

RECUPERAÇÃO DE COBRE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO ESGOTADAS A PARTIR DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

C. O. CALGARO¹, D. F. SCHLEMMER¹, M. D. C. R. da SILVA¹, E. V. MAZIERO¹, E. H. TANABE¹ e D. A. BERTUOL¹.

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: camila.itepjr@gmail.com

RESUMO – O desenvolvimento da ciência e tecnologia propicia o crescimento da demanda por equipamentos elétricos e eletrônicos, que têm como componente primário as placas de circuito impresso (PCIs). Como esses equipamentos vêm se tornando obsoletos em um menor intervalo de tempo, as PCIs residuais tornam-se um problema de ordem global. As PCIs são compostas por cerâmicos, polímeros e metais, com destaque para o Cu, metal presente em maior percentual. O que motiva o estudo da recuperação do Cu destes resíduos. Sendo o uso do CO₂ supercrítico uma alternativa aos métodos convencionais. O estudo em questão compreendeu a separação das PCIs de celulares descartados, a moagem das PCIs em moinho de martelos e facas, a extração supercrítica com CO₂ utilizando H₂O₂ e H₂SO₄ como cosolventes, e a lixiviação ácida. Com a extração supercrítica reduziu-se o tempo de lixiviação, pois em apenas 20 min. extraiu-se 48,5% de Cu, e com a lixiviação ácida convencional extraiu-se 45% de Cu em 3 h de reação.

1. INTRODUÇÃO

A produção de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) é um dos setores da indústria de manufatura que mais cresce, incentivada pela inovação tecnológica e marketing intenso que estimulam a substituição rápida desses produtos. São gerados, mundialmente, de 20 a 50 milhões de toneladas de resíduos de EEE, o que representa um problema de ordem global (Lee *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2009).

As placas de circuito impresso (PCIs) são os componentes fundamentais dos EEE e motivam sua reciclagem, devido não somente ao apelo ambiental, mas à motivação econômica, por serem compostas por uma quantidade significativa de metais (Veit *et al.*, 2006). A pureza dos metais preciosos contidos nas PCIs descartadas supera em 10 vezes a quantidade contida nos minerais mais ricos, por isso são chamadas de “recursos minerais urbanos” (Huang *et al.*, 2009). Segundo Yamane *et al.* (2011), PCIs de celulares contém aproximadamente 63% de metais, 24% de cerâmicos e 13% de polímeros, composição esta que varia de acordo com o modelo e idade dos celulares. Os metais típicos presentes em PCIs são: cobre (20%), ferro (8%), estanho (4%), níquel (2%), chumbo (2%), zinco (1%), prata (0,2%), ouro (0,1%) e paládio (0,005%) (Huang *et al.*, 2009).

O tratamento adequado das placas de circuito impresso além de vantajoso se faz necessário, principalmente, pela quantidade de substâncias tóxicas presentes em sua composição, como os retardantes de chama, plásticos e metais pesados, que podem causar sérios problemas ambientais e até mesmo danos à saúde humana se não dispostas corretamente (Huang *et al.*, 2009).

Contudo, a reciclagem das PCIs ainda é limitada devido à heterogeneidade dos materiais constituintes e à complexidade de sua produção. Por isso, vem se estudando a reciclagem desses materiais por processamento mecânico, térmico e químico ou a combinação destes (Park *et al.*, 2009). O processamento mecânico é usado como um pré-tratamento para os processos hidrometalúrgicos (Yang *et al.*, 2011), nos quais são empregados, como lixiviantes, ácidos minerais e agentes oxidantes para recuperação dos metais (Behnamfard *et al.*, 2013). Os fluidos supercríticos também vêm sendo considerados como uma alternativa aos métodos convencionais, devido as suas propriedades vantajosas de transferência de massa em relação aos demais solventes (Herrero *et al.*, 2010). A utilização do dióxido de carbono (CO₂) vem sendo investigada, pois ele possui um ponto crítico relativamente baixo (T_c = 31,1°C, P_c = 7,38 MPa), é ambientalmente aceitável, pode ser reciclado e reutilizado e ainda ser modificado com cosolventes (Lin *et al.*, 2014).

