

## **Aplicação da diretiva WEEE: Vitrificação de e-Waste.**

Silva, A.C.<sup>1,2</sup>, Pidone, L.<sup>1</sup>, Mello-Castanho, S.R.H.<sup>1</sup>

*(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brasil*

*(2) Consulmat Ltda. – Rua Juan Lopes, 159, São Carlos, SP, Brasil*

O objetivo da Diretiva WEEE é a mitigação dos resíduos derivados de equipamentos elétricos e eletrônicos (e-waste), assim como reduzir o impacto sobre o meio ambiente do ciclo de vida destes equipamentos. Atualmente aplicada aos fabricantes e distribuidores de equipamentos elétricos e eletrônicos na União Européia, baseia-se no princípio Pigouviano, onde o responsável pela colocação no ambiente de produtos potencialmente poluidores em algum momento de seu ciclo de vida, é também o responsável jurídico e financeiro pela poluição causada. Tal diretiva é tendência mundial, e implica em uma demanda crescente na busca de novas soluções tecnológicas para a adequada destinação de resíduos. Neste contexto de amplo espectro, estão também inseridos os equipamentos médico-hospitalares que fazem uso de dispositivos eletrônicos. O presente estudo propõe a obtenção de vidros passíveis de serem utilizados como produto de valor comercial contendo até 40% em massa de e-waste de origem médico/hospitalar. Os resíduos foram previamente triturados e calcinados. Preparou-se vidros aventurina de cobre e ferro através da modificação da composição básica dos vidros soda-cal-borosilicato. Após a fusão à temperatura de 1300°C, os vidros foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, DRX e MEV-EDX. A estabilidade química foi avaliada por ensaios de ataque hidrolítico. Os vidros demonstraram uma alta estabilidade química e ambiental, similar a de um vidro soda-cal comercial, ademais de atrativa aparência, viabilizando seu uso em produtos destinados à decoração e /ou arquitetura.

**Palavras Chave:** Diretiva WEEE, Vitrificação, e-Waste, Meio ambiente

### **1 - Introdução**

A regulamentação do descarte de equipamentos elétricos e eletrônicos é o objeto da diretiva WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment), a qual originou-se nos países que da União Européia em janeiro de 2003 e desde então vem sendo implementada. Esta diretriz abrange o tratamento e reciclagem de equipamentos eletro-eletrônicos. Ela foi criada para encorajar a reutilização e reciclagem dos resíduos provenientes destes equipamentos e mitigar o descarte dos mesmos ao meio ambiente. Os fabricantes tradicionalmente consideravam os

custos devido ao impacto ambiental de seus produtos, “externos” ao seu processo e à sua política de formação de preços, ou seja, estes se constituem em externalidades, a serem absorvidas pela população como um todo. Desta forma eximiam-se da responsabilidade financeira sobre os danos ambientais e de saúde pública causados por seus produtos em qualquer fase de seu ciclo de vida, desde a produção ao descarte. Considerando o Princípio Pigouviano<sup>(1)</sup>, externalizando-se tais custos, por consequência o preço final do produto não reflete o custo real de produção, proporcionando ao produtor vantagens econômicas por meio da degradação ambiental e da saúde de terceiros, sejam eles ou não usuários e/ou beneficiários do uso do mesmo. Tal postura não está de acordo com os preceitos éticos aceitos atualmente pela sociedade. A Diretriz WEEE ao exigir que os fabricantes se responsabilizem e paguem os custos de coleta, reutilização, reciclagem e recuperação de matérias primas de seus produtos ao fim da vida útil, “internaliza” as “externalidades”, ou seja, leva a que o preço final a ser praticado por estes produtos, reflita não apenas seus custos de produção, vendas e administração, mas também os custos ambientais e sociais, estes últimos consequência dos danos à saúde pública ocasionada pelos mesmos. Desta forma ao dirimir a vantagem econômica auferida por práticas não sustentáveis e não éticas, sob o ponto de vista ambiental e da saúde pública, busca estabelecer o equilíbrio entre preço e custos reais sustentáveis. Em futuro próximo, diretivas e normas de tal natureza deverão surgir para toda classe de produtos industriais, mas não por acaso, a normativa WEEE está entre as iniciativas já em implementação; os equipamentos eletroeletrônicos, da qual ela trata, estão entre os produtos industriais que se destacam por consumirem quantidades relevantes de metais pesados, de transição e terras raras, potenciais causadores de danos ambientais e de saúde pública, apresentando na maioria dos casos natureza carcinogênica. Destacam-se ainda por serem produtos produzidos em quantidades crescentes, pois em geral, obedecem a preceitos mercadológicos de obsolescência planejada, ou seja, apresentam curta vida operacional e desatualização tecnológica em curtos períodos de tempo. Resultam desta forma,

