



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

PEDRO RICARDO MOREIRA DA SILVA

**RECICLAGEM DE DISCOS COMPACTOS: UM ESTUDO SOBRE A RECUPERAÇÃO
DE METAIS ENCONTRADOS NOS DISCOS POR MEIO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

CUITÉ-PB

2019

PEDRO RICARDO MOREIRA DA SILVA

**RECICLAGEM DE DISCOS COMPACTOS: UM ESTUDO SOBRE A RECUPERAÇÃO
DE METAIS ENCONTRADOS NOS DISCOS POR MEIO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de Licenciado.

Orientador: Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

CUITÉ-PB

2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Rosana Amâncio Pereira – CRB 15 – 791

S586r Silva, Pedro Ricardo Moreira da.

Reciclagem de discos compactos: um estudo sobre a recuperação de metais encontrados nos discos por meio de processos químicos. / Pedro Ricardo Moreira da Silva. – Cuité: CES, 2019.

54 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2019.

Orientador: Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto.

1. Discos compactos. 2. Meio ambiente. 3. Separação química. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 502.174.1

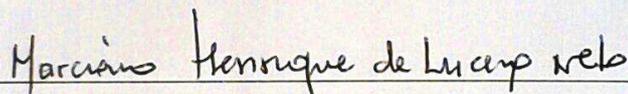
PEDRO RICARDO MOREIRA DA SILVA

**RECICLAGEM DE DISCOS COMPACTOS: UM ESTUDO SOBRE A RECUPERAÇÃO
DE METAIS ENCONTRADOS NOS DISCOS POR MEIO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, para a obtenção do grau de Licenciado em Química.

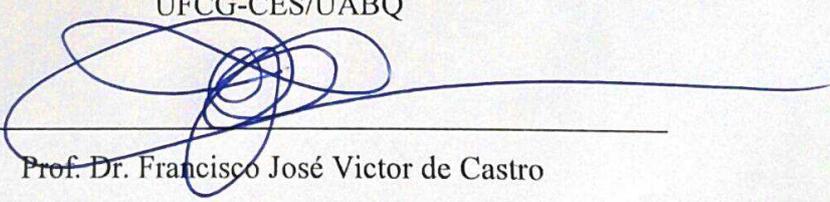
Aprovada em 18 /06 / 2019

BANCA EXAMINADORA

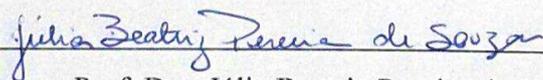


Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto (Orientador)

UFCG-CES/UABQ


Prof. Dr. Francisco José Victor de Castro

UFCG-CES/UABQ



Prof. Dra. Júlia Beatriz Pereira de Souza

UFCG-CES/UAS

AGRADECIMENTOS

É difícil mensurar o número de pessoas que de uma forma ou de outra colaboraram no andamento deste trabalho. Afinal, não são apenas os momentos diretamente relacionados à pesquisa que contribuíram para sua conclusão. Diversos outros momentos ajudaram de forma indireta e podem passar despercebidos. Uma palavra de apoio ou discordância, um sorriso, uma informação crucial são variáveis que alteraram e contribuíram significativamente nesta investigação. Então, não seria possível lembrar-se de todos esses momentos e as pessoas envolvidas. Portanto, deixo claro, antecipadamente, que agradeço a todos de coração.

Agradeço a Deus, por sempre estar comigo nos momentos difíceis da vida mesmo que não O perceba.

Agradeço imensamente aos meus pais, Belízio Moreira da Silva (*in memorian*) e Rita Bezerra da Silva, por serem fortes e batalhadores, me terem dado conhecimentos e valores e, mesmo nas dificuldades, terem optado por sempre valorizar a educação de seus filhos. Sem eles não seria o que sou hoje.

A toda minha família, em especial meus irmãos e irmãs, que me apoiaram nessa jornada.

Aos meus colegas estudantes do curso de Licenciatura em Química, pois juntos sonhamos e lutamos por um futuro com educação de qualidade.

Aos meus amigos de curso e de vida, obrigado por todos os momentos em que compartilhamos nossas tristezas, alegrias, decepções, cansaços e incentivos. À Victória Pessigty e Micaiane Medeiros que me suportaram nesses meses difíceis, compartilhando conhecimento e informação relevante para o andamento dessa pesquisa. Aos amigos que valorizo sem medida, Hernandes Silva, Maria Gabriela e Marílhia Andrade. Juntos sofremos, aprendemos, lutamos e vencemos dragões. Sem vocês, minhas risadas seriam muito menos frequentes.

Aos professores, em especial ao Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto, pela orientação deste trabalho e pelo aprendizado acadêmico que me proporcionou. Ao Prof. Dr. Gustavo Fabián Velardez e à técnica de Laboratório Mislene Lins, pela assistência recebida durante a pesquisa em laboratório.

Enfim, a todos os membros e funcionários da comunidade acadêmica do Centro de Educação e Saúde, pois contribuíram, direta ou indiretamente, para o andamento desta pesquisa.

“Todavia não é nossa função controlar todas as marés do mundo, mas sim fazer o que pudermos para socorrer os tempos em que estamos inseridos, erradicando o mal dos campos que conhecemos, para que aqueles que viverem depois tenham terra limpa para cultivar. Que tempo encontrarão não é nossa função determinar.”

(J. R. R. Tolkien)

RESUMO

Os discos compactos (CDs, CD-Rs, CD-ROM e CD-RW) são dispositivos ópticos e magnéticos que armazenam sons ou informações. Atualmente, o descarte incorreto desses materiais tem aumentado consideravelmente, em virtude de sua rápida obsolescência e substituição por outras mídias, gerando diversos problemas ambientais. Os discos possuem em sua composição metais como prata, alumínio, ouro ou titânio que podem ser liberados no ambiente durante a deposição desses produtos em aterros e lixões. Além disso, os CDs também possuem um substrato de policarbonato em sua composição, composto polimérico que pode liberar bisfenol A ao ser degradado. O presente trabalho discute os impactos ambientais decorrentes do descarte incorreto dos CDs e sugere um método para recuperação dos metais encontrados nos discos. Para isto, a constituição dos discos foi estudada além de métodos de reciclagem já empregados por empresas e organizações. A legislação ambiental brasileira com respeito aos resíduos eletroeletrônicos também foi analisada. Na elaboração do método químico de recuperação dos metais, foram testados diversos reagentes para remoção das camadas existentes nos discos. Os resultados obtidos indicam que o hidróxido de sódio é efetivo na remoção das camadas de tinta, de verniz acrílico e de metal refletor nos discos CD. Já nos discos CD-Rs, para a remoção da camada metálica, melhores resultados foram alcançados com hipoclorito de sódio comercial com teor de cloro ativo 2,0%. Para a dissolução da ftalocianina presente em CD-Rs, o etanol 90% v/v mostrou-se eficiente. Visando um menor impacto ambiental do método, o procedimento sugerido também foi analisado com base nos princípios da Química Verde.

Palavras-chave: Discos compactos, meio ambiente, separação química.

ABSTRACT

Compact discs (CDs, CD-Rs, CD-ROMs, and CD-RWs) are magneto-optical supports on which sound or information is recorded. Currently, the incorrect disposal of these materials has increased significantly, due to its rapid obsolescence and replacement by other media, generating several environmental problems. The discs have in their composition metals such as silver, aluminum, gold or titanium that can be released into the environment during the deposition of these products in landfills and dumps. In addition, the CDs also have Polycarbonate in their composition, a polymeric compound that can release bisphenol A when degraded. The present work discusses the environmental impacts resulting from the incorrect disposal of CDs and suggests a method for recovering metals found on the discs. The constitution of the discs and recycling methods used by companies and organizations were studied. The Brazilian environmental legislation with respect to electrical and electronic waste was also analyzed. In the elaboration of the chemical method for metal recovery, several reactants were tested for removal of the existing layers on the discs. The results indicate that sodium hydroxide is effective in removing the printable layer, the acrylic lacquer and also the reflective layer on CDs. The removal of the reflective metal layer on CD-Rs was achieved with commercial sodium hypochlorite 2.0% w/v. Ethanol 90% v/v proved to be efficient for the dissolution of Phthalocyanine found in CD-Rs. Aiming at a lower environmental impact of the method, the suggested procedure was also analyzed based on the principles of Green Chemistry.

Keywords: Compact Discs, environment, chemical separation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática das camadas de um CD	15
Figura 2 – Representação esquemática dos <i>pits</i> e <i>lands</i> na camada de Policarbonato de um CD-ROM	16
Figura 3 – Representação esquemática das camadas de um CD-R	17
Figura 4 – Reação de formação do policarbonato a partir do bisfenol A e fosgênio	18
Figura 5 – Reação de formação do bisfenol A	19
Figura 6 – Reação de metanólise do policarbonato catalisada por base	25
Figura 7 – Esquema de um processo de reciclagem de discos compactos	26
Figura 8 – Béqueres contendo amostras de CD-Rs e NaOH	28
Figura 9 – CD-Rs utilizados nos testes de concentração de NaOH para remoção das camadas de tinta e de verniz	28
Figura 10 – Produção de nitratos e nitritos durante a hidrólise alcalina da nitrocelulose	32
Figura 11 – Remoção da camada de tinta e verniz por NaOH em um CD-R	32
Figura 12 – Influência da concentração de NaOH na remoção das camadas de tinta e de verniz em discos compactos CD-Rs	33
Figura 13 – Camada metálica exposta de um CD-R	34
Figura 14 – Variação na massa de CD-Rs após remoção das camadas por métodos distintos	35
Figura 15 – Ag ₂ O formado em solução de NaOCl	37
Figura 16 – Formação de AgCl e Ag ₂ O em solução de NaOCl	37
Figura 17 – Remoção da camada metálica de um CD-R por NaOH 6,0 M	38
Figura 18 – Disco CD-R após remoção da camada metálica por NaOH 6,0 M	39
Figura 19 – Estrutura da ftalocianina livre	40
Figura 20 – Influência da concentração de álcool etílico na remoção da ftalocianina em CD-Rs	40
Figura 21 – CD-R tratado com etanol 99,8% e ftalocianina dissolvida na solução	41
Figura 22 – Variação da massa de CDs de alumínio após remoção das camadas	42
Figura 23 – Material formado na solução de NaOH com alumínio metálico de CD	43
Figura 24 – Testes qualitativos para determinação de alumínio e seus compostos	43
Figura 25 – Comparação entre metais dos CD-Rs e dos CDs ao reagirem com NaOH	44
Figura 26 – Procedimento proposto para remoção das camadas de um CD	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BPA	Bisfenol A
CD	<i>Compact Disc</i>
CD-R	<i>Compact Disc-Recordable</i>
EtOH	Etanol
HCl	Ácido clorídrico
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
M	Concentração molar (mol.L ⁻¹)
NaOH	Hidróxido de sódio
NaOCl	Hipoclorito de sódio
PC	Policarbonato
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
REEE	Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Caracterização e classificação dos discos compactos	14
3.2 Riscos ambientais dos componentes do CD	18
3.2.1 O policarbonato e o bisfenol A	18
3.2.2 O alumínio	20
3.3.3 A prata	21
3.3 O CD e a legislação ambiental	22
3.4 Métodos de reciclagem dos discos compactos	24
3.4.1 Separação química	24
3.4.2 Separação por fusão	25
3.4.3 Abrasão mecânica	26
4 METODOLOGIA	27
4.1 Coleta dos CDs	27
4.2 Pesagem e caracterização dos discos compactos	27
4.3 Remoção das camadas dos discos compactos	28
4.3.1 Remoção e caracterização da camada de tinta e de verniz	28
4.3.2 Remoção da camada metálica dos CD-Rs	29
4.3.3 Remoção da camada de corantes orgânicos dos CD-Rs	30
4.3.4 Remoção da camada metálica nos discos compactos de alumínio	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Caracterização dos discos compactos	31
5.2 Remoção das camadas dos discos compactos	31
5.2.1 Efeito do hidróxido de sódio na remoção das primeiras camadas dos CDs	31
5.2.2 Remoção da camada metálica dos CD-Rs	34
5.2.3 Remoção dos corantes orgânicos nos CD-Rs	39
5.2.4 Remoção da camada metálica em discos compactos de alumínio	41
5.3 Uma análise dos métodos utilizados com base nos princípios da Química	

Verde	44
6 CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

A sociedade atual vem enfrentando dificuldades em conciliar o desenvolvimento econômico com a preservação ambiental. O consumismo exacerbado, aliado ao crescimento populacional, tem levado à grande produção de resíduos e ao esgotamento de recursos naturais não renováveis, além do alto uso de energia na produção de equipamentos modernos. Neste cenário, aumentou-se a procura por modelos mais eficientes e ambientalmente sustentáveis de desenvolvimento.

A geração de resíduos e seu descarte é uma problemática constante entre os ambientalistas. Em especial, o rejeito inadequado de aparelhos eletrônicos e de seus constituintes é foco de discussões, pois o lixo eletrônico, também conhecido como *e-lixo*, apresenta grande potencial poluente, devido à presença de metais pesados e outros materiais em sua constituição que são prejudiciais a saúde humana e ao ambiente (MOI et al., 2012).

O acúmulo de lixo eletrônico em lixões e aterros é consequência da rapidez que esses materiais são descartados em virtude de sua vida útil curta. Atualmente, a vida útil de um telefone, por exemplo, é de dois anos e o reparo pode custar até 40% do que se gastaria ao comprar um novo (ARROYO, 2018). Esse curto prazo de vida dos aparelhos acaba criando lixões com centenas de milhões de computadores, televisores, celulares, discos compactos, disquetes e vários outros equipamentos, cujo manejo incorreto das substâncias tóxicas presentes ocasiona doenças, além da contaminação do solo e de lençóis freáticos (FERREIRA, A.; FERREIRA, J., 2008).

Os discos compactos (CDs, do inglês *Compact Disc*) são outros exemplos da rápida obsolescência dos aparelhos eletrônicos. Criados em 1980 e introduzidos no mercado pela Philips e pela Sony em 1982 (POHLMANN, 1995), estão sendo substituídos atualmente por outras formas de armazenamento de dados. O CD foi o primeiro meio para guardar informação de leitura ótica, garantindo alto armazenamento de dados num formato relativamente pequeno. O seu baixo preço aliado à sua facilidade de utilização, transporte e, posteriormente, a possibilidade de gravação e regravação, fez com que o CD se tornasse um meio de armazenamento de informação muito popular e, portanto, largamente consumido (LOPES, 2012).

