

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

JEFERSON WEBBER DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DOS MATERIAIS PRESENTES  
EM CARTUCHOS DE TONER  
PÓS CONSUMO - AVALIANDO O  
POTENCIAL ECONÔMICO PARA RECICLAGEM**

Porto Alegre, Junho de 2019.

JEFERSON WEBBER DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DOS MATERIAIS PRESENTES  
EM CARTUCHOS DE TONER  
PÓS CONSUMO - AVALIANDO O  
POTENCIAL ECONÔMICO PARA RECICLAGEM**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre, Junho de 2019.

JEFERSON WEBBER DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DOS MATERIAIS PRESENTES  
EM CARTUCHOS DE TONER  
PÓS CONSUMO - AVALIANDO O  
POTENCIAL ECONÔMICO PARA RECICLAGEM**

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

---

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit  
Orientador

Aprovada em: 12/06/2019

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi –UFRGS

---

Dra. Angela Cristina Kasper – UFRGS

---

Prof. Dr. Rodrigo Sanchotene Silva – UERGS

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço inicialmente a Deus, por me permitir sobrepujar as dificuldades com retidão e fé.

A minha mãe, senhora Fúlvia Webber dos Santos, sinônimo de perseverança, integridade e força. Sem ela nada disso seria possível.

Agradeço também minha namorada, amiga e colega Melissa Pereira pela ajuda e horas de estudo compartilhadas.

Agradeço, em especial, ao professor Hugo Marcelo Veit pela disposição e pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, por suas correções e incentivos, eu não conseguiria sem a base fundamentada em seu conhecimento.

Agradeço a UFRGS e ao LACOR por ter possibilitado a realização deste Mestrado. Seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior.

E a todos que diretamente ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado!

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	3
LISTA DE FIGURAS .....	6
LISTA DE TABELAS .....	8
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS .....	9
RESUMO.....	11
ABSTRACT .....	12
1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS .....	17
3.1.1 Métodos de reciclagem.....	19
3.1.1.1 <i>Desmontagem</i> .....	21
3.1.1.2 <i>Moagem</i> .....	22
3.1.1.3 <i>Separação Magnética</i> .....	22
3.1.1.4 <i>Separação Eletrostática</i> .....	23
3.2 TONER .....	22
3.2.1 Funcionamento do toner .....	23
3.3 LEGISLAÇÕES: LEIS E DIRETRIZES .....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
4.1 DESMANTELAMENTO MANUAL.....	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO.....	28
4.2.1 Polímeros.....	29
4.2.2 Ligas Metálicas .....	30
4.2.3 Pó de toner .....	30
4.3 PROCESSAMENTO MECÂNICO.....	30
4.3.1 Moagem.....	32
4.3.2 Separação Magnética .....	33
4.3.3 Separação Eletrostática.....	34
4.4 ANÁLISE DE MERCADO PARA OS RECICLADOS .....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
5.1 DESMANTELAMENTO MANUAL.....	38
5.2 CARACTERIZAÇÃO.....	41
5.2.1 Polímeros.....	41
5.2.2 Ligas Metálicas .....	44

5.2.3	Pó toner .....	47
5.3	PROCESSOS MECÂNICOS .....	53
5.3.1	Moagem .....	53
5.3.2	Separação Magnética .....	54
5.3.3	Separação Eletrostática .....	57
5.3.4	Potencial econômico dos constituintes do toner .....	60
6.	CONCLUSÃO .....	64
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	66
	BIBLIOGRAFIA .....	67
	ANEXO 1.....	71

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de xerografia. Adaptado (39).....	24
Figura 2 - Desmantelamento manual dos cartuchos toneres. ....	28
Figura 3 - Frações poliméricas de menor volume não analisadas dos cartuchos toneres. ....	28
Figura 4 - Processo de desmontagem, separação e caracterização dos componentes constituintes dos cartuchos toneres. ....	29
Figura 5 - Processamento mecânico realizado nos cartuchos de toner e suas frações. ....	31
Figura 6 - Esquema de separação magnética seguida de separação eletrostática (adaptado) (54).....	32
Figura 7- Moinhos: (a) de martelos (b) de facas.....	33
Figura 8 - Separador magnético.....	34
Figura 9 - Separador eletrostático. ....	35
Figura 10 - Material reciclado distribuído pela coleta seletiva Municipal. ....	36
Figura 11 - Exemplos de Borrachas e esponjas contaminadas por pó de toner. ....	39
Figura 12 - Identificação dos polímeros na estrutura do toner produzida pelo fabricante. ....	42
Figura 13 - Fração polimérica da marca Lexmark não identificada. ....	42
Figura 14 - FTIR - % de transmitância pelo número de onda do feixe emitido para a amostra da marca Lexmark.....	43
Figura 15 - Comparativo e diagnóstico de resultados obtidos para polímeros da marca Lexmark.....	43
Figura16 - Componentes metálicos encontrados nos cartuchos de toner da marca Samsung.....	44
Figura 17 - Materiais metálicos identificados por EDX nos cartuchos da marca Samsung.....	45
Figura 18 - Amostras das ligas metálicas identificadas.....	47
Figura 19 - Imagem e elementos encontrados no pó do toner da marca HP. ....	47
Figura 20 - Imagem e elementos encontrados no pó do toner marca Samsung. ....	47
Figura 21 - Imagem e elementos encontrados no pó do toner marca Ricoh.....	48
Figura 22 - Imagem e elementos encontrados no pó do toner marca Lexmark. ....	48
Figura 23 - Composição das partículas do pó de toner. Adaptado (39). ....	49

Figura 24 - Concentrações em massa dos constituintes para cada marca analisada. .....	51
Figura 25 - Gráfico das concentrações dos materiais encontrados nos cartuchos toneres, em quilogramas. ....	52
Figura 26 - Materiais poliméricos e metálicos moídos em granulometria variada, (a) moinho de martelo; (b) moinho de facas. ....	54
Figura 27 - Cálculo para obtenção das proporções de materiais - fração reduzida. .	54
Figura 28 - Material segregado pelo separador magnético. ....	56
Figura 29 - Balanço de massa após separação magnética.....	56
Figura 30 - Fração magnética analisada por EDFRX.....	57
Figura 31 - Material segregado pelo separador eletrostático a tensão de 30kV.....	58
Figura 32 - Balanço de massa após separação eletrostática.....	59



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média dos resíduos eletroeletrônicos (17).....	18
Tabela 2 - Marcas e quantidades de amostras analisadas. ....	27
Tabela 3 - Parâmetros do separador eletrostático. ....	35
Tabela 4 - Quantidade de materiais componentes das amostras da marca Samsung. .....	39
Tabela 5 - Quantidade de materiais componentes das amostras da marca Ricoh. ..	39
Tabela 6 - Quantidade de materiais componentes das amostras da marca HP.....	40
Tabela 7 - Quantidade de materiais componentes das amostras da marca Lexmark. .....	40
Tabela 8 - Percentuais de Polímeros totais.....	44
Tabela 9 - Resultados das análises por FRX para os componentes metálicos da marca Samsung. ....	45
Tabela 10 - Resultados das análises por FRX para os componentes metálicos da marcas HP, Lexmark e Ricoh.....	46
Tabela 11 - Quantidade total dos materiais, em gramas, obtidos neste estudo. ....	49
Tabela 12 - Concentrações dos componentes. ....	52
Tabela 13 - Resultado da separação magnética. ....	55
Tabela 14 - Resultados da análise na fração magnética.....	57
Tabela 15 - Resultados da separação eletrostática. ....	58
Tabela 16 - Concentração de materiais encontrados na amostra. ....	59
Tabela 17 - Valores obtidos para os constituintes do toner em Reais.....	60
Tabela 18 - Valores de mercado, em reais, para a amostra toner – separação manual. .....	61
Tabela 19 - Valores de mercado, em reais, para a amostra toner – separação mecânica.....	62

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

EDFRX - Fluorescência de raios X por dispersão de energia - traduzido

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - traduzido

EEE - Equipamentos Elétrico-Eletrônicos

REEE - Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

PCBs - Placa de circuito impresso – traduzido

UE - União Européia

NO<sub>x</sub> - Óxidos de Nitrogênio

SO<sub>x</sub> - Dióxido de enxofre

ABS - Acrilonitrilo-butadieno-estireno

TiO<sub>2</sub> - Dióxido de titânio

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Oxido de ferro III

PC - Policarbonatos

PA - Poliamidas

HIPS - Poliestireno de alto impacto

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

RoHS - Restrição de Certas Substâncias Perigosas – traduzido

BFRs - Polímeros contendo retardadores de chama bromados

CRTs - Tubos de raios catódicos – traduzido

CFC - Clorofluorcarbonetos

HCFC - Hidroclorofluorcarbonetos

HFCs - Hidrofluorcarbonos

HCs - Hidrocarbonetos

LCD - Telas de cristal líquido – traduzido

LAMAT - Laboratório Multiusuário de Análise Térmica

LACOR - Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais

MEV/EDS - Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

LAPOL - Laboratório de Materiais Poliméricos

MM - Material moído e misturado

MA - Material magnético

NMA - Material não magnético

MC - Material condutor

MI - Material misto

NC - Material não condutor

PET - Polietileno tereftalato

WEEE – Waste Electrical and Electronic Equipment

## RESUMO

Os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos são a categoria de resíduos sólidos que mais tem crescido, em termos de geração, dentre os resíduos sólidos urbanos. Este grupo de resíduos contém computadores, televisores, celulares, impressoras, monitores, entre outros. Vários destes têm sido estudados exaustivamente em busca de soluções para a sua reciclagem, pois contêm metais de interesse econômico ou então elementos tóxicos. Porém, os toneres, largamente utilizados em equipamentos de impressão, têm despertado menor interesse por parte de empresas e pesquisadores. Devido às características deste produto, sua reciclagem se torna difícil, principalmente pela complexibilidade no desmonte e o risco associado ao pó remanescente dentro do cartucho. Neste contexto, buscou-se neste trabalho estudar cartuchos de toneres de diferentes fabricantes no intuito de verificar os materiais que fazem parte da sua composição, o percentual mássico de cada material, a viabilidade técnica e econômica de separação/segregação dos componentes e/ou materiais. A caracterização dos elementos metálicos ocorreu através da análise quantitativa por fluorescência de raios X de dispersão de energia e a identificação dos polímeros por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Os resultados demonstram uma composição heterogênea. Dentre as ligas metálicas destaca-se o aço carbono, aço galvanizado e aço niquelado. Esta concentração atinge 33% da massa total. Entre os polímeros a maior concentração é de ABS, com 18% da massa total. Uma simulação de linha de produção com separador magnético e eletrostático permitiu uma comparação entre um processo manual de desmontagem e um processo mecânico, avaliando as rotas de reciclagem. Desta etapa, foi possível concluir que os parâmetros estabelecidos foram eficientes na segregação do material. Os resultados do processo de separação magnética indicam que a 80 RPM o equipamento realizou uma segregação com baixos índices de contaminação nas. A separação eletrostática realizada na amostra indica que a 30 kV há uma baixa quantidade de material misto (4,13%), os elementos condutores apresentaram índices de 20,64% (alumínio e cobre). Os materiais não condutores, formados em grande parte por polímeros atingem um de 70,01% da amostra total. Ao fim, a análise de mercado possibilitou verificar valores reais praticados em Cooperativas e Associações para os componentes do cartucho toner.

## ABSTRACT

Waste Electrical and Electronic Equipment are the category of solid waste that has grown the most, in terms of generation, among urban solid waste. This group of waste contains computers, televisions, cell phones, printers, monitors, among others. Several of these have been studied extensively in search of solutions for their recycling, since they contain metals of economic interest or toxic elements. However, toners, widely used in printing equipment, have attracted less interest from companies and researchers. Due to the characteristics of this product, its recycling becomes difficult, mainly due to the complexity in the dismantling and the risk associated with the remaining powder inside the cartridge. In this context, the aim of this study was to study toner cartridges from different manufacturers in order to verify the materials that are part of their composition, the percentage of each material's mass, the technical and economic feasibility of separation / segregation of the components and / or materials. The characterization of the metallic elements occurred through the quantitative analysis by X-ray fluorescence of energy dispersion and the identification of the polymers by Fourier transform infrared spectroscopy. The results demonstrate a heterogeneous composition. Among the metallic alloys, carbon steel, galvanized steel and nickel-plated steel stand out. This concentration reaches 33% of the total mass. Among the polymers the highest concentration is ABS, with 18% of the total mass. A production line simulation with a magnetic and electrostatic separator allowed a comparison between a manual disassembly process and a mechanical process, evaluating the recycling routes. From this stage, it was possible to conclude that the established parameters were efficient in the segregation of the material. The results of the magnetic separation process indicate that at 80 RPM the equipment performed a segregation with low contamination indexes. The electrostatic separation in the sample indicates that at 30 kV there is a low amount of mixed material (4.13%), the conductor elements presented indices of 20.64% (aluminum and copper). Nonconductive materials, largely composed of polymers, amount to 70.01% of the total sample. Finally, the market analysis made it possible to verify the actual values practiced in Cooperatives and Associations for the components of the toner cartridge.

## 1. INTRODUÇÃO

Novas tecnologias são apresentadas ao mundo diariamente. Um modelo de desenvolvimento econômico baseado no consumo acelerado de bens e produtos. Isto de certa forma traz comodidade, segurança, atenua distâncias e acelera o desenvolvimento. Dentre estas novas tecnologias estão os Equipamentos Elétrico-Eletrônicos (EEE). O EEE não é usado apenas no ambiente de trabalho, mas em todos os momentos, diuturnamente, seja através de um simples telefone ou um sofisticado computador (1).

Essa maior versatilidade dos eletrônicos, para satisfazer os consumidores aliada à tendência de redução dos preços dos dispositivos, fomentada pelo consumo acelerado, levaram a uma redução drástica da vida útil da maioria dos equipamentos (2). Este modelo de processo econômico, conseqüentemente, origina grandes quantidades de resíduos, um ciclo temporal desequilibrado entre extração, consumo e o descarte gerando uma degradação ambiental irreversível (3).

O desequilíbrio é bastante acentuado e de grande impacto no setor de equipamentos eletroeletrônicos e periféricos. Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) são um problema para o meio ambiente uma vez que eles têm potencial para contaminar o solo (e lençóis freáticos) por lixiviação e infiltração de metais tóxicos. Além disso, sua incineração, de forma não controlada, pode liberar substâncias tóxicas.

Uma das frentes que atenua os impactos ambientais e possibilita manejo adequado, gerando trabalho e renda, é a reciclagem, uma vez que os REEE representam fonte de valiosos recursos metálicos como ouro, prata e cobre. Para isso são necessárias iniciativas públicas e privadas que fomentem essa ideia aliada a um plano de ação e análise do material que será reaproveitado (4).

O gerenciamento destes resíduos, que contêm substâncias críticas, valiosas e perigosas, requer um planejamento detalhado, em virtude da complexidade em que os equipamentos eletroeletrônicos são fabricados (5) (6).

Entretanto, a dificuldade da reciclagem desses produtos está ligada à variedade de material que os compõem, uma mistura heterogênea que dificulta o processo de separação (7). De fato, os REEE são um sistema complexo, contendo várias substâncias orgânicas e metais. Portanto, os métodos e as tecnologias de

reciclagem desses resíduos são diferentes de tecnologias de separação de minerais “*in natura*” e requerem métodos diferentes, adaptados a cada tipo de material. Para isso é necessário desenvolver e implementar meios ambientalmente amigáveis e economicamente viáveis para os processos de reciclagem, de modo a facilitar para quem recicla e garantir material em volumes que garantam a continuidade do serviço. (8) (9).

Dentro deste mesmo conceito é importante avaliar a segurança e a saúde de quem irá praticar a atividade. Processos informais de gerenciamento de resíduos eletrônicos podem expor a saúde humana a compostos tóxicos, como chumbo, mercúrio, cádmio, cromo e retardadores de chamas como bromados, persistentes hidrocarbonetos aromáticos policíclicos entre outros (10).