ao fim de sua vida útil, em um tipo de resíduo de volumes crescentes e de alta periculosidade, usualmente denominados por e-waste.

A operacionalização de diretivas de tal natureza implica no desenvolvimento de novas tecnologias, sejam elas aplicáveis em processos logísticos, de recuperação de matérias primas ou de tratamento e transformação dos resíduos gerados. A recuperação dos metais pesados, de transição e terras raras, é sem dúvida a melhor alternativa, contudo nem sempre tecnicamente aplicável e em casos específicos, o processo de recuperação resulta tão ou mais ambientalmente danoso que o simples descarte do resíduo. Desta forma, os processos de tratamento e transformação destes resíduos também devem ser desenvolvidos. Entre as opções tecnológicas para esta finalidade, o processo de vitrificação destes materiais pode apresentar-se como interessante opção, por serem processos amplamente estudados e desenvolvidos para varias classes de resíduos perigosos, tais como o da indústria nuclear, gerados plantas de galvanoplastia, siderurgia, mineração <sup>(2-5)</sup>.

O presente estudo, visa a exploração inicial da tecnologia de vitrificação aplicada a placas de circuitos eletrônicos calcinadas. As placas de circuitos eletrônicos foram utilizadas após tratamento térmico simples, como forma de adiantar o estudar e aperfeiçoar o processo de vitrificação para tais resíduos, enquanto os autores desenvolvem trabalhos paralelos visando o pré-tratamento do resíduo em processo não emissor e ecologicamente correto em alternativa a simples calcinação. Busca-se ainda a obtenção futura de materiais estáveis e de aplicação comercial em produtos de decoração e arquitetura, como forma de valorar o resíduo.

## **2 - Materiais e Métodos**

### **2.1. Materiais**

Resíduo de equipamentos eletrônicos Hospitalares (e-Waste). Composto principalmente por placas de circuitos eletrônicos, devido à sua composição (**Fe, Al, Cu, Zn, Ni, Pb**, etc), é considerado resíduo pertencente à classe I - NBR 10.004 <sup>(6)</sup>.

**Reagentes.** Os reagentes utilizados neste estudo, de pureza comercial, foram: SiO<sub>2</sub>, 98% em massa; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Nuclear, 95,0 % em massa; NaOH - Nuclear, 97,0 % em massa); K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Carlo Erba, 99,0% em massa; CaO - Nuclear, 95,0 %em massa; H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> - Química Moderna, 97,0% em massa; e, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Alcoa A1000.

## 2.2. Metodologia

A formulação dos vidros foi realizada baseada em trabalhos anteriores dos autores com outras classes de resíduos <sup>(3-5)</sup> tendo como critério o uso de temperaturas de fusão ≤ 1300°C, de forma a se evitar a sublimação de Ni, Cu, Pb ou Zn. Deste modo calculou-se duas composições de vidro soda-cal-borosilicato tendo como base de cálculo, os diagramas de equilíbrio dos sistemas CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> <sup>(7)</sup> (Fig. 1a) e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> <sup>(8)</sup> (Fig. 1b). A concentração de CaO (óxido modificador R<sup>2+</sup>) variou entre 15 a 20 % em massa. Estas composições foram denominadas T15C e T20C de acordo com o conteúdo de CaO e estão também representadas na Figura 1. Estes vidros são citados neste trabalho como os da série TC

