

I-006 - RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE METAIS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Felipe Ramalho Pombo⁽¹⁾

Engenheiro Metalúrgico pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela COPPE/UFRJ. Doutor em Planejamento Energético pela COPPE/UFRJ. Pós-doutorando em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Liséte Celina Lange

Química pela Universidade Federal do Paraná. Mestre e Doutora em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Londres. Professora Associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Antônio Carlos 6627 - Pampulha - Belo Horizonte - Minas Gerais - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: +55 (31) 3409-1827 - e-mail: pombo@desa.ufmg.br.

RESUMO

A acelerada substituição de equipamentos eletro-eletrônicos por outros de tecnologia mais recente resulta na geração de um grande volume de resíduos. A reciclagem de metais de placas de circuito impresso de computadores consiste numa excelente alternativa de tratamento destes rejeitos, diminuindo a quantidade descartada em aterros sanitários e propiciando a recuperação dos metais valiosos, por meio de processamento hidro e bio-hidrometalúrgico. Tais técnicas envolvem a lixiviação ácida, por exemplo com água régia, e a recuperação dos metais a partir dos lixiviados, principalmente com a cementação e com a extração por solventes. Este artigo objetiva analisar a composição química de cada fração (magnética, condutora e mista) das placas de circuito impresso, além de avaliar as condições nas quais os metais de interesse (o cobre, o alumínio, o níquel, o zinco e a prata) são lixiviados, através do traçado de diagramas Eh-pH. Observou-se uma grande quantidade de cobre, que é lixiviado com a presença de agente oxidante e em pH ácido. Para os outros metais, notou-se a necessidade de lixiviação ácida mas em potenciais menos oxidantes. No caso dos metais nobres, a lixiviação se dá através de reações eletroquímicas, como por exemplo com o cianeto ou com a tioureia.

PALAVRAS-CHAVE: Gestão de resíduos sólidos, resíduos eletro-eletrônicos, recuperação de metais.

INTRODUÇÃO

As principais opções para o tratamento de resíduos eletro-eletrônicos são o reúso, a remanufatura, a reciclagem e a incineração seguida por disposição em aterros (CUI & ZHANG, 2008). Em muitos casos, o equipamento eletrônico não é mais útil para seu vendedor original embora tenha valor agregado para outros. Neste caso, o equipamento pode ser doado, por exemplo a escolas, sem qualquer modificação. O reúso de equipamento eletrônico em “final de vida” é a primeira prioridade na gestão destes resíduos já que a vida útil do equipamento é estendido no mercado secundário, resultando na redução do volume de resíduos a serem tratados. A remanufatura é um processo de produção onde produtos usados são separados em partes, limpos e reparados, para depois serem juntados e testados para produzir equipamentos novos ou quase novos (WILLIAMS, 2007). A reciclagem diz respeito ao reprocessamento dos materiais do resíduo para o propósito original ou para outros propósitos.

Já a incineração de resíduos eletro-eletrônicos para posterior disposição em aterros é também perigosa. Por exemplo, o cobre é um catalisador para formação de dioxina quando retardantes de chama são incinerados. Isto ocorre em particular na incineração de retardantes de chama bromados (BRFs) a baixas temperaturas.

A reciclagem de resíduos eletro-eletrônicos é uma importante questão não somente a partir do ponto de vista do tratamento do resíduo mas também do aspecto da recuperação dos metais valiosos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) identificou como benefícios principais a economia de energia e a redução da poluição quando sucatas de aço e ferro são usadas ao invés de material virgem (CUI & FORSSBERG, 2003).

Para a reciclagem de metais de resíduos eletro-eletrônicos, podem ser utilizadas as técnicas de hidro e de bio-hidrometalurgia. Com relação ao processamento hidrometalúrgico, MARTINS (2007) apresentou um estudo para a recuperação de estanho e de cobre a partir de placas de circuito impresso de computadores sucata. Utilizou-se o desmantelamento e a moagem e os agentes lixiviantes 2,18 N de H₂SO₄, 2,18 N de H₂SO₄ + 3,00 N HCl, 3,00 N HCl e 3,0 N HCl + 1,0 N HNO₃.