Além da necessidade da busca de métodos mais eficientes de reciclagem das PCIs devido à problemática já descrita, há o incentivo da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que foi instituída no Brasil em 2010 e estabelece a responsabilidade compartilhada entre o governo, indústria, comércio e consumidor final no gerenciamento e na gestão dos resíduos sólidos e institui a logística reversa (Lei 12.305, 2010). Desta forma esta nova política ambiental vai estimular à implantação de plantas industriais destinadas a reciclagem de resíduos tecnológicos. Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um método de recuperação sustentável do cobre (Cu) das PCIs de celulares, através do estudo do emprego de CO₂ supercrítico e comparação com o processo de lixiviação ácida convencional.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Processamento Mecânico

O processamento mecânico constitui a etapa de pré-tratamento das placas de circuito impresso, compreendendo a desmontagem manual dos celulares descartados, a moagem e a separação granulométrica. As placas de circuito impresso foram separadas por amostragem e cominuídas em um moinho de martelos com malha de 5 mm de abertura. Realizou-se uma análise granulométrica das partículas que passaram pela malha do equipamento juntamente com as que ficaram retidas em seu interior. As partículas que permaneceram com granulometria superior a 1 mm foram cominuídas novamente, mas em um moinho de facas (Rone, modelo N-150), com malha de 2 mm de abertura. Fez-se então, uma análise granulométrica final com as duas frações obtidas.

2.2. Caracterização Química das Placas de Circuito Impresso

A determinação da composição química da amostra cominuída foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersiva (Shimadzu, modelo EDX-720) à vácuo.

O Cu presente nas PCIs foi quantificado a partir da lixiviação com água régia (HNO_3 e HCl na proporção de 1:3), utilizando 5 g de amostra cominuída, obtidos por quarteamento. Utilizou-se a razão sólido:líquido de 1g:50mL, a temperatura de 90°C e tempos de lixiviação de 1, 2, 3 e 4 horas, sob agitação. Yamane *et al.* (2011) também utilizou água régia para quantificação dos metais existentes nas PCIs, mas em condições diferentes. As soluções lixiviadas foram separadas por filtração do material sólido e analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica (Agilent Technologies, 200 Series AA). Para isso, estas foram diluídas até uma concentração máxima 10 mg/L e acidificadas até $\text{pH} \leq 1,5$, garantindo-se assim que o Cu estivesse na forma solúvel (Welz e Spering, 1999). As diluições foram realizadas em duplicata e as análises em triplicata.

2.3. Lixiviações Ácidas

As lixiviações ácidas à pressão atmosférica e com CO_2 supercrítico foram realizadas em condições operacionais semelhantes, visando a posterior comparação da eficiência de recuperação do Cu entre os dois métodos. Em ambos os métodos, o percentual mássico de Cu extraído foi determinado em relação ao percentual mássico de Cu lixiviado das amostras de placas cominuídas a partir da água régia, sendo este último considerado como valor total de Cu existente na amostra. A determinação da eficiência de recuperação é descrita pela Equação 1.

$$\% \text{Másssico de Cu recuperado} = \frac{\text{Massa de Cu lixiviado} \times 100}{\text{Massa da amostra} \times \% \text{Cu lixiado com água régia}} \quad (1)$$

Lixiviação à pressão atmosférica: As lixiviações foram realizadas com 5 g de amostra cominuída, obtidos por quarteamento. As amostras foram colocadas no interior de um balão de vidro conectado a um condensador sob aquecimento e agitação. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) com concentração de 2M e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentração de 30% (v/v) foram utilizados como lixiviantes. Adicionados a uma razão sólido:líquido de 1g:10mL, onde 15% do volume de solução foi de peróxido e os outros 85% do volume foi de ácido. As lixiviações foram realizadas a uma temperatura de 35°C , nos tempos de 20, 60, 120, 180 e 240 minutos. Essa temperatura foi utilizada por ser levemente superior a temperatura mínima do estado supercrítico do CO_2 ($31,1^\circ\text{C}$). As soluções lixiviadas foram separadas das partículas sólidas a partir de filtração e o Cu presente foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F-AAS).

