

Recuperação de estanho e cobre a partir da reciclagem de placas de circuito eletrônico de microcomputadores sucata

Afonso Henriques Martins

Professor Associado, Universidade Federal de Minas Gerais

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Rua Espírito Santo 35 sala 206-AG, Centro

Belo Horizonte, Minas Gerais (MG), CEP 30160-030

ahmartin@demet.ufmg.br

Resumo

Este trabalho experimental apresenta os resultados preliminares da lixiviação de placas de circuito eletrônico de microcomputadores sucata visando a extração de estanho e cobre, além da recuperação daquelas espécies através de precipitação por neutralização do licor de lixiviação. As placas foram desmontadas, fragmentadas e moídas em moinho de cilindro. O pó da placa obtido foi lixiviado com soluções aquosas 2,18N H₂SO₄, 2,18N H₂SO₄+3,0N HCl, 3,0N HCl e 3,0N HCl+1,0N HNO₃. O sistema empregando solução 2,18N H₂SO₄ apresentou os percentuais de extração mais baixos para Sn (2,7%) e Cu (inferior a 0,01%), enquanto que o sistema 3,0N HCl+1,0N HNO₃ foi o que apresentou os melhores resultados para Sn (98%) e Cu (93%). Os precipitados obtidos em diferentes valores de pH na etapa de neutralização com NaOH dos licores de lixiviação do sistema 3,0N HCl+1,0N HNO₃ foram os que apresentaram os percentuais de recuperação mais elevados, sendo que em relação ao pó de alimentação e ao licor de lixiviação os resultados foram 84,1% e 85,8% para Sn e 31,9% e 34,3% para o Cu, respectivamente.

Palavras-chave: estanho, cobre, reciclagem.

Abstract

This paper presents the preliminary experimental results for leaching of printed circuit boards from obsolete microcomputers aiming at extraction and recovery of tin and copper by precipitation. Printed circuit boards were disassembled, cut off in small pieces and fed into a cylinder mill. The powder obtained was leached using aqueous solutions 2,18N H₂SO₄, 2,18N H₂SO₄+3,0N HCl, 3,0N HCl or 3,0N HCl+1,0N HNO₃. The lowest values for percent of extraction were obtained for the 2,18N H₂SO₄ (2.7% Sn and lower than 0,01% Cu). Meanwhile, the leach system 3,0N HCl+1,0N HNO₃ exhibited 98% Sn and 93% Cu extraction.

Precipitates were obtained at different pH values by neutralization of the leach liquors using NaOH. The leach system 3,0N HCl+1,0N HNO₃ presented the highest recovery values from the powder feed (84.1% Sn and 31.9% Cu) and from the leach liquor (85.8% Sn and 34.3% Cu).

Key words: tin, copper, recycling.

1. Introdução

O volume de equipamentos eletrônicos utilizados pela sociedade, em particular os microcomputadores, vêm aumentando consideravelmente. Conseqüentemente, o volume de sucata eletrônica gerada a partir dos equipamentos eletrônicos que se tornam obsoletos, também vem aumentando consideravelmente.

O meio mais indicado para tratamento dessa sucata eletrônica seria a reciclagem, mesmo porque essa sucata eletrônica pode conter metais de elevado valor comercial, como por exemplo, ouro, prata, platina, estanho e cobre (Barakat, 1998; 1999; Lee *et al.*, 2003). Porém, no Brasil existem poucas empresas que atuam no ramo de reciclagem, que possuam tecnologia apropriada e condições de preservação ambiental. Sendo assim, muitas vezes esta sucata eletrônica acaba sendo despejada em aterros sanitários juntamente com o lixo doméstico. Tendo em vista que os componentes desses equipamentos eletrônicos, na

grande maioria das vezes, contêm elementos nocivos ao meio ambiente e à saúde dos seres humanos, faz-se necessário um gerenciamento apropriado desses resíduos.

Para evitar a disposição em aterros, tanto sanitários como industriais, esses equipamentos eletrônicos deveriam ser coletados e processados para reutilização total ou parcial dos seus componentes ou para recuperação de metais e plásticos (Menetti, 1995; 1996a; 1996b; 1996c; Veit *et al.*, 2005; Cui e Forsberg, 2007).

Este trabalho apresenta os resultados experimentais preliminares da lixiviação de estanho e cobre presentes na sucata eletrônica oriunda de microcomputadores sucitados empregando soluções 2,18N H₂SO₄, 2,18N H₂SO₄+3,0N HCl, 3,0N HCl ou 3,0N HCl+1,0N HNO₃. Recuperações de Sn e Cu foram alcançadas através da precipitação por neutralização com NaOH dos licores de lixiviação.

2. Materiais e Métodos

As placas de circuito eletrônico de microcomputadores utilizadas nos experimentos foram obtidas por doação. Os reagentes químicos H₂SO₄, HCl, HNO₃ e NaOH empregados neste trabalho experimental, foram de grau de pureza "para análise". A vidraria empregada na execução dos experimentos foi de vidro borossilicato.

As placas de circuito eletrônico foram desmontadas visando remover as partes não-metálicas. A maioria das partes metálicas encontradas nas placas de circuito impresso estava fixada por soldagem ou prensagem.