O sistema empregando a solução de 3,0 N HCl + 1,0 N HNO₃ foi o que apresentou os melhores resultados de remoção (98% para o estanho e 93% para o cobre). Os licores de lixiviação foram submetidos à ajuste de pH com NaOH para precipitação. Em relação ao pó de alimentação e ao licor de alimentação, os resultados de remoção foram 84,1 % e 85,8 % para o estanho e 31,9 % e 34,3% para o cobre, respectivamente, no referido sistema.

MORAES (2011) estudou a recuperação de cobre de placas de circuito impresso de telefones celulares, utilizando moinhos de martelos, separação magnética e separação eletrostática e a técnica hidrometalúrgica de lixiviação com ácido sulfúrico na ausência e na presença de peróxido de hidrogênio.

No trabalho de MORAES (2011) foi utilizada a lixiviação com ácido sulfúrico em pH 0,5 a 75°C durante 4 h. Foi obtido um licor de lixiviação contendo 99% de extração de ferro, de níquel e de zinco. A lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante e pH 0,5 a 75°C após 2 h de lixiviação promoveu uma recuperação de 99% de cobre.

VEGLIO *et al.* (2003) apresentaram um estudo que pretendeu recuperar os metais valiosos de resíduos galvânicos e eletrônicos, utilizando um sistema de lixiviação seguida de eletrorecuperação. O lixiviante usado foi o ácido sulfúrico, gerando uma solução concentrada em cobre e em níquel, que foram então recuperados por um processo eletrolítico. Os autores conseguiram uma recuperação de 94-99% destes metais, num depósito catódico de elevada pureza.

TUNKUC *et al.* (2012) reportaram um processo hidrometalúrgico em dois estágios. O primeiro deles para recuperar o cobre com lixiviação ácida, e o segundo utilizando cianeto, tioureia, tiosulfato ou haleto para recuperar os metais preciosos. Por fim, mostraram a necessidade dos métodos tais como a precipitação, a extração por solvente, a cementação e a eletrorecuperação para a purificação dos licores de lixiviação e a recuperação dos metais valiosos.

RATH *et al.* (2012) utilizaram a lixiviação ácida com peróxido de hidrogênio, e observaram que sob condições otimizadas a eficiência de lixiviação de cobre foi de 91% e a do níquel e do cobalto foram, respectivamente, 94,4% e 93,3%. Notaram também em seus estudos que o resíduo do lixiviado era enriquecido em ouro e prata, que poderiam, depois, serem recuperados com outras técnicas hidrometalúrgicas ou eletrometalúrgicas.

No tocante às técnicas bio-hidrometalúrgicas podem ser mencionadas a biolixiviação e a biossorção. Existem dois mecanismos pelos quais microorganismos podem aumentar a taxa de lixiviação de metais. No mecanismo de ação direta, microorganismos diretamente oxidam minerais e solubilizam metais, de acordo com as seguintes reações:



No mecanismo de ação indireta, íon férrico (Fe³⁺) é o agente oxidante para minerais e a função dos microorganismos é a regeneração de Fe³⁺ a partir de Fe²⁺, de acordo com as seguintes reações (CUI & ZHANG, 2008):



A biossorção refere-se à utilização de biomassa para a recuperação de metais. Os biossorbentes são preparados a partir da biomassa de algas, fungos e bactérias.

Condições ácidas favorecem a bioadsorção de metais preciosos da solução, especialmente para a adsorção em bactéria e derivados de quitosana. As capacidades de adsorção (Q_{max}) de metais preciosos em diferentes tipos de biomassa variam de 0,003 a 40 mmol/g. Isto indica que muito esforço deve ser realizado para selecionar a biomassa mais adequada a partir de bilhões de microorganismos e seus derivados. As pesquisas em bioadsorção de metais preciosos estão concentradas principalmente no ouro.

A biomassa deve ser usada em seu “estado natural” ou modificada. A bioadsorção em derivados da quitosana fornece uma alternativa para a recuperação de metais preciosos da solução, pois capacidades de adsorção relativamente mais altas foram obtidas para Au^{3+} , Pt^{4+} e Pd^{2+} .

