

A SUSTENTABILIDADE DO USO DA HIDROMETALURGIA NA RECICLAGEM DO LIXO ELETRÔNICO.

SUSTAINABILITY OF THE USE OF HYDROMETALURGY IN THE RECYCLING OF ELECTRIC WASTE

Amanda Rodrigues Siqueira

Bióloga - Centro de Ensino Unificado do Distrito Federal - UDF
amanda2009.siqueira@gmail.com

Soraya Menezes da Silva

Bióloga - Centro de Ensino Unificado do Distrito Federal – UDF
soraya.dff@gmail.com

Luiz Fernando Whitaker Kitajima

Geólogo – IG/Universidade de Brasília
Professor Curso de Ciências Biológicas do Centro Universitário do Distrito Federal – UDF
luiz.kitajima@udf.edu.br

Resumo

O lixo eletrônico ou e-lixo é um tipo de resíduo sólido que cresce de forma acelerada em todo o mundo, inclusive no Brasil. Esse resíduo é composto, entre outros, por metais pesados e, logo pode causar sérios problemas de impacto ambiental e de saúde pública. Uma das maneiras de tratar deste problema consiste na reciclagem por hidrometalurgia, que consiste na dissolução do lixo eletrônico em ácido para obtenção de metais preciosos. No presente trabalho peças de unidade central de processamento (CPU), placas e pentes de vídeo e de memória foram reciclados com o método de hidrometalurgia. Os produtos obtidos consistiram nos ácidos usados nos ataques e em material sólido filtrado ou residual. Os materiais líquidos e sólidos foram analisados em sua composição química, os resultados mostraram concentrações altas de metais como cobre, níquel, zinco, chumbo, cromo, alumínio e ferro. Estes elementos, se descartados diretamente no ambiente, podem provocar problemas de saúde ao ser humano e para os organismos vivos, especialmente dos ecossistemas aquáticos. O grau de acidez do resíduo também pode provocar problemas, bem como a presença de ânions brometos, que são altamente reativos, impactando quase sempre negativamente o meio ambiente. Desta forma, este processo deve ser realizado em condições seguras e que se tenha um procedimento adequado de descarte do material.

Palavras-chave: Lixo eletrônico; sustentabilidade; hidrometalurgia; reciclagem; resíduo líquido e sólido; metais pesados; toxicidade.

Abstract

The electronic waste or e-waste is a type of solid waste whose volume is increasing each year all over the world, Brazil included. This waste is composed, among others, by heavy metals and so can cause serious environmental and public health issues. One of the ways to deal with this

problem is the recycling, which one of the most used method is the hydrometallurgy, that is, dissolve the waste in acid to obtain precious metals. In the present work e-waste (CPUs and part of motherboards and similars) is recycled in the hydrometallurgical method. The products so obtained consisted in acids used in the attacks as well in solid material obtained by filtering those acids. The materials were analyzed on their chemical composition. The results showed high concentrations of copper, nickel, lead, zinc, chromium, iron and aluminium. Those elements, if discarded directly in the environment, can cause serious health issues as well affect the ecosystems and their organisms. The acidic degree of the liquid waste can also cause problems as well their bromine content. So this process must be done in safe conditions as well that an adequate discarding procedures be taken for the liquid waste.

Key words: Electronic waste; sustentability; hydrometallurgy; recycling; liquid and solid waste; heavy metals; toxicity

1 Introdução

O crescimento mundial, desde a Revolução Industrial (no século XVIII) representou uma crescente pressão sobre os recursos naturais ao mesmo tempo que também representou o aumento das emissões de resíduos das atividades humanas promovendo a deterioração da qualidade ambiental e o esgotamento dos recursos naturais. Logo, a forma como o desenvolvimento econômico está sendo feito é claramente prejudicial à capacidade de suporte adequado da vida no Planeta Terra, atingindo um ponto em que a vida e a sociedade podem ser comprometidas (MOTA, 2006; DAVIS E MASTEN, 2016).

Essa situação caracteriza um desenvolvimento não-sustentável, sendo que na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento realizado na cidade de Estocolmo (Suécia) em 1972 foi proposto que o desenvolvimento é uma ferramenta desejável para a evolução das sociedades, mas teria de considerar a manutenção da qualidade ambiental e garantir também a disponibilidade de recursos naturais. Esse princípio foi sintetizado em 1987, no Relatório “Nosso Futuro Comum”, ou Relatório Brundtland, que definiu o Desenvolvimento Sustentável como “Garantir as necessidades das gerações presentes sem comprometer as necessidades das gerações futuras” (MOTA, 2006; DAVIS E MASTEN, 2016).

Esse princípio, incentivado após a Conferência de 1992 no Rio de Janeiro, tornou-se lei em vários países do mundo, e pode também ser resumido “no princípio dos três R’s” para os

resíduos. Isso significa que os resíduos devem ser Reduzidos, Reciclados ou Reaproveitados (BALDÉE et al. 2017).

No Brasil foram criadas leis para atender a necessidade de se promover o desenvolvimento sustentável. Entre elas, de interesse do presente artigo, é a lei da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (Lei 12.305/10) que determina que os resíduos sólidos devem ter três destinações definidas: reciclagem, logística reversa ou disposição final adequada em aterros sanitários (MOTA, 20016; BRASIL, 2010).

No presente artigo será avaliado um problema relacionado a resíduos sólidos, que é o Lixo eletrônico, também conhecido como e-Lixo. Uma das formas de tratar deste problema, que é um processo muito comum de reciclagem do mesmo, é chamado de hidrometalurgia, e será avaliada para determinar se efetivamente é uma solução ou pode representar um problema a mais que comprometa seu aspecto sustentável.

2 O lixo eletrônico

O lixo eletrônico, ou e-lixo (em inglês, *e-waste*) é um resíduo sólido, formado por material descartado e que não terá mais uso, sendo eles agrupados em (BALDÉE et al 2017):

- equipamentos de refrigeração e aquecimento. Por exemplo, geladeiras, ar-condicionado, aquecedores.

- Monitores e aparelhos de televisão

- Lâmpadas

- Equipamentos de grande porte. Exemplo: painéis solares.

- Equipamentos de pequeno porte. Exemplo: rádios, fornos de microondas.

- Equipamentos de TI (Tecnologia da informação). Exemplos: computadores, celulares, tablets, periféricos (Fig. 1).

Figura 1- Exemplo de lixo eletrônico. Computador tipo *desktop* descartado e sendo desmontado para retirada de materiais para reciclagem.



Fonte: Foto dos autores.

Também podem ser incluídos outros produtos como pilhas e baterias de todos os tipos.

O lixo eletrônico está em rápido crescimento em todo o mundo, sendo previsto que atingirá um total de 50 milhões de toneladas no ano de 2020. Só no Brasil, em 2016, 1,5 milhão de toneladas foram produzidas. Ainda no ano de 2016, estima-se que em escala global apenas 20% do total do lixo eletrônico foi apropriadamente reciclado, reutilizado ou recebeu uma destinação final adequada. (BALDÉE et al 2017)

A esse tipo de resíduo estão associados muitos problemas ambientais. Tais aparelhos, devido aos materiais constituintes, quando acumulados ao ar livre e sob efeito das intempéries, sofrerão deterioração, corrosão ou serão queimados. Isso irá provocar a liberação de diversos elementos destes materiais, contaminando o ar, a água e o solo (ZHANG E KRUMDICK, 2011; BALDÉE et al. 2017; ALMEIDA et al. 2015; PROTAZIO, 2018). Esses materiais incluem:

- Metais. Cobre, chumbo, zinco, mercúrio, estanho, alumínio, ligas de aço estão entre os metais encontrados em cabos, conexões, telas, circuitos, soldagem, etc.

