relação não magnético/magnético do material processado.

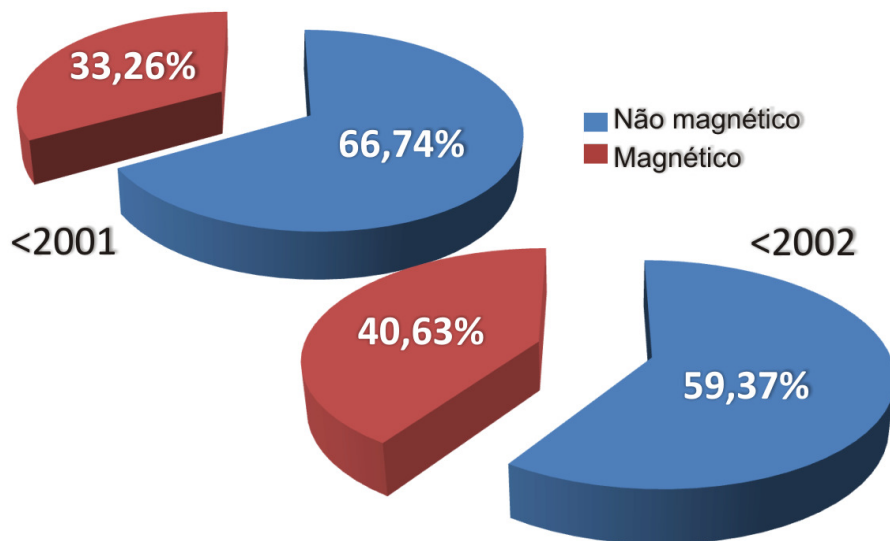


Figura 26 – Relação do material não magnético/magnético para os lotes processados.

O comportamento dos metais pode ser previsto de acordo com seu caráter: ferromagnético, paramagnético e diamagnético. A tabela 6 mostra o caráter dos metais analisados.

A grande quantidade de ferro presente nas frações obtidas após a separação em meio denso explica a proporção de material retido como magnético, entretanto, além de ferro e níquel que apresentam caráter ferromagnético a presença de outros metais, inclusive de caráter diamagnético, foi detectada. A tabela 18 mostra a concentração do material retido no separador magnético.

Tabela 18 – Composição da fração magnética

Concentração do material magnético (%)					
Lote	Au	Cu	Fe	Ni	Total
<2001	0,108	30,176	40,470	6,195	76,949
>2002	0,062	20,680	50,430	6,573	77,745

Conforme o esperado, o ferro é dominante no material magnético por questões óbvias. De acordo com Veit (2005) a presença de cobre no material magnético ocorre devido à sua abundância no material metálico, o cobre é arrastado junto às partículas de ferro e níquel atraídas. O ouro, originalmente é eletrodepositado sobre o níquel para formar a superfície de contato dos contatos eletrônicos, mostrado na figura 18, é retido juntamente com o níquel.

A separação magnética mostra-se eficiente para a concentração de metais de modo geral, entretanto, quando há o interesse em recuperar metais valiosos,

deve ser levar em consideração a distribuição desses metais em ambas as frações, pois, apesar de prata e ouro possuírem caráter diamagnético, podem ser facilmente arrastados junto à fração metálica. O paládio, além dos fatores já citados, apresenta caráter paramagnético e, no caso de um aumento da intensidade de campo, pode ser totalmente removido na fração magnética.

5.4.

Processamento hidrometalúrgico

O processamento hidrometalúrgico foi realizado em caráter preliminar, ou seja, visando levantar questões para trabalhos futuros. As duas técnicas (lixiviação e cementação) foram estudadas de forma independente. Assim, uma não é dependente da outra, entretanto, o material utilizado tanto para a lixiviação quanto para a cementação foi o mesmo: a sucata do lote >2002 cominuída, apresentando granulometria inferior a 1 mm, afundada na separação em meio denso e passante (não magnético) na separação magnética.

5.4.1.

Lixiviação com HNO_3

Na lixiviação foi verificada a possibilidade de solubilizar alguns metais e deixar outros no estado sólido, ou seja, uma lixiviação seletiva. Dentre os metais identificados como constituintes das placas de circuito impresso, todos são solubilizados quando digeridos com água régia em excesso. Com base neste comportamento, buscou-se outro ácido onde os metais base fossem solubilizados, deixando o ouro e o paládio na forma metálica.