A recuperação de metais a partir de lixiviados se dá comumente com as técnicas de cementação e de extração por solventes. A cementação é utilizada para a precipitação de metais através de reações de oxi-redução ou reações eletroquímicas, onde um metal é utilizado para precipitar um segundo metal. Na redução do metal que está em solução aquosa, o potencial do sistema de redução deve ser mais negativo que o potencial de redução do metal de interesse (nesta avaliação, são utilizados os potenciais padrões dos metais).

Na extração por solventes, solventes orgânicos recuperam metais seletivamente. Ou seja, os metais que estavam em solução aquosa são carregados pelo solvente orgânico. Após o contato da mistura com o solvente, um dos componentes da mistura que possui mais afinidade com o solvente se separa formando um organometálico resultando em duas fases, onde o solvente com o metal agregado é o extrato e a solução residual é a fase aquosa.

O presente artigo tem como objetivo caracterizar fisicamente e analisar a composição química das placas de circuito impresso. A concentração dos elementos existentes em cada fração (magnética, condutora e mista) destes resíduos eletro-eletrônicos será apresentada. Diagramas Eh-pH representativos destes elementos serão traçados, como forma de subsidiar a extração hidrometalúrgica destes metais.

METODOLOGIA

Os resíduos eletro-eletrônicos (placas de circuito impresso de computadores) foram cominuídos em um moinho de martelos marca Renard, modelo BIR-200x800. Antes de cominuir as placas, as mesmas foram cortadas em pedaços menores com uma guilhotina, onde também foram retirados os componentes poliméricos e cerâmicos.

Após a cominuição das placas, foram realizadas separações magnética (separador de terras raras, marca Inbras, modelo RE-05/04-1 e série 13.077 B) e eletrostática (marca Carpco e modelo HT.15.25.56.111-15), esta última com o material não-magnético.

As placas de circuito impresso foram então divididas nas seguintes frações: magnética, condutora, não-condutora e mista, estas três últimas consistindo no material não-magnético.

Através de Fluorescência de Raio-X, analisou-se a composição química de cada fração mencionada qualitativamente. O equipamento utilizado tem as seguintes especificações: marca Dynamic XRF Delta X e modelo DP-6000.

Foram feitas análises químicas, em duplicatas, das amostras correspondentes às frações magnética, condutora e mista para a avaliação quantitativa dos metais de interesse presentes nas placas e que se pretende realizar a extração hidrometalúrgica. O método utilizado nestas análises foi o ICPOES.

O equipamento de ICPOES possui as seguintes especificações: marca Perkin Elmer e modelo 7300 DV, com o seguinte sistema de introdução: câmera ciclônica de vidro; injetor de alumínio 2,00 mm; nebulizador: Meinhard; fluxo de nebulização: 0,8 mL/min; velocidade da bomba peristáltica: 1,5 mL/min; potência do plasma: 1300 W.

As amostras para análise com ICPOES foram preparadas com a digestão ácida com 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), numa chapa elétrica de aquecimento. O resíduo sólido resultante do ataque, que foi filtrado, foi calcinado num mufla a temperatura de 550 °C. O

material calcinado foi então atacado com 20 mL de H₂O e 5 ml de HNO₃. As massas utilizadas no preparo das amostras para análise química foram 0,1 g para a fração magnética, 0,1 g para a condutora e 0,5 g para a mista, e a solução foi avolumada para 50 mL, 100 mL e 100 mL, respectivamente.

Os diagramas Eh-pH foram traçados com o auxílio do *software HSC Chemistry* versão 6.1, onde puderam ser visualizadas as regiões de estabilidade dos cátions metálicos em solução e das espécies sólidas (óxidos e hidróxidos), sendo um suporte à extração hidrometalúrgica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As placas de circuito impresso foram moídas em um moinho de martelos após a retirada de seus componentes poliméricos e cerâmicos. Posteriormente, foram realizadas separações magnética e eletrostática, esta última com a fração não-magnética.

O material magnético do primeiro e do segundo conjunto de placas de circuito impresso analisadas (cada conjunto possuiu duas placas), após a retirada dos componentes poliméricos e cerâmicos das mesmas, corresponde a 70,60% e 71,62% da massa cominuída, respectivamente, enquanto o material não-magnético representa 29,40% e 28,38%, respectivamente. Com relação ao material não-magnético, 50,43% e 54,75% são condutores, 38,47% e 30,48% são mistos e 11,10% e 14,77% são não-condutores.