- Plásticos, em especial o PVC, na carcaça, estrutura da placa mãe, cabos, etc.

- Outros produtos, como retardantes de fogo à base de bromo, adicionados aos plásticos para reduzir os riscos de incêndios.

Assim, o lixo eletrônico é um resíduo que devido a seu volume produzido, representa uma fonte de poluição com riscos associados a saúde humana e à qualidade ambiental.

Outros problemas incluem o comércio ilegal deste tipo de resíduo e à exploração da mão-de-obra em países mais pobres, onde este resíduo é inadequadamente reciclado, gerando mais impactos ambientais, e que emprega mão-de-obra mal paga, sem direitos trabalhistas e com uso do trabalho de menores de idade (BALDÉE et al. 2017).

Finalmente, deve-se considerar que a manufatura destes produtos consome um volume muito grande de matéria primas, água e energia. O processo de obtenção destas matérias-primas e de seu processamento (ou beneficiamento) implica em outros impactos ambientais, especialmente no que se refere a mineração dos metais, uso intensivo de recursos como a água e energia, e geram muita poluição (MOTA 2006; DAVIS E MASTEN, 2016).

3 A reciclagem do lixo eletrônico e a hidrometalurgia

Uma das soluções, dentro do contexto dos Três R's da Sustentabilidade, é a reciclagem dos componentes do lixo eletrônico. Segundo Baldée et al. (2017), no ano de 2016 calculou-se que o valor de matérias-primas recicláveis foi de cerca de 55 bilhões de euros. Esse material reciclável inclui o material plástico e vidros, mas especialmente os metais e semimetais presentes. Certos insumos para a indústria de materiais eletrônicos já são escassos, como o semimetal índio, cuja reciclagem já representa uma fonte apreciável desta matéria-prima (ZHANG E KRUMDICK, 2011).

Dentre os metais presentes no lixo eletrônico estão os metais preciosos, especialmente o ouro e a prata. Estes metais são usados nos contatos elétricos, devido a sua resistência a oxidação e condutibilidade elétrica. Assim, a reciclagem para extração destes metais preciosos tem sido alvo de atenção em vista o valor do metal extraído (ZHANG E KRUMDICK, 2011).

Um dos processos mais utilizados para a reciclagem do lixo eletrônico para extração de ouro e prata é conhecido por hidrometalurgia. Este processo, em linhas gerais, consiste em dissolver o lixo eletrônico em ácidos concentrados, especialmente o ácido nítrico ou ácido clorídrico, para que os demais metais e materiais sejam solubilizados e separados do ouro e prata, que normalmente são resistentes a estes ácidos e permanecem sólidos. A solução é filtrada, com os metais preciosos sendo retidos em filtro, de onde podem então ser

encaminhados para processos de purificação e refino (Fig. 2a e 2b). Esse processo é muito utilizado pela sua praticidade e simplicidade, com baixos custos, baixo consumo de energia e eficiência de separação (OLIVEIRA, 2010; SOUZA, 2013; ZHANG E KRUMDICK, 2011).

Figura 2a (esquerda) - Amostra atacada em ácido. Figura 2b (direita) - filtragem da amostra apresentando material contendo ouro, retido no filtro.



Fonte: Foto dos autores.

Porém, em experiências práticas, observou-se que esse procedimento implica no uso de ácidos fortes e concentrados, mas voláteis, e na dissolução de diversos materiais, formando soluções de características variáveis. Além disso, os trabalhos de refino e purificação do ouro e prata podem ser complexos, exigindo energia e mais materiais para a extração, e foi observado que as quantidades de ouro obtidas são muito pequenas (FRANCO, 2015; SANTANA, 2016).

Assim, este artigo objetiva estudar as soluções formadas em exemplos de lixo eletrônico que foram dissolvidos em ácido, verificando a eficiência da dissolução do lixo e a composição química da solução formada. A composição será um indicador do material presente, para verificar se os resíduos da reciclagem podem apresentar características adversas à saúde humana (e por extensão, aos demais organismos vivos, o que pode também afetar a razão custo-benefício do processo de reciclagem).

4 Materiais e métodos

Para a presente pesquisa foram utilizadas, como amostras de lixo eletrônico para reciclagem, pentes e placas de memória de computadores tipo *desktop* e processadores das CPUs. Tais amostras geralmente contêm ouro devido aos numerosos contatos elétricos de cor dourada (geralmente utilizando ouro).

Nos pentes de memória as partes que continham os contatos foram cortadas do restante da placa, enquanto nas CPUs, os pinos e discos dourados foram separados com o aquecimento das CPUs em Bico de Bunsen. As Fig. 3a, 3b, 4a e 4b mostram o material usado para a extração de ouro.

Figura 3a (esquerda) e 3b (direita) - CPU com pino, com alguns pinos já separados (esquerda) e sem pino, com discos (direita).



Fonte: Foto dos autores.

Figura 4a (esquerda) e 4b (direita) - Placas e pentes de memória, inteiras (esquerda) e com parte cortada que foi analisada (direita).



Fonte: Foto dos autores.

Estas amostras de lixo eletrônico foram então colocadas em béquers (200 a 400ml) e cobertas com cerca de 100 ml de ácido nítrico (HNO₃) concentrado (65%) para a dissolução do material. Este ataque ácido durou de três dias a uma semana. Os béquers foram mantidos em capela e cobertas com um vidro de relógio (ver Fig. 2a e 2b).

Uma vez que o ataque ácido foi concluído, o conteúdo dos béquers foram filtrados em filtro de papel. A solução filtrada foi levada para o laboratório Solo Química, localizado em Brasília (DF), para análise dos elementos existentes. O método usado foi o de ICP-AES (Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado). O material que ficou retido no filtro foi separado para confirmação de sua composição química esperada.

Foi de interesse para a presente pesquisa também estudar a eficiência do ataque ácido nas amostras, além da confirmação a presença de ouro nas amostras e no material retido no filtro. Como se tratava de amostras em estado sólido, decidiu-se empregar um método de análise do material em estado sólido. No caso, um EDS ou EDAX (*Energy Dispersive System*, ou sistema dispersivo de energia) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura. Isso permite fazer análises semi-quantitativas e obter imagens detalhadas da amostra.

No caso da pesquisa, empregou-se o equipamento disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Escola Superior de Agronomia Luiz de Queirós (ESALQ) em Piracicaba (SP). As análises foram responsabilidade do prof. Dr. Elliot W. Kitajima (ESALQ), e o aparelho empregado foi um ZEISS DSM 940 A.

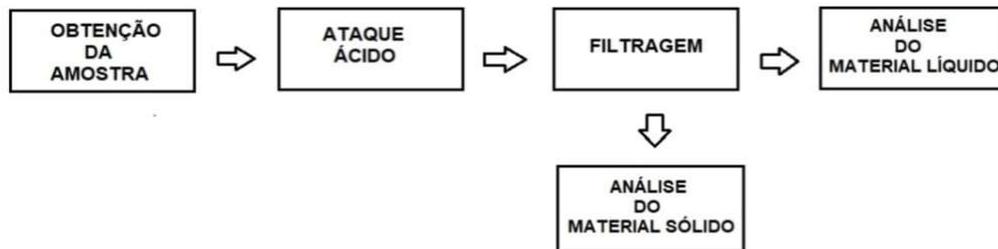
Em resumo, as amostras analisadas pela Solo Química foram:

- fragmento da placa mãe (um)
- fragmento de pente de memória (dois)
- fragmento de placa de vídeo (um)
- pinos de CPU
- folha de papel de CPU contendo discos dourados no lugar de pinos.

