

RECUPERAÇÃO DE COBRE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO ESGOTADAS A PARTIR DE EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

D. F. SCHLEMMER¹, C. O. CALGARO¹, M. D. SILVA¹, E. TANABE¹, D. A. BERTUOL¹

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

RESUMO – A demanda cada vez maior por equipamentos elétricos e eletrônicos trouxe a necessidade do desenvolvimento de rotas tecnológicas para o reaproveitamento ou recuperação de seus constituintes. As placas de circuito impresso (PCIs) representam uma fração significativa dessa demanda, uma vez que são constituintes essenciais dos equipamentos elétricos e eletrônicos. As PCIs são compostas por materiais cerâmicos, plásticos e metais, com destaque para o Cobre (Cu), metal mais abundante nessas placas. Levando isso em consideração o objetivo desse trabalho foi recuperar o Cu (cobre) das PCIs utilizando CO₂ supercrítico. O estudo compreendeu a separação das PCIs de celulares descartados; sua moagem em moinho de martelos e facas; sua caracterização e, a extração supercrítica com CO₂ na presença dos cosolventes H₂SO₄ e H₂O₂. Determinou-se a presença de 34,83% em massa de Cu nas PCIs, sendo que cerca de 80% desse total foi recuperado nas lixiviações supercríticas, num tempo de 20 min.

1. INTRODUÇÃO

Na sociedade contemporânea, o consumo elevado, o ritmo acelerado da inovação e a chamada obsolescência programada fazem com que os equipamentos eletrônicos se transformem em sucata tecnológica em pouco tempo. São gerados, mundialmente, de 20 a 50 milhões de toneladas de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE), o que representa um problema de ordem global(1,2). Estima-se que o Brasil tenha gerado aproximadamente 1,100 mil toneladas de resíduos de pequenos equipamentos eletroeletrônicos (REEE) em 2014, número este que deve aumentar para 1,247 mil toneladas em 2015 (3). Destacando-se os celulares, dentre esses pequenos EEEs.

As placas de circuito impresso (PCIs) são os componentes fundamentais dos EEE e motivam sua reciclagem, por serem compostas por uma quantidade significativa de metais (3). Segundo Yamane et al. (4), PCIs de celulares contém aproximadamente 63% de metais, 24% de cerâmicos e 13% de polímeros. Os metais típicos presentes em PCIs são: Cu (presente em maior percentual), Fe, Sn, Ni, Pb, Zn, Ag, Au e Pd (Huang *et al.*, 2009).

Os fluidos supercríticos também vêm sendo considerados como uma alternativa aos métodos convencionais (5). 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 ser modificado com cosolventes (6).

Além da necessidade da busca de métodos mais eficientes de reciclagem das PCIs, há o incentivo da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que foi instituída no Brasil em 2010 e estabelece a responsabilidade compartilhada na gestão dos resíduos sólidos. Diante deste contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método alternativo para recuperação do Cu de PCIs de celulares obsoletos empregando CO_2 supercrítico e ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como cosolventes, avaliando a cinética reacional envolvida e o efeito do percentual de H_2O_2 utilizado na extração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processamento Mecânico

Por desmontagem manual, as PCIs foram retiradas de 29 celulares de mesma marca e modelo. Com um peso médio de 14,32g, essas placas foram cominuídas em um moinho de martelos (Tigre, modelo A4) com malha de 5mm. Seguidamente essa amostra foi cominuída novamente em um moinho de facas (Rone, modelo N-150) chegando-se a um diâmetro inferior a 2 mm.

2.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS PCIs

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.