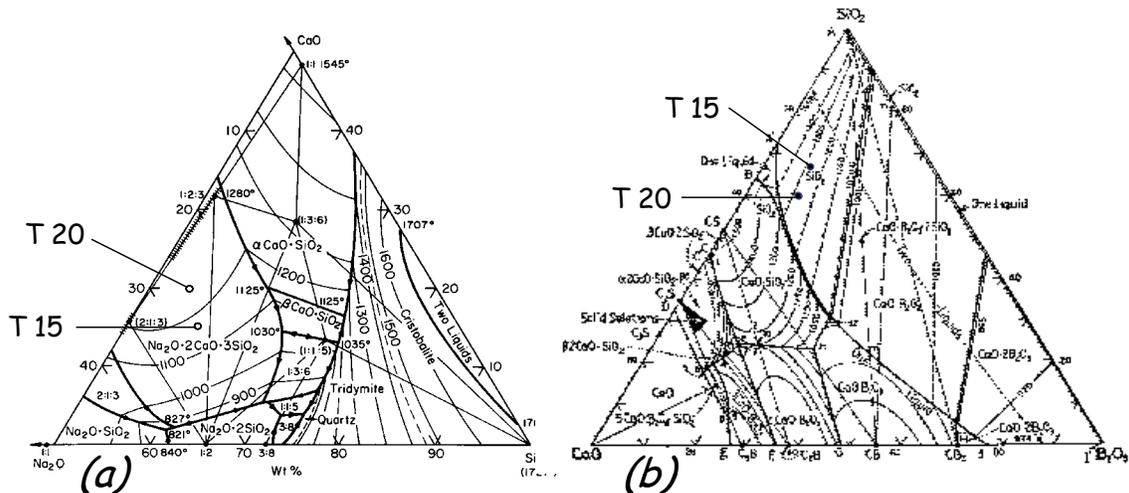


Figura 1 - (a) Diagrama Na<sub>2</sub>O:CaO:SiO<sub>2</sub> <sup>(7)</sup> e; (b) Diagrama B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO:SiO<sub>2</sub> <sup>(8)</sup>.

Para incorporar o resíduo eletrônico (e-Waste) nesta série de vidros, o  $\text{Ca}^{2+}$  foi substituído na formulação pelos óxidos de metais de transição presentes no mesmo, considerando a equivalência molar dos cátions e a valência típica destes metais, no vidro ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Por exemplo, 1,0 mol  $\text{Fe}^{3+}$  equivalente a 1,5 mol de  $\text{Ca}^{2+}$ ; 1,0 mol  $\text{Cu}^{2+}$  equivalente a 1,0 mol de  $\text{Ca}^{2+}$ , etc. Estas composições foram respectivamente denominadas como T15HW e T20HW, os quais acomodaram 30 e 40 % em massa de resíduo eletrônico calcinado.. Estes vidros serão citados neste trabalho como os da série THW. Todas as composições são apresentadas na tabela 1. Observe-se nessa tabela que a diferença em massa entre os vidros de referencia e seus respectivos derivados contendo o resíduo eletrônico é devida a diferença de massa entre o CaO e os metais que o substituem, sendo mantida a proporção molar conforme os critérios de formulação adotados.

As composições foram fundidas a 1300°C por duas horas em cadinhos de alta alumina em um forno vertical. Os vidros foram moldados em barras (10x10x50) mm e recozidos 500°C for 2 h.

*Tabela 1 - Composições dos vidros formulados (% em massa).*

Composição	T15C	T15HW	T20C	T20HW
$\text{SiO}_2$	47,6	43,8	43,5	39,2
$\text{B}_2\text{O}_3$	6,9	6,4	8,0	7,2
$\text{Na}_2\text{O}$	27,5	27,3	25,5	23,0
$\text{CaO}$	14,9	4,0	19,9	5,9
$\text{K}_2\text{O}$	1,0	1,0	1,0	0,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,0	1,8	2,0	2,4
$\text{MgO}$	0,0	0,0	0,0	0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,0	5,8	0,0	7,6
$\text{NiO}$	0,0	0,3	0,0	0,3
$\text{CuO}$	0,0	7,4	0,0	9,6
$\text{ZnO}$	0,0	1,0	0,0	1,3
Outros	2,0	1,2	2,2	2,6