As amostras estudadas no microscópio eletrônico foram semelhantes às citadas acima, sendo que se estudou tanto a amostra antes como depois do ataque ácido.

A Fig. 5 mostra o fluxograma das atividades desenvolvidas para este trabalho.

Figura 5- Fluxograma métodos da Hidrometalurgia.



5 Resultados

Um total de sete amostras foram atacadas em ácido e analisadas na empresa Solo Química, sendo os resultados apresentados na Tab. 1 a seguir.

Tabela 1 - Resultados das análises em ICP-AES das amostras de líquido feita pela Solo Química. Os resultados estão em miligramas do elemento por litro de solução. PMA: placa-mãe, PV: placa de vídeo, PM1 e PM2: parte do pente de memória, PI: pino do primeiro ataque, PINO 18 OUT: pino segundo ataque, PAPEL CPU 18 OUT: papel de CPU.

| | PMA | PV | PM1 | PM2 | PI | PINO 18 OUT | PAPEL CPU 18 OUT |
|-----------------------|---------|---------|---------|--------|--------|-------------------|---------------------------|
| Alumínio (Al) | 111,8 | 103,02 | 90,44 | 86,98 | 100,61 | 159,81 | 324,31 |
| Antimônio (Sb) | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Arsênio (As) | 0,001 | 0,002 | 0,004 | 0,003 | 0,005 | 0,001 | 0,001 |
| Bário (Ba) | 2,72 | 2,44 | 18,48 | 31,57 | 1,35 | 2,58 | 231,32 |
| Boro (B) | 0,267 | 0,376 | 0,517 | 0,432 | 0,13 | 0,001 | 0,001 |
| Cádmio (Cd) | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,6 | 45,09 | 38,79 |
| Chumbo (Pb) | 10,13 | 1,36 | 3,74 | 2,21 | 0,001 | 80,46 | 88,81 |
| Cobalto (Co) | 0,001 | 2,49 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 2717,22 | 0,001 |
| Cobre (Cu) | 33238,8 | 20013,0 | 10965,1 | 9967,0 | 270,28 | 21,33 | 445,77 |
| | 9 | 6 | 8 | 3 | | | |
| Cromo (Cr) | 5,83 | 5,51 | 4,88 | 4,83 | 5,38 | 11,15 | 7,77 |
| Estanho (Sn) | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Ferro (Fe) | 11,02 | 7,6 | 5,1 | 5,9 | 456,87 | 1606,63 | 39,26 |

| | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|
| Manganês (Mn) | 7,2 | 1,38 | 2,04 | 2,01 | 13,22 | 48,42 | 2,17 |
| Mercúrio (Hg) | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 8,12 | 0,001 | 0,001 |
| Molibdênio (Mo) | 0,001 | 0,11 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Níquel (Ni) | 1807,5 | 1130,8 | 1262,38 | 633,54 | 2141,7 | 4681,75 | 1326,55 |
| | | | | 5 | | | |
| Prata (Ag) | 1,239 | 0,001 | 0,406 | 0,512 | 0,015 | 0,001 | 0,001 |
| Selênio (Se) | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Zinco (Zn) | 120,9 | 72,64 | 58,14 | 34,51 | 36,43 | 0,001 | 1,61 |
| Vanádio (V) | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |

Fonte das análises: Solo Química

Os elementos que merecem destaque são: o alumínio, o bário, o cádmio, o chumbo, o cobre, o cromo, o ferro, o manganês, o níquel e o zinco.

Observa-se que o níquel e o cobre ocorrem em quantidades superiores a 1000 mg/Litro na maioria das amostras, sendo que o cobre é mais abundante nas placas (placa mãe, vídeo e de memória) enquanto o níquel é mais abundante nos pinos e apresenta uma coloração azul-esverdeada.

O alumínio e o zinco ocorrem em concentrações acima de 100 mg/Litro, enquanto o bário, chumbo, ferro e o manganês tem concentrações entre dois e 30 mg/Litro. O ferro apresenta nas análises das amostras dos pinos valores mais altos.

Os Gráficos 1 a 9 a seguir mostram a distribuição dos elementos citados acima, individualmente.

Gráfico 1- Alumínio (Al)

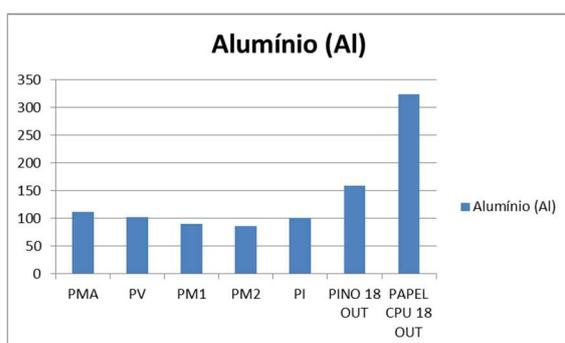


Gráfico 2- Bário (Ba)

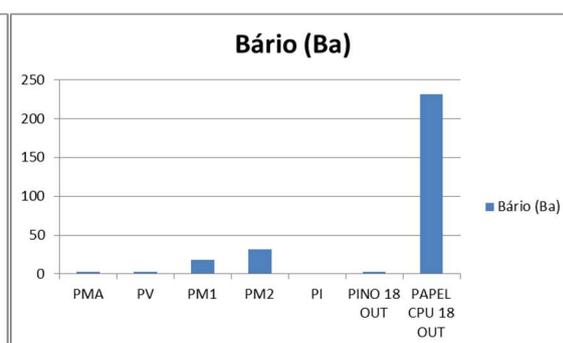


Gráfico 3- Chumbo (Pb)

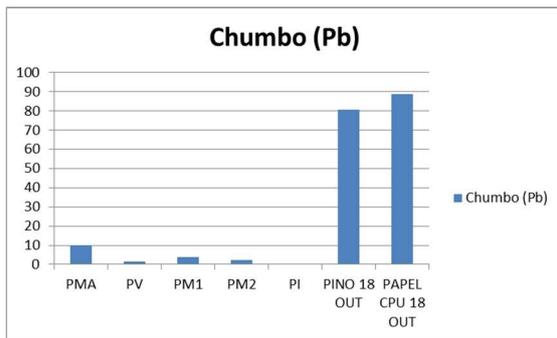


Gráfico 4- Cobre (Cu)

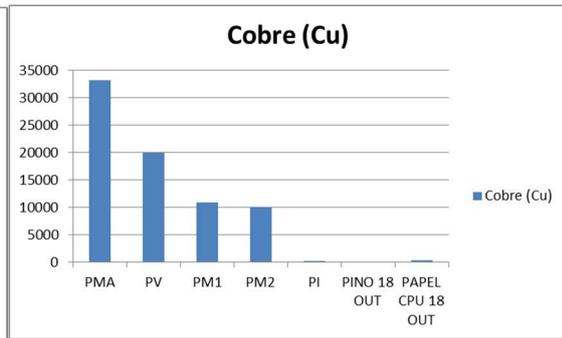


Gráfico 5- Cromo (Cr)

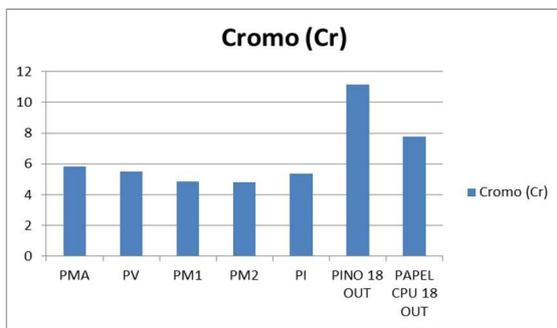


Gráfico 6- Ferro (Fe)