Já existem conceitos e cuidados com o objetivo de minimizar os riscos na fonte. Fabricantes estão, gradualmente, eliminando substâncias preocupantes e potencialmente perigosas em consequência das legislações mais rígidas (como a Restrição da União Europeia - UE) (11). Entretanto, metais perigosos ainda podem ser encontrados em resíduos provenientes de antigos produtos. Podem ainda ser utilizados em aplicações onde nenhum material substituto foi encontrado ou em países onde não há restrições.

Entre os mais diversos resíduos eletrônicos da linha verde estão os computadores, placas de circuito impresso, celulares, impressoras e alguns periféricos como cartuchos de tinta, carregadores, teclados e cartuchos toneres.

O toner, em especial, gera grande quantidade de resíduos em decorrência da alta rotatividade do produto. Enquanto um computador tem vida útil de dez anos, um cartucho toner em uso tem vida útil de alguns meses.

Estudos recentes apontam um grau de risco à saúde em decorrência da exposição contínua ao pó de toner, associado à ambientes confinados mal projetados e de ventilação mecânica limitada (12) (13).

No contexto da eliminação da fonte de risco pode-se pensar em destinar esse material para aterros ou até mesmo como fonte de energia para caldeiras. Porém, a incineração ou destinação a aterros controlados não é disposição final adequada para o conjunto dos componentes do toner (14). Algumas razões são:

- os polímeros constituintes têm uma taxa de decomposição muito lenta em ambiente natural;

- a queima desses polímeros geraria poluentes orgânicos persistentes (dioxina e furanos) lançadas ao ambiente;
- o pó, se não confinado, poderia lixiviar e contaminar o solo e águas.

Aliado a estes fatores ambientais está a possibilidade de extração de material potencialmente comercial e de aproveitamento em diversas indústrias.

Para que os resíduos dos cartuchos toneres sejam amplamente aproveitados são necessários estudos de identificação e determinação dos percentuais de concentração e a classificação dos materiais constituintes, facilitando uma análise de gestão e um processo de reciclagem adequado para esse resíduo.

Neste contexto, este estudo visa à caracterização, quantificação e classificação dos componentes das quatro marcas mais consumidas de cartucho toner de impressoras, analisando também o potencial de reciclagem dos seus constituintes.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar os materiais constituintes de toneres das quatro principais marcas disponíveis no mercado, realizando um levantamento dos componentes e suas concentrações a fim de verificar o potencial de reciclagem.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Avaliar os componentes e as concentrações dos elementos presentes nos toneres;
- b. Caracterizar os materiais presentes nos componentes dos toneres a fim de conhecer a sua natureza química e física;
- c. Avaliar os métodos de separação de materiais mais apropriados para os constituintes do cartucho toneres;
- d. Reproduzir o desmantelamento mecânico, simulando uma linha de produção com separadores;
- e. Determinar a melhor condição dos separadores na obtenção de material segregado;
- f. Determinar o potencial de reciclagem dos materiais presentes no conjunto toner, analisando o valor agregado para a venda.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da literatura realizada neste capítulo tem por finalidade apresentar de forma objetiva, porém delineada, os conceitos sobre REEE e demonstrar os principais métodos de reciclagem dos materiais que compõem estes resíduos, em especial, os cartuchos toneres. Caracterizar métodos de processamento mecânico para tratamento destes materiais. Ressaltar as consequências ambientais, sociais e econômicas decorrentes da prática do descarte irregular.

#### 3.1. RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS

Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos, também conhecidos como REEE, – ou WEEE, do inglês, *Waste Electrical and Electronic Equipment* – são resíduos oriundos de equipamentos eletrônicos de grande demanda, de entretenimento doméstico como celulares, televisores, computadores, monitores, brinquedos, que apresentam uma vida útil média de dois a dez anos e uma massa de 0,1 kg a 45 kg (15).

São considerados também, resíduos de equipamentos de uso mais restrito/específico como equipamentos eletrônicos hospitalares, tecnologia da informação e telecomunicações. A classe REEE agrega todos os componentes, subconjuntos de peças e acessórios periféricos, além de materiais envolvidos na sua produção (16). Na Tabela 1 é mostrada a variedade e as concentrações de materiais que compõem os REEE de modo geral (17).

Tabela 1 - Composição média dos REEE (17).

Composição	% em massa
Ferro e Aço	47,9
Polímeros sem retardante de chamas	15,3
Cobre	7,0
Vidro	5,4
Polímeros com retardante de chamas	5,3
Alumínio	4,7
Placas de circuito impresso	3,1
Outros	4,6
Madeira	2,6
Cerâmica	2,0
Outros metais não ferrosos	1,0
Borracha	0,9

Estudos recentes apontam que o Brasil produziu 1,5 milhões de toneladas de REEE em 2017 (18). Em um âmbito global o lixo eletrônico gerado foi de 44,7 milhões de toneladas. Entretanto, surpreendentemente apenas 20% do lixo eletrônico gerado é documentado, coletado e designado adequadamente. O destino de 76% (34,1 milhões de toneladas) é desconhecido, provavelmente descartado, negociado ou reciclado em condições inferiores (19). Agravando este cenário está a estimativa de um crescimento de 5% anualmente na produção de REEE no mundo; na América Latina a estimativa de crescimento é um pouco maior, 6% (20).

Com um crescimento exponencial é necessário medidas de estruturação no manejo desses resíduos, sabendo que estes materiais possuem quantidades significativas de componentes com alto potencial de reaproveitamento e valor agregado, conferindo a esses resíduos o título de “mina urbana” (21). REEE é um recurso secundário e uma reserva de metais especiais (22), isto é:

*“Uma concentração ou ocorrência de material de interesse econômico intrínseco sobre a crosta terrestre na forma, qualidade e quantidade que existem perspectivas razoáveis para eventual extração econômica” (23).*

Estudos mostram que os REEE são compostos, de maneira geral, por 40 % de ligas metálicas, 30 % de compósitos poliméricos e 30 % de óxidos cerâmicos (24), (25)

Úteis analogias entre recursos primários e secundários foram feitas por outros autores ao avaliar o potencial de materiais de sucata como fontes de metal (26) (27)

(28). Importante ressaltar que estes processos de reciclagem ou reaproveitamento de materiais podem variar e dependerão de fatores tais como:

- quantidades totais de itens disponíveis para reciclagem (regidos por número de itens e sua vida útil);
- eficiência de coleta; eficiência de recuperação de materiais alvo;
- custos de reciclagem (incluindo custos de mão-de-obra, planta, energia, transporte, conformidade com a regulamentação);
- valor dos materiais recuperados (29).

### **3.1.1 Métodos de reciclagem**

Os métodos de reciclagem para são diversos. Embora, hoje, busca-se a redução do consumo de produtos de uso único, como embalagens, canudos e recipientes. Reduzir torna-se primordial para combater o crescimento do resíduo. Entretanto, para os equipamentos eletroeletrônicos – EEE as tratativas são voltadas para a reutilização e reciclagem. A reutilização pode gerar economias ambientais em comparação com a produção de novos dispositivos, uma vez que há a redução no consumo de matéria prima e de energia durante o processo de criação. (30)

O tratamento dos REEE deve focar, portanto, primariamente na reutilização de produtos e componentes, caso isso não seja possível, o material coletado precisa ser enviado para recuperação. (16).

O tratamento dos REEE se concentra principalmente na separação e recuperação de metais e polímeros, separando-os de outros materiais, como madeira e vidros. No entanto, devido heterogeneidade da composição dos REEE, os métodos variam conforme o material de maior valor agregado que se pretende obter. Por exemplo, o tratamento de eletrodomésticos de grande porte se detém à reciclagem de ligas metálicas e elementos de considerável concentração, fácil remoção e rápida comercialização, enquanto que para pequenos eletrodomésticos, o interesse é a reciclagem de metais não-ferrosos valiosos (31).

Os aparelhos geralmente são pré-tratados com processos unitários, como desmontagem, esmagamento, trituração, peneiramento, separação eletrostática e separação por densidade. Tudo isso para produzir frações uniformes de polímeros,

placas de circuito impresso cominuídas e metais ferrosos (32) (33). As frações geradas são posteriormente tratadas por diferentes métodos.

Quanto aos concentrados de metal, são realizados diferentes tratamentos metalúrgicos. As frações de metais ferrosos são direcionadas para a fabricação de aço, enquanto que as frações de placas de circuito impresso ricas em cobre são direcionadas a hidrometalurgia e eletro-obtenção, onde os metais preciosos também poderão ser recuperados (34) (35). No entanto, deve-se salientar que, na ação mecânica de pré-tratamento a eficiência de separação nunca é 100% devido à natureza do processamento e da mistura heterogênea dos compostos (36).

As principais rotas de reciclagem dos componentes poliméricos de REEE são a reciclagem química, energética ou mecânica.

A reciclagem química é um processo em que o material polimérico é convertido em matérias-primas básicas para a fabricação de outros compostos químicos. Os produtos da reciclagem química podem ser obtidos por meio dos processos de pirólise, gaseificação, hidrogenação ou craqueamento catalítico (37).

Na recuperação energética é feita a queima do material polimérico para a produção de energia na forma de calor, método utilizado na obtenção de energia elétrica. O poder calorífico dos polímeros, a eficiência na redução do volume de rejeitos enviados para os aterros e a carência do uso de outras formas de reciclagem tem contribuído para que esta prática seja adotada. Contudo, a emissão de poluentes (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>), componentes orgânicos voláteis e substâncias cancerígenas são fatores preocupantes na incineração de polímeros (38).

Na reciclagem mecânica, o material é reprocessado e direcionado a produção de matéria-prima para a conformação de novos produtos. As principais etapas envolvidas nesse tipo de reciclagem são desmantelamento, moagem, granulometria, separação por densidade, separação magnética ou separação eletrostática (35). A contaminação por outros materiais é o fator que dificulta a obtenção de matéria prima de alta qualidade nesse tipo de processo. Aditivos podem ser utilizados para viabilizar este processo de reutilização (39).

Os métodos usuais para tratamento de REEE são divididos nos seguintes estágios (32):

- Desmontagem: separação seletiva dos componentes;

- Beneficiamento: através de processo mecânico/físico a fim de concentrar os materiais;
- Refino: estágio onde os materiais são recuperados.

#### *3.1.1.1 Desmontagem*

O processo de desmantelamento consiste na separação de componentes (tóxicos, valiosos ou inúteis) dos REEE a fim de otimizar as etapas subsequentes de tratamento. Em muitos casos, esse processo ocorre inicialmente de forma manual. Os reciclados de REEE são obtidos dos mais diversos materiais e componentes, uma infinita gama de elementos pode ser extraída de baterias, tubos de raio catódico, cartuchos e toner, placas de circuito impresso e eletro domésticos em geral (40).

#### *3.1.1.2 Moagem*

O processo de moagem é um método de cominuição ou redução de tamanho para promover a liberação de materiais presentes em resíduos ou sucatas através de ação mecânica (32) (41). Um dos equipamentos utilizado em tratamento de REEE são os moinhos de martelos. Estes equipamentos são instrumentos de impacto onde o material a ser fracionado passa por um mecanismo de compressão e abrasão.

Após este processo, o material estará pronto para as etapas posteriores, sejam elas para reduzir ainda mais a sua fração granulométrica através de outro processo de moagem, como, por exemplo, moinho de facas ou lâminas, definir sua granulometria, segregar o material por separação magnética, separação por densidade ou separação eletrostática.

#### *3.1.1.3 Separação Magnética*

A separação magnética é um método de concentração para beneficiamento de minérios, mas também aplicado na remoção de materiais de resíduos/sucatas, no qual a fração magnética é segregada. Os materiais são classificados conforme sua resposta ao campo magnético, aqueles que são atraídos e os que são repelidos pelo campo magnético (41).

Estes materiais podem ser separados conforme a influência do campo, sob o ponto de vista físico, átomos têm um comportamento de um ímã. Os átomos realizam um movimento de rotação próprio (spin) girando em torno do núcleo, formando pequenos dipolos magnéticos. A interação desses dipolos elementares com um campo magnético ou com dipolos vizinhos influencia o comportamento do material. Ferro-magnetismo (fortemente atraídos pelo campo magnético), paramagnetismo (pouco influenciado pelo campo magnético) e os dia-magnetismo (são repelidos pelo campo magnético) são os principais comportamentos magnéticos que os materiais apresentam (42).

#### *3.1.1.4 Separação Eletrostática*

A separação eletrostática é um processo de separação de elementos baseado nas diferenças de algumas de suas propriedades. Estas propriedades podem ser:

- condutibilidade elétrica;
- suscetibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais.

Para promover a separação é necessária a existência de dois fatores elétricos: um campo elétrico de intensidade suficiente para desviar uma partícula eletricamente carregada, quando em movimento na região do campo e uma carga elétrica superficial das partículas que lhe permita sofrer a influência do campo elétrico. Desta maneira, os materiais analisados tendem a responder de forma distinta, tanto quanto ao carregamento superficial quanto ao campo elétrico, isso em detrimento das características químicas e a natureza dos materiais em análise. (41).

## 3.2 TONER

A. Ahmadi et. AL (39) classifica toner como uma tinta seca que cria a imagem no papel durante o processo xerográfico usado, em larga escala, na maioria das copadoras e impressoras. Impressoras menores utilizam cartuchos com tinta em sua grande maioria. O toner consiste em pequenas partículas na faixa de tamanho de 8-13 micrometros, e é composta por três matérias-primas básicas - polímero, corante (pigmentos) e pequenas quantidades de aditivos que ajudam a controlar a qualidade

da imagem. Unida a este está a estrutura do cartucho, que é predominantemente formada por polímeros e ligas metálicas.

A resina polimérica utilizada na produção do pó de toner é um copolímero de estireno e butadieno - ABS. Componentes mais comuns relatados no pó de toner são resinas, cera, óxido de ferro (III), negro de fumo, pigmentos e metais de transição. Isto inclui óxidos de Manganês (Mn), Níquel (Ni), Cromo (Cr) e Titânio (Ti). Estudos apontam que o pó de toner pode apresentar os mais variados tipos de substâncias, incluindo Silício (Si) amorfo, dióxido de titânio, óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e outros, bem como Manganês (Mn), Ferro (Fe) e Cobre (Cu) (39) (43)

A carcaça que compõe o conjunto externo do toner é basicamente formada por polímeros. De uma forma genérica, os materiais poliméricos representam 10-15% em peso dos REEE. No caso de cartuchos de toner, estes valores podem chegar a índices de até 40%. A composição polimérica é ampla e pode variar de acordo com o fabricante e a destinação, podendo conter inúmeros polímeros termoplásticos e termofixos, tais como copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonatos (PC), poliamidas (PA), poliestireno de alto impacto (HIPS), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e outros (43).

Os metais com maiores frequências de concentrações nos cartuchos de toner são ligas metálicas ferrosas (aço) e alumínio, entretanto, pode-se encontrar outros metais como o cobre e níquel, em menores quantidades.

### **3.2.1 Funcionamento do cartucho toner**

Um esquema do processo de funcionamento do cartucho toner é ilustrado na Figura 1. A xerografia começa, uma carga positiva é transmitida a uma correia foto condutora com um fio corona. Os materiais fotocondutores se comportam como isoladores quando mantidos no escuro e são mais condutores quando exposto à luz. Usando esta propriedade, a imagem a ser copiada é exposta a uma lâmpada de halogêneo. A luz dissipa a carga na correia em áreas da imagem sem impressão (#2). Uma "imagem eletrostática latente" está agora projetada na correia. O toner (pó) com carga negativa é inserido na correia já com a imagem carregada positivamente (#3). A imagem é transferida para o papel, novamente usando as diferenças de carga como força motriz (#4); a imagem que está agora no papel prossegue através de rolos de



fusão, que derretem os polímeros do toner no papel (# 5). O passo final neste processo é a limpeza do conjunto (# 6), onde o toner restante na correia foto condutora é removido (39).