Os materiais magnético, condutor e misto foram analisados qualitativamente por meio de fluorescência de raio-x e tiveram sua composição química avaliada através do método de ICPOES e em duplicatas. Os elementos escolhidos nesta avaliação foram o cobre, o ferro, o alumínio, o estanho, o chumbo, o níquel, o zinco, o ouro e a prata.

A Tabela 1 apresenta as concentrações dos principais elementos de interesse nos materiais magnético, condutor e misto do primeiro conjunto de placas de circuito impresso, enquanto a Tabela 2 mostra as concentrações destes elementos no segundo conjunto de placas de circuito impresso.

Observa-se, a partir das tabelas mencionadas, uma concentração maior de cobre (o elemento de interesse presente em maior quantidade) na fração magnética do primeiro conjunto de placas de circuito impresso quando comparada ao segundo conjunto de placas de circuito impresso.

Além disso, nota-se uma quantidade razoável de alumínio, de chumbo e de zinco nas placas de circuito impresso.

Tabela 1: Composição química das frações magnética, condutora e mista do primeiro conjunto de placas de circuito impresso (marca Asus).

Fração	Concentração (ppm)									
	Cobre		Ferro		Alumínio		Estanho		Chumbo	
Magnética	986,42	895,46	3,36	5,62	20,12	19,83	2,61	1,38	100,35	93,22
Condutora	414,87	374,67	0,43	0,42	4,41	6,53	-	-	-	-
Mista	1629,51	1483,99	2,18	2,52	46,57	42,09	1,04	0,61	40,29	189,05
Fração	Níquel		Zinco		Ouro		Prata			
Magnética	6,96	6,64	227,49	324,29	<0,02	<0,02	0,19	0,42		
Condutora	-	-	-	-	-	-	-	-		
Mista	-	-	-	-	-	-	-	-		

Tabela 2: Composição química das frações magnética, condutora e mista do segundo conjunto de placas de circuito impresso (marca Intel).

Fração	Concentração (ppm)									
	Cobre		Ferro		Alumínio		Estanho		Chumbo	
Magnética	488,05	498,17	8,63	5,99	36,77	33,37	2,60	5,72	71,11	22,46
Condutora	435,27	405,14	0,41	1,25	2,49	0,97	-	-	-	-
Mista	1964,81	1937,03	2,06	1,56	40,80	34,97	1,43	1,70	96,78	99,39
Fração	Níquel		Zinco		Ouro		Prata			
Magnética	1,25	1,31	0,87	0,78	<0,02	<0,02	0,09	0,05		
Condutora	-	-	-	-	-	-	-	-		
Mista	-	-	-	-	-	-	-	-		

As Figuras de 1 a 5 representam diagramas Eh-pH de cinco elementos de interesse: o cobre, o alumínio, o níquel, o zinco e a prata. Foram utilizadas as concentrações molares totais destes elementos, calculadas com base nas médias das duplicatas e nas proporções de cada fração analisada.

A Figura 1 apresenta diagramas Eh-pH (diagramas de *Pourbaix*) para o sistema cobre-água a 25°C, considerando-se as concentrações molares de cobre nas placas de circuito impresso. Observa-se que a região de estabilidade do cátion metálico (Cu^{2+}) se encontra numa faixa de pH ácido e em potencial oxidante, indicando que a lixiviação do cobre ocorre com um lixiviante ácido e na presença de agente oxidante.