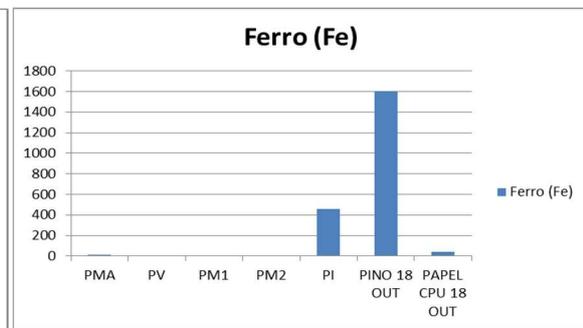


Gráfico 7- Manganês (Mn)

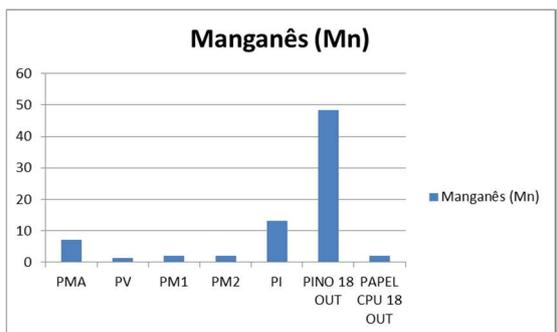


Gráfico 8- Níquel (Ni)

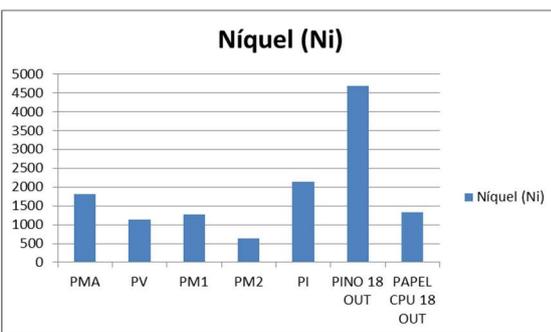
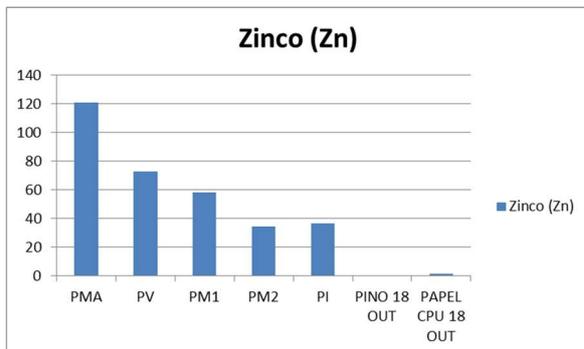


Gráfico 9- Zinco (Zn)



Dos demais elementos foram observados que os valores de concentração eram muito baixos, ou seja, abaixo de 1 mg/Litro, ou então estavam abaixo do limite de detecção do equipamento. Assim mesmo, alguns elementos de interesse geraram valores altos em algumas amostras, dos quais são citados o mercúrio, um metal tóxico, em que uma análise do pino indicou uma concentração de 8 mg/Litro, que pode ser associado a algum componente ligado ao pino que foi retirado no primeiro ataque ácido.

O cádmio, outro metal pesado tóxico, ficou abaixo do limite de detecção na maioria das amostras, porém na análise do pino que foi novamente atacado em ácido e no papel de CPU mostrou valores de concentração entre 39 e 45 mg/Litro, possivelmente indicando que esse composto se encontra preferencialmente nestas partes.

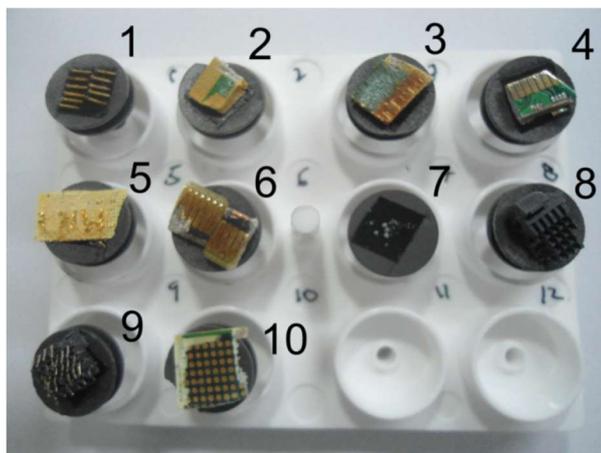
As amostras para análises no microscópio eletrônico de varredura com EDAX consistiram em amostras que foram atacadas pelo ácido no processo hidro metalúrgico e amostras não atacadas para fins de comparação. Estas amostras foram colocadas em suportes metálicos com uso de fita de carbono e numeradas de 1 a 10 para análise.

A relação entre a amostra e o número está indicada na Tab. 2 a seguir, e a Fig. 6 mostra a foto destas amostras nos suportes para a análise. Destas, a amostra de número dois não foi analisada quimicamente, sendo apenas examinada por imagem de microscopia eletrônica. Isso se deve ao fato de ser a mesma da amostra 3, porém sem folhas de ouro.

Tabela2 – Lista das amostras analisadas em EDAX

| Número da amostra | Características da amostra examinada |
|-------------------|---|
| 1 | pino atacado pelo ácido |
| 3 | penete de memória atacado por ácido, com folhas |
| 4 | penete de memória intacto |
| 5 | placa de vídeo atacada por ácido |
| 6 | placa de vídeo intacta |
| 7 | pó de estrutura de suporte de CPU após ataque |
| 8 | estrutura de suporte de CPU após ataque. Essa estrutura ocorre junto com o papel da amostra 10. |
| 9 | estrutura de suporte de CPU intacta. Essa estrutura ocorre junto com o papel da amostra 10. |
| 10 | papel de uma CPU com discos ao invés de pinos |

Figura 6 – Foto das amostras analisadas com a respectiva identificação numérica (identificada na Tabela 2).



Fonte - Foto prof. E. W. Kitajima (ESALQ)

As análises químicas feitas com EDAX também permitiram obter imagens das amostras analisadas, inclusive os resultados apresentam a composição química do material que está sendo observado. Os resultados das análises são apresentados nas Tab. 3 e 4.

Tabela3 – Análises com EDAX das amostras utilizadas no presente trabalho. Os resultados estão em % de peso. 1: pino atacado pelo ácido, 3: pente de memória atacado por ácido, com folhas, 4: pente de memória intacto.

| | 1a | 1b | 1c | 1d | 1e | 3a | 3b | 3c | 3d | 4a | 4b |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C | 50,78 | 19,48 | 10,62 | 15,87 | 15,59 | 34,25 | 17,78 | 41,9 | 48,33 | 59,63 | 53,24 |
| O | 28,05 | 14,67 | 8,41 | 21,28 | 30,98 | 37,66 | 45,35 | 34,77 | 31,48 | 16,74 | 22,73 |
| Na | | | | | | | | | | | |
| Mg | | | | | | | | | | | |
| Al | | | | 0,51 | | 1,98 | 0,66 | | | 0,37 | |
| Si | | | | | 0,35 | 4,07 | 0,53 | 0,49 | 0,83 | 5,38 | 5,49 |
| P | | | | | | 0,83 | 2,1 | 0,74 | 0,2 | 0,81 | |
| Ca | | | | | | 2,38 | | 0,25 | 0,49 | 0,13 | |
| S | | | | | | | 0,2 | | | 0,33 | 0,3 |
| Cl | | | | | | | | | | 0,29 | 0,3 |
| Fe | 7,52 | 5,83 | 3,92 | 20,65 | 17,38 | | | | | | |
| Co | 1,21 | 1,24 | 0,81 | 3,02 | 2,32 | | | | | | |
| Ni | 2,17 | 2,12 | 1,41 | 5,14 | 3,62 | | 0,83 | | | 12,07 | 2,98 |
| Cu | | | | | 0,28 | 6,1 | 8,52 | 6,04 | 3,76 | 0,75 | 0,4 |
| Br | | | | | | 2,53 | 0,16 | 9,63 | 11,93 | | |
| Ag | | | | | | | 0,9 | | | | 2,12 |
| Sn | 3,18 | 3,04 | 1,86 | 7,51 | 11,56 | 10,21 | 22,97 | 3,21 | 0,94 | | 12,45 |
| Sb | 0,27 | 0,32 | | 0,51 | 0,77 | | | | | | |
| Ba | | | | | | | | | | 0,27 | |
| Au | 6,82 | 8,55 | 4,64 | 25,49 | 17,14 | | | 2,97 | 2,04 | 3,24 | |