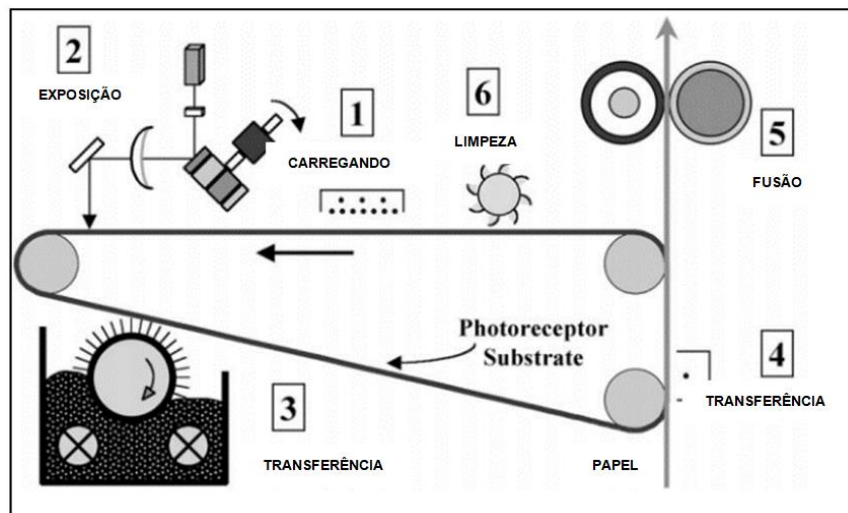


Figura 1 - Processo de xerografia. Adaptado (39).

### 3.3 LEGISLAÇÕES: LEIS E DIRETRIZES

Existem várias questões e limitações associadas às práticas atuais de gerenciamento de REEE. Um fator preocupante é o aumento do setor informal devido à oportunidade de recuperar metais valiosos a baixo custo, principalmente em países pobres e/ou emergentes.

O setor informal geralmente usa técnicas de reciclagem precárias, causando altos níveis de poluição e pode causar graves danos ao meio ambiente e à saúde humana, exemplo disso é a queima de eletrônicos para obtenção das ligas metálicas.

O Brasil é provido de legislação própria para tratar de assuntos pertinentes ao manejo desses resíduos. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305 (44) e regulamentada pelo Decreto nº 7.404, sugere práticas sustentáveis de consumo e instrumentos variados para propiciar o incentivo à reciclagem e à reutilização dos resíduos sólidos, como também a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos. Dispõe ainda sobre princípios, objetivos e instrumentos, bem como diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos (incluídos os perigosos), às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

No âmbito mundial, a União Europeia introduziu, a Diretiva WEEE (16) e a Diretiva RoHS (45) - Restrição de Certas Substâncias Perigosas. Esta medida visa proibir a fabricação e venda de produtos eletrônicos de consumo na União Europeia que contenham chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, bifenóispolibromados e/ou éter difenil-polibromados. Desta forma, muitos países que têm relações comerciais com a UE foram obrigados a fabricar produtos sem essas substâncias (46). Essa Diretiva também visa melhorar a sustentabilidade da indústria de elétricos e eletroeletrônicos, estabelecendo infraestrutura para gerenciamento adequado de REEE com direcionamento para o melhor tratamento disponível, técnicas de recuperação e reciclagem (47).

A Diretiva WEEE enfatiza a hierarquia de resíduos, priorizando reutilização e a remanufatura, e apoia a economia circular.

Globalmente, muitos países têm introduzido sua própria legislação sobre REEE, com objetivo de minimizar os impactos ambientais gerados por esses resíduos, incentivando o reuso e a reciclagem (48).

O Anexo II da Diretiva WEEE exige que, no mínimo, as seguintes substâncias e componentes devem ser removidos separadamente:

- capacitores contendo bifenilas policloradas (PCBs);
- componentes contendo mercúrio, como interruptores ou lâmpadas de retro iluminação;
- baterias;
- placas de circuitos impressos de telefones móveis e de outros dispositivos, se a área da superfície da placa de circuito é maior que 10 centímetros quadrados;
- cartuchos de toner;
- plástico contendo retardadores de chama bromados (BFRs);
- resíduos de amianto e componentes que contenham amianto;
- tubos de raios catódicos (CRTs);
- clorofluorcarbonetos (CFC), hidroclorofluorcarbonetos (HCFC), hidrofluorcarbonos (HFCs) e hidrocarbonetos (HCs);
- lâmpadas de descarga de gás;
- telas de cristais líquidos (LCD);
- cabos elétricos externos;

- componentes contendo fibras cerâmicas refratárias;
- componentes contendo substâncias radioativas acima dos limites de isenção;
- condensadores de eletrólitos que contêm substâncias preocupantes (altura > 25 mm diâmetro > 25 mm ou volume proporcionalmente similar).

Especificamente para toner A Diretiva WEEE exige a remoção do cartucho “como um todo” sem fracionamento, tanto para toner líquido, pasta ou pó.

*“Os cartuchos de toneres devem ser removidos inteiros e intactos, de modo a evitar dispersão de toner no material ou fluxos de resíduos. Os cartuchos devem então ser armazenado em recipientes rotulados adequados” (16).*

Desde 2012, a China também exige que os produtores de certas categorias de produtos eletrônicos contribuam para fundos de reciclagem do governo com base no volume de produção. Os fundos são usados para fornecer subsídios para os recicladores certificados pelo governo. Embora este sistema tenha sido criticado por fornecer pouco incentivo para mudanças de projeto ou ações de retorno dos produtores (49), os subsídios criaram nichos de mercado atraindo investimentos e empreendedorismo dedicados à reciclagem.

Tais iniciativas não impedem o crescimento desordenado dos REEE no país. A China não é apenas uma das maiores produtoras e consumidoras de EEE a nível mundial, mas também uma das maiores importadoras de resíduo eletrônico, o que dificulta prognósticos e estudos sobre geração e o controle de REEE. Invariavelmente, este fator gera grandes quantidades de materiais jogados em aterros, causando impactos ambientais irreversíveis (50).

A mesma situação de importação de lixo eletrônico é observada em países do continente Africano e na Ásia, onde a Índia em especial sofre com o setor informal de processamento de REEE. Em consequência disso, materiais valiosos são descartados em aterros ou apenas disposto no ambiente de maneira inadequada deixando de serem devidamente reutilizados e reciclados (51).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram coletados junto a uma empresa do ramo de remanufatura de equipamentos eletrônicos, localizada na cidade de Canoas-RS, cartuchos toneres de impressão a pó das quatro principais marcas do mercado, todos pós consumo e impróprios para recarga (final da vida útil). Estes materiais apresentam características particulares específicas das marcas, como massa, volume e componentes.

Na Tabela 2 podem ser observadas as marcas analisadas e as quantidades de amostras coletadas.

Tabela 2 - Marcas e quantidades de amostras dos cartuchos toneres analisados.

<b>Marca</b>	<b>Quantidade</b>
Samsung	4
Ricoh	5
HP	5
Lexmark	5

Para atingir os objetivos traçados, a análise dos constituintes do cartucho toner, fonte desse estudo, iniciou-se pelo desmantelamento manual, seguida da caracterização dos constituintes e dos processos mecânicos de cominuição e segregação. Antes e após cada uma destas etapas o material em análise foi pesado. Com isso foi possível identificar as perdas do processo e fazer um balanço de massa utilizando a diferença entre a massa inicial e final da amostra.

##### 4.1 DESMANTELAMENTO MANUAL

Para avaliar os constituintes dos cartuchos toneres foi realizado, inicialmente, o desmantelamento manual, conforme ilustrado na Figura 2, viabilizando a análise quantitativa dos componentes. As amostras foram separadas por marca, desmontadas e, em seguida, dispostas em três classes principais: polímeros, ligas metálicas e pó de toner.



Figura 2 - Desmontelamento manual dos cartuchos toneres.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO

Após a desmontagem manual cada classe foi analisada conforme as características dos constituintes.

O estudo de caracterização e identificação dos componentes é necessário para determinar, primeiramente os materiais presentes, além dos percentuais de concentração de cada elemento na massa total do cartucho toner, possibilitando maior conhecimento dos materiais. As menores frações poliméricas não passaram por análise, pois tem uma representatividade pequena em massa e volume na composição. Estas frações estão ilustradas na Figura 3.



Figura 3 - Frações poliméricas de menor volume não analisadas dos cartuchos toneres.

O processo de desmontagem, separação e caracterização do material em estudo está descrito de forma simplificada no fluxograma da Figura 4.

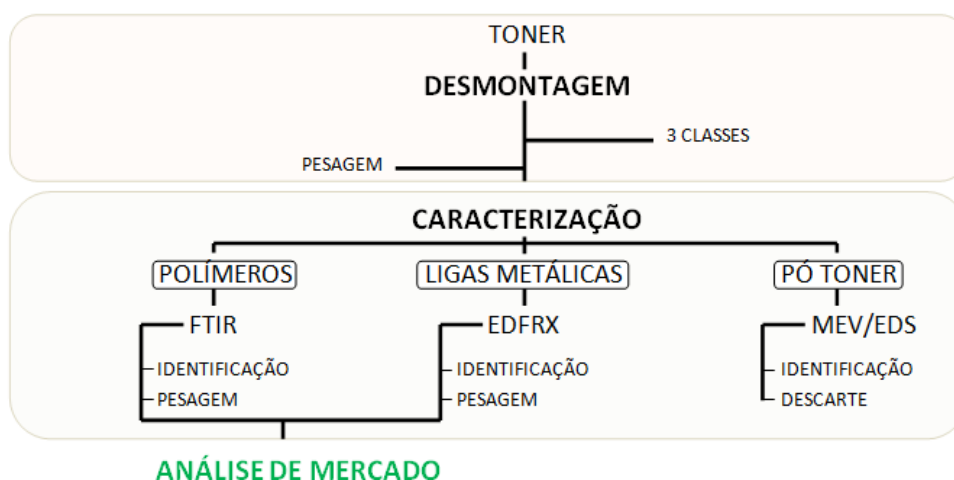


Figura 4 - Processo de desmontagem, separação e caracterização dos componentes constituintes dos cartuchos toneres.

#### 4.2.1 Polímeros

Muitos produtos fabricados com material polimérico apresentam código de identificação (normalmente um número de 1 a 7 dentro de um triângulo de três setas e sob o mesmo uma abreviatura) indicando o tipo de polímero utilizado, isso auxilia na separação e colabora com uma posterior reciclagem e revalorização (52).

As marcas HP, Samsung e Ricoh analisadas neste estudo apresentam na estrutura da carcaça polimérica a classificação do polímero gravada em alto relevo conforme a NBR13230-2008 (53). Para estas marcas/modelos foi utilizada esta identificação vinda de fábrica.

Apenas a marca Lexmark não apresentava a identificação na estrutura polimérica, sendo necessária a realização de ensaio para identificação do polímero.

O método de identificação utilizado para esta carcaça polimérica sem nenhum tipo de descrição ou simbologia foi a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica é considerada uma das mais importantes técnicas experimentais para a caracterização de polímeros, em termos de identificação e/ou determinação de características estruturais dos polímeros, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes na amostra. Para essa análise, foi utilizado o equipamento marca Bruker Alpha com acessório ATR/diamante do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica - LAMAT.

Foram analisadas amostras físicas, particulada em dimensões de 3 mm em forma quadrada e 1mm de espessura.

#### **4.2.2 Ligas Metálicas**

Os constituintes metálicos foram inicialmente limpos, extraindo substâncias contaminantes da amostra.

Para as ligas metálicas foi realizada análise semi quantitativa por fluorescência de raios X de dispersão de energia (EDFRX). Esta técnica permite a identificação dos elementos químicos presentes no metal e sua quantidade em massa. Para essa análise foi utilizado o equipamento Thermo Scientific NITON model XL3t GOLD+ portable EDXRF analyzer do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR/UFRGS. Não foi necessário o preparo prévio das amostras devido às características do equipamento e do material.

#### **4.2.3 Pó de toner**

As análises do pó foram realizadas através de Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS). As amostras usadas neste trabalho das marcas Lexmark, Ricoh e Samsung possuem amostras de cor única (preto), a marca HP possui quatro cores: amarelo, magenta, azul e preto. Todas elas foram analisadas. As amostras foram separadas em cadinhos, devidamente etiquetadas e livres de contaminantes, com massa de 10 gramas.

O equipamento utilizado foi o Microscópio Phenom Pro X, do Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL/UFRGS. Este equipamento possibilita a determinação da composição qualitativa das amostras, a partir da emissão de Raios-X característicos. O material após a análise foi armazenado e disposto para a coleta.

### **4.3 PROCESSAMENTO MECÂNICO**

O processamento mecânico de tratamento do resíduo de cartucho toner envolveu três operações unitárias:

- Moagem, onde o material será moído e misturado (MM);
- Separação magnética, para distinção entre materiais magnéticos (MA) e não magnéticos (NMA);
- Separação eletrostática, para segregar o material condutor (MC), material misto (MI) e material não condutor (NC).

Todos estes métodos são comuns no processo de segregação de matérias de diferentes composições e de eficiente adaptação ao processamento de diversos tipos de resíduos.

As etapas dos processos mecânicos realizados nos cartuchos de toner estão ilustradas na Figura 5.

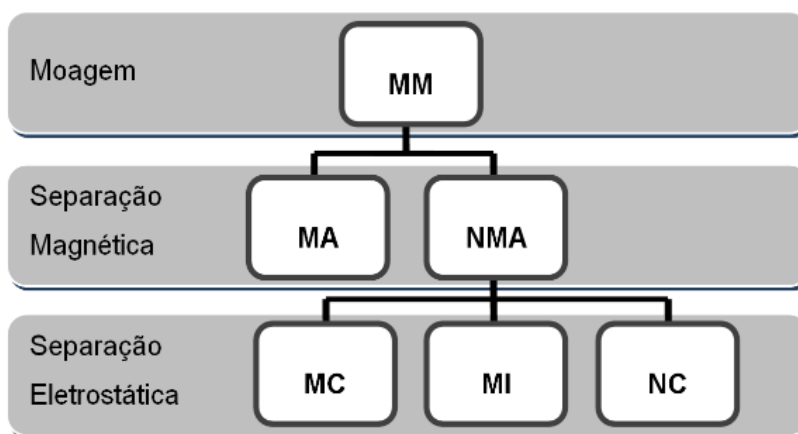


Figura 5 - Processamento mecânico realizado nos cartuchos de toner e suas frações.

Na Figura 5, as linhas em cinza representam os processos mecânicos realizados para o material, fonte desse estudo, enquanto os quadros brancos representam as frações de cada material analisado e separado pelas etapas do processamento. A Figura 6 ilustra o processo adotado para o material após a moagem.



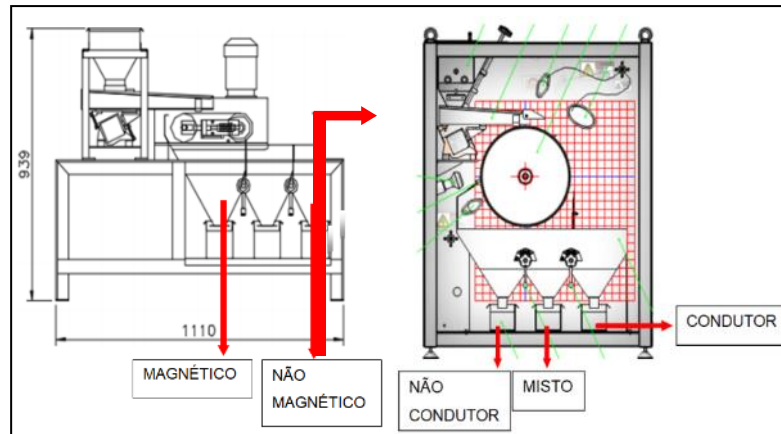


Figura 6 – Esquema de separação magnética seguida de separação eletrostática (adaptado) (54).