Lixiviação supercrítica: As lixiviações foram realizadas com a mesma massa e proporção de reagentes do que as lixiviações à pressão atmosférica. Os lixiviantes H_2SO_4 e o H_2O_2 atuaram como cosolventes, modificando o CO_2 . As reações foram realizadas a 35°C e 7,5 MPa, condições levemente superiores a pressão e temperatura mínimas para CO_2 se comportar como fluido supercrítico. As extrações supercríticas foram realizadas nos tempos de 5, 15, 20 e 60 minutos. As soluções lixiviadas foram separadas das partículas sólidas através da válvula de extração existente na saída do reator e de filtros de papel colocados em seu interior. O CO_2 foi separado da solução lixiviada por expansão e o Cu extraído foi então determinado por F-AAS.

O sistema utilizado nas extrações supercríticas é apresentado na Figura 1. Os filtros, as amostras e os cosolventes foram colocados, inicialmente, no reator de extração, que é constituído de aço inox 304 e revestido internamente com teflon. O reator é encamisado, permitindo assim o controle de

temperatura a partir de um banho ultratermostático com circulador. Depois da válvula de extração, além do frasco coletor, há outro frasco conectado contendo uma solução de hidróxido de sódio para realizar a lavagem do CO₂ que se separa da solução extraída. O CO₂ (99,5 % da Air Liquide) é fornecido ao sistema já pressurizado e a pressão requerida é alcançada a partir de uma bomba de alta pressão do tipo seringa (Teledyne ISCO, modelo 500D).

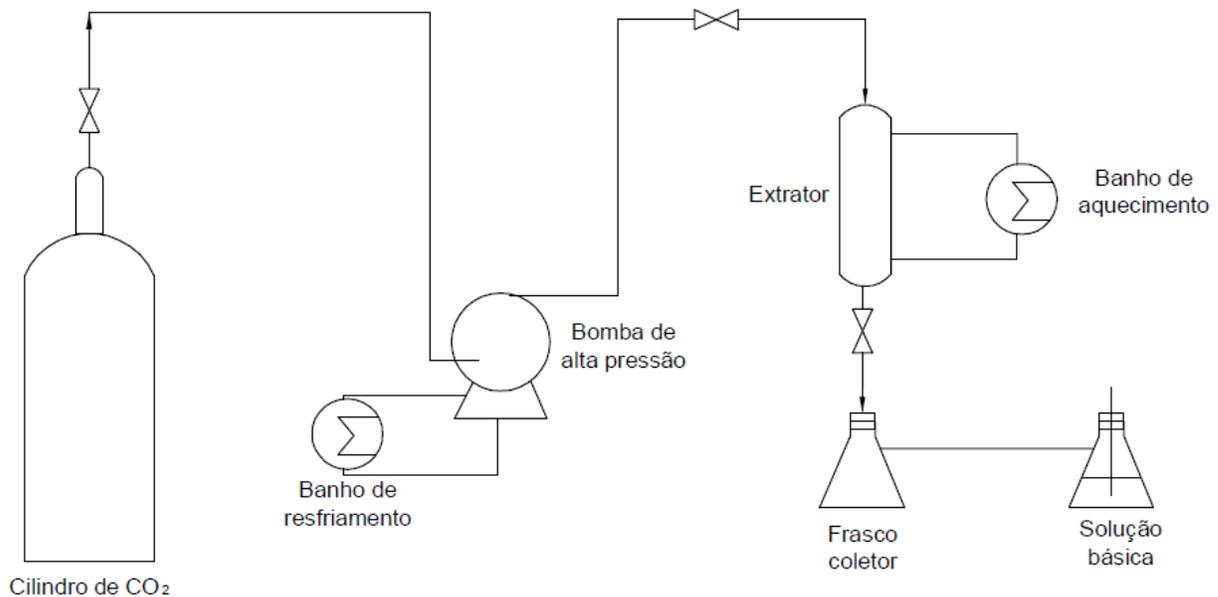


Figura 1 - Sistema de extração supercrítica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Processamento Mecânico

Por amostragem, selecionaram-se 29 placas de circuito impresso de mesmo modelo, com peso médio de 14,32 g, totalizando 420,10 g, para passarem pelo processamento mecânico devido a sua maior representatividade. O balanço de massa correspondente às moagens e separações granulométricas realizadas está apresentado na Figura 2.