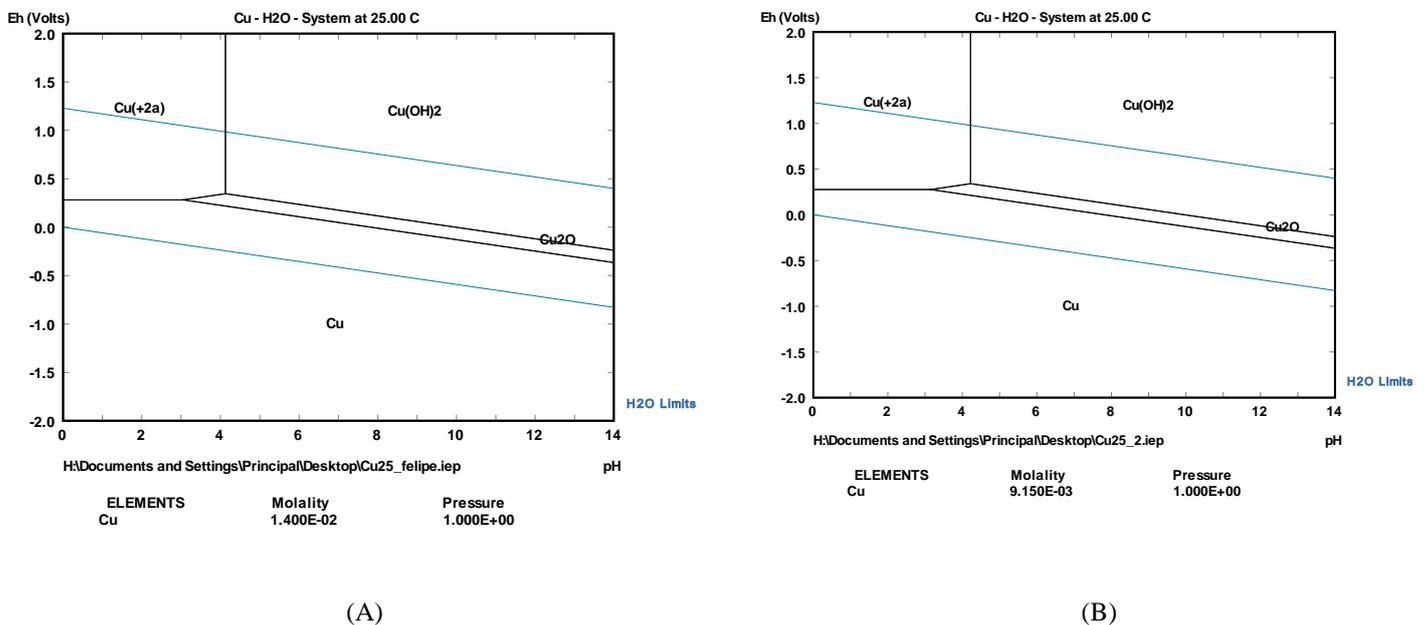
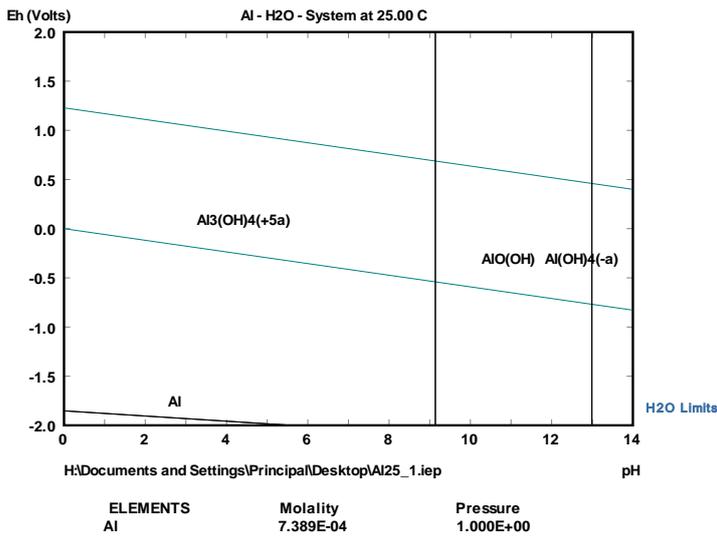
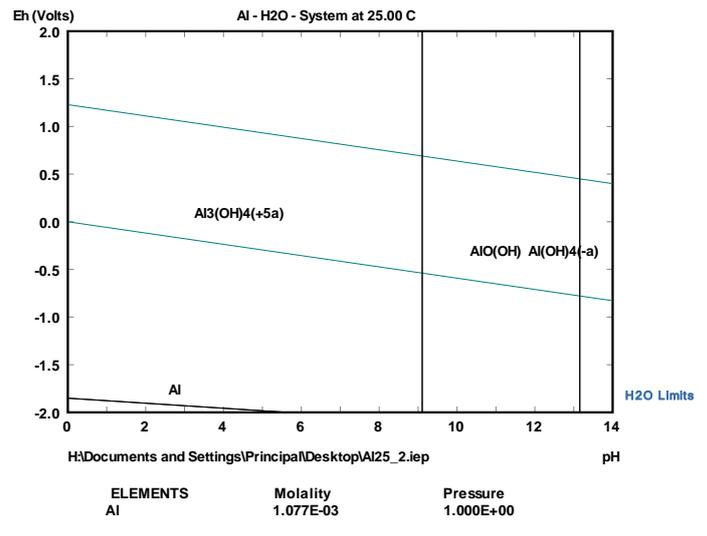