### 4.3.1 Moagem

Após o processo de desmantelamento manual e a caracterização dos componentes do cartucho toner, as ligas metálicas e os polímeros passaram pelo processo de moagem. Nesta etapa, o pó de toner foi segregado para não danificar os equipamentos e não influenciar nas análises seguintes considerando uma linha de produção, este seria o momento do processo mecânico em que o pó seria extraído, por sucção, por exemplo.

A moagem foi escolhida como primeiro procedimento mecânico adotado, pois teve por objetivo, uniformizar os materiais em granulometria similar, isso porque a amostra que seguirá para as análises de separação magnética e separação eletrostática será uma pequena fração do total encontrado no desmonte dos cartuchos de toneres.

Logo, foi necessário o levantamento dos percentuais de concentração de cada material ou liga encontrada na soma total dos equipamentos desmantelados.

A partir dessa etapa não houve distinção por marca, o material foi classificado e separado conforme sua característica física (polímeros ou ligas metálicas) com a intenção de simular um processo industrial real de coleta, cominuição, separação e reciclagem.

O material foi pesado e o cálculo das perdas foi realizado pela diferença da massa inicial e a massa obtida após o processo de moagem. O material retido na grelha foi novamente inserido no moinho até que a maior quantidade possível tenha sido moída na fração desejada.

O equipamento utilizado para a trituração inicial foi o moinho de martelos marca Tigre, modelo A4R, com grelha de 12mm. A fração do material que seguirá para as análises subsequentes passou por uma cominuição refinada no moinho de facas marca Retsch, modelo SM300 para melhor uniformização. Ambos os moinhos são do LACOR/ UFRGS.

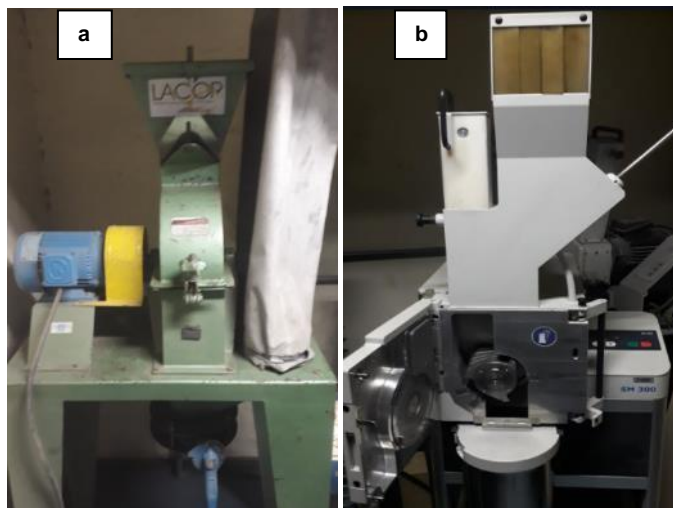


Figura 7- Moinhos: (a) de martelos (b) de facas.

Os polímeros e metais foram moídos em separado, oriundos da desmontagem manual. Porém, para prosseguimento nas análises de separação magnética e eletrostática, os materiais devem estar misturados, a fim de simular um processo de reciclagem industrial o mais próximo possível da realidade. Para termos uma fração fidedigna dos percentuais dos componentes encontrados nos cartuchos do tipo toner foi realizado o levantamento dos percentuais de polímeros e ligas metálicas encontrados na massa total da amostra. Estes materiais possuem massa considerável e um potencial de reciclagem plausível.

A fração do material moído e misturado não passou por ensaio granulométrico, tendo granulometria inferior a grelha utilizada no moinho. Este material servirá de referência para os demais processos.

#### 4.3.2 Separação Magnética

Com a fração do material moído e misturado, foi realizada a etapa de separação magnética dos materiais em um separador de rolos via seca, marca Inbras, Modelo 15A, corrente 0,25A. Equipamento este do LACOR-UFRGS.



Figura 8 - Separador magnético.

Para avaliar uma melhor eficiência de separação do equipamento, permitindo uma separação com menor teor de contaminações, foi realizada a variação nas rotações do rolo. Alguns parâmetros foram mantidos constantes durante o ensaio, como a massa da amostra, taxa de alimentação (134,6g/min) e a vibração do alimentador em 60Hz. A variável foi a rotação (velocidade da esteira) que foi de 80, 90, 100 e 110 RPM. Após a obtenção dos resultados, repetiu-se o procedimento para a rotação que resultou em uma melhor segregação.

Após a separação magnética, as frações foram identificadas como material magnético (MA) e material não magnético (NMA).

#### **4.3.3 Separação Eletrostática**

Para a análise no separador eletrostático foi utilizada apenas a fração não magnética (NMA) obtida na melhor passagem do separador magnético. Nesta fração encontram-se os polímeros e os metais não ferrosos, tais como alumínio, cobre e estanho.

O material não magnético foi submetido à separação eletrostática no equipamento de rolo marca Inbras, modelo ESP-14/01S do LACOR/UFRGS, mostrado na Figura 9.

Para avaliar uma melhor separação dos elementos condutores e não condutores foi realizada a variação da tensão do eletrodo (20kV, 25kV e 30 kV).

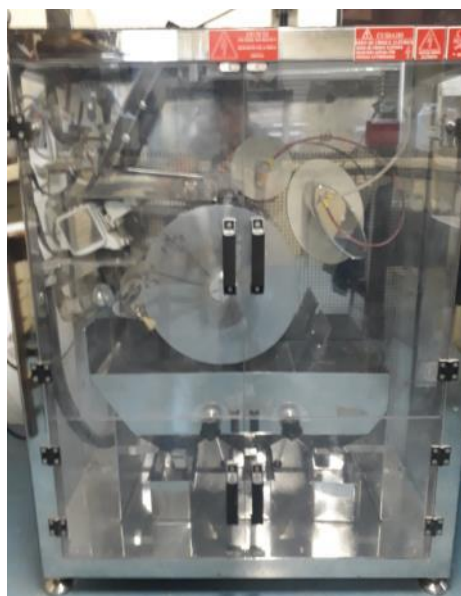


Figura 9 - Separador eletrostático.

A adoção destes parâmetros para a regulação do equipamento de separação eletrostática baseou-se em estudo realizado no mesmo separador. As análises realizadas neste estudo comprovam que a variação na tensão associada a um ajuste fino nos ângulos e distâncias dos eletrodos leva a uma diminuição nos índices de contaminação da amostra (55). Para este trabalho optou-se por um ajuste pré-estabelecido e comprovadamente bem-sucedido.

Estes parâmetros se mostraram eficientes, e constam em outros trabalhos da literatura (56) (57). Na Tabela 3 estão estabelecidos os parâmetros fixos e variáveis adotados neste estudo.

Tabela 3 - Parâmetros do separador eletrostático.

<b>Parâmetros fixos</b>	
( $\alpha$ ) Ângulo do eletrodo corona	30°
( $\theta$ ) Ângulo do eletrodo eletrostático	65°
(d1) Distância de ( $\alpha$ ) em relação à superfície do rolo	40mm
(d2) Distância de ( $\theta$ ) em relação à superfície do rolo	60mm
Taxa de alimentação	60g/min
Rotação do rolo	50 RPM
<b>Parâmetros variáveis</b>	
Tensão	20kV, 25kV, 30kV

Após a separação eletrostática as frações foram classificadas em material condutor, misto e não condutor. As siglas que identificam os materiais obtidos na separação eletrostática são MC para materiais condutores; MI para material misto e NC para materiais não condutores.

#### 4.4 ANÁLISE DE MERCADO PARA OS RECICLADOS OBTIDOS

Ao término das etapas de caracterização e processamento mecânico, as frações foram pesadas para dar seguimento às conclusões e considerações finais, analisando os resultados obtidos, verificando o potencial de comercialização dos componentes e sugestionando um método adequado de reciclagem.

A obtenção dos valores atuais de mercado para os constituintes do cartucho toner permitirá uma avaliação do potencial de comercialização dos componentes separados manualmente, bem como, avaliar o potencial da separação mecânica e comparar os valores obtidos em cada processo.

Para isso, foi necessário um levantamento junto a Cooperativas e Associações de Catadores/Reciclagem de materiais na cidade de Porto Alegre, uma vez que não há um valor tabelado operado de forma uniforme por todo o mercado de produtos derivados de reciclagem.

Estas entidades recebem materiais coletados pela coleta seletiva do Município de Porto Alegre. São organizações credenciadas e empregam moradores da própria região.

A Figura 10 mostra Cooperativas e Associações recebendo o material potencialmente reciclável distribuído pela coleta seletiva do Município.



Figura 10 - Material reciclado distribuído pela coleta seletiva Municipal.

Para a obtenção da média de preços foram visitados 4 Centros de triagem, sendo que em duas Cooperativas os valores eram iguais para o material apresentado, sendo assim, neste estudo considerou-se o valor de 3 entidades para o levantamento do valor comercial dos reciclados. As informações pertinentes a estas Cooperativas estão no Anexo 1 deste trabalho.

Além das cooperativas, foram consultados dois sites que divulgam os valores praticados pelo mercado. (58) (59).

Há de se considerar que os valores obtidos são para ligas metálicas e polímeros obtidos de diversas origens, incluindo os REEE, fornecidos e avaliados pelas entidades de reciclagem separadamente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando as peculiaridades de cada conjunto toner, em relação a suas dimensões, massa e composição dos toneres produzidos pelas respectivas marcas analisadas, obteve-se uma variação complexa de materiais constituintes, seja por características próprias da marca ou em decorrência do uso e descarte dos toneres (quantidade de pó remanescente dentro do conjunto). Neste estudo foram analisados 19 toneres de quatro marcas diferentes e uma massa total inicial de 15,304 Kg.

### 5.1 DESMANTELAMENTO MANUAL

A primeira constatação, após a desmontagem manual, é que no interior dos toneres, independente da marca há uma pequena quantidade de borracha revestindo os eixos do cilindro principal. Há também uma pequena quantidade de esponja polimérica que executa a função de limpeza do pó remanescente no eixo.

Estes materiais estão impregnados com pó de toner, sendo difícil o seu reaproveitamento e/ou reciclagem, em decorrência também, das quantidades encontradas, que representaram menos de 2% da massa total dos equipamentos.

Sendo assim, optou-se pelo descarte desses materiais já no processo de desmontagem manual, não sendo parte da análise futura. As borrachas e esponjas contaminadas foram computadas como material não aproveitado e serão vinculadas às perdas do processo. Após a retirada, este material foi disposto em local apropriado e em embalagem estanque.

A Figura 11 ilustra um exemplo do material separado, de 2 toneres da marca HP, onde constam as esponjas e borrachas retiradas e consideradas parte das perdas no processo de reciclagem dos constituintes toner.



Figura 11 - Exemplos de Borrachas e esponjas contaminadas por pó de toner.

Após os desmantelamentos dos cartuchos toneres, os materiais foram separados e pesados. A Tabela 4 demonstra o resultado individual dos componentes, em gramas, para cada amostra de toner analisada da marca Samsung, assim como o desvio padrão. As Tabelas 5, 6 e 7 seguem a mesma metodologia para as marcas Ricoh, HP e Lexmark, respectivamente.

Tabela 4 - Quantidade de materiais encontrados para cada cartucho toner da marca Samsung.

<b>Samsung</b>			
Amostra	Polímero (g)	Ligas metálicas (g)	Pó (g)
S1	442,95	523,25	238,86
S2	441,52	465,91	233,89
S3	442,85	471,37	38,23
S4	446,50	572,55	115,75
S5	449,16	495,22	162,65
Total	2222,98	2528,3	789,38
Média	444,59	505,66	157,88
Desvio padrão	3,14	43,73	84,33

Tabela 5 - Quantidade de materiais encontrados para cada cartucho toner da marca Ricoh.

<b>Ricoh</b>			
Amostra	Polímero (g)	Ligas metálicas (g)	Pó (g)
R1	404,17	471,7	71,64
R2	316,74	432,85	35,02
R3	369,74	461,51	75,9
			continua



			conclusão
R4	315,99	444,02	129,44
R5	396,74	423,57	81,53
Total	1803,4	2233,65	393,53
Média	360,7	446,73	78,71
Desvio padrão	42,43	19,86	33,72

Tabela 6 - Quantidade de materiais encontrados para cada cartucho toner da marca HP.

HP			
Amostra	Polímero (g)	Ligas metálicas (g)	Pó (g)
H1	180,56	353,66	23,72
H2	172,86	358,71	31,24
H3	206,23	314,77	10,81
H4	173,97	333,40	17,62
Total	733,63	1360,54	83,39
Média	183,4	340,13	20,85
Desvio padrão	15,59	20,13	8,70

Tabela 7 - Quantidade de materiais encontrados para cada cartucho toner da marca Lexmark.

Lexmark			
Amostra	Polímero (g)	Ligas metálicas (g)	Pó (g)
L1	230,08	270,62	125,67
L2	241,11	265,06	126,56
L3	243,32	261,41	5,27
L4	243,11	267,63	94,56
L5	239,92	268,13	124,39
Total	1197,54	1332,85	476,45
Média	239,51	266,57	95,29
Desvio padrão	5,46	3,49	52,09

O processo de desmantelamento manual permite uma separação mais limpa e bem classificada dos componentes, inclusive para o pó de toner, além de permitir uma avaliação mais precisa das variações de massa entre materiais e entre marcas. Um processo mecânico automatizado provavelmente ocasionaria maior perda do pó em decorrência da granulometria dos grãos associada a uma maior contaminação dos outros componentes dos toneres.

A partir dos dados apresentados verificou-se que a marca Samsung apresentou valores absolutos maiores de polímeros, já a marca HP demonstrou uma concentração maior em metais. Todas as marcas apresentam equilíbrio entre a massa de ligas metálicas e polímeros. As variações são decorrentes do formato e tamanho dos cartuchos toneres. O pó de toner apresenta variação em todas as marcas. Isso é decorrente do uso do equipamento, alguns cartuchos toneres são substituídos periodicamente, sendo utilizado ou não. Os equipamentos que são mais utilizados tendem a ter menos pó no seu interior quando substituído.

Vencida a etapa de desmontagem inicial dos constituintes deu-se início a caracterização dos componentes.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO

Esta etapa foi dividida em três classes principais: polímeros, ligas metálicas e pó de toner. Dentro dessas três principais classes, uma subdivisão conforme a constatação dos elementos de liga ou tipo de polímeros encontrados. Análise essa feita para cada uma das quatro marcas analisadas separadamente.

### 5.2.1 Polímeros

Após a desmontagem inicial foram realizados ensaios de identificação dos materiais poliméricos. Com relação aos polímeros, os fabricantes Samsung, HP e Ricoh apresentavam gravados em alto relevo os códigos identificadores do material, não necessitando novas análises. Assim, apenas a maior fração polimérica não identificada da marca Lexmark foi analisada, conforme referenciado no item 4.2.1.

As frações poliméricas identificadas pelo fabricante estão ilustradas na Figura 12, sendo (a) para marca Samsung, (b) para marca HP e (c) para a marca Ricoh.



Figura 12 - Identificação dos polímeros na estrutura do toner produzida pelo fabricante.

Apenas a marca Lexmark não apresentava a identificação na estrutura polimérica, como demonstra a Figura 13, sendo necessária a realização de ensaio para identificação do polímero.



Figura 13 - Fração polimérica da marca Lexmark não identificada.

Os resultados obtidos através da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) são apresentados na Figura 14.