Deve-se observar que todas as análises mostraram altos valores de oxigênio e carbono. Isso é explicado por duas causas:

-o uso de fita adesiva de carbono para fixar as amostras no microscópio eletrônico

-as peças atacadas tem plástico, e o plástico é um polímero que contém carbono e oxigênio.

O ouro utilizado especialmente em contatos elétricos como pinos e encaixes das placas, foi detectado em todas as análises, exceto nas amostras 7, 8 e 9, indicando que estas amostras correspondem a partes do computador de onde não há ouro aproveitável. Os valores variaram entre 2 e quase 49% em peso da amostra.

Onde o ouro esteve presente, ele está na forma de folhas retangulares ou circulares, sendo que com o ataque ácido, ainda que o ouro seja preservado, ele pode ser destacado da superfície onde se encontra (ver Figuras 7g e 7h, por exemplo).

Tabela 4 – Análises com EDAX das amostras utilizadas no presente trabalho. Os resultados estão em % de peso. 5: placa de vídeo atacada por ácido, 6: placa de vídeo intacto, 7: pó de estrutura de CPU após ataque, 8: estrutura de CPU após ataque, 9: estrutura de CPU intacta, 10: papel de uma CPU com discos ao invés de pinos.

| | 5a | 5b | 6 | 7 | 8a | 8b | 9 | 10a | 10b |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C | 40,1 | 40,1 | 40,49 | 13,79 | 62,43 | 59,99 | 52,51 | 36,87 | 29,83 |
| O | 21,62 | 20,53 | 12,31 | 35,45 | 27,87 | 28,85 | 8,76 | 14,56 | 11,67 |
| Na | | | | | | | | 0,15 | |
| Mg | | | | | 1,33 | 1,27 | 0,65 | 0,12 | |
| Al | | | | | 0,4 | 0,42 | | | |
| Si | 1,09 | | 1,88 | 0,15 | 2,92 | 2,89 | 1,29 | 3,08 | 2,29 |
| P | | | | | | | | | |
| Ca | 1,09 | 0,39 | 1,19 | | 0,68 | 0,79 | 0,28 | 0,11 | 0,12 |
| S | | | | | | | | 2,06 | 1,74 |
| Cl | | | 0,17 | | | | | | |
| Fe | | | | | | | | | |
| Co | | | | | | | | | |
| Ni | | | 6,91 | | 0,26 | 0,36 | 30,31 | 3,24 | 4,26 |
| Cu | 0,56 | 0,12 | 2,35 | 0,97 | | | 5,76 | 0,74 | 0,73 |
| Br | 8,88 | 8,92 | 9,5 | | | | 0,43 | | |
| Ag | | | | | | | | | |
| Sn | | | | 47,11 | 4,11 | 4,97 | | | |
| Sb | | | | 2,53 | | 0,45 | | | |
| Ba | | | | | | | | 5,59 | 3,89 |
| Au | 26,65 | 29,6 | 25,2 | | | | | 33,5 | 45,48 |

O alumínio é usado em suportes metálicos e foi detectado em algumas amostras entre 0,15 e 1,98%, especialmente no pente de memória atacado por ácido.

O silício foi detectado em algumas amostras, especialmente na placa de vídeo não atacada, chegando a 5,49%. Estão associados principalmente a composição dos chips e outros componentes eletrônicos.

O ferro foi detectado apenas nos pinos, sendo que compõe a parte central dos pinos, apresentando entre 3,9 e 17,4% destas partes.

O níquel ocorre em especial nos pinos e placas/pentes de vídeo e de memória, sendo que nestes últimos casos é mais abundante nas amostras intactas (amostras 1, 4 e 6). Pode chegar a 30,31% da amostra e está associado com o ouro.

O cobre foi observado nas amostras não-atacadas, e especialmente associado com o níquel e o ouro nas conexões, como indicado na Figura 43 mostrando a amostra de placa de vídeo não-atacada. Pode estar em até 8,5% em peso da amostra.

A prata, outro metal precioso, só foi detectado em duas amostras, ambas provenientes de pentes de memória, sendo a maior concentração na amostra não-atacada, com cerca de 2,12% nas conexões elétricas.

O cobalto também se encontra associada aos pinos, junto com o níquel e ferro, aparecendo apenas na amostra 1, e está em até 3,02 % da amostra.

O estanho foi encontrado em quase todas as amostras, exceto nas placas de vídeo e nas amostras contendo os círculos de ouro (amostras 6, 7 e 10). Foi detectado em concentrações maiores especialmente na amostra de pó filtrado do ataque em estrutura de CPU (amostra 7), com 47%. O estanho é usado como material para soldagem, junto com o antimônio, elemento que ocorre em maior concentração também nesta amostra de número 7 (2,5%). Nas demais amostras não foi detectado, e quando o foi, estava em concentrações de até 0,5%.

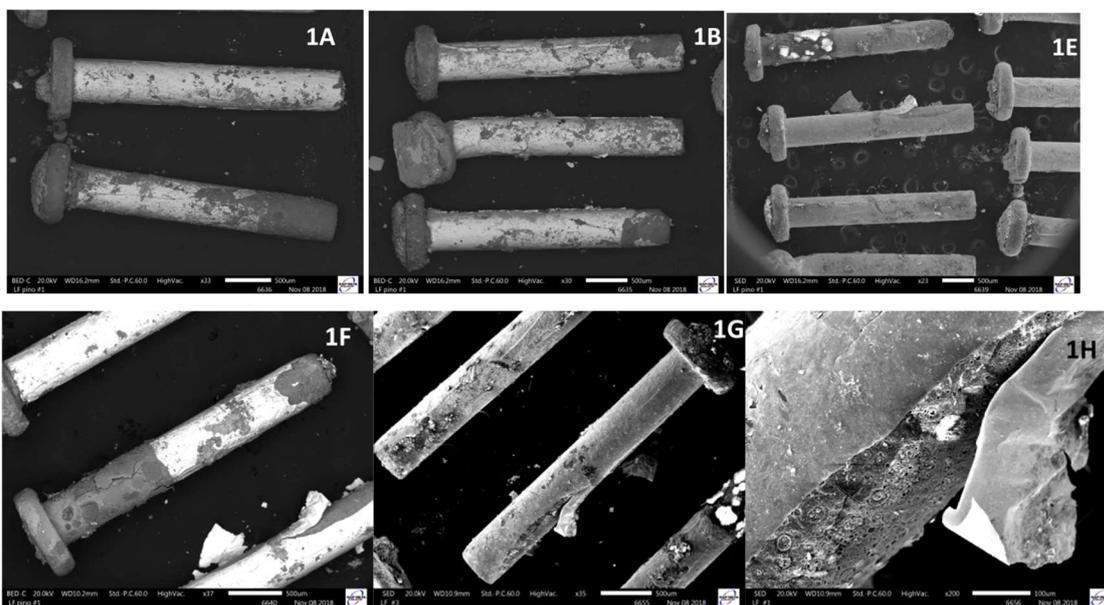
O bromo foi detectado nas amostras 3, 4, 5 e 9, correspondentes aos pentes de memória e placas de vídeo, estando concentrada na parte plástica. O bromo é parte destes plásticos para uso como retardante de fogo, estando em concentrações de até 11,9% .