A partir da Figura 2 pode-se inferir que através da moagem em moinho de martelos e de facas conseguiu-se reduzir significativamente o tamanho das placas de circuito impresso, do tamanho inicial de 8 x 4 cm para partículas com diâmetros inferiores a 1,7 mm em sua maioria. Sendo que, a moagem em moinho de facas também foi relevante para redução de tamanho, pois aproximadamente 88% da amostra total tornou-se menor que 1,7 mm. Enquanto que, usando-se apenas o moinho de martelos cerca de 32% da amostra total era maior que 1,7 mm e a distribuição granulométrica era mais ampla.

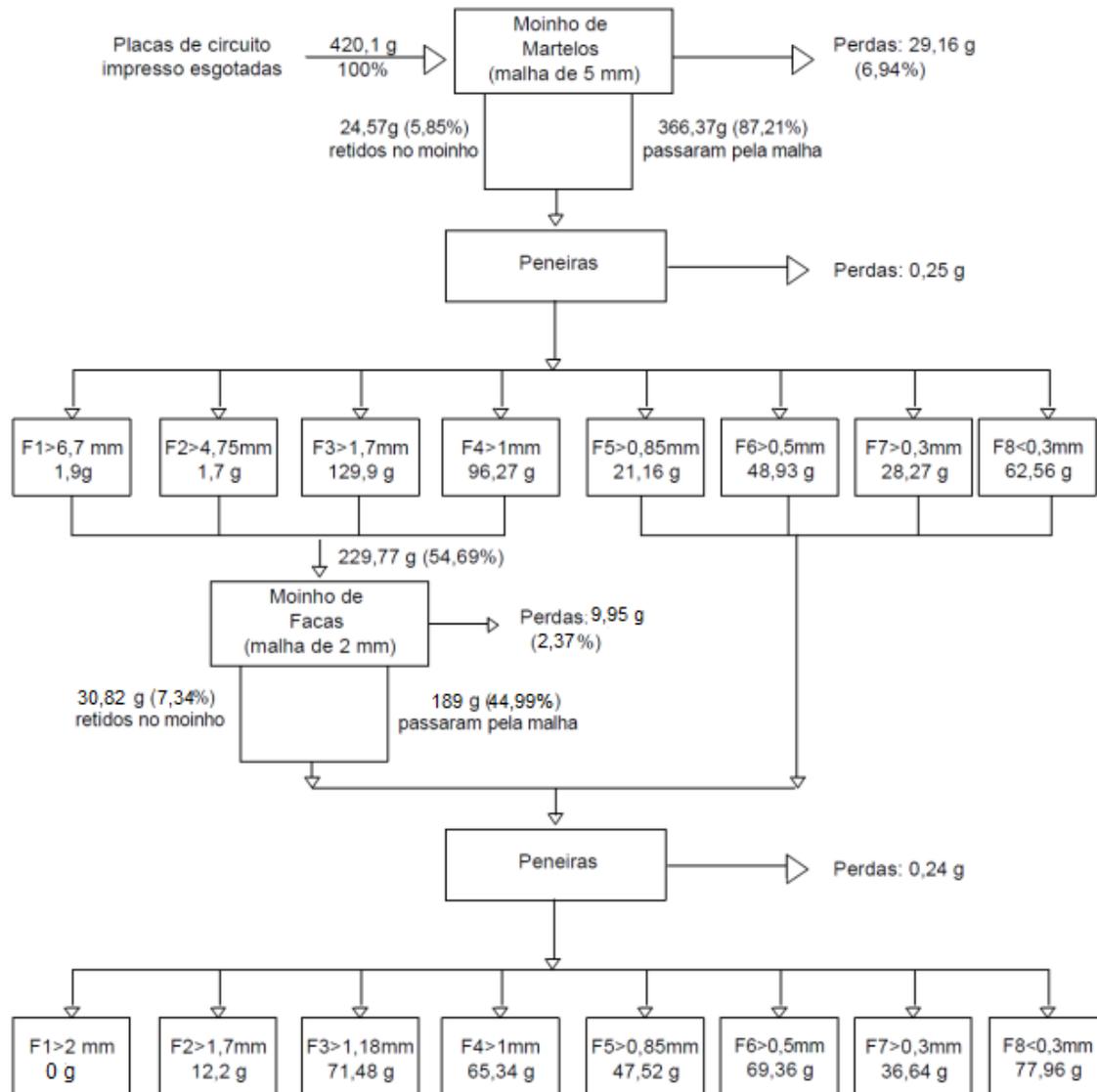


Figura 2 - Balanço de Massa do Processamento Mecânico das PCIs.

3.2. Caracterização Química das Placas de Circuito Impresso

A Tabela 1 apresenta a composição química das PCIs cominuídas, obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersiva (FRX). Onde se pode ver que o Cu é o metal presente em maior percentual mássico.