Figura 1: Diagramas Eh-pH (*Pourbaix*) do sistema cobre-água a 25 °C. (A) Concentração total de cobre = $1,42 \times 10^{-2}$ mol/L. (B) Concentração total de cobre = $9,15 \times 10^{-3}$ mol/L.

A Figura 2 representa o diagrama Eh-pH do sistema alumínio-água a 25°C, mostrando que a lixiviação deste elemento se dá em valores de pH menos ácidos e em potenciais menos oxidantes quando comparados à lixiviação do cobre.



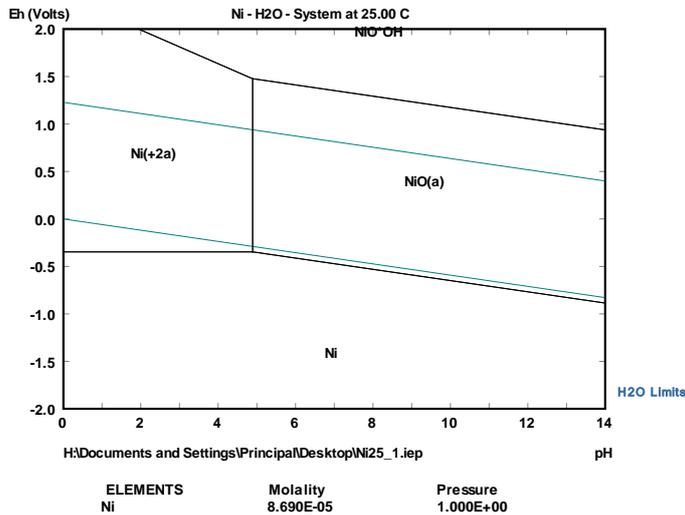
(A)



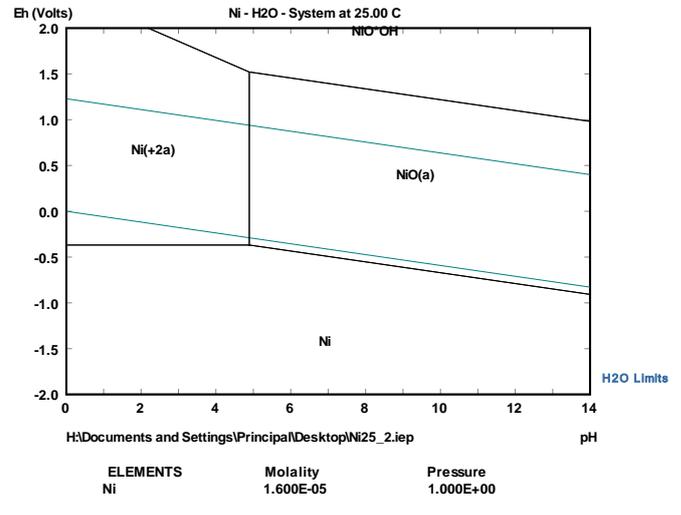
(B)

Figura 2: Diagramas Eh-pH (*Pourbaix*) do sistema alumínio-água a 25 °C. (A) Concentração total de alumínio = $7,39 \times 10^{-4}$ mol/L. (B) Concentração total de alumínio = $1,08 \times 10^{-3}$ mol/L.

A Figura 3 mostra os diagramas Eh-pH do sistema níquel-água a 25°C. Como pode ser observado, a lixiviação deste metal ocorre em pH ácido e em potenciais levemente redutores.