Dentre os demais elementos detectados estão o bário (apenas na amostra 10, em até 5,6%), cálcio, especialmente nas amostras dos pentes, placas e suporte de CPU, associado ao plástico (amostras 3 a 9) em até 2,38%, fósforo (apenas nos pentes de memória, com até 2,1%, associado ao plástico), cloro e enxofre (especialmente nos discos de ouro e pente de memória não-atacados, com até 2,06% de enxofre).

O magnésio e o sódio foram detectados apenas nos suportes de CPU (amostras 8 e 9), com até 1,33% de magnésio, e em pequenas quantidades nos discos de ouro (amostra 10), com até 0,15%.

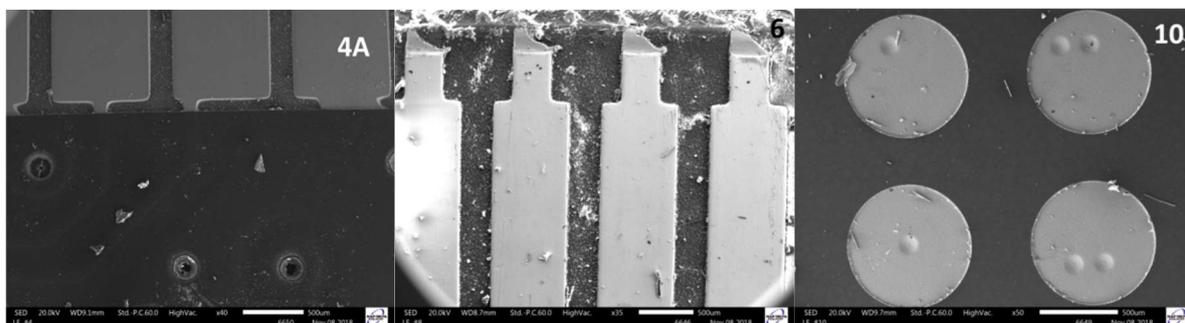
As imagens em microscopia eletrônica de varredura, onde também foram feitas as análises químicas, mostram que o ouro corre formando uma camada fina ao redor de pinos de CPUs (Fig. 7a até 7f), onde, devido ao ataque ácido, ocorreu separação parcial desta cobertura. Já nas outras amostras onde foi detectado ouro, este ocorre nos contatos dos pentes de memórias e placas de vídeo com a placa mãe, na forma de áreas retangulares com cerca de 3 milímetros de comprimento (Fig. 8a e 8b). Já na Fig. 8c o ouro ocorre em discos de um milímetro de diâmetro, onde a CPU é encaixada em sua base na placa-mãe.

Figuras 7a/7b/7c (linha de cima, esquerda a direita); 7d / 7e / 7f (centro, esquerda para a direita) - Imagens de microscópio eletrônico de varredura dos pinos de CPU atacados por ácidos das amostras 1. Observa-se aspecto corroído quando em maior aproximação e o destacamento da cobertura de ouro do pino. Comprimento dos pinos é de cerca de 2 milímetros.



Fonte: Fotos do prof. E. W. Kitajima (ESALQ).

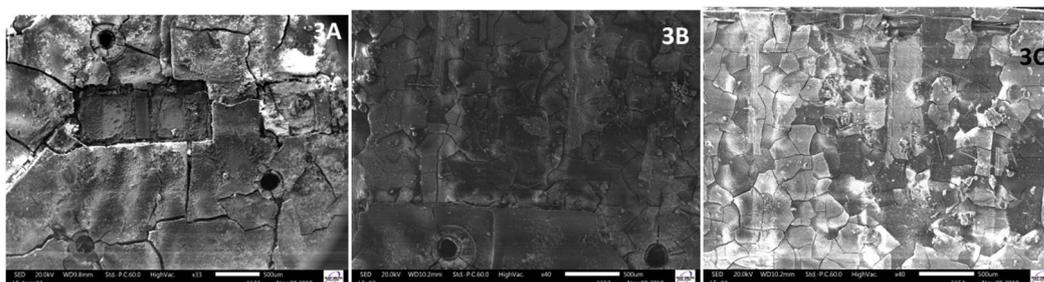
Figuras 8a / 8b / 8c - Amostras contendo ouro e não atacadas por ácido. A amostra 4A (esquerda) é parte do pente de memória, e 6 (no meio), parte da placa de vídeo. O ouro está contido nas partes retangulares, onde é feita a conexão com a placa-mãe do computador. A amostra 10 (direita) consiste em contatos feitos de discos de ouro. O diâmetro de cada disco é de cerca de 1 milímetro.



Fonte: Fotos do prof. E. W. Kitajima (ESALQ).

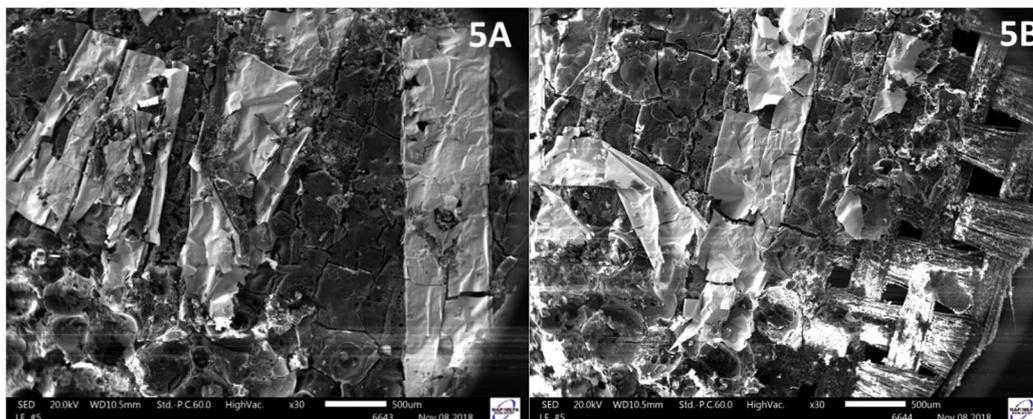
Nas amostras atacadas com ácido, observou-se um padrão de corrosão e da perda do ouro (Fig. 9 a/b/c e 10 a/b), que é liberado e retido para filtragem (ver Fig. 2b), deixando visível o encaixe onde antes se encontrava o metal. Em alguns casos o ouro ainda pode permanecer parcialmente preso à sua base, ainda que mostre estar dobrado, indicando um processo parcial de liberação do metal (Fig. 10a e 10b)

Figuras 9a/ 9b / 9c (esquerda para a direita) - Amostra 3, foi analisada quimicamente. Amostra é uma parte do pente de memória onde o ataque ácido causou a separação das partes contendo ouro. Observar a superfície corroída e fraturada.



Fonte: Fotos do prof. E. W. Kitajima (ESALQ).

Figuras 10a e 10b: Amostra 5, é uma parte da placa de vídeo que sofreu ataque ácido. Observa-se o aspecto corroído, mas as folhas de ouro são mantidas.



Fonte: Fotos do prof. E. W. Kitajima (ESALQ).

6 Análise dos dados

6.1 Metais

As pesquisas determinaram, como materiais poluentes, a presença de metais e bromo, além dos ácidos usados nos processos hidro metalúrgicos.