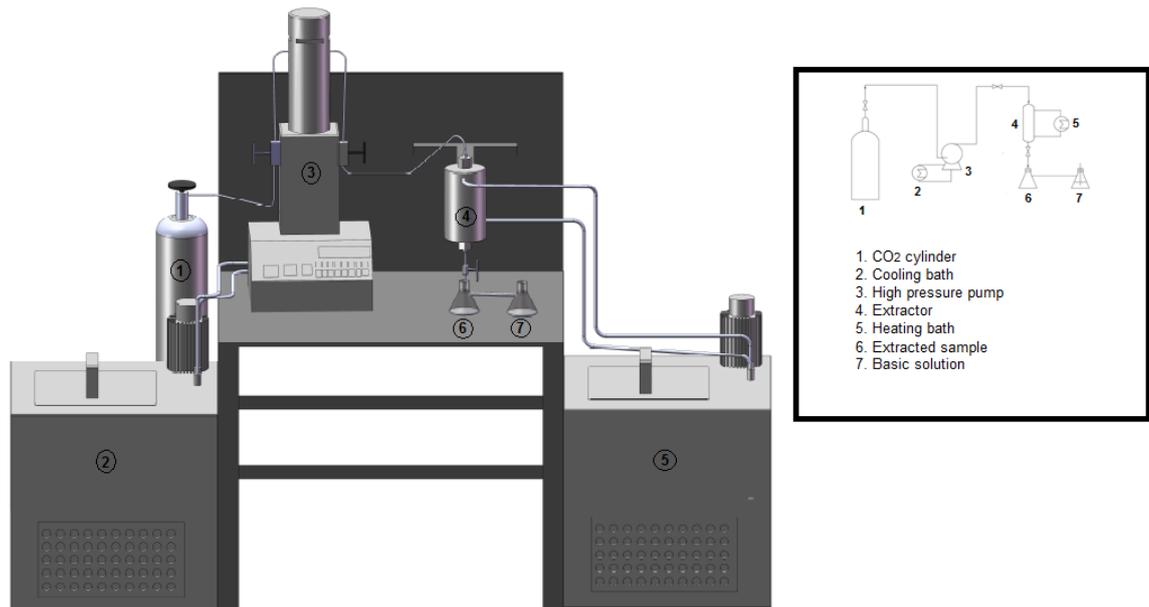
O Cu presente nas PCIs foi quantificado a partir da lixiviação com água régia (HNO_3 e HCl na proporção de 1:3), utilizando 5 g de amostra cominuída, obtidos por quarteamento. Utilizou-se a razão sólido:líquido de 1g:50mL, a temperatura de 90°C e tempos de lixiviação de 1, 2, 3 e 4 horas, sob agitação. 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 pH 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 Lixiviação Supercrítica

A partir das PCIs cominuídas a um tamanho inferior a 2 mm, obteve-se por quarteamento as amostras para serem utilizadas nos ensaios de lixiviação supercrítica. Essas amostras foram levadas ao sistema de extração supercrítico juntamente com os cosolventes.

O sistema utilizado nas extrações supercríticas é apresentado na Figura 1. As amostras e os cosolventes (H_2SO_4 e H_2O_2) foram colocados, inicialmente, no reator de extração, que é constituído de aço inox 304, revestido internamente com teflon. O reator é encamisado, permitindo assim o controle de temperatura a partir de um banho ultratermostático com circulador (Quimis, modelo Q214M2). 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 CO_2 que se separa da solução extraída. O CO_2 (99,5%) 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



O efeito do percentual de H_2O_2 , de 0 a 25%, em relação à quantidade de H_2SO_4 como cosolvente, nas lixiviações supercríticas, foi avaliado no tempo ótimo determinado pelo estudo cinético, com as concentrações de H_2SO_4 de 2 e 2.5M, na razão sólido:líquido de 1:20.

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.

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

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS PCIs

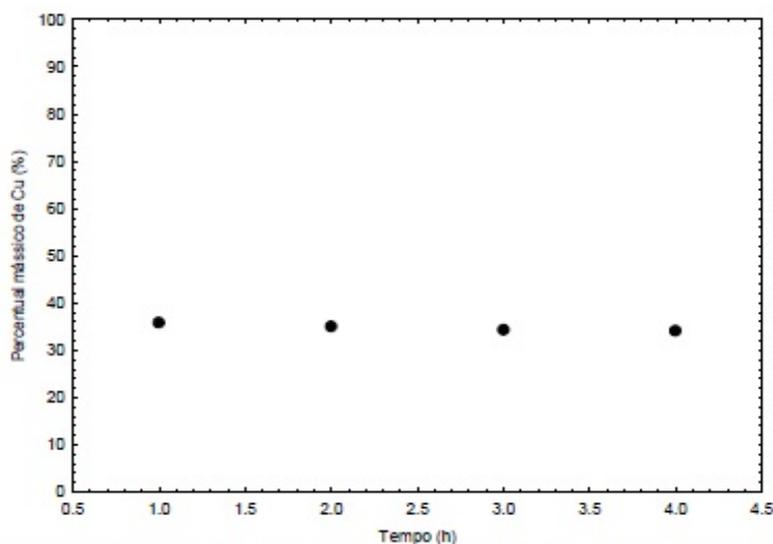
A Tabela 1 apresenta a composição química das PCIs cominuídas, obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersiva (FRX). Onde se pode ver que o Cu é o metal presente em maior percentual mássico.

Tabela 1: Composição química das PCIs determinada por FRX.

Elemento	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 2 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 2: Lixiviações com água-régia para quantificação do Cu.