O ácido nítrico foi escolhido por ser um ácido usado industrialmente em diversos processos, além de reagir (solubilizar) bem com o cobre (metal em maior quantidade na sucata eletrônica) e não reagir com o ouro e os metais do grupo da platina, neste caso, o paládio (Barrientos, et al., 2010).

As relações líquido/sólido escolhidas (ácido/amostra) foram de 3, 6 e 10 vezes (volume/massa). Como a finalidade desta lixiviação foi avaliar o que continuava na forma metálica após a digestão, as variáveis de tempo e temperatura não foram avaliadas e, deste modo, fixadas em 90 minutos e 80 °C, respectivamente.

Após a digestão com o ácido nítrico, o lixiviado obtido foi filtrado e analisado em ICP-OES. O material não digerido, retido na filtração, foi lavado e secado

em estufa. Em seguida realizou a digestão deste material com água régia de modo a identificar os componentes que não foram digeridos com ácido nítrico.

Para a relação líquido/sólido de 3x (3/1), as questões operacionais “inviabilizaram” continuar com a avaliação. Dentre as dificuldades operacionais pode-se destacar a quantidade de espuma gerada. A espuma é provocada pela interação entre os gases gerados nas reações e a solução que é formada.

A tabela 19 mostra os resultados obtidos para as relações líquido/sólido de 6/1 e 10/1. Os resultados estão expressos em porcentagem, de modo que a soma do percentual solubilizado em HNO_3 com o percentual solubilizado em água régia é igual a 100%.

Tabela 19 – Relação entre metais solubilizados/não solubilizados no ensaio de solubilização com HNO_3 para as relações L/S 6/1 e 10/1.

Elemento	Relação L/S (6/1)		Relação L/S (10/1)	
	HNO_3	Água régia	HNO_3	Água régia
Ag	18,31	81,69	26,90	73,10
Au	0,00	100,00	0,00	100,00
Cu	98,37	1,63	98,83	1,17
Ni	88,51	11,49	91,53	8,47
Pb	97,45	2,55	94,70	5,30
Pd	0,00	100,00	0,00	100,00
Sn	0,30	99,97	0,33	99,97

A maioria dos metais apresentou o comportamento “esperado”. Pode-se destacar o Au e o Pd, assim como os outros metais do grupo da platina (Ru, Rh, Os, Ir e Pt), não são solubilizados em ácido nítrico. A prata apresentou um comportamento indesejável, uma vez que, sua reação com o ácido nítrico era esperada.

Em um dispositivo eletrônico, não há prata exposta, pois, ao entrar em contato com impurezas presentes no ar, em especial O_3 ou H_2S , ocorre a oxidação da superfície e, conseqüentemente, a prata perde sua mais desejada característica para a aplicação em um eletrônico: a grande capacidade de conduzir energia.

A explicação mais aceitável é que por estar ligada a soldas de estanho, a prata é protegida por este. O estanho, quando na presença de ácido nítrico forma SnO_2 (Filgueiras, 2002), criando uma proteção ao material restante. Assim, o

estanho e a prata contidos no interior do contato ou solda são protegidos. Para contornar este efeito, pode-se “lavar” as sucatas processadas com HCl, assim, o estanho, chumbo e níquel são solubilizados enquanto os metais valiosos, o cobre e a prata continuam na fase sólida (Martins, 2007).

Comparando as duas relações líquido/sólido, pode-se observar que não há diferença significativa entre os metais solubilizados. Isto indica que ambas foram realizadas com ácido em excesso. Este excesso, por sua vez, pode ser indesejável, dependendo do processo de recuperação utilizado posteriormente. Por exemplo, no caso da cementação de prata com fios de cobre: enquanto houver excesso de ácido não haverá cementação, pois, ao invés do cobre metálico precipitar a prata, ele será solubilizado pelo nitrato em excesso.