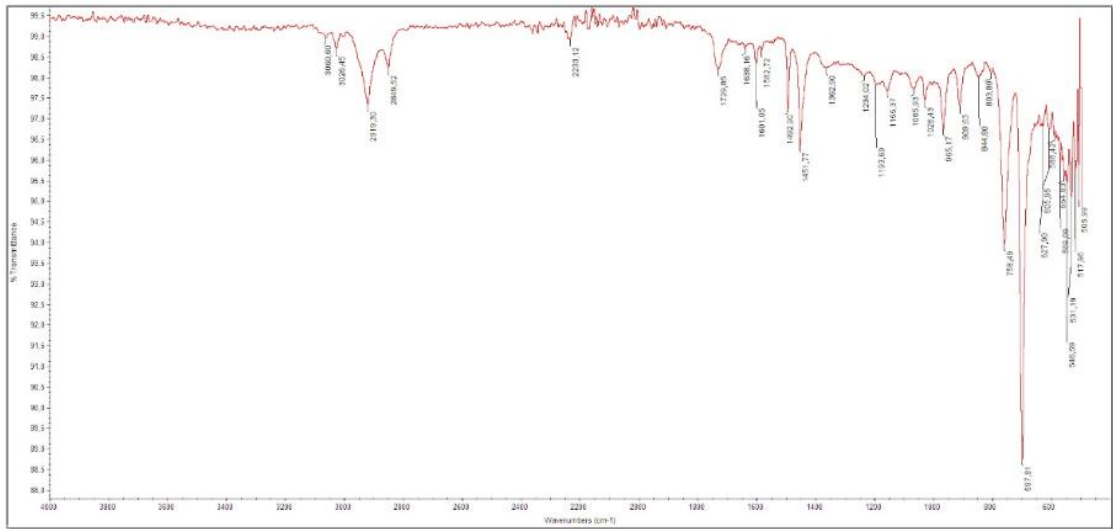


Figura 14 - FTIR - % de transmitância pelo número de onda do feixe emitido para a amostra da marca Lexmark.

Um comparativo com a literatura permite analisar e determinar a composição do material por similaridade com os picos encontrados (60). A Figura 15 ilustra o comparativo do comprimento de onda dos picos com materiais conhecidos, permitindo assim o diagnóstico da composição do polímero. A linha azul é o espectro original do polímero e a linha vermelha é o resultado obtido pelo FTIR na carcaça polimérica. Com os resultados de 75% de compatibilidade dos picos infere-se que os polímeros não identificados da marca Lexmark são compostos por Poliestireno (PS).

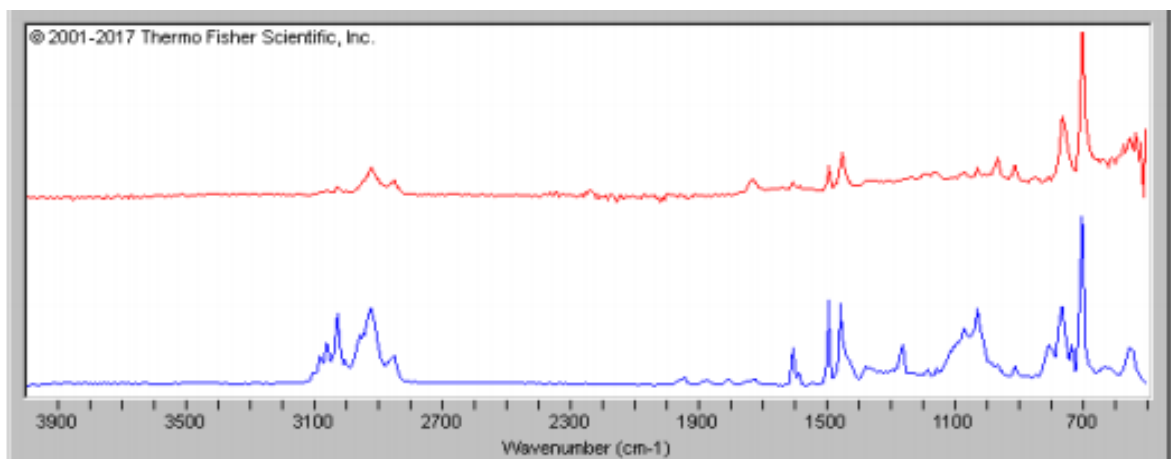


Figura 15 - Comparativo e diagnóstico de resultados obtidos para polímeros da marca Lexmark.

Este material também foi encontrado em toneres da marca HP, previamente identificados pelos fabricantes.

A Tabela 8 apresenta os tipos de polímeros encontrados neste estudo, identificados pelo fabricante ou através da análise do FTIR, bem como seus percentuais de concentração na massa total das amostras de cada marca.

Tabela 8 - Percentuais de Polímeros encontrados em cada marca analisada.

Material	Samsung	Ricoh	HP	Lexmark
ABS	88,35%	45,99%		
PC	9,48%	50,63%		
PS			69,35%	93,05%
Outros polímeros	2,17%	3,38%	30,65%	6,95%

### 5.2.2 Ligas Metálicas

As ligas metálicas foram analisadas por fluorescência de raios X de dispersão de energia (EDFRX). Foram analisadas 8 (oito) diferentes componentes/partes metálicas dos toneres da marca Samsung, como pode ser visualizado na Figura 16.

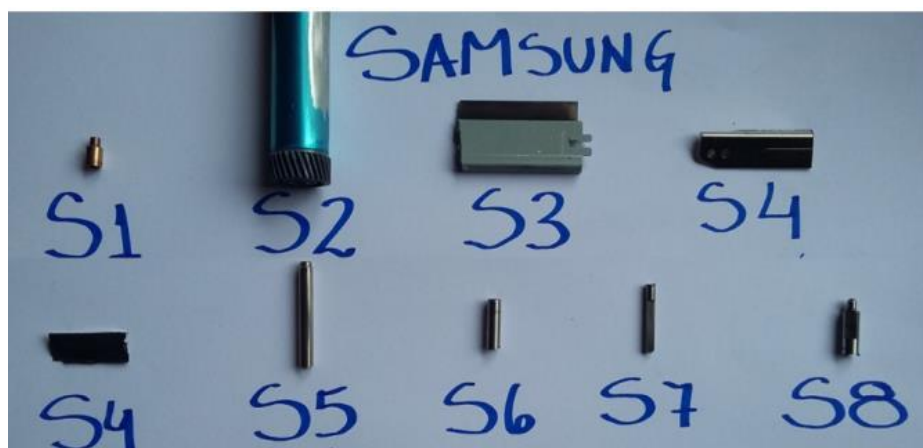


Figura 16 - Componentes metálicos encontrados nos cartuchos de toner da marca Samsung.

Os resultados obtidos através das análises de EDFRX realizadas nas partes metálicas que compõem os toneres da marca Samsung estão explanados, em percentuais de concentração, na Tabela 9.

Tabela 9 - Materiais encontrados nos constituintes metálicos da marca Samsung.

Amostras	Elemento									
	Ni	Sn	Co	Zn	Fe	Mn	Cr	Ti	Al	Cu
S1	-	9,666	-	-	-	-	-	0,069	-	89,965
S2	0,103	-	-	-	0,589	1,847	0,28	0,056	96,399	-
S3	-	-	0,195	2,341	62,495	0,134	0,038	-	-	-
S4	40,362	-	0,221	-	59,177	0,136	0,016	-	-	-
S4 -fino	7,006	-	0,248	-	73,555	1,015	17,147	-	-	-
S5	69,097	-	0,658	-	26,009	0,238	-	-	-	-
S6	0,422	-	0,183	-	85,311	1,19	12,127	-	-	-
S7	0,143	-	-	-	83,693	1,264	12,786	-	-	-
S8	0,206	-	0,13	-	85,16	1,301	12,433	-	-	-

Observa-se uma grande variedade de composição. De uma forma geral, verificou-se a presença de Bronze, Aço galvanizado, Aço niquelado e Aço inoxidável. A presença de outros elementos pode estar relacionada a impurezas de fabricação e à precisão do aparelho utilizado na análise.

A Figura 17 apresenta elementos metálicos identificados e referenciados na Tabela 9.



Figura 17 – Materiais metálicos identificados por EDFRX nos cartuchos da marca Samsung.

As análises foram reproduzidas da mesma forma para as amostras metálicas das demais marcas como denota a Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados das análises por FRX para os componentes metálicos das marcas HP, Lexmark e Ricoh.

Marca	Amostras	Elemento em (%)										
		Ni	Sn	Co	Zn	Fe	Mn	Cr	Ti	Al	Cu	P
HP	HP1				35,667	63,789	0,153					
	HP2a			0,155	37,499	61,786	0,114	0,155				
	HP 2b	9,038				69,589	1,414	18,703			0,211	
	HP3							0,169		98,261		
	HP4	66,129		0,388		32,839	0,416		0,151			
	HP5	57,773		0,22		41,277	0,527		0,108			
	HP6	69,594		0,32		28,831	0,282	0,472	0,274			
LEXMARK	L1	57,250		0,223		39,029	0,467					2,941
	L2	54,292				40,335	0,611					4,616
	L3		10,960									87,934
	L4	8,230				70,602	1,343	18,879			0,412	
	L5	6,609				73,787	1,246	17,567			0,194	
	L6	7,978				71,376	1,343	18,177			0,318	
	L7	0,104			36,280	59,288	0,192					3,647
RICOH	R1	0,271			36,859	62,566	0,162					
	R2	0,109			26,541	73,031	0,183					
	R3							0,166		99,231		
	R4		8,498									91,233
	R5	61,142		0,331		37,81	0,461	0,061				
	R6	0,506			8,957	88,614	1,124					
	R7	60,881		0,274		38,202	1,112	0,031				
	R8	59,307		0,298		39,455	0,477					

Constata-se que as ligas metálicas são as mesmas encontradas em todas as marcas analisadas neste estudo. Algumas variações de concentrações pertinentes a matéria prima utilizada por cada empresa.

A Figura 18 exibe as amostras analisadas e já identificadas para as marcas HP (a), Lexmark (b) e Ricoh (c).

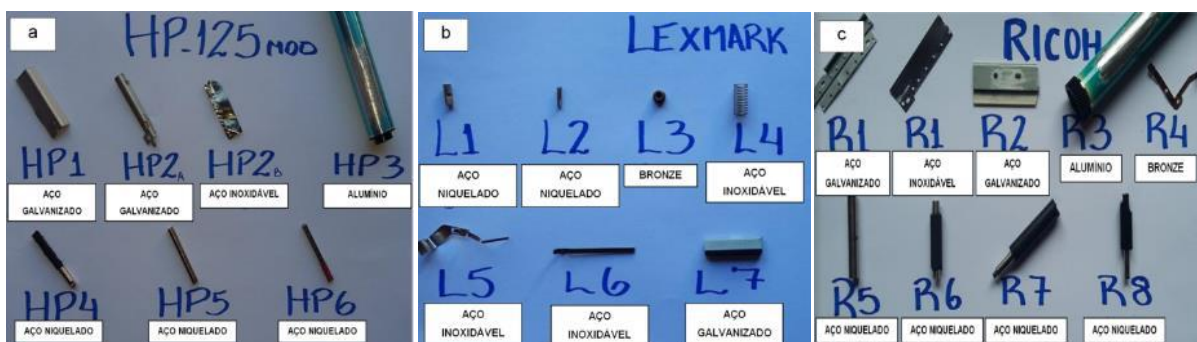


Figura 18 - Amostras das ligas metálicas identificadas.

### 5.2.3 Pó toner

As análises pontuais foram realizadas por MEV/EDS nas amostras do pó de toner das quatro marcas estudadas neste trabalho (HP, Samsung, Ricoh e Lexmark) e teve por finalidade conhecer a composição do pó e compará-las para verificação de mudanças decorrentes da produção de cada empresa. Os resultados estão expressos nas Figuras 19, 20, 21 e 22 respectivamente.

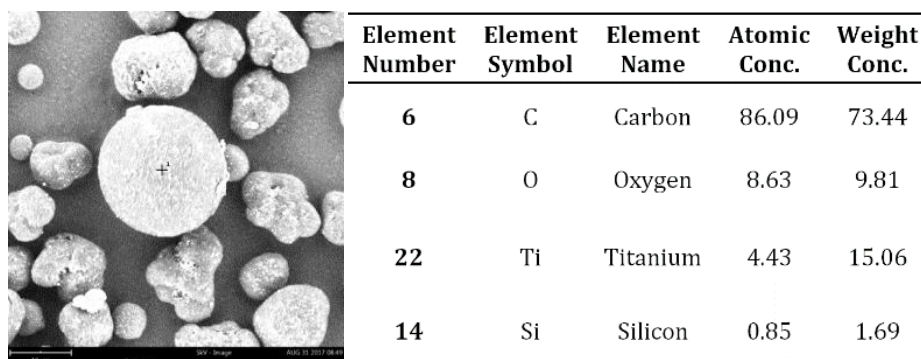


Figura 19 - Imagem e elementos encontrados no pó do toner da marca HP.

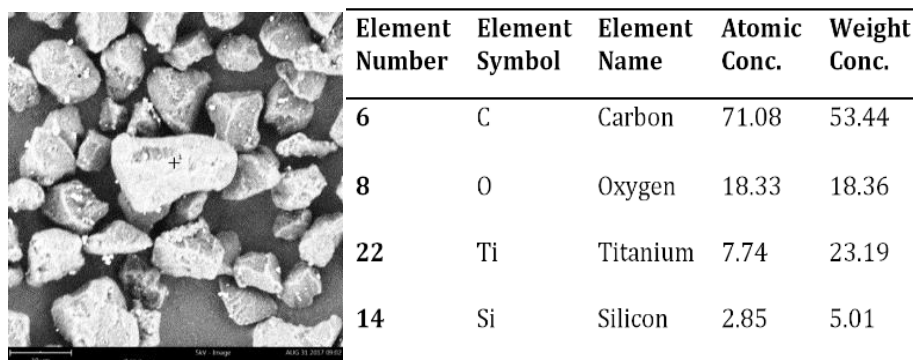
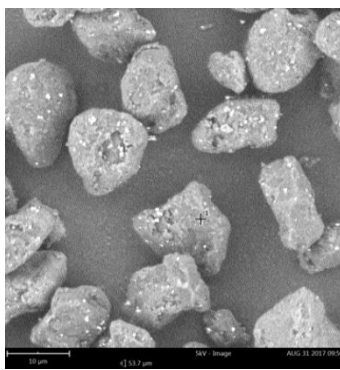


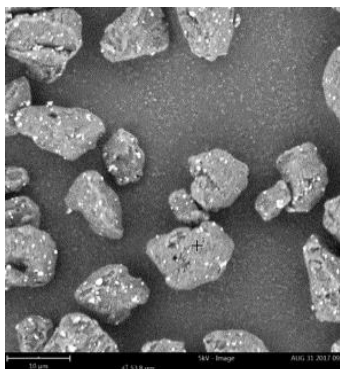
Figura 20 - Imagem e elementos encontrados no pó do toner marca Samsung.





Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	91.54	89.04
8	O	Oxygen	8.46	10.96

Figura 21 - Imagem e elementos encontrados no pó do toner marca Ricoh.



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	76.83	61.31
8	O	Oxygen	17.85	18.98
26	Fe	Iron	5.31	19.72

Figura 22 - Imagem e elementos encontrados no pó do toner marca Lexmark.

Os resultados dos ensaios de MEV/EDS realizados no pó de toner reafirmam o encontrado na literatura (39), a maior fração dos constituintes do pó são resinas poliméricas, basicamente Carbono (C). O Oxigênio e o Ferro encontrados em todas as análises estão ligados ao corante utilizado (pigmento), como é possível observar na Figura 23. Outros elementos químicos aparecem pontualmente, em alguns casos específicos, como ocorre com o Titânio e Silício e estes podem estar associados ao aditivo utilizado para controlar a qualidade da imagem.