Porém, nos últimos anos, o descarte desses materiais vem aumentando consideravelmente, em virtude de sua rápida substituição por outras mídias. Em 2004, o Worldwatch Institute calculou que, a cada mês, 45 toneladas de CDs se tornavam obsoletos por estarem desatualizados. Dados de Barletta, Gisario e Tagliaferri (2007) mostram que tem

se produzido cerca de 7 bilhões de CD-Rs em todo o mundo dos quais 2 bilhões provavelmente se tornarão resíduos descartados. Esses números têm incentivado empresas e estudiosos a buscarem soluções na reciclagem dos discos compactos, evitando assim o seu acúmulo em lixões e aterros ou sua incineração.

Um CD possui diversas camadas em sua estrutura composta de materiais interessantes à reciclagem, mas que podem apresentar perigos ao ambiente se descartados incorretamente. Basicamente, são constituídos de quatro camadas sobrepostas: a primeira trata-se de uma camada de tinta impressa onde se encontram os rótulos, a segunda, de uma camada de verniz protetor, abaixo dessa, coloca-se um revestimento de filme metálico refletor de prata ou alumínio e, por último, a camada de plástico policarbonato (BYERS, 2003; IGLESIAS, 2012; LOPES, 2012). O policarbonato possui como monômero precursor o bisfenol A, um produto químico industrial considerado como desregulador endócrino mesmo em pequenas concentrações (RIBEIRO; ZANESCO, 2009; BESERRA et al., 2012; SENCI, 2015). Já o alumínio pode estar relacionado com insuficiência renal e a doença de Alzheimer, enquanto que a prata, em sua forma iônica, é considerada como uma das formas mais tóxicas entre os metais pesados (GARCIA; GIODA; NASCIMENTO, 1996; RATTE, 1999).

Diante dessa problemática, a reciclagem dos discos compactos trata-se de uma opção promissora para reduzir seu acúmulo em lixões e aterros. Porém, ainda existem poucas empresas ou entidades que foquem na recuperação dos metais da camada refletora no disco, considerada como uma das partes mais contaminantes (CUEVA; BORRERO, 2018). Portanto, este trabalho tem como objetivo o estudo de métodos de recuperação da camada metálica nos discos compactos, além da verificação de um método de separação dessas estruturas por meios químicos baseado em estudo de Lopes (2012) e outros trabalhos. Nesse procedimento foram utilizados materiais e reagentes de fácil tratamento e descarte, com pouco impacto ambiental, além de ser relativamente rápido. Uma separação eficiente das superfícies do CD possibilita que a reciclagem do policarbonato e a recuperação do alumínio ou da prata sejam facilitadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Identificar os problemas ambientais causados pelo descarte incorreto dos discos compactos (CDs e CD-Rs) e sugerir métodos de recuperação dos metais existentes na camada refletora dos discos.

2.2 Objetivos específicos

- Identificar, através da literatura, os problemas ambientais e à saúde humana ocasionados pela deposição dos CDs em aterros e lixões;
- Realizar o levantamento dos métodos físicos e químicos para a remoção das camadas nos CDs;
- Apresentar a situação do lixo eletrônico perante a legislação ambiental brasileira;
- Propor um método químico para a separação das camadas de um CD e posterior recuperação dos metais da camada metálica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Caracterização e classificação dos discos compactos

Os discos compactos (CD, CD-R e CD-RW) são dispositivos ópticos e magnéticos que armazenam sons ou informações (BARLETTA; GISARIO; TAGLIAFERRI, 2007). Possuem geralmente 1,2 mm de espessura e 120 mm de diâmetro, apresentando uma cavidade central circular de 1,5 cm de diâmetro (SHARPLESS, 2003). O CD foi resultado de um projeto iniciado primeiramente pela Philips com o objetivo de desenvolvimento de uma tecnologia que substituísse os antigos discos LPs, ou discos de vinil, e fossem mais duráveis. A sigla, CD, vem do inglês *Compact Disc* e teve origem como sugestão de J. van Tilburg, diretor geral do grupo que desenvolvia o protótipo dos CDs no final da década de 70. Ele pretendia que os discos lembrassem às cassetes compactas, ou *Compact Cassette*, que já eram produzidas pela Philips (POHLMANN, 1995; PEEK, 2010; VICENTE, 2012).

Em 1982, os reprodutores de CD e os CDs entraram no mercado e rapidamente atraíram compradores. Nas décadas seguintes, a indústria dos discos cresceu e, logo, novos tipos surgiram entre os quais o CD-ROM, CD-R, CD-RW e DVD (Quadro 1), cada um deles apresentando características interessantes para o mercado (PEEK, 2010). Os CDs, ao contrário dos DVDs, são discos de face simples, com apenas uma camada gravável em um lado do disco e apresentam menor capacidade de armazenamento (BYERS, 2003).

Quadro 1 – Tipos de CDs, capacidade de armazenamento e seus usos

Disco	Tipo	Armazenamento	Usos gerais
CD-ROM, Audio-CD, Video-CD	Apenas leitura	650MB	Programas de computador, músicas
CD-R	Gravável uma vez	650MB	Gravação do usuário, músicas, dados do computador, arquivos...
CD-R	Gravável uma vez	700MB	
CD-RW	Regravável	650MB	Gravação do usuário, dados do computador, arquivos...
CD-RW	Regravável	700MB	

Fonte: Adaptado de Byers (2003)

A composição dos discos compactos pode variar em função da sua capacidade de armazenamento ou de seu uso, porém apresentam uma composição básica de quatro camadas de materiais diferentes sobrepostas (Figura 1): um disco de plástico policarbonato, uma

camada metálica refletora de alumínio, prata ou liga de ouro, uma camada de verniz que impede a oxidação e uma camada de tinta impressa no topo do disco (LEONE; GENNA; CAGGIANO, 2015). Os CDs graváveis ou regraváveis, como os CD-Rs e CD-RWs, possuem uma camada a mais entre a superfície de policarbonato e a metálica constituída de corantes orgânicos (IGLESIAS, 2012).

Figura 1 – Representação esquemática das camadas de um CD



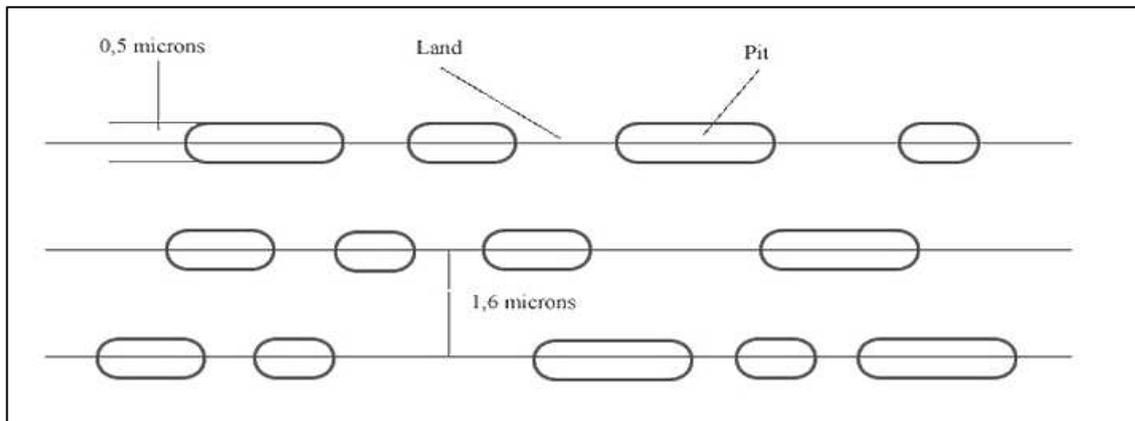
Fonte: Adaptado de Iglesias (2012)

A primeira camada do CD é constituída de um plástico polímero, o policarbonato (PC). Os policarbonatos são polímeros poliésteres relativamente estáveis produzidos originalmente pela reação entre fosgênio (COCl_2) e o bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano) (CARRAHER, 2003). É um plástico transparente conhecido pelos nomes comerciais Lexan ou Merlon e considerado um dos três plásticos mais importantes na engenharia graças a sua excelente resistência ao impacto e propriedades mecânicas (MANO; MENDES, 2004). É utilizado na fabricação de lentes de óculos inquebráveis, CDs, DVDs, janelas à prova de balas, estufas e etc (BROWN et al., 2016).

A camada de PC nos discos compactos é a camada mais espessa, com aproximadamente 1,2 mm de espessura, e fornece uma base sólida para o disco. Essa camada, nos discos não regraváveis, é transparente, possibilitando que o *laser* dos leitores ópticos a atravesse e realize a leitura do CD (LOPES, 2012). Em CD-ROMs e CDs áudio, a camada de policarbonato possui entalhes microscópicos denominados *pits* e *lands* que são lidos pelo *laser* e compreendidos como o código binário de *bits* (Figura 2). Esses entalhes são gravados na parte superior da camada de PC, em forma de espiral que parte do centro para as extremidades, assim como nos discos de vinil (INNARELLI, 2006). Qualquer coisa que esteja na camada de policarbonato e interfira na habilidade do *laser* de focar nos dados resultará

numa má leitura. Portanto, o contato deste substrato com qualquer material exterior deve ser evitado (BYERS, 2003).

Figura 2 – Representação esquemática dos *pits* e *lands* na camada de Policarbonato de um CD-ROM



Fonte: Innarelli (2006)

A segunda camada encontrada nos CDs é uma película refletora metálica, constituída geralmente de alumínio visto sua facilidade de aplicação e baixo custo (BYERS, 2003). Porém, mais raramente, podem ser utilizados outros metais em sua constituição como ouro, prata ou titânio (CUEVA; BORRERO, 2018). Discos RW, ROM e RAM costumam utilizar o alumínio em sua camada refletora, enquanto CD-Rs fazem uso de outros metais, principalmente prata, pois o alumínio poderia reagir com os compostos orgânicos dos corantes na camada extra de gravação que estes possuem (BYERS, 2003).

Essa superfície metálica é colocada sobre os *pits* de dados e permite que o feixe de *laser* do leitor óptico reflita e retorne com a informação. Sem ela, o disco de policarbonato é transparente e o feixe de *laser* torna-se inútil. Normalmente, a camada metálica é muito fina, em ordem de 50 a 100 nanômetros de espessura (POHLMANN, 1995). O metal, que pode ser alumínio, prata ou ouro, é depositado sobre o policarbonato por uma técnica denominada “*sputtering*”. O disco de PC é enviado para uma câmara, que é rapidamente esvaziada de qualquer ar remanescente e preenchida com gás argônio. Em seguida, por meio de alta voltagem, os íons argônio são atraídos para o metal e, ao bombardear o alvo, partículas do metal são ejetadas e depositadas sobre a superfície do CD (SHARPLESS, 2003). É um método bastante rápido e eficaz, sendo capaz de produzir cerca de 2400 discos por hora (POHLMANN, 1995).

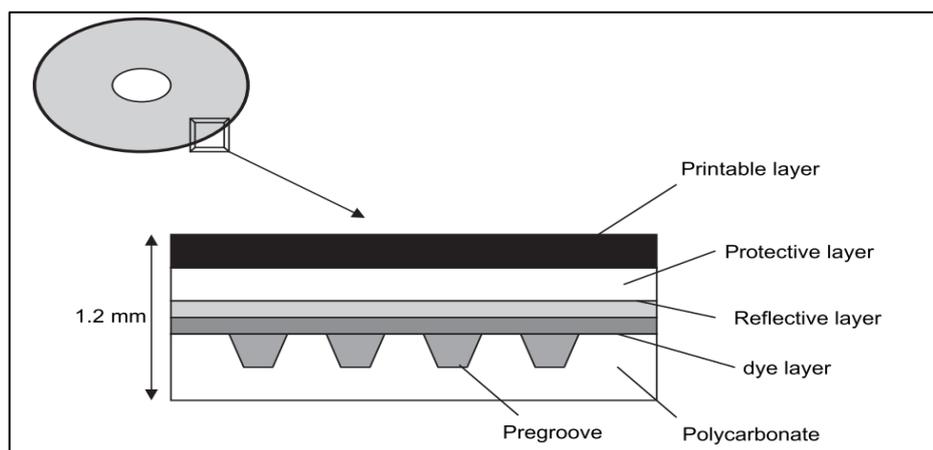
Para proteger o metal da oxidação, ranhuras ou de agentes externos é aplicada uma terceira película no disco. Essa camada é um revestimento plástico feito de nitrocelulose ou verniz acrílico (POHLMANN, 1995). O revestimento é depositado sobre a camada metálica e

espalhado por todo o disco de forma giratória garantindo que toda a superfície seja coberta. Em seguida, o verniz é exposto à luz ultravioleta e endurece. É importante que essa camada sobreponha todo o filme metálico, pois, se exposto, o metal tende a se oxidar em poucos dias (SHARPLESS, 2003)

Por fim, sobre a camada de verniz é aplicado uma camada opcional de tinta impressa. É nessa camada que se encontram os rótulos, informações ou logotipos dos discos. Os tipos de impressão mais comumente utilizados são a serigrafia e a tampografia, porém o primeiro método é preferido em virtude de sua rapidez e melhor resultado. Pohlmann (1995) destaca que no processo de serigrafia podem ser produzidos cerca de 2500 discos por hora enquanto que a tampografia produz apenas 700 por hora. Após a aplicação dessa última camada, o CD é enviado ao controle de qualidade, onde diversos testes são realizados para garantir que todos os CDs reproduzem com sucesso na maioria dos CD-players (POHLMANN, 1995).

É importante destacar que os discos compactos CD-R apresentam mais uma camada entre a camada de policarbonato e de metal. Essa superfície é constituída de tinturas orgânicas e, diferentemente dos CDs, CD-ROMs, CD-RWs, é nela que são gravados os dados (Figura 3). Os *bits* são escritos no corante por meio de uma reação química causada por um feixe *laser*. Essa tinta costuma se degradar ao longo do tempo, tornando o disco ilegível em alguns casos (BYERS, 2003).

Figura 3 – Representação esquemática das camadas de um CD-R



Fonte: Gardette et al. (2008)

Os corantes sintéticos utilizados são fotossensíveis a determinado comprimento de onda e podem ser de três tipos: cianinas, ftalocianinas e corantes azoicos (LOPES, 2012). Dependendo do tipo de corante e do metal utilizado na camada refletora, o disco pode apresentar diferentes colorações (Quadro 2).