Tabela 1 - Composição química das placas de circuito impresso

Componente	Cu	Si	Ca	Al	Ni	Ba	P	Fe	Sn	Ti	Zn	Ag	Outros
Percentual mássico (%)	31.95	23.08	17.43	11.11	2.71	2.46	2.41	1.94	1.78	1.59	1.19	0.34	2.01

A Figura 3 descreve a quantificação do Cu presente nas PCIs, empregando água régia como lixiviante. Pela Figura 3, observa-se que a variação do tempo não influenciou no percentual de Cu lixiviado com água régia, já que este foi semelhante nos tempos de 1, 2, 3 e 4 horas. O percentual mássico médio de Cu determinado a partir de lixiviação foi de 34,83%, que se aproxima do valor obtido por FRX, de 31,95%. Este valor é semelhante também ao determinado por Yamane *et al.* (2011), que foi de 34,5% de Cu para PCIs de celulares. Assim, os 34,83% de Cu resultante das lixiviações com água régia é considerado como a quantidade total de Cu existente nas PCIs de celulares estudadas.

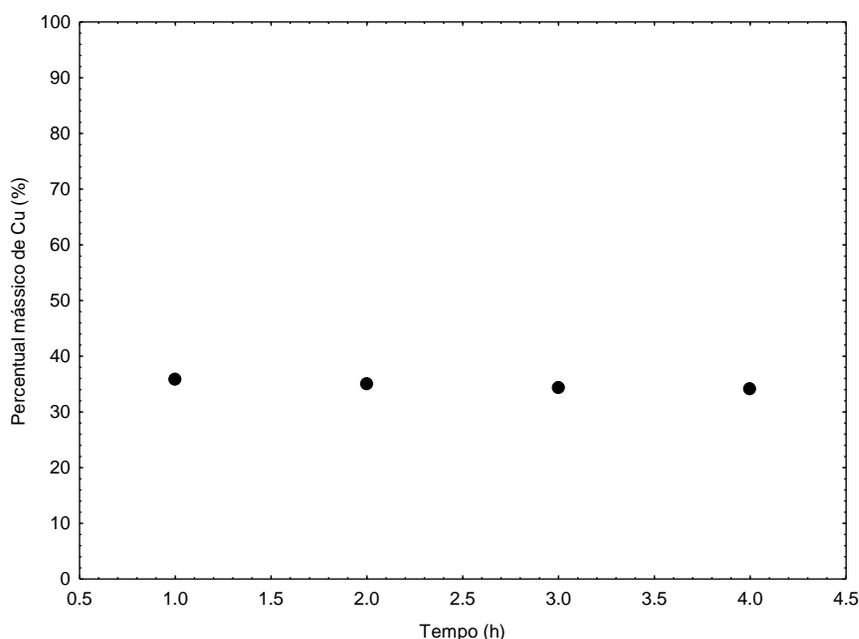


Figura 3 - Lixiviações com água régia para quantificação do Cu presente.