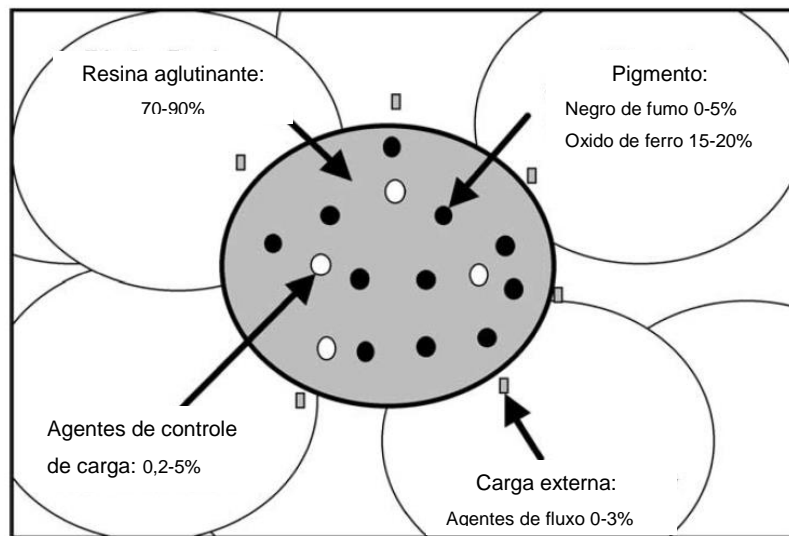


Figura 23 - Composição das partículas do pó de toner. Adaptado (39).

Em detrimento destes resultados optou-se por não considerar este pó parte dos constituintes potencialmente recicláveis, e em decorrência das concentrações de metais apresentado na composição um sistema de extração desses elementos metálicos é financeiramente/comercialmente não atraente.

Após todas estas caracterizações (polímeros, metais e pó) foi possível determinar a massa, em gramas, do conjunto de toner de cada marca, considerando as quantidades e marcas descritas na Tabela 2.

A Tabela 11 expõe as quantidades totais dos materiais obtidos neste estudo, separadas pelas respectivas marcas analisadas, bem como as perdas totais do processo.

Tabela 11 - Quantidade total dos materiais, em gramas, obtidos neste estudo.

Material (g)	Samsung	Ricoh	HP	Lexmark
<b>ABS</b>	1963,97	829,35		
<b>PC</b>	210,77	913,08		
<b>PS</b>			508,75	1114,37
<b>Outros componentes poliméricos</b>	48,24	60,97	224,88	83,17
<b>Aço niquelado</b>	552,42	1508,34	619,26	1129,34
<b>Aço galvanizado</b>	321,11	445,44	386,42	117,02
<b>Aço inoxidável</b>	1351,83	13,91	9,11	38,29
<b>Bronze</b>	10,78	1,66		8,43
<b>Alumínio</b>	233,04	228,26	190,69	

continua

				conclusão
<b>Outros componentes metálicos</b>	36,00	33,03	31,17	15,10
<b>Pó de toner</b>	788,67	392,55	65,47	473,46
<b>Perdas totais</b>	130,40	18,74	166,00	30,10

Nota-se a diversidade de materiais que compõem os cartuchos de toner, independente da marca. Os polímeros e ligas metálicas são os que possuem um alto potencial de reciclagem.

Os três principais polímeros encontrados foram acrilonitrilabutadieno estireno (ABS), policarbonato (PC) e poliestireno (PS) que são também os principais polímeros presentes em outros tipos de REEE.

Devido à constituição química e ao parâmetro de solubilidade similar das matrizes, estes polímeros podem ser consideradas como auto compatibilizantes, e deve ser considerada como alternativa para a produção de polímeros reciclados dos REEE (61).

Constatou-se que as marcas Samsung e Ricoh utilizam os polímeros ABS e PC nas carcaças do conjunto toner. Já as marcas HP e Lexmark usam predominantemente o PS.

As ligas metálicas de maiores massas nos cartuchos toneres são o aço inoxidável (este concentrado mais na marca Samsung), aço niquelado, aço galvanizado e em menor quantidade o Bronze. Também foi identificada uma quantidade significativa de Alumínio, material este, com massa constante em três das quatro marcas analisadas.

Com os resultados de classificação e identificação dos materiais foi possível elaborar o gráfico que ilustra as concentrações separadamente para cada marca analisada. Estas variações são mostradas na Figura 24.

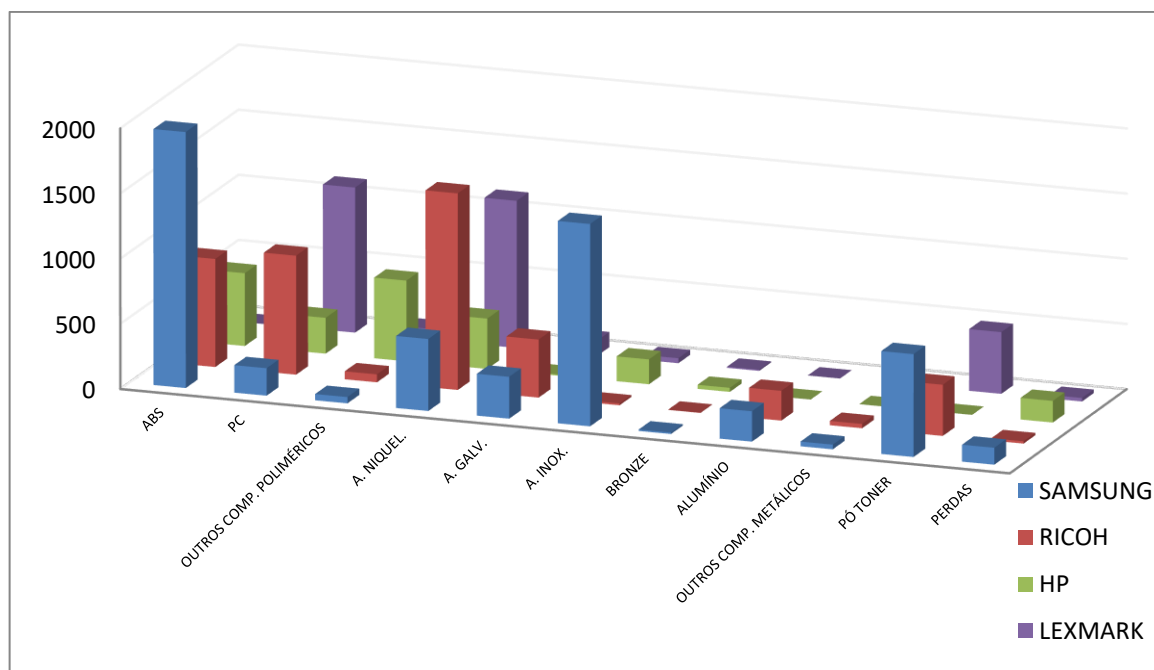


Figura 24 - Concentrações em massa dos constituintes para cada marca analisada.

Para as etapas seguintes o aço galvanizado e o aço niquelado foram considerados como aço carbono. Isso porque as quantidades destes elementos (Zn e Ni) no revestimento não representam um volume significativo que justifique tratamento de extração. O aço inoxidável tem valor comercial maior e por este motivo permaneceu separado no levantamento. A Figura 25 ilustra estas informações, considerando que:

- para este estudo foram utilizadas dezenove unidades de toner de diferentes marcas;
- dos 15,304kg de amostras analisadas constatou-se que 13,234kg representam materiais potencialmente recicláveis, já excluídos o pó e perdas do processo.

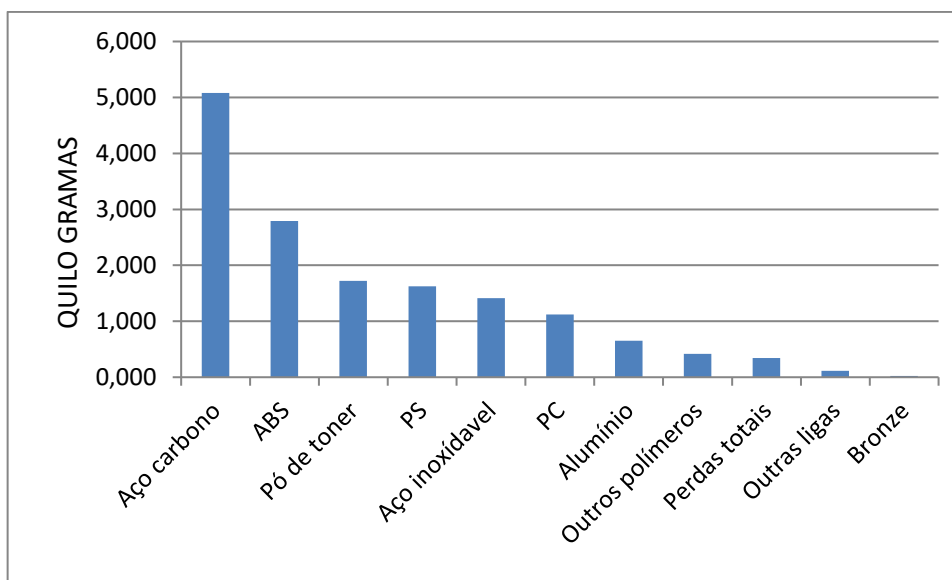


Figura 25 – Gráfico das concentrações dos materiais encontrados nos cartuchos toneres, em quilogramas.

De mesma forma, a Tabela 12 reporta os resultados gráficos da Figura 23 em percentuais de concentração dos elementos na composição e sua massa total no estudo.

Tabela 12 - Concentrações dos componentes, em percentuais, encontrados na amostra total dos toneres.

<b>Material</b>	<b>Concentração %</b>	<b>Massa (kg)</b>
Aço carbono	33%	5,08
Aço inoxidável	9%	1,41
Bronze	0%	0,02
Alumínio	4%	0,65
Outros componentes metálicos	1%	0,12
<b>Total Ligas Metálicas</b>	<b>47%</b>	<b>7,28</b>
ABS	18%	2,79
PS	11%	1,62
PC	7%	1,12
Outros componentes poliméricos	3%	0,42
<b>Total polímeros</b>	<b>39%</b>	<b>5,95</b>
Pó de toner	11%	1,72
Perdas totais	2%	0,35
<b>TOTAL</b>	<b>100,00%</b>	<b>15,304</b>
<b>Potencial reciclável</b>	<b>86,47%</b>	<b>13,234</b>

Neste trabalho a desmontagem manual foi utilizada para viabilizar uma melhor caracterização dos materiais, porém, como é possível observar na Figura 23 uma desmontagem manual em maior escala poderia ser interessante para a retirada de materiais de fácil identificação, como os polímeros identificados pelos fabricantes, as ligas metálicas de características físicas inconfundíveis (Alumínio e Bronze), pois do contrário, em uma rota automatizada, a partir dessa etapa o processamento mecânico de moagem dos materiais dificultaria este processo.

De qualquer forma, para continuidade do estudo proposto, os materiais permaneceram no processo.

### 5.3 PROCESSOS MECÂNICOS

Nesta etapa foi realizada a verificação do potencial de reciclagem dos toneres, simulando uma linha de produção mecanizada, com as etapas de moagem, separação magnética e eletrostática.

Isso permitiu verificar a viabilidade do processo de cominuição e separação dos elementos constituintes. Quanto maior for a segregação dos componentes maior será o potencial de reaproveitamento/reciclagem e o valor agregado das frações obtidas. Conhecendo as massas dos constituintes e seus percentuais foi possível determinar um percentual proporcional as massas totais, demonstradas na Tabela 12. Esta redução será necessária para facilitar as análises subsequentes.

#### 5.3.1 Moagem

Como citado na metodologia, os polímeros e os metais foram cominuídos separadamente em virtude da desmontagem manual como também para facilitar a operação dos moinhos. Inicialmente os materiais passaram por uma moagem grosseira no moinho de martelos, isso permitiu a redução do volume, bem como facilitou a introdução do particulado no moinho de facas.

Ao final do processo de moagem os materiais foram pesados e as perdas foram inferiores a 2% para as ligas metálicas e 3% para os polímeros. A Figura 26 exhibe os materiais moídos no (a) moinho de martelo e (b) moinho de facas.



Figura 26 - Materiais poliméricos e metálicos moídos em granulometria variada, (a) moinho de martelo; (b) moinho de facas.

### 5.3.2 Separação Magnética

Como referenciado anteriormente, a partir desta etapa usou-se uma fração onde os materiais previamente cominuídos (ligas metálicas - aço carbono, aço inox, bronze, alumínio e outras ligas; polímeros – ABS, PS, PC e outros polímeros) foram misturados proporcionalmente a sua presença nos toneres. Esta redução ocorreu da seguinte maneira:

Conhecendo o percentual total dos polímeros (39%), mostrado na Tabela 12 e sabendo que os polímeros misturados e cominuídos após o processo de moagem não seriam segregados em nenhum dos processos seguintes (a partir desta etapa é possível obter apenas uma blenda polimérica), determinou-se uma massa que, em volumes e quantidade de material, é adequada ao uso nos equipamentos. Esta quantidade arbitrada foi de 95 gramas.

Da mesma forma, conhecendo que o percentual dos materiais metálicos (47%) é possível determinar a massa desses elementos metálicos para a amostra reduzida, através de uma simples regra de três. A Figura 27 ilustra este cálculo.

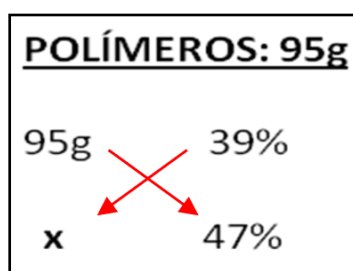


Figura 27 - Cálculo para obtenção das proporções de materiais - fração reduzida.

A quantidade de material metálico foi de 115 gramas, isso representa os 47% do total de material da amostra. Para determinar os percentuais dos elementos metálicos separadamente (aço carbono, aço inoxidável, alumínio e outros componentes metálicos) utilizou-se a mesma metodologia. Conhecendo agora a quantidade de material metálico total, usou-se a regra de três para determinação unitária de cada elemento. Os percentuais mantiveram-se fidedignos para todos os constituintes metálicos apresentados na Tabela 12. A massa total da amostra reduzida foi de 210 gramas, com variação máxima de 2%.

Os resultados obtidos no separador magnéticos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultado da separação magnética.

<b>SEPARADOR MAGNÉTICO</b>				
<b>Massa total de análise</b>		207 g		
<b>Alimentador</b>		60 Hz		
<b>Alimentação por minuto:</b>		134 g/min		
<b>RPM</b>	<b>Material Magnético(g)</b>	<b>Material não magnético (g)</b>	<b>Perdas (g)</b>	<b>Desvio</b>
<b>80</b>	98,62	102,11	6,92	2,467803
<b>85</b>	97,72	102,43	7,53	3,330473
<b>90</b>	97,66	103,31	6,71	3,995153
<b>95</b>	97,09	103,76	6,83	4,716402
<b>100</b>	98,49	103,35	5,84	3,436539
<b>105</b>	97,74	104,32	5,62	4,652763
<b>110</b>	97,69	104,25	5,74	4,63862

Comparando os resultados, a melhor segregação foi obtida a 80 RPM. Repetiu-se a análise para confirmação dos resultados. Esta análise mostrou-se eficiente, com baixo índice de perdas e pouca contaminação nas amostras. De maneira geral, as rotações de 85 a 110 RPM também apresentam resultados aceitáveis, mas com um índice maior de contaminação nas amostras.

A Figura 28 ilustra o material após a passagem pelo separador magnético a 80 RPM.



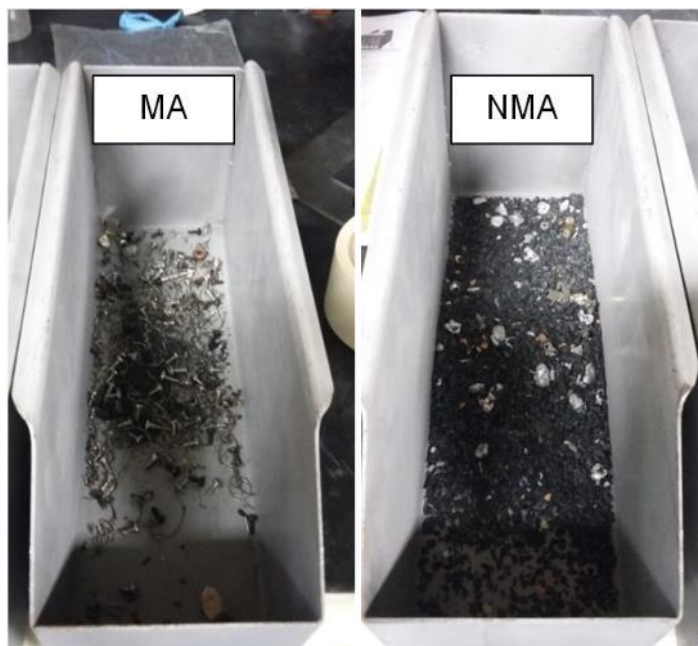


Figura 28 – Material segregado pelo separador magnético.