Quadro 2 – Tipos de corante e aparência das cores em um CD-R

Tipo de corante	Cor real	Aparência da cor (visível pelo lado de leitura do disco)	
		Em ouro metálico	Em prata metálica
Ftalocianina	Verde claro	Dourado ou amarelo esverdeado	Prateado
Cianina	Azul	Verde	Azul
Azoico	Azul escuro ou azul profundo	Verde escuro	Azul escuro ou azul profundo

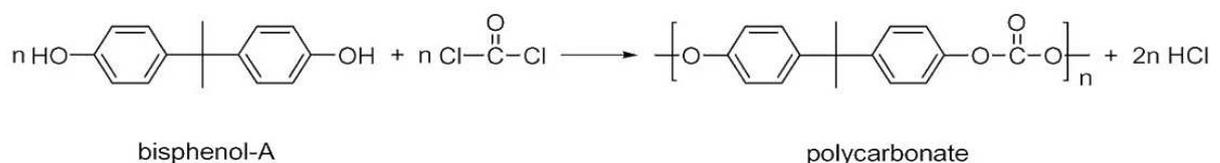
Fonte: Byers (2003)

Os corantes orgânicos utilizados na camada de dados dos CD-Rs degradam-se naturalmente, porém em um período longo. Altas temperaturas, umidade e exposição prolongada da luz UV podem acelerar esse processo. Byers (2003) afirma que os discos CD-R e DVD-R possuem uma validade de 5 a 10 anos antes da gravação, entretanto, nenhuma informação sobre a data de vencimento após a gravação é indicada nos rótulos e etiquetas dos discos.

3.2 Riscos ambientais dos componentes dos CDs

3.2.1 O policarbonato e o bisfenol A

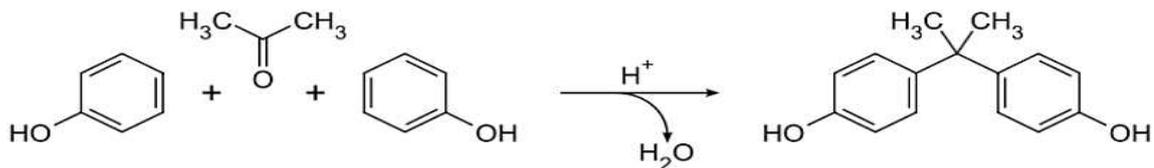
A camada de policarbonato (PC) corresponde a cerca de 98% da massa do disco e é o foco nos programas de reciclagem, visto que se trata da parte mais acessível e facilmente reaproveitável. O policarbonato é um polímero produzido a partir do petróleo e, portanto, não é biodegradável. O PC é aromático e pode ser sintetizado por meio de reações de policondensação do bisfenol A (BPA) e do fosgênio (Figura 4), apresentando excelentes propriedades físicas como elevada transparência, rigidez e alta resistência ao impacto (CARRAHER, 2003; FERREIRA, 2010; SENCI, 2015).

Figura 4 – Reação de formação do policarbonato a partir do bisfenol A e fosgênio

Fonte: Zhang et al. (2009)

Seu monômero precursor, o bisfenol A (nomenclatura IUPAC 4,4-dihidroxi-2,2-difenilpropano, mas também conhecido como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano) tem sido uma das substâncias químicas de maior produção ao redor do mundo, chegando a 2,7 milhões de toneladas em 2003. Em 2012, a produção mundial de BPA aumentou para mais de 6,5 milhões de toneladas e é previsto um aumento anual de 4,6% entre os anos de 2013 à 2019 (WANG; LIU; LIU, 2017). Além de estar presente na produção dos CDs, o BPA é matéria prima industrial de muitos itens, como mamadeiras, garrafas de água mineral, latas de conserva, encanamentos de água de abastecimento, impermeabilizantes de papéis etc (HESS, 2010). O BPA geralmente é produzido por meio de uma reação de condensação catalisada por ácido entre a acetona e o fenol (ALTUWAIR, 2018) como visto na Figura 5.

Figura 5 – Reação de formação do bisfenol A



Fonte: Bernardo et al. (2015)

A primeira produção de BPA por essa reação foi feita por um cientista russo, Dianin, em 1891. Como a formação do bisfenol A é dificultada sem a presença de ácidos fortes, o cientista utilizou ácido clorídrico para acelerar a reação. Embora atualmente existam diferentes métodos para a produção de bisfenol A, esse processo ainda é o mais utilizado industrialmente nos Estados Unidos e Europa Ocidental (ALTUWAIR, 2018).

Apesar de ser muito importante na produção de diversos materiais, o BPA pode apresentar perigos à saúde humana e ambiental, pois é considerado um disruptor endócrino com potencial estrogênico e com efeitos adversos sobre a fertilidade, o sistema nervoso, diabetes, câncer, obesidade, puberdade precoce, comportamento, doenças cardíacas, dentre outros (RIBEIRO; ZANESCO, 2009; BESERRA et al., 2012). Sua atividade hormonal pode estar relacionada à sua estrutura similar ao estrogênio sintético dietilestilbestrol (DES) e, em menor grau, ao estradiol, o principal hormônio sexual feminino (WANG; LIU; LIU, 2017). O bisfenol A também apresenta uma grande afinidade por gorduras, acumulando-se em plantas e animais ao longo da cadeia alimentar em um processo conhecido como bioacumulação (SENCI, 2015).

A exposição humana ao BPA ocorre por via ocupacional, ambiental e alimentar. A exposição ocupacional pode ocorrer em trabalhadores de indústrias de síntese de bisfenol A e

de síntese do policarbonato ou seus derivados, enquanto a exposição por via alimentar está relacionada à utilização de recipientes de plásticos policarbonatos para contato com os alimentos ou ainda da utilização de resinas epóxi no revestimento interior de conservas alimentares (BERNARDO et al., 2015). Com relação a isso, no Brasil, a Resolução RDC n. 41/2011 proibiu a importação e a fabricação de mamadeiras que contenham bisfenol A por considerar uma maior exposição e susceptibilidade nos indivíduos usuários deste produto (ANVISA, 2012).

A exposição ambiental resulta da contaminação atmosférica, aquática e dos solos com bisfenol A. O policarbonato, ao ser submetido a condições de *stress* como tração, trituração e altas temperaturas, pode liberar o BPA. Essa liberação aumenta em meio aquoso, pois os grupos ésteres do PC são extremamente sensíveis à hidrólise, e a diluição do BPA aumenta com o tempo quando o policarbonato se encontra a uma temperatura de 37° C (FERREIRA, 2010; LOPES, 2012). Essas condições podem ser encontradas em lixões e aterros, o que sugere que um CD ao ser degradado nesses locais pode vir a liberar o BPA para o ambiente.

3.2.2 O alumínio

O revestimento de filme metálico dos discos de CDs pode ser constituído de ouro, prata, titânio ou alumínio, sendo o último metal o mais comumente utilizado. O alumínio, símbolo Al e número atômico 13, é considerado o metal mais abundante da crosta terrestre, correspondendo a 8,3% de seu peso, e é comercialmente obtido do mineral bauxita através do processo Bayer (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

A toxicidade do alumínio é considerada um dos mais importantes problemas de contaminação por metais em solos ácidos com $\text{pH} \leq 5,0$ pois é considerada um fator limitante ao crescimento das plantas (ECHART; CAVALLI-MOLINA, 2001; FERREIRA; MOREIRA; RASSINI, 2006). A presença do alumínio reduz o desenvolvimento das raízes e diminui a absorção de nutrientes, o que é desfavorável para o desenvolvimento de plantas sensíveis a esse elemento, afetando consequentemente a produção agrícola (MIGUEL et al., 2010). Como o metal afeta a divisão celular em plantas, ele também é responsável por causar severas anormalidades citológicas (FERREIRA; MOREIRA; RASSINI, 2006).

No organismo humano, o alumínio não é um elemento essencial e possui um efeito cumulativo, podendo estar ligado à insuficiência renal crônica e a doença de Alzheimer (GARCIA; GIODA; NASCIMENTO, 1996). O metal também é considerado neurotóxico em longo prazo, sendo capaz de causar encefalopatia grave em pacientes que sofrem diálise renal e distúrbios neurológicos (FREITAS; BRILHANTE; ALMEIDA, 2001). Embora a doença de

Alzheimer ainda seja motivo de investigações e suas causas não sejam completamente conhecidas, a presença de alumínio em água potável tem sido cogitada como sendo um agente potencial no desenvolvimento da doença (REIBER; KUKULL; STANDISH-LEE, 1995; FERREIRA et al., 2008).

Um disco compacto exposto às condições adversas encontradas em aterros em lixões pode romper-se, permitindo que o alumínio da camada refletora metálica se exponha e sofra o processo de lixiviação. A camada de metal demora centenas de anos a decompor-se completamente no ambiente, contaminando o solo durante esse tempo (LOPES, 2012). Assim, a recuperação do alumínio é bastante interessante do ponto de vista ambiental. Industrialmente, sua reciclagem também é extremamente vantajosa, pois é possível economizar aproximadamente 95% da energia que seria utilizada no processo tradicional de mineração e purificação (DAS; GREEN; KAUFMAN, 2010).

3.2.3 A prata

Os discos CD-Rs costumam utilizar prata em sua camada refletora para evitar a contaminação dos corantes orgânicos na superfície de gravação de dados (BYERS, 2003). A prata, símbolo Ag e número atômico 47, se encontra no grupo 11 da Tabela Periódica junto com o cobre (Cu) e o ouro (Au), ambos conhecidos como “metais de cunhagem”. Essa denominação tem origem na sua utilização ao longo da história para a confecção de moedas (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; ATKINS; JONES, 2012). A prata raramente é encontrada na forma de metal, sendo obtida como subproduto do refino de cobre e do chumbo. Seus sais, com exceção do nitrato de prata e do fluoreto de prata, são, em geral, muito pouco solúveis em água (ATKINS; JONES, 2012).

A prata, em sua forma iônica, é considerada uma das formas mais tóxicas entre os metais pesados, superada apenas pelo mercúrio, sendo altamente letal para a microflora mesmo em pequenas doses e reduzindo a atividade neural em vertebrados (RATTE, 1999). Sua atividade antimicrobiana já é bem conhecida, sendo considerada como o mais importante composto antimicrobiano antes da introdução dos antibióticos em 1940 (MIJNENDONCKX et al., 2013).

Embora sua toxicidade em humanos ainda não esteja bem documentada, a exposição prolongada aos compostos de prata está relacionada ao desenvolvimento de argiria, uma condição irreversível em que a pele se torna azul acinzentada em virtude do depósito de seleneto de prata, Ag_2Se , e sulfeto de prata, Ag_2S , na pele e nos olhos (MIJNENDONCKX et al., 2013).

Em ambientes com a atmosfera poluída por compostos de enxofre, como SO₂ e H₂S, a prata de superfícies metálicas tende a reagir rapidamente com o sulfeto de hidrogênio, formando uma camada preta de sulfeto de prata, Ag₂S (VELEVA et al., 2008). Em um estudo de Wang et al. (2015), verificou-se a toxicidade de nanopartículas de sulfeto de prata em plantas terrestres. Seu estudo mostrou que as nanopartículas, mesmo apresentando baixa solubilidade e reatividade, são tóxicas para as plantas. Veleva et al. (2008) também demonstrou que, durante a corrosão da prata em ambientes marinhos, há a formação de cloreto de prata AgCl. A presença de cloreto de prata em ambientes salinos pode explicar o maior acúmulo de prata encontrado em invertebrados marinhos em relação a outros elementos (RATTE, 1999).

3.3 O CD e a Legislação Ambiental

São denominados de resíduos eletrônicos, ou resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), os equipamentos elétricos ou eletrônicos descartados após seu uso por apresentarem algum defeito ou por se tornarem obsoletos (FRIEDRICH, 2014). A Diretiva 2012/19/EU, da Comissão Europeia, e aceita por diversos países, inclusive o Brasil, considera os equipamentos elétricos como:

[...] Equipamentos dependentes de corrente elétrica ou de campos eletromagnéticos para funcionarem corretamente, bem como os equipamentos para geração, transferência e medição dessas correntes e campos, e concebidos para utilização com uma tensão nominal não superior a 1 000 V para corrente alternada e 1 500 V para corrente contínua (PARLAMENTO EUROPEU, 2012).

Sendo assim, celulares, computadores e seus componentes (*mouses*, teclados, monitores, etc.), televisores, refrigeradores, CDs, DVDs e cabos são alguns exemplos que integram a lista de dispositivos eletrônicos e, após serem descartados, podem ser considerados como REEE.

Esses resíduos são considerados especiais e de coleta obrigatória (BRASIL, 2010) em virtude dos graves problemas para o ambiente e para a saúde ocasionados pelo seu descarte, pois contêm em sua composição metais pesados altamente tóxicos, como mercúrio, cádmio, berílio e chumbo (MOI et al., 2012). Esses metais podem ser lixiviados, infiltrando-se e contaminando o solo, o lençol freático, a fauna e a flora das regiões próximas ao descarte. Além disso, também são considerados bioacumulativos (DANIEL et al., 2013).

Em 2 de agosto de 2010, foi aprovada no Brasil a Política Nacional de Resíduos Sólidos, ou PNRS, que dispõe sobre o gerenciamento de resíduos, incluindo os perigosos, e define as responsabilidades dos geradores e do poder público (CARVALHO, 2016). A lei brasileira, Lei nº 12.305/10, não trata especificamente do lixo eletrônico, pois aborda a gestão

e tratamento de resíduos sólidos de uma forma geral, englobando tudo o que diz respeito ao descarte de lixo (NOGUEIRA, 2011). O lixo eletrônico apenas é mencionado em seu artigo 33, que determina a política de logística reversa para esses itens:

Art. 33. São obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de:

I - agrotóxicos, seus resíduos e embalagens, assim como outros produtos cuja embalagem, após o uso, constitua resíduo perigoso, observadas as regras de gerenciamento de resíduos perigosos previstas em lei ou regulamento, em normas estabelecidas pelos órgãos do Sisnama, do SNVS e do Suasa, ou em normas técnicas;

II - pilhas e baterias;

III - pneus;

IV - óleos lubrificantes, seus resíduos e embalagens;

V - lâmpadas fluorescentes, de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista;

VI - produtos eletroeletrônicos e seus componentes.

(BRASIL, 2010)

Segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a logística reversa é definida como:

[...] o instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado pelo conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

Dessa forma, a logística reversa consiste no recolhimento dos equipamentos pós-uso, incluindo o planejamento da coleta, transporte e correta destinação dos resíduos. Trata da responsabilidade compartilhada entre fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de realizar uma logística reversa eficiente (NOGUEIRA, 2011). Para Friedrich (2014, p. 49), ela “define o caminho dos produtos partindo de diversos consumidores até chegar novamente nos fabricantes, analisando a viabilidade econômica do processo”.