A caracterização dos mesmos foi realizada utilizando as técnicas de Difração de raios-X (DRX) para amostras pulverizadas do vidro como obtido e de amostras dos mesmos submetidas ao ataque hidrolítico. O equipamento utilizado para

estes ensaios foi o Bruker AXS D8-Advance, USA. As medidas dos espectros de infravermelho foram realizadas utilizando-se a transformada de Fourier (FTIR) a partir de amostras dos vidros moídos (pastilhas em uma dispersão de KBr, grau espectrométrico - Merck P.A). O equipamento utilizado para estes ensaios foi o Thermo Nicolet - Nexus 870 FT-IR spectrometer. USA.

Os resíduos originais foram caracterizados por fluorescência de raios-X, utilizando-se o equipamento Rigaku X-Ray Rix 2000, Japão.

### **3. Resultados e Discussão**

#### **3.1. Caracterização dos resíduos**

Os resíduos foram caracterizados quanto a sua composição química elementar pela técnica de Fluorescência de Raios-X. O conteúdo de  $\text{SiO}_2$  é majoritário nos resíduos de finos de sílica (98,0% em massa) Observa-se também, no resíduo eletrônico calcinado (900 °C), a composição normalizada para óxidos de  $\text{SiO}_2$  (32,0% em massa),  $\text{CuO}$  (26,7% em massa),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (20,7% em massa),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6,0% em massa),  $\text{CaO}$  (4,3% em massa),  $\text{ZnO}$  (3,5% em massa),  $\text{PbO}$  (1,8% em massa),  $\text{NiO}$  (0,8% em massa), e outros (4,1% em massa).

#### **3.2. Caracterização dos vidros obtidos**

Os difratogramas de Raios X correspondentes à série dos vidros TC (os modificados com cálcio), apresentados na figura 2, indicam estrutura amorfa característica para os vidros silicatos. Contudo, a análise dos difratogramas obtidos para os vidros da série THW (os incorporados com resíduo eletrônico) apresentados na fig. 3-a e 3-b, indica que para ambos os vidros, além da fase amorfa vítrea, ocorre a formação de fase cristalina, correspondente ao óxido de Ferro ( $\text{FeO}$ , PDF89-0687).

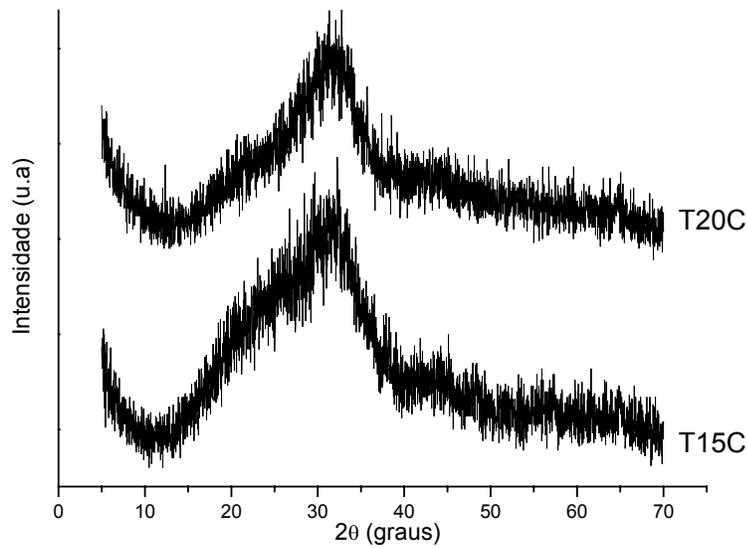


Figura 2 - Difratogramas de Raios-X correspondentes à série dos vidros TC (modificados com cálcico), onde pode-se observar o caráter amorfo da estrutura dos mesmos.