Os percentuais obtidos na separação magnética a 80 RPM estão descritos na Figura 29.

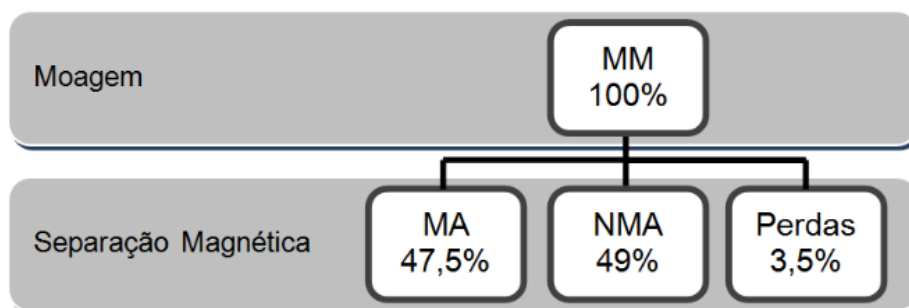


Figura 29 – Balanço de massa após separação magnética.

Uma análise por fluorescência de raios X de dispersão de energia (EDFRX) na fração magnética foi realizada para identificar a composição principal do material. Como se trata de uma amostra fracionada e heterogênea foi necessário realizar três análises em três diferentes amostras (A, B e C), obtendo assim uma média fidedigna dos elementos presentes nesta etapa da separação. A Figura 30 apresenta o material magnético em foco.



Figura 30 - Fração magnética analisada por EDFRX.

Os resultados destas análises estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados da análise na fração magnética.

<b>Amostra</b>	<b>Unidade</b>	<b>Zinco</b>	<b>Níquel</b>	<b>Cobre</b>	<b>Ferro</b>	<b>Cromo</b>
<b>A1</b>	%	34,275	5,067	0,471	56,866	0,274
<b>A2</b>	%	34,256	7,906	0,366	48,285	7,746
<b>A3</b>	%	0,157	33,0	18,839	46,659	0,382
<b>B1</b>	%	0,39	22,7	11,785	62,166	1,335
<b>B2</b>	%	24,587	6,194	5,094	62,486	0,48
<b>B3</b>	%	25,226	16,452	9,46	45,027	1,528
<b>C1</b>	%		38,838	6,138	53,041	0,502
<b>C2</b>	%	0,221	21,948	0,093	74,646	0,116
<b>C3</b>	%	0,254	14,32	2,12	75,152	2,959
<b>MÉDIA</b>	%	14,921	18,497	6,040	58,259	1,536

Observa-se a massiva presença de metais ferrosos na fração magnética, algo já esperado e que corrobora a eficiência desse separador.

Para a continuidade do estudo somente o material não magnético (NMA) foi enviado para a separação eletrostática.

### 5.3.3 Separação eletrostática

A separação eletrostática foi realizada com três variações na tensão (de 20,25 e 30 kV). Estes parâmetros foram estabelecidos antes do início da análise. Os resultados da separação eletrostática estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados da separação eletrostática.

Massa total de análise		102,13 g		
Tensão (kV)	Não condutor	Misto	Condutor	Perdas
20	27,56	48,7	21,73	4,14
25	60,03	15,25	22,57	4,28
30	71,5	4,22	21,08	5,33

O resultado de melhor segregação, com baixa interferência de contaminantes, foi obtido com uma tensão de 30kV. A Figura 31 exibe o material separado pelo processo eletrostático.

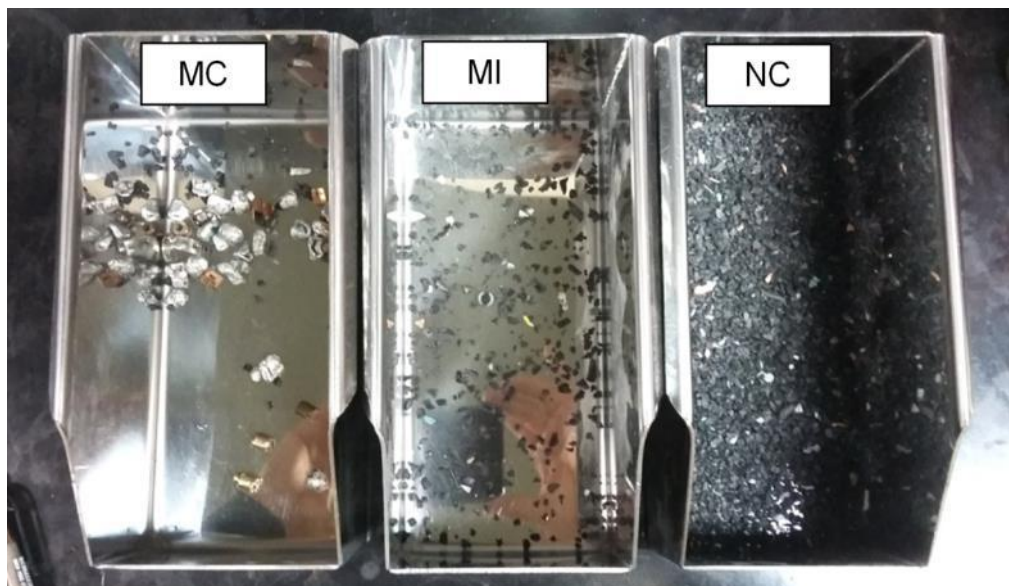


Figura 31 – Material segregado pelo separador eletrostático a tensão de 30kV.

Os resultados desta separação estão descritos em percentuais de massa na Figura 32.

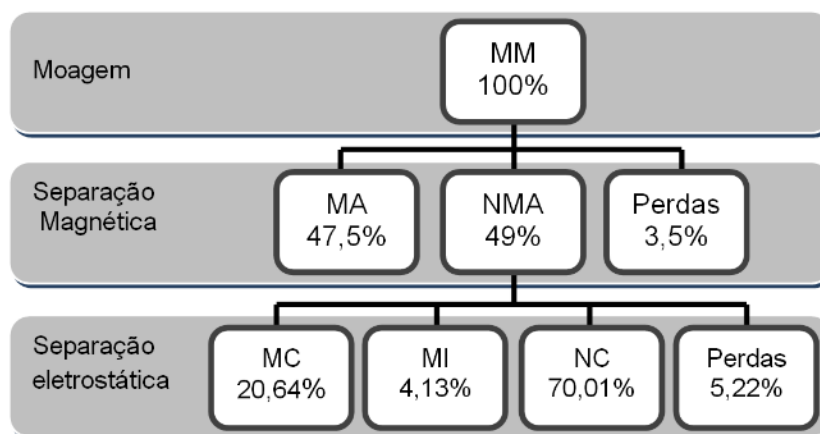


Figura 32 – Balanço de massa após separação eletrostática.

O material não condutor (NC) apresentou o maior percentual retido e segregado, indicando a massiva presença de polímeros. Os materiais condutores (MC) concentraram a maioria dos metais passantes na separação magnética. Os materiais mistos apresentam alguns polímeros carregados ou com uma mistura não liberada no processo de moagem.

Para determinar os materiais constituintes separados nessa etapa foram realizadas duas análises de fluorescência de raios X de dispersão de energia (EDFRX) em cada amostra (material não condutor (NC); material misto (MI) e material condutor (MC)). Os resultados estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16 – Concentração de materiais encontrados na amostra.

Amostra	Unidade	Balanço	Zinco	Níquel	Cobre	Ferro	Cromo	Alumínio
NC	ppm	976090,2	387,2			956,92		
NC-2	ppm	966490,8	259,84			1638,94		
MI	%		41,252			53		
MI -2	%			14,525		62,433	8,984	
MC	%				57,45			36,033
MC -2	%				52,954			28,276

A amostra de material condutor concentrou a maior fração de alumínio e cobre, com pouca contaminação por polímeros. O material classificado como misto, apesar de pouca representatividade em massa, apresenta contaminação com aço inoxidável e aço galvanizado (que deveriam ter sido segregado no separador magnético). Os polímeros concentraram-se na fração não condutora, com percentuais superiores a

96% da amostra (Balanço – representa elementos não quantificados pelo equipamento como o H, C, O e N) e baixa taxa de contaminação por aço galvanizado.

### 5.3.4 Determinação do potencial econômico dos constituintes do cartucho toner

Com os resultados obtidos após estas análises é possível determinar o valor agregado dos constituintes do cartucho toner.

A Tabela 17 apresenta os valores comerciais atualizados para a venda dos materiais junto às Cooperativas visitadas e os sites analisados.

Tabela 17 - Valores obtidos para os constituintes do toner em Reais.

Material	Cooperativa 1*	Cooperativa 2*	Cooperativa 3*	Sucata. com	CEMPRE	Média por Kg
ABS				1,34		1,34
PC				1,42		1,42
PS				1,27		1,27
Outros elementos poliméricos	1,00	1,30	0,80	1,58	0,9	1,12
Aço inoxidável			2,50	2,00		2,25
Aço Carbono/ Galvanizado/ Niquelado	0,25	0,28	0,25		0,60	0,34
Bronze	18,50	12,50	13,00	12,00		14,00
Alumínio	3,90	3,50	4,00	3,00	4,00	3,34

\*Informações sobre as cooperativas no Anexo 1.

As informações coletadas junto às Cooperativas e Associações demonstram que não há interesse comercial na separação correta dos polímeros e das ligas metálicas. Para a maioria, os polímeros apresentados não recebem uma classificação, ficando eles misturados a outros polímeros. O único polímero com foco comercial diferenciado é o Polietileno tereftalato – PET, que neste estudo não foi detectado na composição dos cartuchos toneres. As ligas metálicas só passam por uma triagem quando possível a identificação visual do material, e tão somente para as ligas de maior valor agregado (alumínio e cobre).

A justificativa para que isso ocorra é unânime: o custo da desmontagem e separação não compensa o valor para a venda. Manter os associados ou cooperados neste processo demorado acarreta perdas no processo final. O foco é sempre o

material de valor agregado maior ou com maior volume e de fácil identificação. O que não é comercializado é descartado.

O toner em especial é classificado como rejeito para estas entidades. Não pelo potencial do equipamento em si, mas pelo tempo de desmontagem e o excesso de pó remanescente neste processo. O Município de Porto Alegre também proíbe que estas entidades realizem a desmontagem de equipamento eletrônicos nos galpões, isso em virtude da falta de condições de trabalho adequado para isso, da complexidade geralmente encontrada nestes resíduos e seu potencial tóxico.

Entretanto, os valores apresentados na Tabela 16 reafirmam a capacidade de lucro na correta separação dos materiais presentes nos cartuchos de toneres, sendo necessário para isso um sistema de gestão adequado e uma segregação eficiente, que permita a venda destes componentes.

Com base nos valores coletados é possível determinar o potencial econômico para a amostra fonte desse estudo, considerando as concentrações obtidas e ilustradas na Tabela 12.

A Tabela 18 exibe as concentrações dos materiais presentes nos cartuchos de toneres considerando os valores, em massa, obtidos na etapa de desmantelamento manual e faz esta análise de potencial econômico.

Tabela 18 - Valores de mercado, em reais, para a amostra toner – separação manual.

<b>Material</b>	<b>Massa (kg)</b>	<b>Valor médio (R\$)</b>	<b>Valor obtido (R\$)</b>
Aço carbono	5,08	0,34	1,73
Aço inoxidável	1,41	2,25	3,17
Bronze	0,02	14,00	0,28
Alumínio	0,65	3,34	2,17
ABS	2,79	1,34	3,74
PS	1,62	1,27	2,06
PC	1,12	1,42	1,59
Outros componentes poliméricos	0,42	1,12	0,47
<b>TOTAL</b>	<b>13,23</b>		<b>15,21</b>

Nesta análise foram utilizados 13,234Kg, esta massa representa a quantidade com potencial de reciclagem, obtida com a separação manual e obteve-se um valor

proposto de venda de R\$ 15,21. Se considerar uma tonelada de cartuchos de toneres pós-consumo essa sigla representaria um montante de R\$ 1149,31. Portanto, para cada Quilograma de cartucho reciclado o valor obtido seria de R\$ 1,15. Importante salientar que, para este estudo, foram cotados somente os valores da venda dos materiais, não levando em consideração o tempo e os custos de mão de obra/ferramentas/energia/impostos/etc. para a segregação.

Analisando estes resultados e compilando com os resultados obtidos no processo mecânico pode-se obter um comparativo ao apresentado na separação manual. Entretanto, no processo mecânico não há uma distinção direta dos materiais como na etapa manual. Isso remete bem a realidade das Cooperativas e Associações, onde os polímeros e as ligas metálicas não recebem uma prévia segregação.

Para que possamos estimar os valores foram consideradas as seguintes ponderações:

- os materiais magnéticos (MA) obtidos após o processo de separação magnética serão computados como Aço Carbono, considerando o valor em massa obtido a 80 RPM, conforme Tabela 13;
- os materiais condutores (MC) obtidos após o processo de separação eletrostática a Tensão de 30kV serão computados como alumínio, material este com maior representatividade na mistura;
- os materiais não condutores (NC) obtidos após o processo de separação eletrostática a Tensão de 30kV serão computados como ABS, material também com representatividade considerável na mistura.

A partir destas considerações, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Valores de mercado, em reais, para a amostra toner – separação mecânica.

<b>Material</b>	<b>Massa (Kg)</b>	<b>Valor médio por Kg (R\$)</b>	<b>Valor total (R\$)</b>
<b>Material Magnético (MA) - Aço Carbono</b>	0,09862	0,34	0,03
<b>Material Condutor (MC) - Alumínio</b>	0,02108	3,34	0,07
<b>Material Não Condutor (NC) - ABS</b>	0,07150	1,34	0,09
<b>TOTAL</b>	<b>0,1912</b>		<b>0,19</b>

Considerando a massa total da amostra inicial (13,23kg), já descontado as perdas do processo mecânico (6%), levando em consideração as massas obtidas após as análises de separação magnética e separação eletrostática, apresentadas nas Tabelas 13 e 15 respectivamente, e levando as concentrações em massa do ABS, aço carbono e alumínio, pode-se chegar a um valor total de venda para os materiais obtidos neste estudo de R\$ 12,43 para os 12,44kg, ou seja, entorno de R\$1,00 para cada quilograma comercializado. Valor este semelhante ao obtido na etapa de desmantelamento manual. Porém, avaliando uma linha de produção continuada e um menor tempo para obtenção desses materiais o processo mecânico pode ser considerado mais atrativo, isso em consequência da quantidade de material obtido sem exposição humana ao pó.



## 6. CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados com os cartuchos toner de impressão podemos perceber de antemão que o modelo utilizado para a fabricação desses produtos, independente da marca, dificulta um método universal de reciclagem, muito disso em detrimento da quantidade de componentes.

Neste estudo foram averiguadas duas linhas na tentativa de viabilizar a reciclagem destes cartuchos: uma através da desmontagem manual e outra no processo mecânico.

O processo manual de desmontagem mostrou eficiência quanto à obtenção de materiais devidamente segregados, otimizando o valor conjunto do toner. Pode-se afirmar, portanto, que este processo traria boa rentabilidade de reciclagem.