À medida que a relação líquido/sólido diminui, fica mais difícil realizar a digestão: a reação é mais exotérmica, a quantidade de material em contato com o líquido é menor e a filtração é mais difícil. Um ponto que deve ser estudado em trabalhos futuros é a lixiviação seletiva utilizando soluções de ácidos (diluídas).

Assim, a lixiviação seletiva mostra-se perfeitamente aplicável, visto que a partir dela é possível separar metais por características semelhantes.

5.4.2. Cementação de prata com fios de cobre

Paralelo ao ensaio de lixiviação foi realizado o ensaio de cementação com o objetivo de verificar a precipitação da prata e o aumento da concentração de cobre na solução. Reservou-se 8 alíquotas de 30 ml a partir do material digerido com ácido nítrico e enriquecido com AgNO_3 . A essas alíquotas, adicionou-se em cada uma, um fio de cobre de aproximadamente 12 cm de comprimento em forma de espiral, de modo a aumentar a superfície de contato. O aparato é mostrado na figura 16. Os tempos de cementação foram: 20, 40, 60, 120, 180, 360, 720, e 1440 minutos

Os resultados obtidos são mostrados na figura 27.

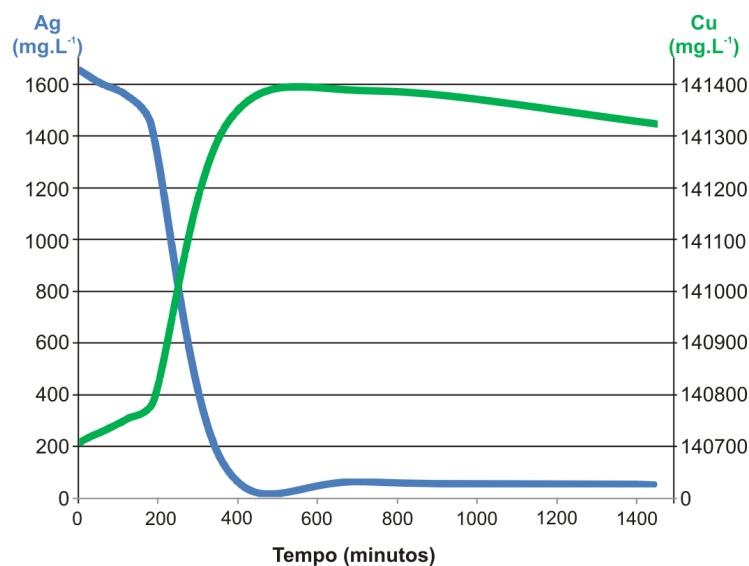
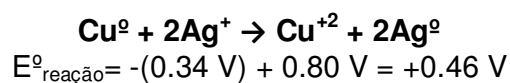


Figura 27 – Variação da concentração de Ag e Cu ao longo do tempo.

Como se pode observar, a concentração de prata diminui com o tempo enquanto a de cobre apresenta comportamento oposto. A espontaneidade da reação pode ser prevista de acordo com a reação abaixo:



A temperatura utilizada foi a ambiente, uma vez que, ΔG^0 tende a aumentar e K_{eq} tende a diminuir em temperaturas mais altas, esta característica foi comprovada experimentalmente por Keleş (2009). Outro argumento é o custo, uma vez que não há necessidade de aquecimento ou refrigeração para uma reação que acontece espontaneamente nas CNTP.

Para avaliar se houve cementação de outros metais, realizou-se uma análise de MEV/EDX nos fios de cobre e na prata retida no papel de filtro. A figura 28 mostra o fio de cobre e a prata filtrada após a cementação.