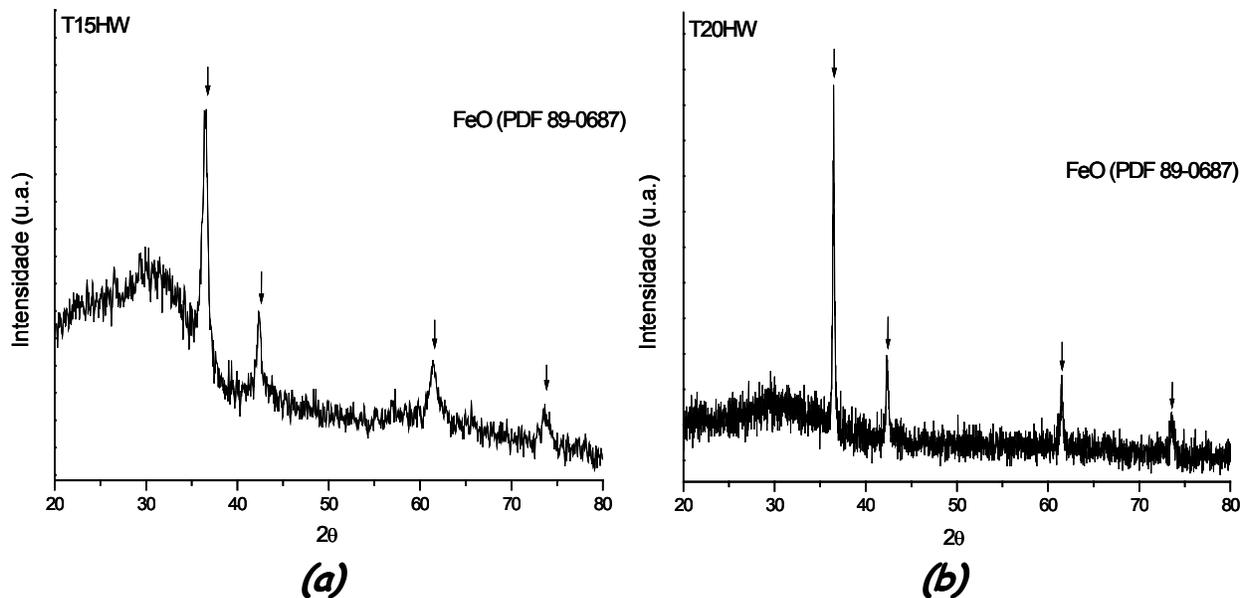
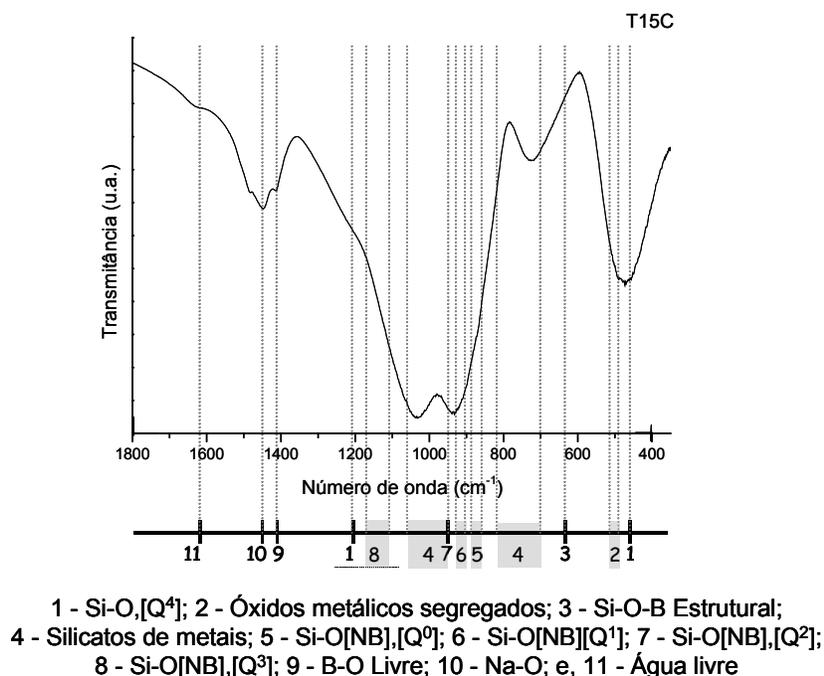


Figura 3 - Difratogramas de Raios-X correspondente aos vidros T15HW (a) e T20HW (b), em ambos observa-se a presença de uma fase composta por FeO.