3.3. Lixiviações Ácidas

Nas lixiviações ácidas à pressão atmosférica conseguiu-se recuperar em torno de 45% em massa de Cu em 3 h e 46% em 4 h, de acordo com a Figura 4. Esses resultados demonstram que no tempo de 3 horas a reação tende ao equilíbrio, pois o aumento no percentual de extração não é mais significativo depois desse tempo. Isso também foi observado por Yang *et al.* (2011), que estudou a extração de Cu de PCIs de computadores pré-tratadas com ácido nítrico, e tem resultados demonstrando que tempos de lixiviação superiores a 3 h não aumentam significativamente a extração de Cu.

Nas lixiviações ácidas com CO₂ supercrítico recuperou-se Cu em percentual semelhante ao máximo obtido nas lixiviações ácidas à pressão atmosférica, mas em tempos de reação inferiores (Figuras 4 e 5). Lixiviou-se 51,7 % de Cu em apenas 1 h de reação e 48,5% em 20 min. de reação (Figura 5), podendo-se dizer que em 20 min. a reação de lixiviação já se aproxima do equilíbrio.

Logo, com a lixiviação supercrítica se conseguiu reduzir o tempo reacional da lixiviação de 3 h para 20 min. Entretanto, como nas lixiviações executadas se extraiu somente 50% do Cu presente, é necessário otimizar as condições operacionais, como a razão sólido-líquido ou até mesmo avaliar a possibilidade de se realizarem múltiplos estágios de extração para ter uma maior eficiência.

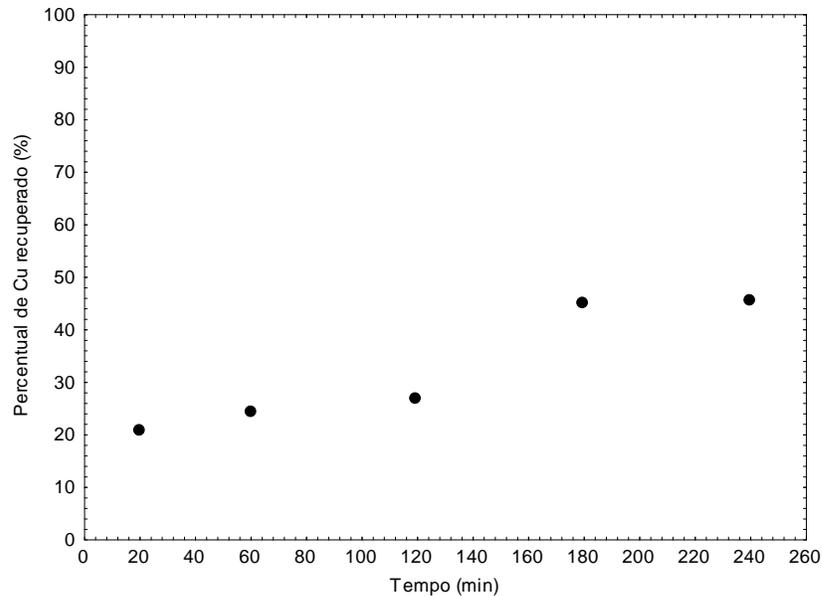


Figura 4 - Lixiviações ácidas à pressão atmosférica.