Em relação à caracterização dos materiais, primeiramente verificou-se que 86% dos constituintes do cartucho toner apresentam materiais potencialmente recicláveis, dos 15,304kg de amostras analisadas 13,234kg apresentaram algum material com valor comercial, já excluídos o pó e perdas do processo.

Os volumes mais expressivos são de ligas metálicas e polímeros. Dentre as ligas metálicas destacam-se o aço carbono (conjuntamente como aço galvanizado e aço níquelado encontrado nas análises). Esta concentração atinge uma representatividade de 33% da massa total. Entre os polímeros a maior concentração é de ABS, com 18% da massa total. Entretanto, o PS e o PC também estão presentes no conjunto, e somados alcançam igualmente o percentual de 18%.

A cominuição através de moinhos foi o primeiro processo mecânico adotado e permitiu um desmonte inicial do resíduo. Neste processo, em escala industrial, a sucção do pó por processo de aspiração seria obrigatória, permitindo a redução da contaminação para os processos subsequentes e principalmente devido a questão de saúde ocupacional.

Os resultados do processo de separação magnética mostraram-se eficientes, indicando que a 80 RPM o equipamento realizou uma segregação com baixos índices de contaminação nas amostras e percentuais de perdas aceitáveis. Foram obtidos 47,5% de material magnético e 49% de material não magnético. As demais rotações demonstraram boa separação, entretanto, com um índice de contaminação maior nas amostras.

A separação eletrostática realizada na amostra confirma que a 30 kV houve uma baixa quantidade de material misto (4,13% - mistura de condutor e não condutor), permitindo um melhor aproveitamento dos elementos condutores, onde se obteve um percentual de 20,64% (alumínio e cobre). Os materiais não condutores apresentaram um percentual maior, atingindo 70,01% (polímeros na grande parte). A redução na tensão do eletrodo gerou um aumento no material misto e maior contaminação das amostras.

Dentre as rotas estudadas (manual e mecânica) e considerando a análise de mercado para a venda dos materiais pode-se afirmar que uma separação manual oferece índices melhores de segregação por tipo de material se comparado com o processo mecânico. O processo manual permite uma separação consistente dos materiais presentes no cartucho toner. Entretanto, neste estudo, este processo não confirmou valores de venda dos materiais maiores que o apresentado pelo processo mecânico. Outro fator importante é que este sistema manual de segregação se mostra demorado e expõe pessoas ao risco de contaminação pelo pó remanescente dentro do conjunto, sendo este o principal motivo pelo qual o Município de Porto Alegre não admite a desmontagem de equipamentos eletroeletrônicos nas dependências das Cooperativas atendidas pela coleta seletiva.

O processo mecânico é indicado para a obtenção de ligas e/ou misturas de materiais de menor potencial econômico, mais indicado para uma linha contínua de processamento. Isso ocorre pela desvalorização comercial quando não se tem uma segregação total dos materiais (p. ex. aço carbono misturado com aço inoxidável).

Após as análises dos materiais obtidos pela separação magnética e eletrostática e considerando os valores obtidos nas Cooperativas e sites quanto ao tipo de classificação para a venda destes resíduos pode-se afirmar que um sistema mecânico de segregação tornaria o conjunto toner um elemento passível de reaproveitamento e reciclagem dentro das próprias Cooperativas e Associações, desde que tomadas as devidas precauções com contaminação ocupacional e ambiental. Hoje, todo este material é descartado em aterros sanitários, como afirmam os próprios cooperados.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A presente pesquisa não esgota os inúmeros métodos que podem ser empregados para a separação dos componentes do cartucho toner, bem como, estudos relativos aos tratamentos posteriores que podem ser realizados nos elementos gerados a partir dos resíduos. Algumas sugestões para trabalhos futuros incluem:

- Análise de custos para a comparação da implantação de uma linha de produção manual ou mecânica junto as Cooperativas e Associações de Catadores. A análise de custo deve levar em conta a quantidade de material passível de recuperação gerado e transportado aos centros de triagem, seu custo de recuperação e seu valor de mercado;
- A viabilidade dos processos de segregação em escala industrial para o pó remanescente do toner e seu potencial de reuso;
- Estudo de rotas alternativas para os processos de segregação entre polímeros e entre metais, como por exemplo, o uso de separação por densidade.

## BIBLIOGRAFIA

1. **Maragos, K. G., Hahladakis, J. N., Gidarkos, E.** Qualitative and quantitative determination of heavy in waste cellular phone. *waste Management*. 9, 2016, Vol. 33, pp. 19-36.
2. **Tanskanen, P.** Management and recycling of electronic waste. *Acta Materialia*. 3, 2013, Vol. 61.
3. **Barbosa, M. T. G., Coura, C. V. G. and Mendes, L. O.** Estudo sobre a areia artificial em substituição à natural para confecção de concreto. *Ambiente Construido*. 2008, Vol. 8, 4.
4. **Charles, R. G., Douglas, P., Hallin, I.L., Matthews, I., Liversage, G.** An investigation of trends in precious metal and copper content of RAM modules in WEEE: Implications for long term recycling potential. *Waste Management*. 2017, Vol. 60.
5. **Cucchiella, F., D'Adamo, I. L., Koh S. C., Rosa, P.** Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, Vol. 51.
6. **Zhang, Z. Y., Zhanga, F. S., Yao, T. Q.** An environmentally friendly ball milling process for recovery of valuable metals from e-waste scraps. *Waste Management*. 2017, Vol. 68.
7. **Lingen Z., Zhenming X.** A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*. 2016, Vol. 127.
8. **Khanna, R., Cayumil, R., Mukherjee, P.S, Sahajwalla, V.** A Novel Recycling Approach for Transforming Waste Printed Circuit Boards into a Material Resource. *Procedia Environmental Sciences*. 2014, Vol. 21.
9. **Rocchetti, L., Vegliò, F., Kopacek, B., Beolchini, F.** Environmental Impact Assessment of Hydrometallurgical Processes for Metal Recovery from WEEE Residues Using a Portable Prototype Plant. *Environmental Science & Technology*. 47, 2013, Vol. 3.
10. **George S. W. Jr., Nicholas H. S., Nien-Hwa, L. W.** Method for Efficient Recovery of High-Purity Polycarbonates from Electronic Waste. *Environmental Science & Technology*. 49, 2015, Vol. 4.
11. **Union, Official Journal of the European.** Regulation (EC) No 1907/2006 Of the European Parliament and of the Council. 2006.
12. **Könczöl, M., Weiß, A., Gminski, R., Merfort, I., Sundermann, V.M.** Oxidative stress and inflammatory response to printer toner particles in human epithelial A549 lung cells. *Toxicology Letters*. 2013, Vol. 216, 2-3.
13. **Martin, J., Bello, D., Bunker, K., Shafer, M., Christiani, D., Woskie, S., Demokritou, P.** Occupational exposure to nanoparticles at commercial photocopy centers. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, Vol. 292.
14. **Ruan, J., Li, J., Xu, Z.** An environmental friendly recovery production line of waste toner cartridges. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, Vol. 185, 2.
15. **STEP, Solving the e-waste problem.** STEP. [Online] step-initiative. [Cited: 10 09, 2018.] <http://www.step-initiative.org/e-waste-challenge.html>.
16. **Parliament, European.** EU directive 2002/96/EC. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?jsessionid=5rGvTwJJvx6f48jy5gsXcY0Jn0bL31tYCBt1JpDjX1kq2PRjnh8N!34308876?uri=CELEX:32002L0096>>. Acesso em: 24/03/2014. 2002.

17. **Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., Böni, H.** Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review*. 2005, Vol. 25, 5.
18. **Baldé, C. P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P.** *The Global E-waste Monitor 2017 - Quantities, Flows, and Resources*. 2017.
19. *The Global E-waste Monitor 2017: Quantities, Flows, and Resources*. **Baldé, C. P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P.** s.l. : United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna., 2017.
20. **Magalini, F., Kuehr, R., Baldé, C. P.** *eWaste in Latin America: Statistical analysis and policy recommendations*. s.l. : GSMA and United Nations University Institute for the Advanced Study of Sustainability (UNU-IAS), 2015.
21. **Xu, L. Z. Z.** A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*. 2016, Vol. 127.
22. **Reck, B.K., Graedel, T.E.** Challenges in Metal Recycling. *Science*. 2012, Vol. 337.
23. **JORC.** *Australasian Code for Reporting of Exploration Results, Mineral Resources and Ore Reserves* . s.l. : Joint Ore Reserves Committee, 2012.
24. **CUI, J. and ZHANG, L.** Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2–3, 2008, Vol. 158.
25. **GUO, J., GUO, J. and XU, Z.** Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, Vol. 168.
26. **Cuddington, J.T.** An analogy between secondary and primary metals. *Resources Policy*. 2008, Vol. 33.
27. **Oguchi, M., Murakami, S., Sakanakura, H., Kida, A., Kameya, T.** A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. *Waste Management*. 2011, Vol. 31.
28. **Ongond, F. O., Williams, I. D., Whitlock, G.** Distinct Urban Mines: Exploiting secondary resources in unique anthropogenic spaces. *Waste Management*. 2015, Vol. 45.
29. **Andreas, M.** International Cooperation for Metal Recycling From Waste Electrical and Electronic Equipment. *Journal of Industrial Ecology*. 2010.
30. **Sharpe, R. G., Goodall P. A., Neal A. D., Conway P. P., West A. A.** Cyber-Physical Systems in the re-use, refurbishment and recycling of used Electrical and Electronic Equipment. *Journal of Cleaner Production*. 2018, Vol. 170.
31. **Programme., United Nations Environment.** *Metal recycling: opportunities, limits, infrastructure*. s.l. : UNEP, 2013.
32. **Cui, J., Forssberg, E.** Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, Vol. 99, 3.
33. **Luda, M. P.** Recycling of Printed Circuit Boards, Integrated Waste Management Sunil Kumar, Intech Open. *Intech Open*. [Online] 2011. [Cited: Junho 25, 2017.] <https://www.intechopen.com/books/integrated-waste-management-volume-ii/recycling-of-printed-circuit-boards>.
34. **Schaik, A. V., Reuter, M. A.** Material-Centric (Aluminum and Copper) and Product-Centric (Cars, WEEE, TV, Lamps, Batteries, Catalysts) Recycling and DfR Rules. *Handbook of Recycling*. 2014.
35. *Recuperação de Metais a Partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico em Placa de Circuito Impresso Obsoletos*. **Morais, V. T.** São Paulo : s.n., 2011.

36. **Worrel, E., Reuter, M.** *Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists*. s.l. : Elsevier, 2014.
37. **Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J.** Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*. 2009, Vol. 29.
38. **Garforth, A.A., Ali, S., Martínez, J. H., Akah, A.** Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2004, Vol. 8, 6.
39. **Ahmadi, A., Williamson, B. H., Theis, T. L., Powers, S. E.** Life-cycle inventory of toner produced for xerographic processes. *Journal of Cleaner Production*. 2003, Vol. 11, 5.
40. **Li, J., Shrivastava, P., Gao, Z., Zhang, H.C.** Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*. 2004, Vol. 27, 1.
41. **Luz, A. B., Sampaio, J. A., França, S. C. A.** *TRATAMENTO DE MINÉRIOS*. Rio de Janeiro : CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM, 2010.
42. **Topkaya, Y., Sevinç, N., Günaydin, A.** Slag treatment at Kardemir integrated iron and steel works. *International Journal of Mineral Processing*. 2004, Vol. 74, 1.
43. **Martin, J., Bello, D., Bunker, K., Shafer, M., Christiani, D., Woskie, S., Demokritou, P.** Occupational exposure to nanoparticles at commercial photocopy centers. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, Vol. 298.
44. **Brasil.** Política Nacional dos Resíduos Sólidos. 2010.
45. **Parliament, European.** *RoHS Off. J. Eur. Union. Directive 2002/95/EC: the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*. 2003.
46. **H. M. Veit, A. M. Bernardes.** *Electronic Waste: Generation and Management*. Springer International Publishing. 2015.
47. **Department for Environment, Food and Rural Affairs.** *Guidance on best available treatment recovery and recycling techniques and treatment of waste electrical and electronic equipment (WEEE)*. London : s.n., 2006.
48. **California, State Government of.** California Department of Toxic Substances Control. [Online] [Cited: 06 12, 2018.] <https://www.dtsc.ca.gov/hazardouswaste/rohs.cfm>.
49. **Tong, Xin. Yan, Lin.** From Legal Transplants to Sustainable Transition. *Journal of Industrial Ecology*. 2013, Vol. 17, 2.
50. **Johnson, M. F., Huisman, C., Michelle, J. V.** Modelling the levels of historic waste electrical and electronic equipment in Ireland. *Resources and Conservation*. 2017.
51. **Awasthi, A. K., Li, J.** Management of electrical and electronic waste: A comparative evaluation of China and India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 76, 2017.
52. **Queiroz, Guilherme de C. Gasparino, Bruno F. Coltro, Leda.** Reciclagem de materiais plásticos: a importância da identificação correta. *Polímeros ciência e tecnologia*. 2008, Vol. 18, 2.
53. **ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas.** Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia. Rio de Janeiro : s.n., 2008. 8.
54. **Bernardes, D. P.** *Emprego de Processos Físicos na Recuperação de Metais Provenientes de Resíduo Eletroeletrônicos*. s.l. : UFRGS, 2015.
55. **Hamerski, F.** Emprego de processamento mecânico na concentração de cobre a partir de placas de circuito Impresso. *Tese de Doutorado*. Porto Alegre : Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

56. **Ashton, E. G.** Design, Inovação e Sustentabilidade: Estudo da Reciclagem de Produtos Multi-materiais Poliméricos sem Separação Prévia. *Lume*. [Online] 2017. [Cited: Fevereiro 25, 2019.] <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/169250/001047970.pdf?sequence=1>.
57. **Veit, H. M., Pereira, V. C., Diehl, T. R., Bernardes, A. M., Tenório, J. A. S.** Reciclagem de Cobre de Sucatas de Placas de Circuito Impresso. *Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologias em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável*. 2004.
58. **Sucatas.** sucatas.com. [Online] 2019. [Cited: Março 03, 2019.] <http://sucatas.com/portal/pages/internas/Tabela-Nacional-de-Preços-0>.
59. **CEMPRE, Compromisso Empresarial para Reciclagem.** CEMPRE. [Online] [Cited: Abril 04, 2019.] <http://cempre.org.br/servico/mercado>.
60. **Ester C., Enric C.** Polyethylene comonomer characterization by using FTIR and a multivariate classification technique. *Talanta*. 2017, Vol. 163.
61. **Hirayama, D.** *Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos eletrônicos na forma de blendas poliméricas*. São Paulo : Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP, 2015.
62. **Tundisi, J. G.** A review of basic ecological processes interacting with production and standing-stock of phytoplankton in lake and reservoirs in Brazil. *Hydrobiologia*. 1983, Vol. 100.

## ANEXO 1

Relação das Cooperativas e Associações de reciclagem de material visitadas na Cidade de Porto Alegre para levantamento de preços:

1. COOPERATIVA DE TRABALHO SOCIOAMBIENTAL MÃOS UNIDAS. Rua Sérgio JungblutDieterich, S/N, Bairro Sarandi - CEP 91060-410. CNPJ: 22.566.037/0001-14.
2. ASSOCIAÇÃO COMUNITÁRIA DE MULHERES NA LUTA. Rua Jayme Tolpolar, 375, Bairro Farrapos – CEP 90245-300. CNPJ: 18.848.159/0001-26.
3. COOPERATIVA MÃOS UNIDAS SANTA TERESINHA. Rua Paraíba, 177, Bairro Floresta – CEP 90220-100. CNPJ: 21.471.775/0001-15.
4. ASSOCIAÇÃO DE TRABALHADORES DE MATERIAL RECICLADO SANTÍSSIMA TRINDADE. Rua Bernardino Silveira Amorim, 2315 Bairro Santa Rosa – CEP 91160-001. CNPJ: 28.993.530/0001-05.