Os metais encontrados em maiores quantidades nos resíduos eletrônicos analisados, sejam os resíduos líquidos ou sólidos, no presente trabalho foram: alumínio (Al), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni), zinco (Zn) além dos metais preciosos, no caso o ouro (Au) e prata (Ag). Também foram detectados bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co) e manganês (Mn) em algumas amostras. No Quadro 1 está apresentado um resumo dos efeitos negativos destes elementos (à exceção do ouro e prata) na saúde humana.

Quadro 1 – resumo dos efeitos na saúde humana dos metais detectados nos experimentos com soluções e EDAX

| Metal | Efeitos |
|---------------|--|
| Alumínio (Al) | Diferentes estudos confirmam que o alumínio tem predisposição de se localizar no cérebro, especialmente junto à glia e aos axônios, afetando a transmissão nervosa cerebral, provocando dor abdominal aguda, irritações gastrintestinais náuseas e problema de pele. |
| Bário (Ba) | Náuseas, vômitos, diarreia, fraqueza muscular, edemas cerebrais, danos ao coração, baço e fígado. Foi observada uma redução na capacidade reprodutiva dos organismos aquáticos. |
| Cádmio (Cd) | Sua inalação pode trazer consequências como o edema pulmonar, irritação do trato respiratório e danos nos túbulos renais. Quando as intoxicações forem por via oral, os sintomas são diarreia, |

| | |
|---------------|---|
| | náuseas, vômitos, contrações abdominais e salivação excessiva. Em ocorrência de intoxicação grave pode-se confirmar falência renal, com depressão cardiopulmonar e conseqüente morte. Pode ainda causar má formação, mortalidade ou redução do peso ou tamanho do feto Em animais foram observados efeitos semelhantes. |
| Chumbo (Pb) | Afetam principalmente o sistema nervoso, renal e hepático. As exposições crônicas ao chumbo podem ocasionarem dor de cabeça, irritabilidade e perda de memória, dentre outros. Fetos em desenvolvimento podem também ser afetados negativamente, com o aumento da mortalidade de recém-nascidos e abortos espontâneos. As exposições agudas causam os sintomas como sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, diarreias e vômitos. Como é um elemento que é acumulado nos organismos, ele pode ser absorvido em quantidades cada vez maiores entre os predadores e outros organismos no topo da cadeia alimentar, o que causa uma maior contaminação intensifica os efeitos adversos do chumbo nestes organismos. |
| Cobalto (Co) | Problemas no tecido epitelial (pele), no trato gastrointestinal e respiratórios. Causa dermatites, alergias, asma brônquica e fibrose, náuseas e vômitos. |
| Cobre (Cu) | Hemólise, necrose hepática, sangramento digestório, oligúria, hemoglobinúria, hematúria, proteinúria, taquicardia, convulsão. Foi observado que em animais aquáticos o cobre pode afetar o desenvolvimento de ovos fertilizados de peixe, causando má-formações ou morte dos fetos antes da eclosão. |
| Cromo (Cr) | A intoxicação pode acarretar em comprometimento hepático e renal, dermatite, convulsões e coma. Os cânceres das vias respiratórias podem estar associados à exposição ao cromo, especialmente do cromo hexavalente. |
| Ferro (Fe) | Em concentrações muito altas, pode provocar a redução na produtividade e no crescimento das plantas. O excesso nas águas confere uma cor alaranjada e sabor ferroso. O envenenamento por ferro caracteriza a hemocromatose, que se refere ao acúmulo desses elementos nos tecidos, e a coagulopatia (distorção dos processos de coagulação). Os principais sistemas que sofrem com essa intoxicação do ferro são o sistema nervoso central, gastrointestinal e o cardiovascular. O excesso causa problemas nos processos enzimáticos no ciclo de Krebs e com o seu potencial de oxidante e interferindo na produção de radicais livres, acaba ocasionando também a acidose metabólica. |
| Manganês (Mn) | Irritabilidade, déficit de memória, insônia, anorexia, salivação e comportamentos compulsivo. |
| Níquel (Ni) | Cancerígeno. Os principais sintomas de envenenamento pelo níquel são: tosse, irritações nos pulmões, reações alérgicas e efeitos cancerígenos. |
| Zinco (Zn) | Problemas pulmonares, diarreias e vômitos. Na natureza causam problemas nas vias renais dos peixes e modificam o processo de fotossíntese das algas, assim causando problemas em toda a cadeia alimentar, pelo motivo da absorção desse metal ir subsequentemente passando de nível trófico. |

Fonte: (MOTTA, 2009; PASSAGLI, 2013; BRADBERRY, BEER e VALE, 2018; INCHEM, 2018).

Um ponto importante aplicável a todos os elementos citados é que seus efeitos na saúde e sua toxicidade podem variar de acordo com vários parâmetros, como por sua valência, tempo de exposição, forma de absorção e sua forma química (base, ácido, etc.) (MOTTA, 2009; PASSAGLI, 2013).

6.2 Retardantes de chama à base de bromo

Quanto ao bromo, Os exames com EDAX mostraram a presença de bromo nas placas (placas de vídeo e pentes de memória) em concentrações que chegavam a 12%. Esse bromo está associado aos retardantes de chama.

São definidos como compostos sintéticos bromo pertencentes à classe dos orgânicos halogenados, que inclui compostos com cloro, além do bromo. Estes compostos são adicionados a materiais inflamáveis, especialmente a plásticos, para retardar ou dificultar sua queima ou combustão, reduzindo o perigo de incêndios (PIERONI, LEONEL E FILLMANN, 2017).

Esses retardantes podem ser liberados no ar quando o lixo eletrônico é queimado, especialmente em aterros sem controle (lixões) ou simplesmente exposto ao ar livre e lentamente e liberado no ar como poeira (PIERONI, LEONEL E FILLMANN, 2017).

São lipofílicos (se acumulam na gordura), persistentes (não se decompõem fácil) e bioacumulativos (se acumulam nos organismos e aumentam de concentração ao longo da cadeia alimentar). Entre as consequências da presença destes compostos estão (PIERONI, LEONEL E FILLMANN, 2017):

-efeitos no sistema nervoso, com danos a capacidade locomotora e funções neuromusculares

-retardo no crescimento

-câncer

-interferência na fertilidade e nos ciclos menstruais

-desregulação endócrina, especialmente da tireóide

6.3 Ácidos

As soluções usadas para os ataques e dissolução de lixo eletrônico são muito ácidas, ou seja, com pH inferior a 7. Isso se deve ao fato de se utilizar ácido nítrico (HNO_3) altamente concentrado (65%). Logo, seu lançamento na natureza, ainda que em quantidades pequenas, se for repetido, devido a atividade de reciclagem, pode potencialmente representar problemas, atingindo lagos ou o solo.

Na natureza a água é levemente ácida (pH de 5,6) devido a absorção de dióxido de carbono (CO₂) que forma ácido carbônico (H₂CO₃). Assim, em caso de acidez excessiva (pH abaixo de 5,6) vários problemas podem ocorrer no solo e na água (DAVIS E MASTEN 2016).

Esse problema ocorre na forma da chamada deposição ácida, ou mais popularmente chuva ácida, causada pela reação de óxidos de enxofre, cloro e nitrogênio no ar com a umidade atmosférica, formando ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico (DAVIS E MASTEN 2016).

No solo, a acidez excessiva pode promover a lixiviação de nutrientes essenciais, que serão retirados pelas águas das chuvas, empobrecendo o solo, e por outro lado pode permitir que certos elementos tenham sua concentração aumentada no solo, como o alumínio, que pode também ser prejudicial a fertilidade do solo e ao desenvolvimento das plantas (DAVIS E MASTEN 2016).