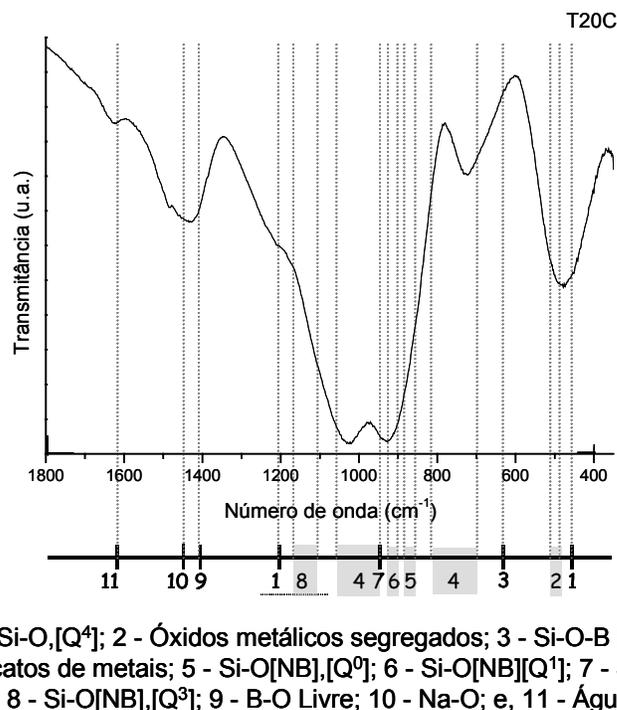
Os espectros de FTIR dos vidros T15C e T20C, estão representados Nas figuras 4 e 5 respectivamente. Nestas figuras podemos observar que ambos os vidros de referência, a distribuição estrutural entre os tetraedros de sílica se compõe numa distribuição de arranjos dos tipos  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$  e  $Q^1$  (indicados respectivamente por 1, 8, 7 e 6 nas figuras)<sup>(9)</sup> compondo silicatos com os metais, neste caso os metais alcalinos e alcalinos terrosos (indicado por 4 nas figuras), sendo marcante a presença do sódio (indicado por 10 nas figuras), nestes vidros, o óxido de boro participa discretamente da estrutura principal (indicado por 3 e 9 nas figuras).



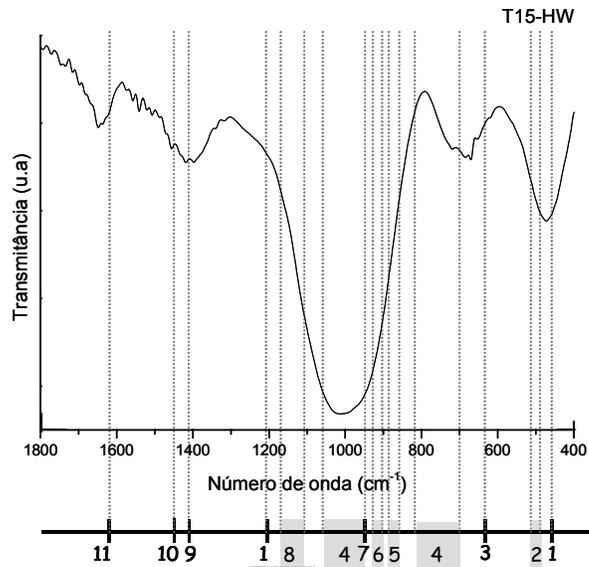
*Figura 4* - Espectrogramas de infravermelho correspondente aos vidro T15C, onde pode-se observar seu arranjo estrutural.