É importante levar em consideração que a Lei também aponta o consumidor como sendo um gerador de resíduos sólidos e o responsabiliza pelo descarte correto do lixo (NOGUEIRA, 2011). O artigo 33, parágrafo 4º, da PNRS estabelece que os consumidores “[...] deverão efetuar a devolução após o uso, aos comerciantes ou distribuidores, dos produtos e das embalagens a que se referem os incisos I a VI do caput, e de outros produtos ou embalagens objeto de logística reversa, na forma do § 1º” (art. 33, §4º, da PNRS). Sendo assim, além dos produtores e fabricantes serem responsáveis pela coleta e tratamento dos REEE, a responsabilidade pelo descarte em unidades autorizadas que assegurem a destinação ambientalmente adequada recai sobre o consumidor (JURAS, 2012; MOI et al., 2012).

No estado da Paraíba, a preocupação com os Resíduos de Equipamentos Eletrônicos teve avanço em 28 de maio de 2010, com a aprovação da Lei 9.129/2010 pelo Governo

Estadual. Essa lei instituiu normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de resíduos tecnológicos. Em 2014, foi iniciado o PERS, Plano Estadual de Resíduos Sólidos, criando normas específicas quanto à gestão de resíduos sólidos no Estado (OLIVEIRA, 2018).

3.4 Métodos de reciclagem dos discos compactos

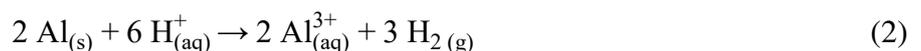
Geralmente, a reciclagem dos discos compactos é realizada com foco na recuperação da camada de PC, visto que ela representa a maior parte da massa dos discos. Entretanto, a presença das camadas metálicas, de verniz e de tinta impressa acaba dificultando o processo, sendo necessário a remoção dessas camadas para uma eficiente reciclagem do policarbonato (GIOVANELLA et al., 2008; GIOIA et al., 2016). Há uma variedade de métodos para a remoção da camada de tinta e metálica do policarbonato, porém as mais utilizadas atualmente incluem a recuperação por separação química, filtração durante a fusão e abrasão mecânica (ZEVENHOVEN; SAEED, 2003).

3.4.1 Separação química

A separação química envolve o uso de solventes químicos agressivos para remover os revestimentos do polímero. São utilizados soluções alcalinas, usualmente soda cáustica, e sais inorgânicos em elevadas temperaturas para a remoção das camadas do policarbonato (ZEVENHOVEN; SAEED, 2003; HÄHNSEN et al., 2004; GIOVANELLA et al., 2008). A solução de soda cáustica dissolve o alumínio da superfície de PC (equação 1) junto com todas as outras camadas acima desse, deixando o PC livre para lavagem e reciclagem. Esse método é geralmente utilizado pela Bayer, considerada a maior empresa que fabrica e recicla policarbonato (HÄHNSEN et al., 2004; CUEVA; BORRERO, 2018).



Como o alumínio também reage com ácidos (equação 2), algumas empresas separam a camada metálica através de ácido nítrico ou mesmo cianeto (BIEHN, 2008).



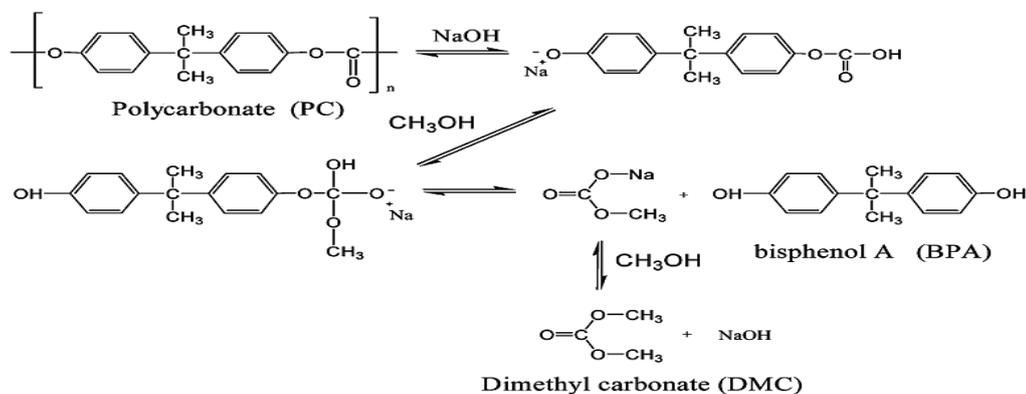
No método desenvolvido pela empresa Bayer®, os discos são primeiramente reduzidos a fragmentos e mergulhados em um tanque contendo solução de hidróxido de sódio 5% por 90 minutos em temperatura de 70 °C a 95 °C. O banho alcalino quebra a camada protetora de verniz acrílico e dissolve o alumínio, separando-o da camada de PC. Em seguida, o policarbonato é removido da solução e lavado com ácido acético 10%. Posteriormente, é

lavado novamente com água descalcificada até a remoção dos últimos vestígios de verniz e, então, é seco a 120 °C (ZEVENHOVEN; SAEED, 2003).

Embora as propriedades mecânicas do PC reciclado por esse método sejam muito semelhantes ao PC virgem, o mesmo não pode ser utilizado na fabricação de novos discos compactos em virtude das excelentes propriedades ópticas que um CD exige (HÄHNSEN et al., 2004). Entretanto, como a resistência ao impacto do PC reciclado é pouco diminuída, a utilização desse material onde se necessita de rigidez, de transparência e de um menor custo é favorecida, podendo ser capaz de substituir o poliestireno em alguns casos (GIOVANELLA et al., 2008).

Outra técnica utilizada na reciclagem química dos discos consiste na despolimerização por metanólise do PC. Nesse procedimento, se objetiva a obtenção dos monômeros constituintes do PC, o bisfenol A, para a fabricação de novos polímeros. O policarbonato é exposto a uma temperatura de 60 °C na presença de tolueno e metanol e de catalisadores ácidos ou básicos. Submetido a essas condições o PC se despolimeriza, liberando bisfenol A (BPA) e dimetilcarbonato (DMC) (PIÑERO; GARCÍA; COCERO, 2005). A figura 6 ilustra o mecanismo de despolimerização do PC com excesso de metanol.

Figura 6 – Reação de metanólise do policarbonato catalisada por base



Fonte: Piñero; García; Cocero (2005, p.382)

3.2.2 Separação por fusão

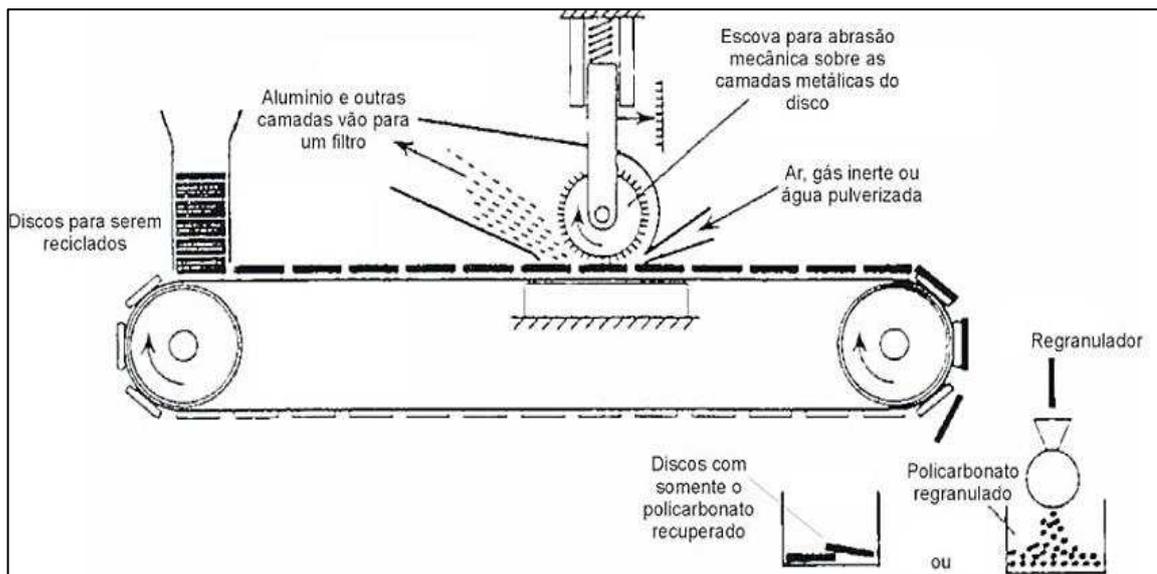
A separação por fusão pode ser utilizada na remoção das pinturas encontradas em plásticos sem a necessidade de agentes químicos. Nesse procedimento, os discos são moídos, secos e depois regranulados em uma máquina extrusora equipada com vários filtros. No equipamento, o policarbonato é exposto a altas temperaturas e sofre fusão. Os contaminantes sólidos que não fundem durante o processo, como os metais, ficam presos nos filtros e, assim, o policarbonato é separado (ZEVENHOVEN; SAEED, 2003; GIOVANELLA et al., 2008).

Embora essa técnica não envolva o uso de produtos químicos perigosos e seja efetiva na separação do alumínio, apresenta algumas desvantagens. A camada de acrílico não é removida no processo e a variação de temperatura a qual o PC é submetido resulta em um produto fundido com menor viscosidade e resistência térmica (MANGARAJ, 2012). Há também a possibilidade do alumínio e de outras partículas não serem totalmente removidas pelos filtros e contaminarem o polímero (ZEVENHOVEN; SAEED, 2003).

3.3.3 Abrasão mecânica

O processo de abrasão mecânica é considerado como a melhor forma de recuperação do policarbonato nos discos compactos em virtude de sua simplicidade, facilidade e efetividade (ZEVENHOVEN; SAEED, 2003). As camadas são removidas por abrasão em um equipamento composto de uma escova de alta rotação e uma esteira que transporta os discos (figura 7).

Figura 7 – Esquema de um processo de reciclagem de discos compactos



Fonte: Giovanella et al., (2008) apud Boudreau (1992)

A escova remove a camada metálica presente nos discos e o alumínio é conduzido para um filtro, podendo ser recuperado posteriormente. Para evitar a fusão prematura do policarbonato, ar comprimido, gás inerte ou mesmo água pulverizada podem ser aplicados na interface do disco garantindo o seu resfriamento. Após a separação das camadas, dependendo do uso, o PC pode ser regranulado ou armazenado por inteiro (ZEVENHOVEN; SAEED, 2003; GIOVANELLA et al., 2008).

4 METODOLOGIA

Inicialmente, realizou-se uma pesquisa exploratória acerca da composição e dos riscos ambientais dos discos compactos e como eles são tratados perante a lei ambiental brasileira e internacional. Além disso, foram estudadas formas de reciclagem dos discos já implantadas por algumas empresas e organizações. Essa revisão da literatura é imprescindível para a elaboração de um trabalho científico, pois permite que se tenha uma ideia clara do problema a ser resolvido (ECHER, 2001).

Para a recuperação dos metais e separação das camadas dos CDs foram desenvolvidos e testados métodos diferentes adaptados de trabalhos como os de Lopes (2012) e de Cueva e Borrero (2018), além de conceitos vistos em Vogel (1981). Os procedimentos propostos levaram em consideração os efeitos nocivos dos reagentes, o custo e a rapidez em extrair as camadas, além de serem baseados na lixiviação química, processo frequentemente utilizado na metalurgia, em que um elemento contido em um mineral é dissolvido por solventes ácidos, básicos ou neutros para ser recuperado posteriormente (CUEVA; BORRERO, 2018).

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química Geral e Inorgânica e no Laboratório de Química Analítica, da Universidade Federal de Campina Grande, no Centro de Educação e Saúde. Para a pesagem de materiais e reagentes, utilizou-se balança analítica da fabricante Astral Científica (marca Edutec® e modelo EEQ9003F-B). Para o aquecimento e secagem, foi utilizada uma estufa Biopar® modelo S80ST. A filtragem dos materiais e precipitados foi realizada com papel de filtro quantitativo 11 cm da marca Fusion® Faixa Preta com retenção de partículas de 0,5 a 3 mm e gramatura 80 g/m².

4.1 Coleta dos CDs

Os discos compactos utilizados nesse trabalho foram cedidos pelo próprio pesquisador. Como amostras, foram testados apenas CDs áudio e CD-Rs, em virtude da composição metálica na camada refletora.

4.2 Pesagem e caracterização dos discos compactos

Os discos compactos foram pesados antes e durante a realização dos procedimentos em balança analítica. As dimensões do disco, como diâmetro e espessura, também foram aferidas por meio de régua graduada e paquímetro.

4.3 Remoção das camadas dos discos compactos

4.3.1 Remoção e caracterização da camada de tinta e de verniz

Técnica para remoção

Baseado na técnica de reciclagem de discos compactos desenvolvida pela empresa Bayer®, utilizou-se o hidróxido de sódio (NaOH) para a remoção das camadas de tinta e de verniz dos discos.

Foram preparadas soluções de hidróxido de sódio em diversas concentrações: 5,0 molar (M), 3,0 M, 2,0 M, 1,0 M e 0,5 M.

Para verificar o tempo necessário de remoção da camada de tinta e de verniz dos discos compactos, as soluções foram colocadas em béqueres (Figura 8), contendo um CD-R de marcas diferentes (Figura 9), porém com conteúdo do rótulo semelhante. O disco permaneceu em solução até completa remoção das camadas de tinta e verniz e o tempo para isso foi cronometrado.

Figura 8 – Béqueres contendo amostras de CD-Rs e NaOH



Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 9 – CD-Rs utilizados nos testes de concentração de NaOH para remoção das camadas de tinta e de verniz



Fonte: Autoria própria (2019)

A cada cinco minutos foi realizada uma agitação nos béqueres e fricção leve com espátula para conferir se a retirada estava sendo efetiva. Considerou-se que a camada foi totalmente removida pelo hidróxido de sódio no instante em que a agitação conseguiu retirar praticamente toda a camada da superfície do CD-R.

Técnica de caracterização

Após a remoção das camadas, as soluções de NaOH foram filtradas com papel filtro quantitativo. O material filtrado foi seco em estufa a 100 °C por 20 min, armazenado em dessecadora com sílica até esfriar e pesado. Repetiu-se esse procedimento três vezes até obter-se uma estabilização na massa do material e calculou-se a média das pesagens.