Assim, o excesso de acidez no solo e na água pode causar danos aos ecossistemas aquáticos, causando mortandade de peixes, devido à (DAVIS E MASTEN, 2016):

- infertilidade

- danos às guelras e problemas respiratórios

- problemas na eclosão das ovas

- interfere na absorção do cálcio, causando problemas na formação das conchas dos moluscos, ou mesmo dissolve estas conchas.

7 Conclusões

Os testes e análises feitos com o lixo eletrônico mostraram que os resíduos líquidos obtidos com o processo de hidro metalurgia, com dissolução das amostras de resíduos eletrônicos com ácido nítrico, mostraram que este resíduo produzido:

- altamente tóxico e corrosivo (ácido);

-apresentam concentrações altas dos seguintes elementos: níquel, ferro, alumínio, cobre, chumbo, zinco, cromo;

-outros elementos como o cádmio, cobalto, bário foram também detectados nas amostras de lixo eletrônico.

-O bromo foi detectado em muitas amostras, estando na forma de compostos químicos retardantes de fogo.

Destes elementos, em especial o mais abundante é o cobre que pode causar problemas de saúde para o ser humano e afetar preferencialmente organismos aquáticos. A bioacumulação é um problema grave e frequente apresentado, pois consiste nos elementos se acumularem nos organismos e sua concentração aumenta progressivamente na cadeia alimentar.

Observaram-se que amostras com ouro foram obtidas a partir do material filtrado. Logo, o processo mostrou-se produtivo através da reciclagem, para metais preciosos, apesar de gerar resíduos que causam danos à saúde humana e ao meio ambiente, com ênfase em ecossistemas aquáticos.

O uso de microscopia eletrônica mostrou-se eficaz na detecção da presença de ouro, no estudo do grau de ação e corrosão dos ácidos e na presença de outros elementos potencialmente tóxicos além daqueles existentes nas soluções ácidas.

Considerando que a reciclagem pode ser um meio para reduzir problemas associados ao lixo eletrônico e o mesmo gerar recursos financeiros a populações de baixa renda, tais ações devem ser inseridas no contexto da Educação Ambiental visando minimizar os danos que os descartes incorretos tanto do lixo eletrônico como do resíduo da reciclagem por hidrometalurgia possam causar. Isso afeta tanto a qualidade de vida da população através da ocorrência de doenças associadas aos metais nos resíduos líquidos como também para os seres vivos, dos diversos níveis tróficos da cadeia alimentar.

Os resíduos gerados, por conterem tais características adversas à qualidade ambiental, devem, portanto ser tratadas antes do descarte, como o próprio processo de hidrometalurgia deve ser feito em condições igualmente adequadas de segurança, já que empregam-se materiais perigosos, como ácidos, e geram produtos cuja exposição ocupacional pode levar a doenças graves e ter um efeito negativo ao meio ambiente.

Esses cuidados devem ser considerados nos cálculos dos gastos e investimentos necessários para se estabelecer um processo rotineiro de reciclagem de lixo, mesmo em escala industrial. Como existe uma produção de resíduos potencialmente impactantes, deve-se estar de acordo com a legislação ambiental em vigor, o que implicará, necessariamente, na possibilidade de aumentar os valores a serem investidos.

Deve-se ainda considerar outros fatores pertinentes à operação, como a proteção a saúde do trabalhador e manutenção da qualidade ambiental do local de trabalho, já que os resíduos não são impactantes apenas no ambiente externo, mas também dentro do local de trabalho, ainda mais se for considerado os riscos ocupacionais envolvendo a manipulação e exposição a ácidos fortes.

Portanto, a reciclagem de lixo eletrônico para extração de metais preciosos deve ser realizada com cuidado para evitar impactos ambientais tanto no ambiente como no local de trabalho, o que pode implicar em mais investimentos iniciais na montagem de um negócio de reciclagem de lixo eletrônico, especialmente se tal atividade demandar licenças ambientais para operação.

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, M. A.; PAPANDREA, P. J.; CARNEVALI, M.; ANDRADE, A. X.; CORREA, F. P. V. e ANDRADE, M. R. M.. Destinação do lixo eletrônico: impactos ambientais causados pelos resíduos tecnológicos. **E-Locução. Revista Científica da FAEX**. Extrema (MG). Ed. 7, ano 04, p. 56-72. 2015.

BALDÉ, C.P.; FORTI V.; GRAY, V., KUEHR, R., STEGMANN, P. : **The Global e-Waste Monitor – 2017**. Bonn/Geneva/Vienna: United Nations University, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), 2017. Disponível em: <https://www.itu.int/en/ITU-D/Climate-Change/Documents/GEM%202017/Global-E-waste%20Monitor%202017%20.pdf> : Acessado em novembro de 2018.

BRADBERRY, S. M., BEER, S. T. e VALE, J. A.. **Copper**. Atualizado em 9 de outubro de 2018. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ukpids/ukpids/ukpid57.htm> . Acesso em novembro de 2018.

BRASIL. **Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Presidência da República, Casa Civil, 2 de agosto de 2010. Disponível em: <

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm > Acesso em junho de 2019.

DAVIS, M. L. e MASTEN, S. J.. **Princípios de Engenharia Ambiental**. 3ª ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda., 2016.

FRANCO, M. N. S.. **Reciclagem do ouro de pinos de processador-CPU a partir de resíduo eletroeletrônico**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Católica de Brasília. Brasília, DF, 2015.

GOUVEIA, André R.. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso por via hidrometalúrgica**. 2014. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2014.

INCHEM – INTERNATIONAL PROGRAM ON CHEMICAL SAFETY. **Environmental Health Criteria 107 – Barium**. Atualizado em 9 de outubro de 2018. 2018. Disponível em: <http://inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm#SubSectionNumber:1.1.6> . Acesso em novembro de 2018

MOTA, S..**Introdução a engenharia ambiental**. 4ª ed. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

MOTTA, V. T.. **Bioquímica clínica para o laboratório. Princípios e interpretações**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Editora Medbook, 2009.

OLIVEIRA, C. R.. **Alternativas tecnológicas para o tratamento e reciclagem do lixo de informática**. 2010. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química). Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

PASSAGLI, F. M.. **Toxicologia forense: teoria e prática**. 4a ed. Campinas: Ed. Millenium, 2013.

PIERONI, M. C.; LEONEL, J. e FILLMAN, G.. Retardantes de chama bromados: uma revisão. **Química Nova**. São Paulo (SP). v. 40, n. 3, pp 317-326. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v40n3/0100-4042-qn-40-03-0317.pdf> . Acesso em junho de 2019.

PROTAZIO, P.. Montanhas de lixo digital. **Revista Época**. Rio de Janeiro (RJ), ed. n° 343. 2018. Disponível em: <<http://revistaepoca.globo.com/Revista/Epoca/0,,EDG67907-6014,00-MONTANHAS+DE+LIXO+DIGITAL.html>>. Acesso em outubro/2018.

SANTANA, A. L.. **Processo Químico de reciclagem do ouro e da prata oriundos de resíduos eletroeletrônicos**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Católica de Brasília. Brasília, DF, 2016.

SOUZA, J. I..**Introdução a hidrometalurgia**. Fortaleza: Escola Estadual de Educação Profissional. 2013. Disponível em http://www.educacaoprofissional.seduc.ce.gov.br/images/material_didatico/mineracao/mineracao_introducao_a_hidrometalurgia.pdf . Acesso em novembro de 2018

ZHANG, L.; KRUMDICK, G. K. (Eds.). **Recycling of electronic waste II – Proceedings of the second symposium**. Canada : The Minerals, Metals & Materials Society / Wiley& Sons, 2011.