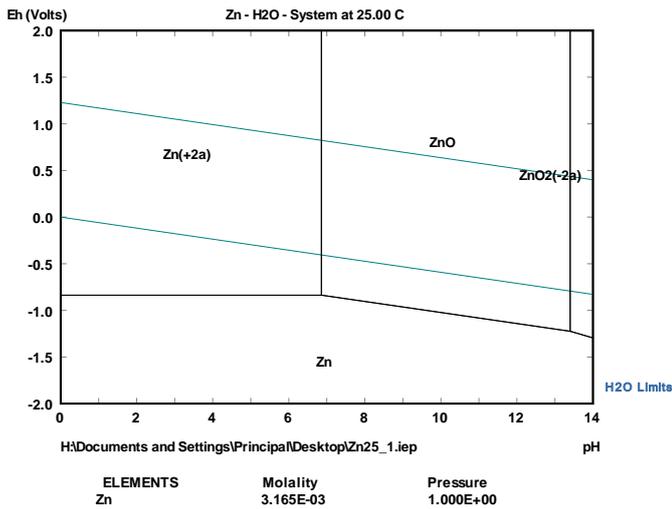
(A)



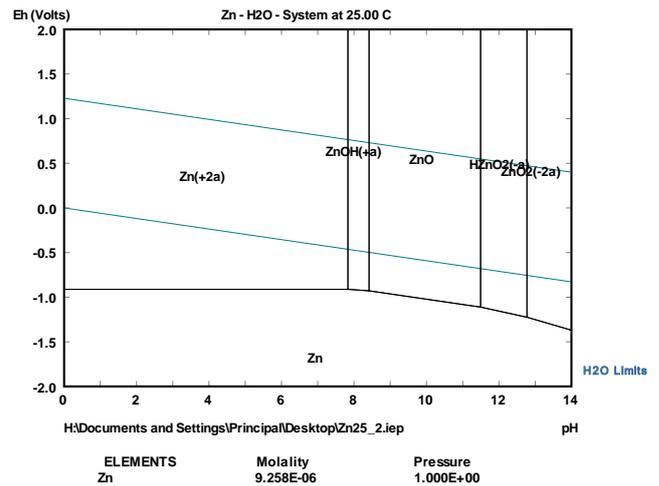
(B)

Figura 3: Diagramas Eh-pH (*Pourbaix*) do sistema níquel-água a 25 °C. (A) Concentração total de níquel = $8,69 \times 10^{-5}$ mol/L. (B) Concentração total de níquel = $1,60 \times 10^{-5}$ mol/L.

A Figura 4 apresenta os diagramas Eh-pH do sistema zinco-água a 25 °C.



(A)

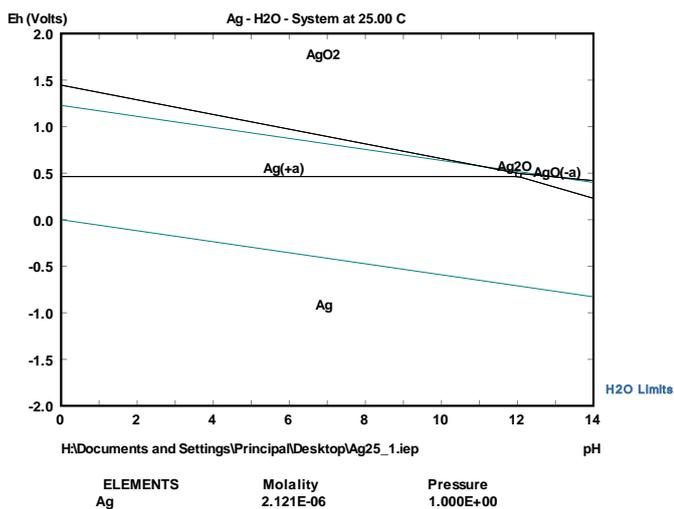


(B)