4.3.2 Remoção da camada metálica dos CD-Rs

Para a remoção da camada metálica dos CD-Rs e posterior recuperação do metal, testou-se a influência de soluções de ácido clorídrico, ácido nítrico, hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio além da abrasão com espátula. O disco com o metal exposto foi colocado em béqueres de 5 L com as soluções para avaliação.

Nos testes com ácido clorídrico, preparou-se duas soluções de HCl, a primeira na concentração de 3,0 M e a segunda 6,0 M. Colocou-se 100 mL do ácido em béquer contendo uma amostra do CD-R. Verificou-se o tempo para a remoção da camada metálica e a formação de precipitados ou outros materiais. Nos casos em que o metal dissolveu-se no ácido, a solução resultante foi neutralizada com hidróxido de sódio 3,0 M para obtenção de precipitado.

Para o teste com ácido nítrico HNO_3 , preparou-se 100 mL de solução 1,0 M a partir do ácido concentrado 30%. A solução foi colocada em um béquer contendo a amostra metálica do CD-R a ser extraída.

Com relação ao hidróxido de sódio NaOH, foi utilizada 100 mL de uma solução na concentração 6,0 M. Por fim, nos testes com hipoclorito de sódio NaOCl, foi utilizada 100 mL de água sanitária comercial da marca Olimpo® com teor de cloro ativo entre 2,0% e 2,5% p/p). O hipoclorito de sódio comercial também foi utilizado no procedimento de abrasão, aplicando raspagem à camada metálica de três CD-Rs. O conteúdo metálico obtido foi adicionando em 250 mL da solução de hipoclorito. Esse método foi adaptado de um trabalho realizado por Kuya (1993), no qual se utilizou o hipoclorito de sódio comercial para oxidação da prata encontrada em radiografias hospitalares.

Os CD-Rs depositados nos béqueres foram constantemente agitados e friccionados com espátula metálica para verificar a sua corrosão. Nos casos em que houveram formação de precipitados ou corrosão do disco, o material foi filtrado, seco em estufa por 20 minutos a 100 °C para remoção de água e pesado três vezes até obtenção de estabilização na massa do material. Após a remoção da camada metálica, os discos também foram pesados em balança analítica.

4.3.3 Remoção da camada de corantes orgânicos dos CD-Rs

Verificou-se a influência da concentração de etanol na remoção do corante ftalocianina dos discos compactos. A partir do álcool etílico absoluto 99,8% P.A preparou-se três soluções de concentrações diferentes do álcool: 90% v/v, 80% v/v e 70% v/v. Também foram utilizados o álcool etílico absoluto e álcool etílico comercial 70 INPM (ou 77% v/v).

Foram adicionados 100 mL de cada solução em béqueres contendo, cada um, um CD-R com todas as camadas anteriores removidas. Cronometrou-se o tempo para a completa remoção dos corantes orgânicos, sendo realizada agitação intensa a cada 5 minutos. Após isso, os discos foram secos e pesados.

Avaliou-se também se o hipoclorito de sódio comercial é capaz de remover os corantes dos CD-Rs adicionando-se, em um béquer, 130 mL de NaOCl e um CD-R apresentando apenas a camada de corantes.

4.3.4 Remoção da camada metálica nos discos compactos de alumínio

Diferentemente dos discos CD-Rs, os discos compactos *Digital Audio*, CD-ROM, CD-RW e discos RAM contêm alumínio na camada refletora (BYERS, 2003). Assim, testou-se a influência do ácido clorídrico (HCl) e do hidróxido de sódio (NaOH) na remoção dessa camada e posterior recuperação do metal.

Colocou-se um CD com o metal exposto em uma solução de HCl 3,0 M, acompanhando-se o processo de extração. Após a dissolução do material, neutralizou-se a solução com NaOH 3,0 M com o objetivo de obter-se precipitado gelatinoso de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Para o teste com hidróxido de sódio, um CD contendo apenas a camada metálica foi mergulhado em uma solução de 100 mL de NaOH 3,0 M para remoção do metal. Após a completa remoção, a solução foi filtrada e o precipitado formado foi seco em estufa à 100 °C. O precipitado e o disco foram pesados em balança analítica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos discos compactos

Todos os CDs e CD-Rs utilizados apresentaram diâmetro maior de 12 cm, com uma cavidade circular de 1,5 cm e aproximadamente 0,1 cm de espessura, estando de acordo com os padrões (POHLMANN, 1995). A massa dos discos variou de 14,7 gramas até 16,1 gramas, sendo que os maiores valores foram encontrados nos CDs de alumínio, provavelmente pela maior presença de corantes e figuras em seu rótulo.

Com relação à coloração encontrada na camada de corantes dos discos CD-Rs, todos possuíam uma tonalidade esverdeada, evidenciando a presença do corante ftalocianina nos discos (BYERS, 2003).

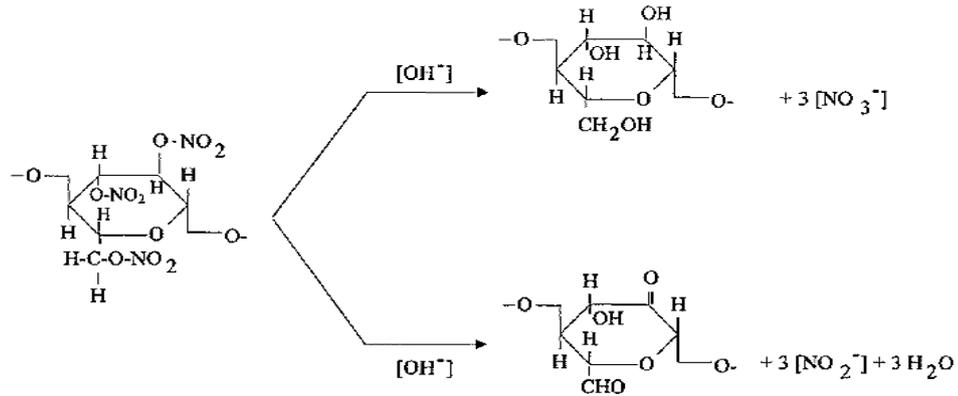
5.2 Remoção das camadas dos discos compactos

5.2.1 Efeito do hidróxido de sódio na remoção das primeiras camadas dos CDs

Primeiramente, o efeito do hidróxido de sódio na remoção das camadas de tinta e de verniz foi investigado. Sabe-se que uma solução de hidróxido de sódio é efetiva na remoção dessas camadas, sendo utilizada, inclusive, em um método desenvolvido pela empresa Bayer® (ZEVENHOVEN; SAEED, 2003). O revestimento plástico que protege a camada metálica é, geralmente, constituído de verniz acrílico de nitrocelulose, material que é prontamente hidrolisado em condições ácidas ou básicas, porém a hidrólise alcalina aparenta ser um método mais efetivo para a destruição da cadeia principal do polímero (POHLMANN, 1995; CHRISTODOULATOS; SU; KOUTSOSPYROS, 2001).

A nitrocelulose degrada-se em condições alcalinas produzindo nitratos, nitritos e celulose (Figura 10). A celulose, por sua vez, também é facilmente degradada por hidróxido de sódio gerando ácidos sacarínicos (CHRISTODOULATOS; SU; KOUTSOSPYROS, 2001; PAVASARS et al., 2003).

Figura 10 – Produção de nitratos e nitritos durante a hidrólise alcalina da nitrocelulose



Fonte: Christodoulatos; Su; Koutsospyros (2001, p. 191)

Essa degradação do polímero possibilita a remoção da camada de tinta impressa e a exposição da camada metálica. A camada de tinta impressa descola-se facilmente do resto do disco (Figura 11) ou, em alguns casos, dissolve-se no meio alcalino. A retirada dessa superfície também pode ser acelerada por abrasão com espátula, porém, a fricção retira parte do metal das camadas inferiores e do próprio policarbonato.

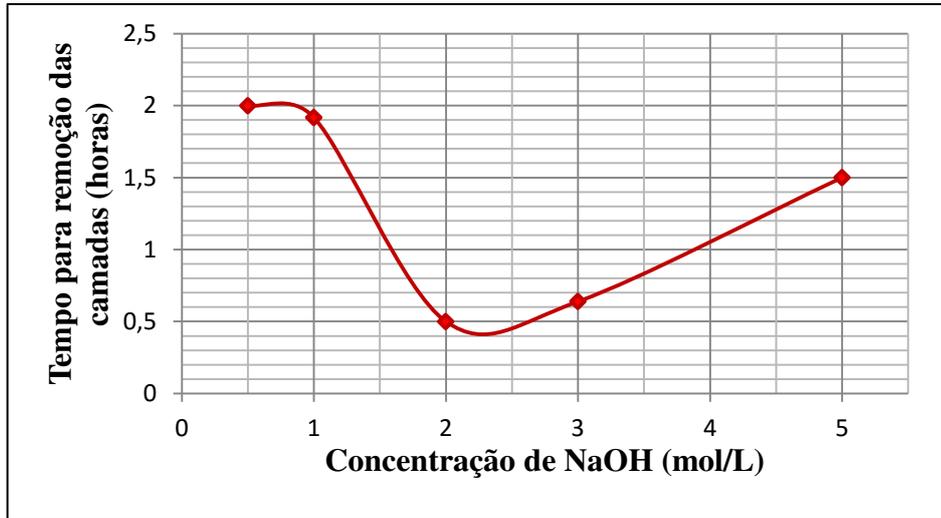
Figura 11 – Remoção da camada de tinta e verniz por NaOH em um CD-R



Fonte: Autoria própria (2019)

Nos testes realizados, utilizaram-se soluções de concentrações diferentes de hidróxido de sódio (5,0 M, 3,0 M, 2,0 M, 1,0 M e 0,5 M) e verificou-se o tempo para completa remoção do verniz e do rótulo dos discos. A Figura 12 apresenta o tempo de remoção das camadas com relação a cada concentração de base utilizada.

Figura 12 – Influência da concentração de NaOH na remoção das camadas de tinta e de verniz em discos compactos CD-Rs



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Percebe-se que os melhores resultados foram obtidos com as concentrações de hidróxido de sódio 2,0 M e 3,0 M. Além disso, uma concentração muito alta, como 5,0 M, não se mostrou vantajosa nos testes realizados. A solução de NaOH 5,0 M exigiu um total de 1h30min para completa remoção das camadas. Quando o disco permaneceu por tempo prolongado na solução, observou-se que a camada metálica iniciou um processo de corrosão, o que pode não ser vantajoso.

Como a degradação da nitrocelulose ocorre em meio alcalino, também testou-se a eficiência do hipoclorito de sódio comercial. A partir de três amostras de CD-Rs (um da marca Nipponic®, e dois da Multilaser®) verificou-se a massa das camadas removidas. A Tabela 1 resume os resultados obtidos, além da porcentagem em massa das camadas removidas com relação à massa inicial do disco.

Tabela 1 – Comparação entre a massa das primeiras camadas removidas por NaOH e NaOCl

Marca do CD-R	Solução utilizada	Massa inicial do disco (g)	Massa das camadas removidas (g)	Porcentagem em massa
Nipponic®	NaOH 2,0 M	15,3128	0,4364	2,85%
Multilaser®	NaOH 3,0 M	14,6899	0,4452	3,03%
Multilaser®	NaOCl comercial	15,2999	0,2022	1,32%

Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Nota-se que a massa da camada de tinta impressa e de verniz acrílico corresponde a uma quantidade muito pequena da massa total do disco (1,32 – 3,03%). Pohlmann (1995)

esclarece que as camadas de tinta e de verniz protetor possuem em média de 15 a 35 micrômetros, valor bastante pequeno comparado a espessura total do disco (1,2 mm). Portanto, o hipoclorito de sódio comercial se mostrou eficiente na remoção das camadas, porém em um prazo de tempo muito longo visto que o disco precisou ficar mergulhado na solução ao longo de cinco horas.

5.2.2 Remoção da camada metálica dos CD-Rs

A camada refletora dos discos CD-R é formada por uma película fina de prata que se torna facilmente visível após a retirada das camadas anteriores (Figura 13).

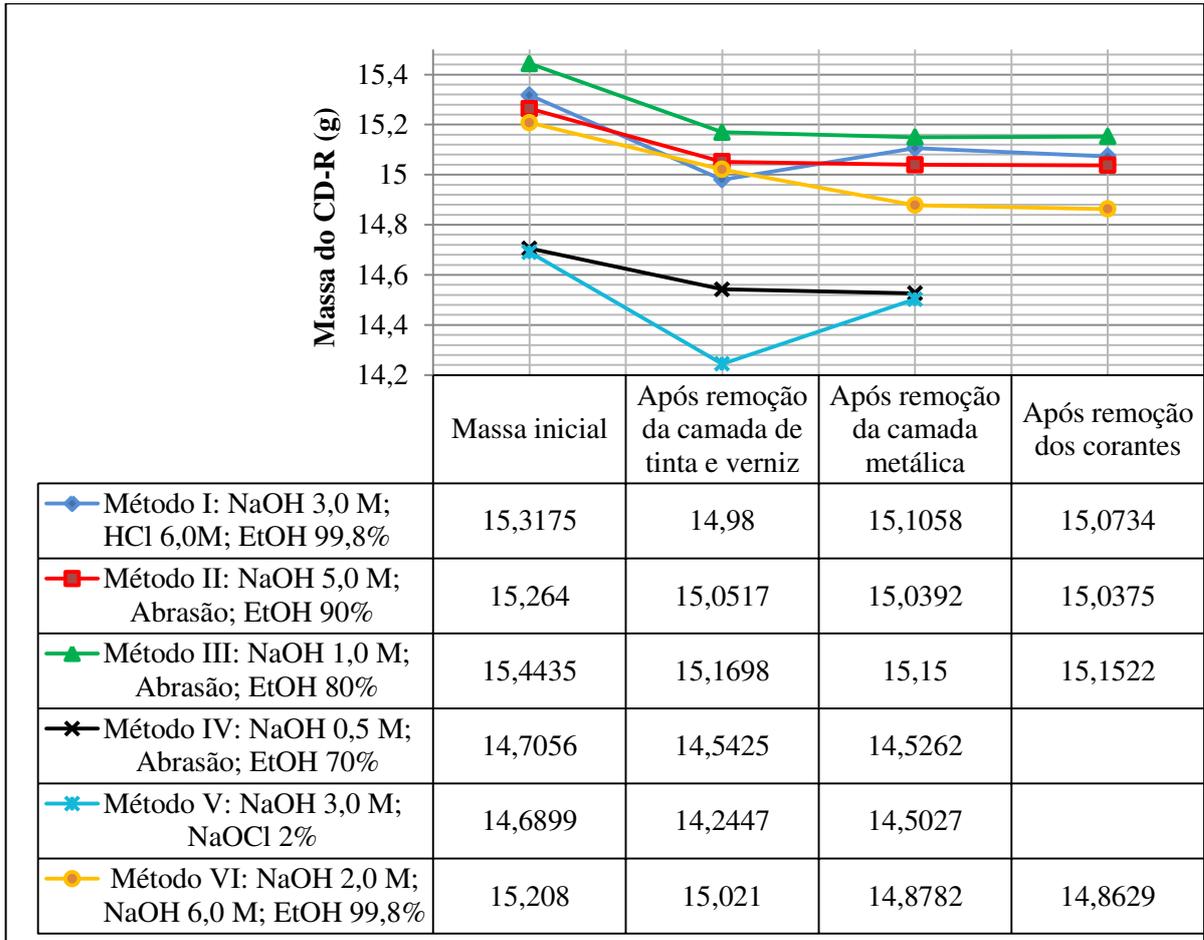
Figura 13 – Camada metálica exposta de um CD-R



Fonte: Autoria própria (2019)

Dos procedimentos utilizados, apenas seis foram eficientes na remoção do metal. No método IV, a camada de corantes não foi removida pelo etanol 70% v/v. Já no método V, a camada de corantes foi removida pelo hipoclorito de sódio durante a remoção da superfície metálica. A figura 14 apresenta a variação de massa dos discos ocorrida ao terem suas camadas removidas por cada um desses processos.