Contudo, ao se analisar os espectros de FTIR dos vidros onde se utilizou o resíduo eletrônico (e-waste), ou seja, os vidros T15HW e T20HW, representados nas figuras 6 e 7 respectivamente, podemos observar que em ambos os vidros a distribuição estrutural entre os tetraedros de sílica se concentra no arranjos dos tipos  $Q^3$  e  $Q^2$  (indicados respectivamente por 8 e 7 nas figuras) e nesta nova

configuração a participação dos silicatos com de metais é aumentada (indicado por 4 nas figuras), o óxido de boro nestes vidros notadamente participa da estrutura principal (indicado por 3 nas figuras). Tal configuração é indicativa da participação dos metais pesados e de transição que constituem o e-waste na estrutura vítrea. A participação do boro na estrutura é indicativa de sua função como compensador de cargas na estrutura vítrea, permitindo assim que os metais de transição participem da estrutura e permaneçam estáveis em seus sítios. Preferencialmente, tais posições são ocupadas pelos metais alcalinos terrosos, segundo o critério do campo iônico dos metais para ocupar estes sítios <sup>(3-5)</sup>, desta forma a presença de cálcio no e-waste, leva a que ocorra um excesso de cátions de ferro, levando à precipitação de FeO, como observado nos difratogramas representados nas figuras 3-a e 3.b.

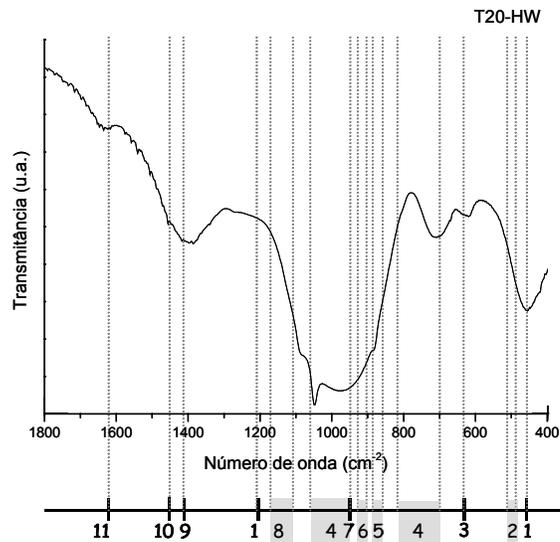


*Figura 5* - Espectrogramas de infravermelho correspondente aos vidro T20C, onde pode-se observar seu arranjo estrutural.



- 1 - Si-O,[Q<sup>4</sup>]; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural;  
 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB],[Q<sup>0</sup>]; 6 - Si-O[NB][Q<sup>1</sup>]; 7 - Si-O[NB],[Q<sup>2</sup>];  
 8 - Si-O[NB],[Q<sup>3</sup>]; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

Figura 5 - Espectrogramas de infravermelho correspondente aos vidro T15HW, onde pode-se observar seu arranjo estrutural.



- 1 - Si-O,[Q<sup>4</sup>]; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural;  
 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB],[Q<sup>0</sup>]; 6 - Si-O[NB][Q<sup>1</sup>]; 7 - Si-O[NB],[Q<sup>2</sup>];  
 8 - Si-O[NB],[Q<sup>3</sup>]; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

Figura 6 - Espectrogramas de infravermelho correspondente aos vidro T20HW, onde pode-se observar seu arranjo estrutural.

Tal hipótese também esta de acordo com a participação de metais na rede vítrea, estudada para o Fe<sup>(10-11)</sup> e para a formação na rede vítrea de grupos Si-O-(Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)<sup>(3-5)</sup>, quando se considera a substituição do modificador CaO por metais de transição. No caso específico da vitrificação do e-waste, tais resultados indicam interessante possibilidade para a obtenção de vidros do tipo aventurina de ferro ou de cobre ou ainda da combinação de ambos metais, a partir de um cuidadoso projeto de formulação dos teores de metais de transição, alcalinos terrosos e do óxido de boro.

A obtenção de vidros aventurina combinadas de ferro e cobre resulta em ampla gama de possibilidades de coloração, com aplicação comercial em pigmentos e produtos cerâmicos destinados à arquitetura e/ou decoração, desta forma viabilizando economicamente o tratamento por vitrificação do e-waste e o cumprimento da diretiva WEEE.