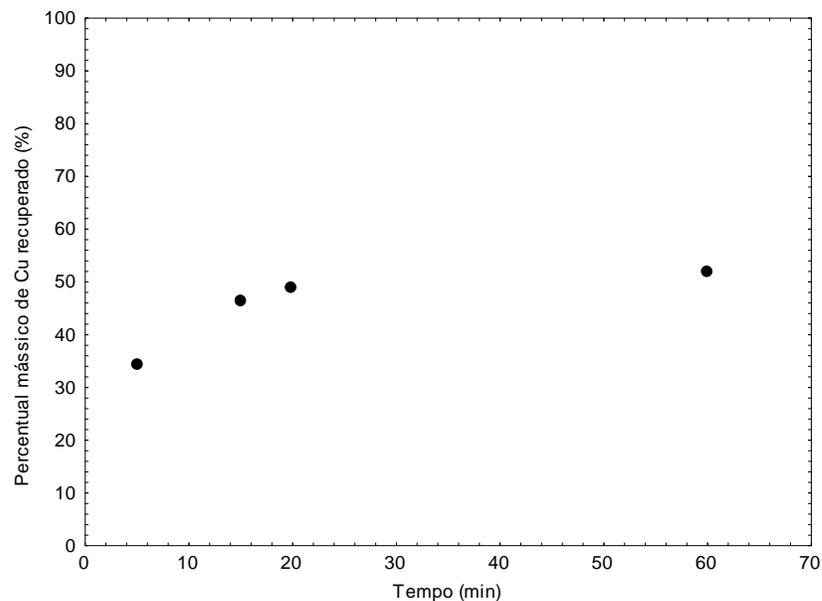


Figura 5 - Lixiviações ácidas com CO₂ supercrítico.

4. CONCLUSÕES

O processamento mecânico, compreendendo as duas moagens em moinho de martelos e de facas reduziu significativamente o tamanho das PCIs, pois 88% da amostra total foi reduzida de 8 x 4 cm para partículas com diâmetros inferiores a 1,7 mm.

A caracterização química das PCIs a partir de FRX e lixiviações com água régia apresentou resultados próximos para a quantidade de Cu contido nas placas. Sendo o valor médio das lixiviações, de 34,83% adotado como referência, ou seja, como valor total de Cu presente nas PCIs. Com as lixiviações ácidas à pressão atmosférica se conseguiu recuperar cerca de 45 % do total de Cu presente nas PCIs, em 3 h de reação. Já com as lixiviações empregando CO₂ supercrítico recuperou-se 48,5 % do total de Cu existente, porém com apenas 20 min. de reação.

Portanto pode-se concluir que a lixiviação com CO₂ supercrítico demonstrou um ganho de eficiência em termos de tempo em relação à lixiviação ácida convencional, podendo ser uma alternativa promissora à reciclagem de PCIs e recuperação do Cu propriamente dita, mas carecendo ainda de estudos e de otimização das condições operacionais e das proporções dos reagentes.

5. REFERÊNCIAS

- BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M.; VEGLIO, F. Process Development for Recovery of Copper and Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards with Emphasize on Palladium and Gold Leaching and Precipitation. *Waste Manage.*, v. 33, p. 2354-2363, 2013.
- BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei 12.305 de 2 de Agosto de 2010.
- HERRERO, M.; MENDIOLA, J. A.; CIFUENTES, A.; IBÁÑEZ, E. Review: Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *J. Chromatogr. A*, v. 1217, p. 2495-2511, 2010.
- HUANG, K.; GUO, J.; XU, Z. Review - Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *J. Hazard. Mater.*, v.164, p. 399-408, 2009.
- LEE, C.; TANG, L.; POPURI, S. R. A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. *Waste Manage. Res.*, v. 29, p. 677-685, 2010.
- LIN, F.; LIU, D.; MAITI, S.; PREMPEH, N.; HUA, Y.; LU, J. Recent Progress in Heavy Metal Extraction by Supercritical CO₂ Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, p. 1866-1877, 2014.
- PARK, Y.J.; FRAY, D.J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.*, v. 164, p. 1152-1158, 2009.
- VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; TENÓRIO, J. A. S.; MALFATTI, C. F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *J. Hazard. Mater.*, v. B137, p.1704-1709, 2006.
- YAMANE, L. H.; MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Manage.*, v.31, p.2553-2558, 2011.
- YANG, H.; LIU, J.; YANG, J. Leaching Copper from Shredded Particles of Waste Printed Circuit Boards. *J. Hazard. Mater.*, v. 187, p. 393-400, 2011.
- WELZ, B. e SPERING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. WILEY-VCH: Third, Completely Revised Edition, 1999. p. 500-501.