Figura 14 – Variação na massa de CD-Rs após remoção das camadas por métodos distintos



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

A influência do ácido clorídrico foi avaliada em duas concentrações, 3,0 M e 6,0 M. No decorrer de cinco dias, a amostra do CD-R mergulhada em HCl 3,0 M apresentou sinais de corrosão metálica porém não houve a dissolução completa na solução. Isso ocorre porque a prata é, assim como o ouro, considerada um metal nobre e geralmente inerte, não sendo atacada por O_2 ou ácidos não-oxidantes (HOUSECROFT; SHARPE, 2012). Porém, a amostra exposta ao HCl 6,0 M (método I) teve resultados mais positivos, tendo sido totalmente corroída no decorrer de 27 horas. Após a remoção, o disco foi lavado, seco e pesado. Para remover os corantes presentes, utilizou-se etanol 99,8%.

Percebe-se pelo gráfico (Figura 14) que, diferentemente de outros métodos, ocorreu um ganho de massa com a remoção da camada metálica, sugerindo que o policarbonato fora afetado. Além disso, tentou-se realizar a precipitação da prata dissolvida por meio da adição de hidróxido de sódio 3,0 M até completa neutralização da solução. A prata, ao ser dissolvida pelo ácido, forma cloreto de prata, $AgCl$, composto iônico que é solúvel em ácido clorídrico

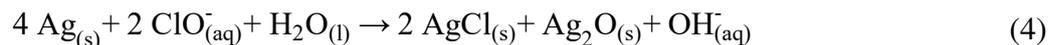
concentrado porém insolúvel em água (VOGEL, 1981). Entretanto, não se obteve nenhum precipitado visível.

O ácido nítrico HNO_3 na concentração 1,0 M não extaiu o metal, apenas facilitou na remoção da camada por espátula. Embora seja considerado um ácido fortemente oxidante e em concentrações mais altas seja capaz de reagir com prata, o ácido nítrico forma monóxido de nitrogênio durante o processo (equação 3), um gás tóxico e responsável pela formação de *smog* e de chuva ácida em cidades urbanizadas (VOGEL, 1981; ANDREWS et al., 2004). Além disso, segundo Lopes (2012), o ácido nítrico torna o policarbonato amarelado.



Nos métodos II, III e IV, a camada metálica foi removida por abrasão com espátula metálica. O metal sai facilmente através da raspagem enquanto a solução de hidróxido de sódio, utilizado para remover as camadas iniciais de tinta impressa e verniz, está presente. Percebe-se que a abrasão é efetiva para a retirada da camada, porém, a quantidade de prata extraída é bem pequena em comparação aos outros métodos. Além disso, a fricção no policarbonato libera fragmentos do polímero.

No método V, testou-se a influência do hipoclorito de sódio comercial com teor de cloro ativo 2% para a remoção da prata e posterior oxidação. Como descrito por Kuya (1993), o hipoclorito oxida a prata, produzindo cloreto de prata AgCl e óxido de prata Ag_2O no processo (equação 4).



Foram necessárias 6 horas para o hipoclorito de sódio dissolver totalmente a prata e a solução resultante apresentou alguns corpos pretos (figura 15), possivelmente óxido de prata ou mesmo prata metálica obtida pela decomposição do AgCl exposto à luz. A luz do sol, ou a irradiação ultravioleta, decompõe o precipitado de cloreto de prata, que adquire uma coloração acinzentada ou preta, devido à formação de prata metálica (VOGEL, 1981).



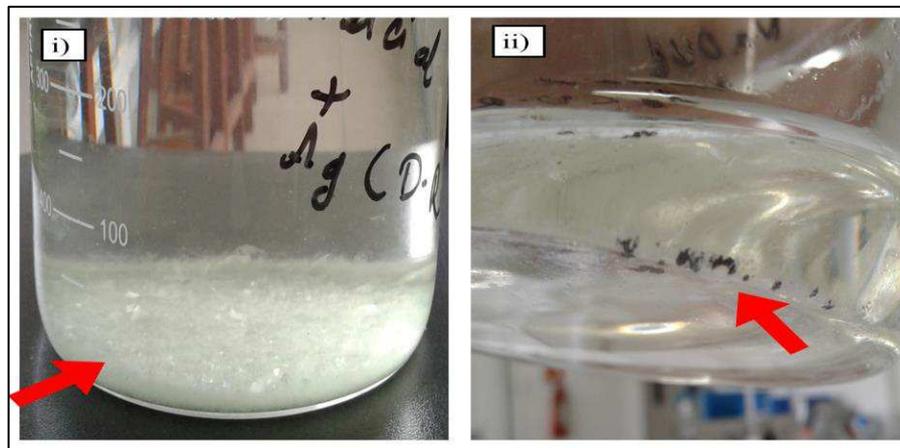
Figura 15 – Ag_2O formado em solução de NaOCl



Fonte: Autoria própria (2019)

A solução foi filtrada e o precipitado foi seco em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ até a remoção de água e a obtenção de massa constante durante a pesagem. Obteve-se $0,151\text{ g}$ do material seco. Com o objetivo de se obter uma maior quantidade do material, raspou-se a camada metálica de três CD-Rs e o conteúdo metálico foi colocado em um béquer com 300 mL de hipoclorito de sódio comercial (teor de cloro ativo 2%). Em 16 horas, o material depositado tornou-se esbranquiçado e em 46 horas, o material escuro tornou-se visível (Figura 15).

Figura 16 – Formação de AgCl e Ag_2O em solução de NaOCl após i) 16 horas e ii) 46 horas



Fonte: Autoria própria (2019)

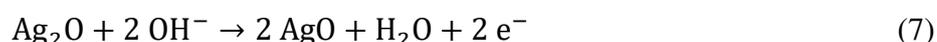
Após filtração, secagem e pesagem do precipitado (obteve-se $0,4698\text{ g}$), amostras do material foram colocadas em tubos de ensaio com soluções diferentes para realização de testes qualitativos na determinação de prata e de seus compostos. Foram utilizados 4 tubos de ensaio, numerados de 1 à 4, com hidróxido de amônio, hidróxido de sódio, ácido clorídrico e água destilada respectivamente. As observações realizadas estão descritas no Quadro 3.

Quadro 3 – Testes qualitativos para determinação de prata

Tubos de ensaio	Solução utilizada	Reação ocorrida (VOGEL, 1981)	Observação realizada
01	NH ₄ OH conc.	$2 \text{Ag}^+ + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + 2 \text{NH}_4^+$ $2\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] + 2\text{OH}^-$	Dissolução
02	NaOH 1,0 M	$2 \text{Ag}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Precipitado amarronzado
03	HCl conc.	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ $\text{AgCl} \downarrow + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$	Dissolução
04	H ₂ O	AgCl não se dissolve em água	Sem dissolução

Fonte: Dados da pesquisa (2019)

No método VI, o CD-R, após ter as camadas iniciais removidas por NaOH 2,0 M, foi mergulhado em uma solução de NaOH 6,0 M pretendendo-se obter óxido de prata (I), Ag₂O e óxido de prata (II), AgO (equações 6 e 7). A formação de óxidos de prata quando o metal é submetido a um meio alcalino é termodinamicamente mais favorável do que a formação de hidróxido de prata, AgOH, composto que só existe em solução (HAMILTON, 2006).



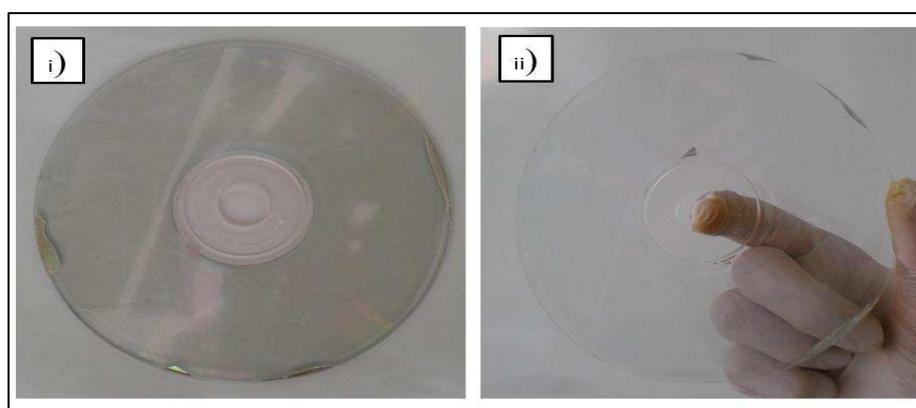
Entretanto, aparentemente não houve formação dos óxidos de prata que são caracterizados geralmente como cinzentos, pretos ou amarronzados (VOGEL, 1981). Decorridas 4 horas, a camada metálica descola-se facilmente da superfície do CD-R por agitação ou por abrasão leve com uma espátula (Figura 17).

Figura 17 – Remoção da camada metálica de um CD-R por NaOH 6,0 M

Fonte: Autoria própria (2019)

Ao se comparar as massas dos discos CD-Rs após remoção das camadas de tinta e de verniz com a massa obtida depois de retirada da superfície metálica, percebe-se que o método VI foi o mais eficiente para remoção da prata metálica (houve uma redução de 0,95% na massa do disco). Contudo, uma análise mais cuidadosa do disco revela uma mudança na coloração do disco inicialmente esverdeada para um tom mais escuro, evidenciando uma contaminação ou degradação na camada de corantes. Ao ser mergulhado em solução de etanol absoluto 99,8%, esses corantes escuros foram removidos (Figura 18).

Figura 18 – Disco CD-R após remoção da camada metálica por NaOH 6,0 M: i) antes do imersão em EtOH 99,8% e ii) depois da imersão

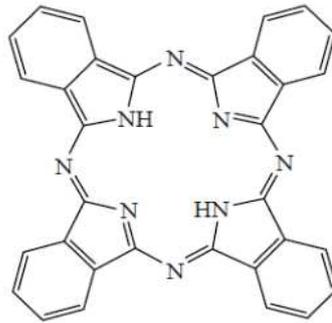


Fonte: Autoria própria (2019)

5.2.3 Remoção dos corantes orgânicos nos CD-Rs

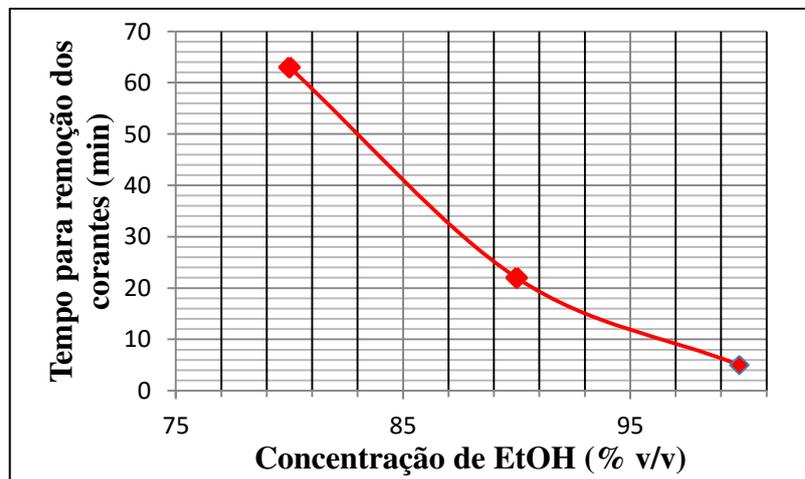
Os CD-Rs apresentam uma camada extra de corantes orgânicos entre o plástico policarbonato e a superfície metálica. Os corantes sintéticos utilizados são, geralmente, ftalocianinas, responsáveis pela coloração verde clara dos discos (BYERS, 2003). As ftalocianinas são estruturas semelhantes às porfirinas, ambas possuindo um anel interno com 18 elétrons- π (LEDSON; TWIGG, 1975). Seu núcleo base é constituído por quatro unidades de isoindol ligadas por pontes de hidrogênio (Figura 19). Entre suas características interessantes está a grande estabilidade térmica, e uma grande eficiência na transferência eletrônica (ROTELOK, 2013).

Atualmente, além da indústria de corantes, a ftalocianina tem sido utilizada em inúmeras aplicações como células solares orgânicas, sensores químicos e dispositivos eletrônicos como transistores e dispositivos de armazenamento óptico de dados (GHANI; KRISTEN; RIEGLER, 2012).

Figura 19 – Estrutura da ftalocianina livre

Fonte: Rotelok (2013, p. 22)

Embora as ftalocianinas apresentem baixa solubilidade em muitos solventes orgânicos, alguns estudos tem mostrado que elas apresentam boa solubilidade em etanol, principalmente em altas concentrações (LEDSON; TWIGG, 1975; GHANI; KRISTEN; RIEGLER, 2012; TSUBONE et al., 2014; COSTA, 2016). Assim, para a extração desses corantes nos CD-Rs, foi utilizado o etanol (EtOH), pois ele também não dissolve o substrato de policarbonato (GARDETTE et al., 2008). Avaliou-se a influência da concentração de etanol na remoção desses corantes. A Figura 20 retrata os resultados obtidos com as diferentes concentrações de etanol utilizadas.