#### **4 . Conclusões**

É possível tratar por vitrificação o resíduo eletrônico (e-waste) oriundo de equipamentos médico-hospitalares em final de ciclo de vida de forma à atender a Diretiva WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment). A obtenção de vidros do tipo aventurina de cobre e de ferro, possibilita seu uso em pigmentos cerâmicos e produtos cerâmicos destinados à arquitetura e à decoração, valorizando os resíduos eletrônicos e assim, viabilizando economicamente o atendimento à diretiva WEEE. Produtos vítreos de características específicas de cor, podem ser obtidos através de cuidadoso projeto de composição, de acordo com a hipótese da participação dos metais pesados e de transição na formação da estrutura vítrea. A limitante para a imediata aplicação deste processo é o desenvolvimento de processo de pré-condicionamento ( calcinação) dos resíduos eletrônicos livre de emissões.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem à CAPES/FINEP pelas bolsas de pós-doutoramento concedidas mediante o projeto PNPD/FINEP n.º 2462095 e à Fapesp/SP, projetos 96/09604-9, 99/01924-2 e 00/02483-9.

## Referências bibliográficas

1. PIGOU, Arthur Cecil. *The Economics of Welfare*. Nova York: MacMillan, 1920.
2. ROMERO, M. RINCÓN, J.M. RAWLINGS, R.D. BOCCACCINI, A.R. Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics. *Mat. Res. Bull.*, v. 36, p. 383–395, 2001.
3. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S. GUITIAN, F. MONTERO, I. ESTEBAN-CUBILLO, A. SOBRADOS, I. SANZ, J. MOYA, J.S. Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda–Lime–Borosilicate Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.91, n.4, p.1300–1305, 2008.
4. SILVA, A. C. AND MELLO-CASTANHO, S. R. H. Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition, *J. Non-Cryst. Sol.*, v.348, p.211–217, 2004.
5. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Vitrified galvanic waste chemical stability, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.27, p.565–570, 2007.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 1004).
7. SHAHID, K.A. GLASSER, F.P. Phase Equilibria in the glass forming of the system sodium-oxide calcium-oxide and silicon-dioxide, *Phys. Chem. Glasses*, v.12, n.2, p.50-57, 1971.
8. FLINT, E.P. WELLS, L.S. The system lime-boric oxide-silica, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* v.17, n.5, p.727-752, 1936.
9. MACDONALD, S.A. SCHARDT, C.R. MASIELLO, J.H. SIMMONS, J.H. Dispersion analysis of FTIR reaction measurements in silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. v. 275, p. 72-82, 2000.
10. HOLLAND, D. MEKKI, A. GEE, I.A. MCCONVILLE, C.F. JOHNSON, J.A. APPELYARD, C.E. THOMAS, P.M. The structure of sodium iron silicate glass - a multi-technique approach, *J. Non-Cryst. Solids*, v.253, p.192-202, 1999.
11. JACKSON, W.E. FARGES, F. YEAGER, M. MABROUK, P. A. ROSSANO, S. WAYCHUNAS, G. A. SOLOMON, E. I. BROWN JR., G.E. Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: Implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v.69, n.17, p.4315–4332, 2005.

## Abstract

The aim of the WEEE directive is the electrical and electronic equipment waste (e-waste) mitigation and reduce life-cycle-end environmental impact of the this kind of equipment. Currently applied to electrical and electronic equipment manufacturers and distributors in European Union, it's Pigovian principle based, where the person that place potentially polluting products at the environment, is also legal and financial responsible for the resultant life-cycle-end pollution. This policy is a worldwide trend, and implies a growing demand in the search for new proper waste disposal technological solutions. In this context of broad spectrum, are also entered the medical equipment that make use of electronic devices. This study aims to obtain glasses which can be used as a product of commercial value containing up to 40% by mass of hospital apparatus e-waste. The residues were previously crushed and calcined. Copper and iron aventurine glass were prepared through the modification of the basic composition of soda-lime-borosilicate glass. After the melting temperature of 1300°C, the glasses were characterized by FT-IR and XRD. The chemical stability was evaluated by hydrolytic attack test. The glasses showed a high chemistry and environmental stability, like tye soda-lime glass, in addition the obtained material present attractive appearance, allowing its use in decoration or architecture products.

**Keywords:** WEEE directive, Vitrification, e-Waste, Environment