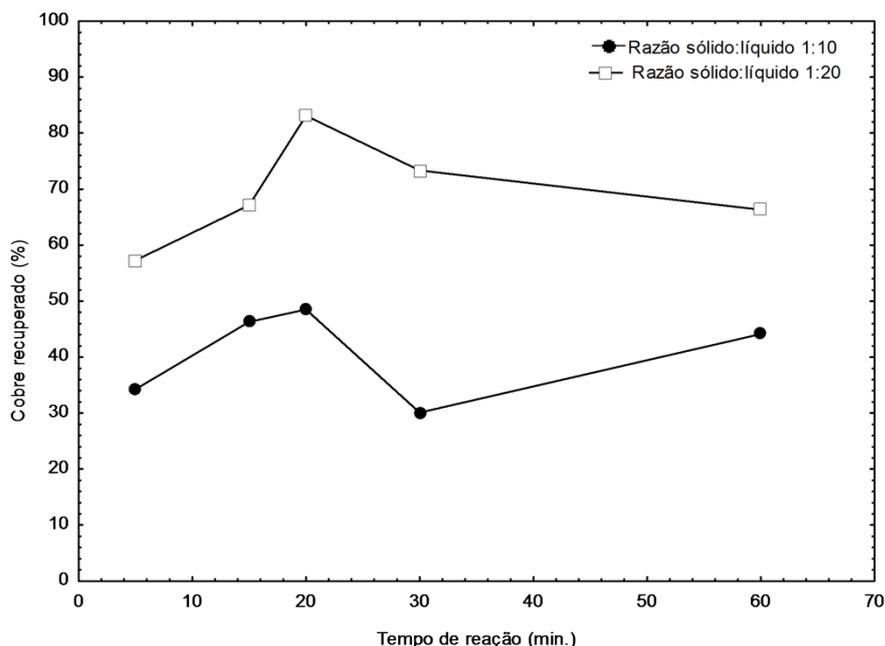


3.2. LIXIVIAÇÕES

Nas lixiviações ácidas com CO₂ supercrítico (Figuras 3), lixiviou-se 51,7 % de Cu em apenas 1 h de reação e 48,5% em 20 min. de reação (Figura 3), podendo-se dizer que em 20 min. a reação de lixiviação já se aproxima do equilíbrio.

Logo, com a lixiviação supercrítica se conseguiu um tempo reacional da lixiviação de 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 3: Cobre recuperado das PCIs de celular por extração supercrítica em diferentes razões sólido:líquido, com H_2SO_4 (2M) e 15% H_2O_2 (30%) cosolventes, em $35^\circ C$ e 7.5 MPa.



3.4. EFEITOS DO PERCENTUAL DE H_2O_2 COMO COSOLVENTE

O emprego do H_2O_2 como cosolvente juntamente com o H_2SO_4 nas lixiviações com CO_2 supercrítico se mostrou determinante para recuperação do Cu, pois sem ele o percentual de extração do metal foi inferior a 0,1 %, no tempo de 20 min, para as concentrações de 2 e 2,5 M de H_2SO_4 .

O mesmo foi identificado por Yang *et al.* (2011), que recuperou menos de 5 % do Cu contido em PCIs por lixiviação à pressão atmosférica, quando não foi adicionado H_2O_2 . Pode-se verificar ainda, que o percentual de 20% de H_2O_2 da solução lixiviante de 2 M e de 2,5 M de H_2SO_4 resultou nos maiores rendimentos de extração do Cu, de 87,35% e de 88,79%, respectivamente. Mas, quando o percentual de H_2O_2 aumenta para 25% e o de ácido se torna 75%, a quantidade de Cu lixiviada se reduz novamente, indicando que depois do percentual de 20% de H_2O_2 em relação ao percentual de ácido, não é mais interessante aumentá-lo. Além disso, o aumento na concentração de ácido de 2 para 2,5 M não apresentou contribuição significativa para extração.

4. CONCLUSÃO

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 empregando CO₂ supercrítico recuperou-se 48,5% do total de Cu existente, porém com apenas 20 min. de reação.

O emprego do H₂O₂ como cosolvente, juntamente com o ácido, foi significativo para a lixiviação supercrítica do Cu. O percentual de 20% de H₂O₂ em relação ao ácido levou aos maiores percentuais de extração, recuperando-se 87,35% e 88,79% de Cu com H₂SO₄ nas concentrações de 2 e 2,5 M, respectivamente.

Portanto pode-se concluir que a lixiviação com CO₂ supercrítico demonstrou um ganho de eficiência em termos de tempo, 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

1. 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.
 2. BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei 12.305 de 2 de Agosto de 2010.
 3. 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.
 4. 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.
 5. 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.
 6. 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.