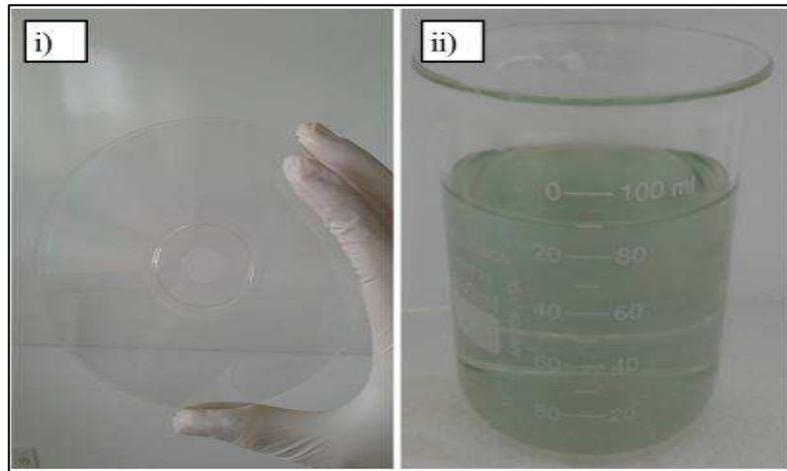
Figura 20 – Influência da concentração de álcool etílico na remoção da ftalocianina em CD-Rs

Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Percebe-se que quanto maior a concentração de etanol mais rapidamente os corantes migram do disco para a solução. Os melhores resultados foram obtidos com o etanol absoluto 99,8% (apenas cinco minutos, figura 21) e 90% v/v (20 minutos). Porém, quando se diminui mais a concentração, há um aumento progressivo no tempo para dissolução dos corantes no

meio, de tal forma que o álcool etílico comercial (77% v/v) e a solução de etanol 70% v/v preparada sequer foram efetivos na remoção.

Figura 21 – CD-R tratado com etanol 99,8% (i) e ftalocianina dissolvida na solução (ii)



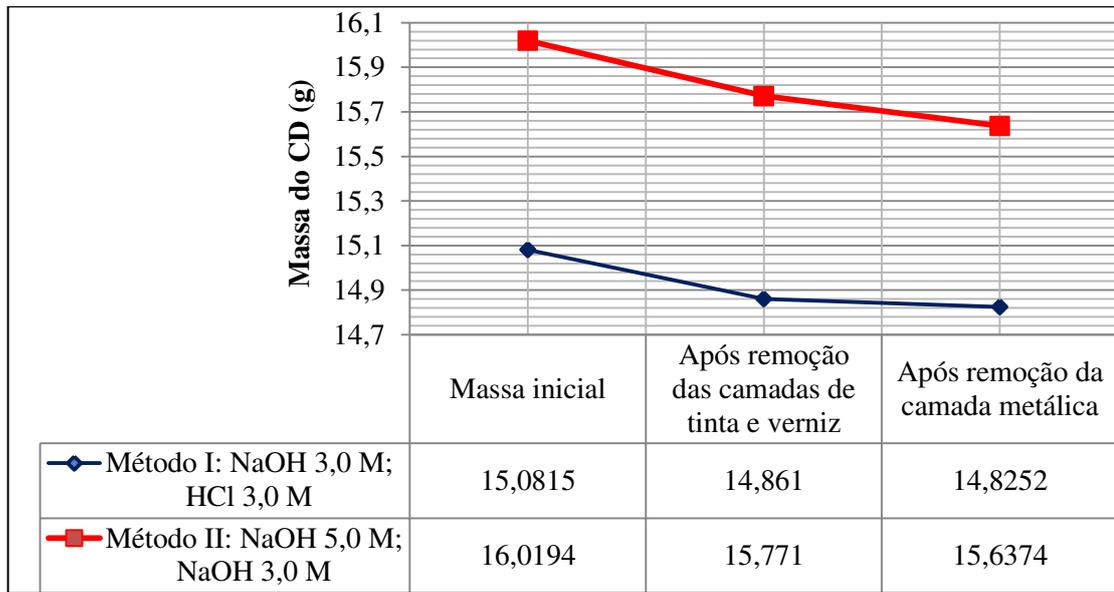
Fonte: Autoria própria (2019)

Posteriormente, testou-se a eficiência do hipoclorito de sódio comercial com teor de cloro ativo 2% na remoção dos corantes de um CD-R com todas as camadas anteriores previamente retiradas. Decorridas 15 horas, a solução apenas removeu parcialmente os corantes. Portanto, as soluções alcoólicas de etanol em concentrações elevadas mostram-se muito efetivas para a dissolução da ftalocianina dos discos CD-Rs.

5.3.4 Remoção da camada metálica em discos compactos de alumínio

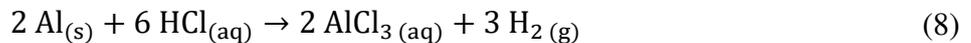
Os discos compactos que possuem alumínio em sua camada refletora não se utilizam de uma camada extra de corantes orgânicos para a gravação dos dados, pois esses são encontrados nos *pits* e *lands* do próprio PC (BYERS, 2003; INNARELLI, 2006). Assim, não há necessidade de realizar a lavagem do disco com etanol. Após a remoção da camada metálica, o policarbonato encontra-se praticamente transparente.

Diferentemente da prata, o alumínio é facilmente dissolvido por ácidos e bases. Nos testes realizados, utilizou-se ácido clorídrico 3,0 M e hidróxido de sódio 3,0 M para a extração do metal no disco. As duas soluções foram efetivas na extração do alumínio e a variação de massa dos discos está descrita na Figura 22.

Figura 22 – Variação da massa de CDs de alumínio após remoção de suas camadas

Fonte: Dados da pesquisa (2019)

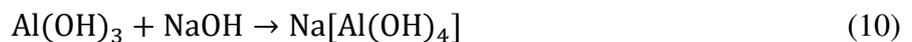
No decorrer de 18 horas, o alumínio do CD exposto ao ácido clorídrico 3,0 M foi totalmente corroído. O alumínio dissolve-se no meio ácido, produzindo cloreto de alumínio AlCl_3 (equação 8) que permanece dissolvido na solução na forma de íons Al^{3+} e Cl^- (VOGEL, 1981; GREENWOOD; EARNSHAW, 1997)



Para obter-se a precipitação do alumínio, adicionou-se solução de hidróxido de sódio 3,0 M até a neutralização do meio. Os íons alumínio reagem com o hidróxido produzindo precipitado branco gelatinoso de hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, como visto na equação 9 (VOGEL, 1981). Porém, com a adição da solução básica não houve formação aparente de nenhum precipitado.



A camada metálica do CD exposto a NaOH 3,0 M apresentou resultados mais interessantes. A superfície foi dissolvida totalmente na solução no decorrer de 1 h 30 min. O alumínio metálico reage com o hidróxido de sódio produzindo hidróxido de alumínio, precipitado esbranquiçado, mas que, em excesso da base, forma aluminato de sódio em sua forma anidra (equação 10) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, composto de cor levemente amarelada (VOGEL, 1981).



A solução resultante da dissolução do alumínio apresentou diversos materiais amarelados, provavelmente aluminato de sódio, e prateados, metal ainda não totalmente dissolvido (Figura 23). Esse material foi filtrado, secado em estufa a 100 °C e pesado, obtendo-se 0,467 g. Durante a secagem, parte do material se tornou esbranquiçado possivelmente pela formação de alumina Al_2O_3 .

Figura 23 – Material formado na solução de NaOH com alumínio metálico de CD



Fonte: Autoria própria (2019)

O material seco foi adicionado em tubos de ensaio, numerados de 1 a 4, para a realização de testes qualitativos na determinação de hidróxido de alumínio e do aluminato de sódio. Os tubos de ensaio continham soluções de, respectivamente, HCl 3,0 M, NaOH 3,0 M, álcool etílico 99,8% e água destilada (Figura 24).

Figura 24 – Testes qualitativos para determinação de alumínio e seus compostos

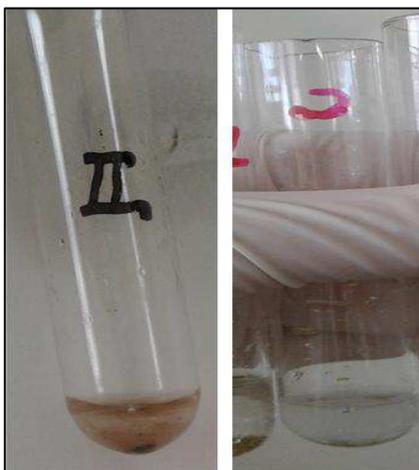


Fonte: Autoria própria (2019)

As amostras em NaOH e água destilada dissolveram-se facilmente, formando uma solução esbranquiçada e, no caso da amostra 2, formando precipitado branco gelatinoso característico do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Não houve dissolução na amostra com etanol.

Comparando as amostras metálicas obtidas com os CD-Rs e CDs dissolvidas em hidróxido de sódio, percebe-se claramente a diferença na composição da camada refletora de ambos (Figura 25).

Figura 25 – Comparação entre os metais dos CD-Rs (esquerda) e dos CDs (direita) ao reagirem com NaOH



Fonte: Autoria própria (2019)

5.3 Uma análise dos métodos utilizados com base nos princípios da Química Verde

A Química Verde é definida como o “desenvolvimento de produtos e processos químicos visando reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas”¹. (ANASTAS; EGHBALI, 2010, p. 301, tradução nossa). Tendo origem em 1993, através de um projeto da EPA (*Environmental Protection Agency*), a Química Verde vem conquistando cada vez mais espaço no mundo, promovendo o uso da Química para a prevenção da poluição ambiental por meio da elaboração de produtos químicos mais seguros, da utilização de solventes ecológicos e do desenvolvimento de compostos degradáveis, além de privilegiar métodos sintéticos com eficiência energética (FARIAS; FÁVARO, 2011).

Essa nova área da Química é baseada em 12 princípios introduzidos em 1998 por Paul Anastas e John Warner (ANASTAS; EGHBALI, 2010). Os Doze Princípios da Química Verde são conhecidos como: 1) Prevenção; 2) Economia atômica; 3) Síntese com reagentes de menor toxicidade; 4) Desenvolvimento de compostos seguros; 5) Diminuição de solventes e auxiliares; 6) Eficiência energética; 7) Uso de matéria-prima renovável; 8) Redução do uso de derivados; 9) Catálise; 10) Desenvolvimento de compostos degradáveis; 11) Análise em

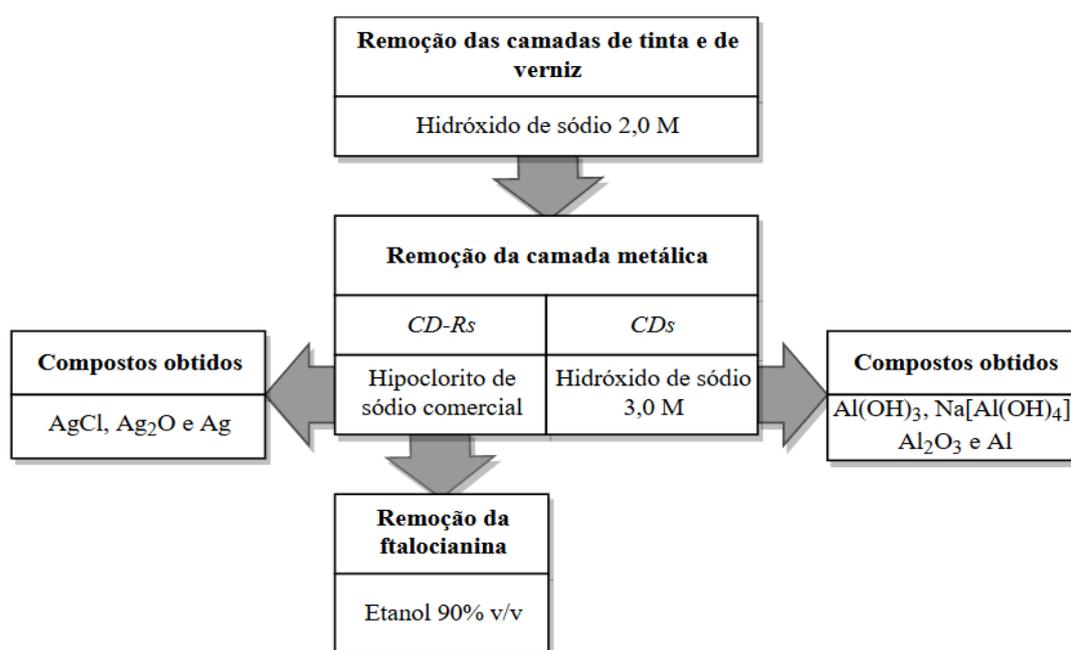
¹ No original: “[...] design of chemical products and processes to reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances.” (ANASTAS; EGHBALI, 2010, p. 301)

tempo real para a prevenção da poluição e 12) Química segura para a prevenção de acidentes (FARIAS; FÁVARO, 2011).

Todos os métodos utilizados neste estudo foram realizados à pressão e temperatura ambiente o que concorda com o Princípio 6 da Química Verde. Os reagentes que mais apresentaram sucesso em remover as camadas dos discos CD-Rs foram o hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio. O hipoclorito de sódio se mostra muito interessante para a recuperação de prata e seus compostos e é menos corrosivo do que o hidróxido de sódio, além de sua comercialização ser relativamente barata, estando de acordo com o Princípio 3. Além disso, as reações com hipoclorito de sódio possibilitam a produção de compostos que podem ser facilmente degradados (Princípio 10) simplesmente pela ação da radiação ultravioleta solar, como o AgCl. Porém, a utilização do hidróxido de sódio ainda se faz necessária na remoção da camada de tinta e de verniz, visto que é mais rápido e mais eficiente na remoção dessas camadas. Essa solução alcalina deve ser neutralizada antes de ser descartada. Caso seja necessária a remoção da ftalocianina dos discos, pode-se utilizar o etanol 90% v/v.

Desse modo, um método menos ambientalmente nocivo e eficiente pode ser elaborado para a remoção das camadas dos discos CD-Rs e posterior recuperação da prata em sua camada metálica. Com relação aos CDs com alumínio, o hidróxido de sódio 3,0 M pode ser utilizado na remoção da camada metálica. O esquema a seguir (Figura 26) ilustra os procedimentos que devem ser realizados. O policarbonato livre das camadas pode, então, ser reciclado.