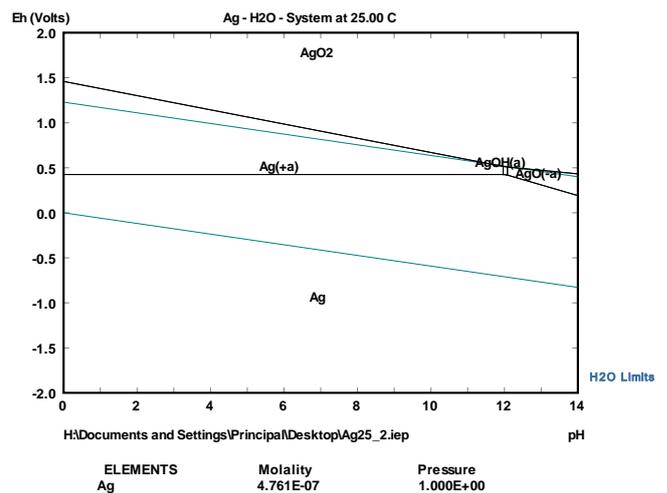
Figura 4: Diagramas Eh-pH (Pourbaix) do sistema zinco-água a 25 °C. (A) Concentração total de zinco = $3,16 \times 10^{-3}$ mol/L. (B) Concentração total de zinco = $9,26 \times 10^{-6}$ mol/L.

Nota-se um maior número de espécies no diagrama referente ao segundo conjunto de placas de circuito impresso, mostrando que pode ter ocorrido precipitação no preparo das amostras para análise química neste caso, fato comprovado pelo menor valor de concentração obtido.

A Figura 5 apresenta os diagramas Eh-pH para o sistema prata-água a 25 °C. Como pode ser observado, a prata deve ser lixiviada com soluções que conduzem a reações eletroquímicas, pois em quase toda faixa de pH a separação entre a espécie sólida e o cátion metálico é uma constante para um determinado valor de potencial. A lixiviação com cianeto ou com tiourea são exemplos importantes.



(A)



(B)

Figura 5: Diagramas Eh-pH (Pourbaix) do sistema prata-água a 25 °C. (A) Concentração total de prata = $2,12 \times 10^{-6}$ mol/L. (B) Concentração total de prata = $4,76 \times 10^{-7}$ mol/L.

CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou a composição química de placas de circuito impresso após a separação das mesmas nas frações magnética, condutora e mista. Foi observado uma grande quantidade de cobre e um teor razoável de alumínio, de chumbo e de zinco.

Uma análise dos diagramas Eh-pH dos elementos de interesse (cobre, alumínio, níquel, zinco e prata) fornece subsídios à extração hidrometalúrgica dos metais. Tais diagramas foram traçados com o *software HSC Chemistry* versão 6.1 e com as concentrações molares totais dos metais calculadas com base na média das duplicatas e nas proporções de cada fração considerada.

Notou-se a necessidade de agente oxidante e de pH ácido para a lixiviação de cobre de placas de circuito impresso. No caso do alumínio, observou-se que a extração ocorre em pH menos ácido e em potenciais menos oxidantes.

A lixiviação do níquel se dá em pH ácido e em potenciais levemente redutores. Ocorreu a precipitação de espécies sólidas de zinco no segundo conjunto de placas de circuito impresso, sendo comprovado por meio do diagrama Eh-pH e dos valores de concentração obtidos.

No caso dos metais nobres, o diagrama de *Pourbaix* do sistema prata-água mostrou a necessidade de extração via reações eletroquímicas, como por exemplo com cianeto ou tioureia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CUI, J., ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 228-256, 2008.
2. CUI, J., FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 99, pp. 243-263, 2003.
3. MARTINS, A.H. Recuperação de estanho e cobre a partir da reciclagem de placas de circuito eletrônico de microcomputadores sucata. *Estudos tecnológicos*, v. 3, p. 124-131, 2007.
4. MORAES, V.T. Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos. São Paulo, 2011. Tese de doutorado-Engenharia Metalúrgica e de Materiais)-Universidade de São Paulo, 2011.
5. RATH, S.S., NAYAK, P., MUKHERJEE, P.S., CHAUDHURY, G.R., MISHRA, B.K. Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid leaching - A response surface modeling approach. *Waste Management*, v. 32, p. 575-583, 2012.
6. TUNKUC, A., STAKI, V., AKCIL, A., YAZICI, E.Y., DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, v. 25, p. 28-37, 2012.
7. VEGLIO, F., QUARESIMA, R., FORNARI, P., UBALDINI, S. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Management*, v. 23, p. 245-252, 2003.
8. WILLIAMS, J., SHU, L.H. Analysis of remanufacturer waste streams for electronic products. *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, p. 279-284. Anais. Denver, Colorado, 2001.