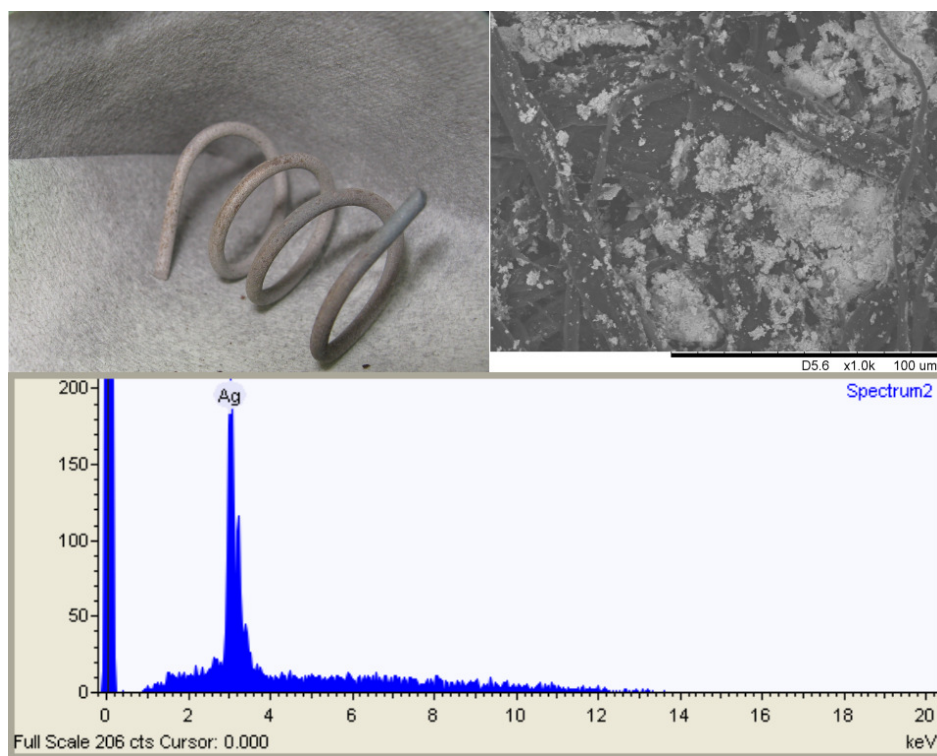


Figura 28 – Prata cementada, depositada no papel de filtro.

De todas as amostras analisadas por esta técnica, não foi encontrado nenhum outro elemento no papel de filtro. Também se analisou o fio antes da cementação, visando identificar algum contaminante prévio e nenhum contaminante (de composição do material) foi encontrado. Após a cementação, o fio também foi analisado e nenhum outro elemento foi detectado além de cobre e prata, entretanto, não é possível afirmar que a prata obtida é pura, pois, o equipamento utilizado é semi quantitativo e a margem de erro é aproximadamente 5%. A figura 29 mostra o fio de cobre antes e depois da cementação.

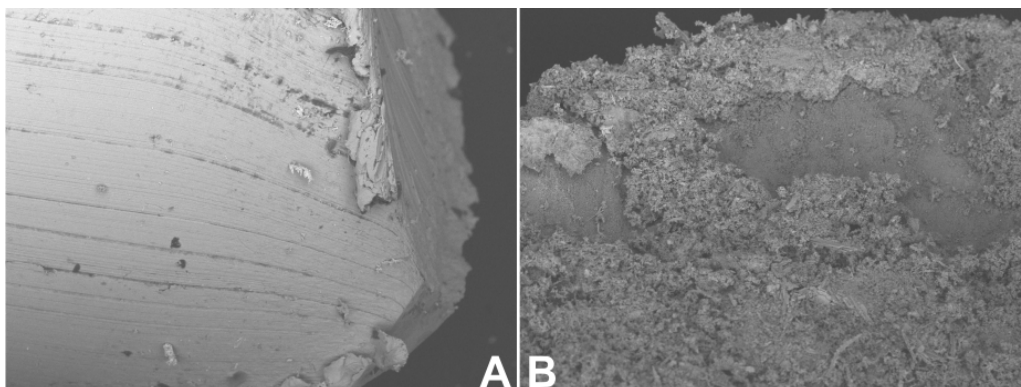


Figura 29 – Fio de cobre antes (A) e depois (B) da cementação

Os resultados mostrados na figura 27 indicam que a cementação da prata é viável para soluções reais de sucata eletrônica. O melhor resultado foi de 97% de recuperação de prata em 24h, entretanto, entre 3 e 6h a recuperação de prata já havia atingido 92%. Estes resultados revelam que a cementação de prata por cobre pode ser otimizada e aplicada em conjunto a outros processos para recuperação de outros metais de sucata eletrônica, pois, a aplicação da cementação de prata em um processo hidrometalúrgico já existente é simples.