Figura 26 – Procedimento proposto para remoção das camadas de um CD



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou os problemas ambientais decorrentes do descarte incorreto dos discos compactos e a sugestão de um método para recuperação de metais encontrados nesses discos. Atualmente, o surgimento de novas mídias tem feito com que o descarte dos CDs aumente consideravelmente e, muitas vezes, esses materiais não recebem o tratamento adequado, como a reciclagem ou mesmo a devolução nas unidades fabricantes como instituído pela Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Quando depositados em lixões e aterros, os CDs podem ser degradados liberando para o ambiente compostos nocivos como o alumínio, o bisfenol A, a prata, o ouro e outros metais que estejam presentes. A recuperação dos metais nos discos ainda não é muito estudada, visto que a maioria das empresas que trabalham com a reciclagem de CDs está voltada para a reciclagem do policarbonato. Entretanto, a recuperação de metais valiosos como o ouro e prata pode se tornar economicamente vantajoso além dos benefícios ambientais serem de extrema valia.

Outra problemática encontrada no descarte dos CDs é a falta de legislação específica no Brasil. A atual Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) institui o mecanismo de logística reversa para resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, porém não esclarece o que considera como equipamentos elétricos, sendo necessário usar a definição da Comissão Europeia. Essa definição não esclarece como deve ser feito o descarte correto dos discos compactos. Subentende-se que a política de logística reversa também deve ser aplicada nesses casos.

A reciclagem dos discos compactos é uma opção promissora para reduzir o acúmulo desses materiais. Porém, a constituição dos discos dificulta o processo visto que, para se ter acesso ao policarbonato, há necessidade de remover as camadas superficiais de tinta, de verniz acrílico e o próprio metal presente. Para isso, empresas vêm desenvolvendo métodos diferentes variados como: a separação química, a separação por fusão e a abrasão mecânica.

Neste trabalho, sugeriu-se um método químico de separação das camadas dos discos com pouco impacto ambiental e geração de resíduos, além de ser eficiente na recuperação dos metais da camada refletora. Foram analisados diversos reagentes, em diferentes concentrações, e verificou-se a eficácia desses produtos na retirada das camadas e posterior recuperação do metal.

A remoção das camadas de tinta e verniz acrílico dos discos compactos pode ser realizada por soluções de hidróxido de sódio 2,0 M. Já a remoção da camada metálica dos

CDs e CD-Rs difere visto que eles apresentam metais diferentes em sua constituição. No caso dos discos CD-R, o hipoclorito de sódio comercial se mostrou eficiente na retirada da prata presente e, ainda, na oxidação do metal e formação de produtos como o cloreto de prata, óxido de prata e a prata metálica. Como os CDs possuem alumínio em sua composição, uma solução de hidróxido de sódio 3,0 M pode ser utilizada para a retirada da camada e obtenção de compostos como alumina, hidróxido de alumínio, aluminato de sódio e o alumínio metálico. Os CD-Rs também precisam passar por uma lavagem final com etanol 90% v/v para a remoção do corante esverdeado ftalocianina na camada de corantes.

A viabilidade desse método em grande escala e sua transposição para indústrias ainda precisa ser avaliado. Porém, a pesquisa em si abre um amplo espaço de possibilidades para o estudo de novas formas de reciclagem e o reaproveitamento de materiais. No contexto em que estamos inseridos, onde já percebe-se os efeitos dos problemas ambientais, torna-se importante a promoção de estudos e trabalhos que visem a mitigação desses problemas.

REFERÊNCIAS

ALTUWAIR, I. Production of Bisphenol A (BPA) By Green Technology. **Engineering Technology Open Access Journal**, v. 1, n. 3, 2018.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green chemistry: Principles and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.

ANDREWS, J. E. et al. **An introduction to environmental chemistry**. 2. ed. Oxford: Blackwell Publishing, 2004.

ANVISA. **Bisfenol A**. Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/alimentos/embalagens/bisfenol-a> Acesso em 19 mar. 2019

ARROYO, I. R. Um celular poderia durar 12 anos se sua vida não fosse encurtada de propósito. **El País**, 15 nov. 2018. Disponível em:

https://brasil.elpais.com/brasil/2018/11/09/tecnologia/1541771036_210342.html Acesso em 19 mar. 2019

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BARLETTA, M.; GISARIO, A.; TAGLIAFERRI, V. Recovering recyclable materials: Experimental analysis of CD-R laser processing. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 45, n. 1, p. 208–221, 2007.

BERNARDO, P. E. M. et al. Bisphenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade - uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 74, n. 1, p. 1–11, 2015.

BESERRA, M. R. et al. O Bisfenol A: sua utilização e a atual polêmica em relação aos possíveis danos à saúde humana. **Revista Eletrônica TECCEN**, p. 37–46, abr. 2012.

BIEHN, A. W. **Compact Discard: Finding Environmentally Responsible Ways to Manage Discarded Household CDs and DVDs**. 2008. Tese (Mestrado em Estudos Ambientais) - Department of Earth and Environmental Science, University of Pennsylvania, 2008.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1988; e dá outras providências. Brasília:

Presidência da República, [2010]. Disponível em:

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm. Acesso em: 11 abr. 2019.

BRASIL. **Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010**. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. Brasília:

Presidência da República, [2010]. Disponível em:

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Decreto/D7404.htm. Acesso em: 11 abr. 2019.

BROWN, T. L. et al. **Química: a ciência central**. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.

BYERS, F. R. **Care and Handling of CDs and DVDs: A Guide for Librarians and Archivists**. Washington: Council on Library and Information Resources, 2003.

CARRAHER, C. E. **Polymer Chemistry**. 6. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

CARVALHO, M. R. B. de. **Logística reversa e coleta seletiva do lixo: a Educação Ambiental como ferramenta auxiliar no processo de reciclagem do Lixo Eletrônico**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Instituto de Tecnologia Galileo da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

CHRISTODOULATOS, C.; SU, T.-L.; KOUTSOSPYROS, A. Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of Nitrocellulose. **Water Environment Research**, v. 73, n. 2, p. 185–191, 2001.

COSTA, C. B. **Propriedades Fotofísicas da Hidróxido Ftalocianina de Alumínio em diferentes meios**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

CUEVA, A. M. M. de la; BORRERO, V. A. V. **Estudio de la recuperación de metales en discos compactos mediante procesos físico-químicos para su reutilización**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental, Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2018.

DANIEL, P. et al. Impactos ambientais decorrentes da disposição inadequada de lixo

eletrônico no solo. **Enegenharia Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 208–219, 2013.

DAS, S. K.; GREEN, J. A. S.; KAUFMAN, J. G. Aluminum Recycling: Economic and Environmental Benefits. **Light Metal Age**, v. 68, n. 1, p. 22–4, 2010.

ECHART, C. L.; CAVALLI-MOLINA, S. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético. **Ciência Rural**, v. 31, n. 3, p. 531–541, 2001.

ECHER, I. C. A revisão de literatura na construção do trabalho científico. **Revista Gaúcha de Enfermagem**, v. 22, n. 2, p. 5–20, jul. 2001.

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1089–1093, 2011.

FERREIRA, A. C.; FERREIRA, J. M. de B. A sociedade da informação e o desafio da sucata eletrônica. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, v. III, p. 157–170, 2008.

FERREIRA, C. R. P. C. **Estudo da ação de aditivos comerciais na estabilização radiolítica do policarbonato Durolon**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Nuclear), Departamento de Energia Nuclear - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

FERREIRA, P. C. et al. Alumínio como fator de risco para a doença de Alzheimer. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 16, n. 1, p. 151–157, 2008.

FERREIRA, R. de P.; MOREIRA, A.; RASSINI, J. B. **Toxidez de alumínio em culturas anuais**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2006.

FREITAS, M. B. de; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M. de. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 17, n. 3, p. 651–660, 2001.

FRIEDRICH, L. da S. **O lixo eletrônico como possibilidade para o ensino de química na formação de professores**. 2014. Dissertação (Mestrado em Educação em Ciências) - Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

GARCIA, S. C.; GIODA, A.; NASCIMENTO, D. B. do. O problema na contaminação na determinação de traços de alumínio. **Química Nova**, v. 20, n. 4, p. 407–411, 1996.

GARDETTE, J. et al. Identification of parameters involved in the photochemically induced

degradation of CD-R phthalocyanine dye. **Journal of Cultural Heritage**, v. 9, n. 3, p. 234–243, 2008.

GHANI, F.; KRISTEN, J.; RIEGLER, H. Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 2, p. 439–449, 2012.

GIOIA, C. et al. Chemical recycling of post-consumer compact discs towards novel polymers for powder coating applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 37, p. 31462–31469, 2016.

GIOVANELLA, J. et al. Reciclagem de materiais: estudo das propriedades mecânicas de policarbonato reciclado de discos compactos. **Matéria**, v. 13, n. 4, p. 643–649, 2008.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1997.

HÄHNSEN, H. et al. El reciclaje de medios de almacenamiento de datos ópticos. **Informador Técnico**, v. 68, p. 44–49, 2004.

HAMILTON, J. C. In situ Raman spectroscopy of anodic films formed on copper and silver in sodium hydroxide solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, n. 4, p. 739, 2006.

HESS, S. C. Interferentes hormonais no ambiente: um risco à saúde pública. **Engenharia Ambiental**, v. 7, n. 3, p. 311–329, 2010.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. 4. ed. [s.l.] Pearson Education, 2012.

IGLESIAS, E. G. **Desarrollo de inmunoensayos para antibióticos en microplaca y en disco compacto aplicados a la determinación multirresiduo de contaminantes**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Universitat Politècnica de Valencia, Valencia, 2012.

INNARELLI, H. C. **Preservação de documentos digitais: confiabilidade de mídias CD-ROM e CD-R**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

JURAS, I. A. G. M. **Legislação sobre resíduos sólidos: comparação da Lei 12.305/2010 com a legislação de países desenvolvidos**. Brasília: Consultoria Legislativa da Câmara de

Deputados, 2012.

KUYA, M. K. Recuperação de prata de radiografias: uma experiência usando recursos caseiros. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 474–476, 1993.

LEDSON, D. L.; TWIGG, M. V. Acid-base behaviour of phthalocyanine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 13, n. C, p. 43–46, 1975.

LEONE, C.; GENNA, S.; CAGGIANO, A. Resource efficient low power laser cleaning of compact discs for material reuse by polycarbonate recovery. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, v. 9, p. 39–50, 2015.

LOPES, R. M. P. da S. **Reciclagem de Discos Compactos: um estudo da realidade Portuguesa**. 2012. Relatório de estágio (Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente) - Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 2012.

MANGARAJ, D. Overview of Polymer Recycling Technologies. **Comprehensive Polymer Science and Supplements**, p. 605–667, 2012.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MIGUEL, P. S. B. et al. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. **CES Revista**, 2010.

MIJNENDONCKX, K. et al. Antimicrobial silver: Uses, toxicity and potential for resistance. **BioMetals**, v. 26, n. 4, p. 609–621, 2013.

MOI, P. C. P. et al. Lixo eletrônico: consequências e possíveis soluções. **Connection Line**, v. 7, p. 37–45, 2012.

NOGUEIRA, P. S. **Logística reversa: a gestão do lixo eletrônico em São José dos Campos**. 2011. Monografia (Especialista em Gestão Pública Municipal) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

OLIVEIRA, M. A. S. de. **Gestão de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos em município de médio porte no contexto da legislação ambiental**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Centro de Ciências e Tecnologia,

Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

PARLAMENTO EUROPEU. **Diretiva 2012/19/EU do Parlamento Europeu e do Conselho**, de 4 de julho de 2012 relativa aos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) (reformulação). *Jornal Oficial da União Europeia*, [2012]. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32012L0019&qid=1555165137815&from=EN>. Acesso em 13 abr. 2019.

PAVASARS, I. et al. Alkaline Degradation of Cellulose: Mechanisms and Kinetics. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 2, p. 39–47, 2003.

PEEK, H. B. The emergence of the Compact Disc. **IEEE Communications Magazine**, v. 48, n. 1, p. 10–17, 2010.

PIÑERO, R.; GARCÍA, J.; COCERO, M. J. Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with methanol and methanol-water mixtures. **Green Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 380–387, 2005. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/gc/b500461f#!divAbstract>. Acesso em: 14 abr. 2019.

POHLMANN, K. C. **The Compact Disc Handbook**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1995.

RATTE, H. T. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 18, n. 1, p. 89–108, 1999.

REIBER, S.; KUKULL, W.; STANDISH-LEE, P. Drinking water aluminum and bioavailability. **Journal - American Water Works Association**, v. 87, n. 5, p. 86–100, maio 1995.

RIBEIRO, G.; ZANESCO, A. A influência do bisfenol A no desenvolvimento da obesidade. **Revista Brasileira de Obesidade, Nutrição e Emagrecimento.**, v. 12, n. 74, p. 820–827, 2009.

ROTELOK, D. **Síntese de novos materiais baseados em ftalocianinas para captura de CO₂**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013.

SENCI, R. S. **Efeitos do bisfenol A: um desregulador endócrino**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, FEMA, Assis, 2015.

SHARPLESS, G. CD and DVD disc manufacturing. **Deluxe Global Media Services Ltd**, n. July, 2003.

TSUBONE, T. M. et al. Aggregation of aluminum phthalocyanine hydroxide in water/ethanol mixtures. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 5, p. 890–897, 2014.

VELEVA, L. et al. Atmospheric corrosion of electro-electronics metals in urban desert simulated indoor environment. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 149–156, 2008.

VICENTE, E. Indústria da música ou indústria do disco? A questão dos suportes e de sua desmaterialização no meio musical. **Rumores**, v. 6, n. 12, p. 194, 2012.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WANG, P. et al. Silver sulfide nanoparticles (Ag₂S-NPs) are taken up by plants and are phytotoxic. **Nanotoxicology**, v. 9, n. 8, p. 1–9, 2015.

WANG, Z.; LIU, H.; LIU, S. Low-Dose Bisphenol A Exposure: A Seemingly Instigating Carcinogenic Effect on Breast Cancer. **Advanced Science**, v. 4, n. 2, 2017.

WORLDWATCH INSTITUTE. **Good Stuff?: A behind-the-scenes guide to the things we buy**. Washington: Worldwatch Institute, 2004.

ZEVENHOVEN, R.; SAEED, L. **Automotive shredder residue (ASR) and compact disc (CD) waste: options for recovery of materials and energy**. Finlândia: Energy Engineering and Environmental Protection Publications, 2003.

ZHANG, T. et al. Composition optimization of silica-supported copper (II) chloride substance for phosgene production. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 1, p. 20–27, 2009.