As placas de circuito impresso desmontadas foram cortadas em guilhotina manual e os fragmentos obtidos foram alimentados em um moinho de panela com temporizador (marca Pavitest, modelo I-4227). A moagem foi efetuada por 8 minutos e o produto foi peneirado utilizando-se uma peneira com malhas de abertura padrão de 0,208mm (65 mesh da série Tyler). O material retido na peneira (acima de 0,208mm) foi realimentado no moinho de panela para moagem.

O produto da etapa de moagem e com granulometria abaixo de 0,208mm foi lavado com água destilada em béqueres de vidro borossilicato com capacidade nominal de 1,0L. O objetivo da etapa de lavagem foi a remoção da parte não-metálica do material moído que poderia interferir potencialmente nas etapas posteriores de lixiviação e de precipitação. A parte não-metálica, removida da amostra pela lavagem com água destilada, foi armazenada em frascos para posterior descarte apropriado. Na etapa de lavagem, houve uma perda de 13% de Cu e 9% de Sn inicialmente presentes na amostra de pó gerado pela moagem.

Amostras do pó lavado foram recolhidas e encaminhadas para caracterização por difração de raios-X (Difratômetro Philips, modelo PW1710) visando a identificação das espécies presentes. A determinação da concentração das espécies metálicas presentes na amostra de pó lavado foi efetuada por espectrometria de absorção atômica (AA) em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst300.

Nos experimentos de lixiviação, 50g de amostra de pó lavado, oriundo do processamento das placas de circuito eletrônico de microcomputadores usados, foram alimentadas em um béquer de vidro borossilicato com capacidade nominal de 1,0L contendo 500ml de solução de lixiviação (2,18N H₂SO₄, 2,18N H₂SO₄+3,0N HCl, 3,0N HCl ou 3,0N HCl+1,0N HNO₃). A polpa formada foi mantida à temperatura de 60±2°C e sob intensa agitação por meio de uma placa aquecedora com agitação magnética (marca Fisaton, modelo 752A). A medição da temperatura ocorreu com o uso de um termômetro de mercúrio (-10°C/110°C).

Amostras do licor da lixiviação foram coletadas em intervalos de 10, 30, 60 e 120 minutos de experimento. As amostras coletadas foram filtradas, armazenadas e encaminhadas para análise química

visando a determinação da concentração de cobre e estanho no licor da lixiviação por espectrometria de absorção atômica.

O resíduo sólido das etapas de lixiviação foi recolhido por centrifugação (centrífuga de bancada, marca Fanem, modelo 206-Baby II-BL), seco em estufa (marca FANEM, modelo 320-SE) a 60°C por 24 horas e pesado em balança analítica (marca Metler, modelo AE200). Amostras de 10g deste resíduo foram enviadas para caracterização por difração de raios-X e determinação das concentrações de Sn e Cu por espectrometria de absorção atômica.

A etapa de neutralização dos licores de lixiviação foi realizada em um béquer de vidroborossilicato com capacidade nominal de 1,0L. Os licores foram mantidos à temperatura ambiente e sob intensa agitação com o uso de um agitador magnético. Lentilhas de NaOH sólido foram adicionadas paulatinamente ao licor de lixiviação e o pH da solução foi medido pelo uso de um eletrodo de referência de vidro conectado a um pHmetro digital (marca Quimis, modelo Q400A). Os precipitados que foram obtidos em valores específicos de pH, através da neutralização com NaOH, foram recolhidos por centrifugação, secos em estufa, pesados e encaminhados para caracterização por difração de raios-X e determinação dos teores de Sn e Cu por espectrometria de absorção atômica.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química por espectrometria de absorção atômica (AA) da amostra do pó lavado. Os resultados mostraram que Al, Sn e Cu foram os metais com maior concentração na amostra, respectivamente. Em termos de Sn e Cu, pode-se afirmar que os teores encontrados são superiores aqueles presentes na maioria das fontes minerais primárias (Davenport *et al.*, 2002; Sevryukov *et al.*, 1977; Anuário Mineral Brasileiro, 2006). Em função destes resultados, optou-se por focar o trabalho na recuperação de Sn e Cu.

Tabela 1 – Percentual dos metais presentes na amostra de pó lavado oriundo de placas de circuito impresso de microcomputadores sucitados.

Metais	Percentual (%)
Cu	2,85
Al	3,71
Zn	0,09
Sn	3,09
Ti	<0,1
Ni	0,05

As Figuras 1 e 2 mostram os resultados experimentais obtidos para os percentuais de extração de estanho e de cobre versus tempo de lixiviação com soluções aquosas 2,18N H₂SO₄, 2,18N H₂SO₄+3,0N HCl, 3,0N HCl e 3,0N HCl+1,0N HNO₃. A Tabela 2 mostra os resultados para os percentuais de extração de Sn e Cu ao final dos 120 minutos de lixiviação. Uma comparação dos resultados obtidos para os percentuais de extração de Sn e Cu nos diversos sistemas estudados, mostrou que o sistema 3,0N HCl + 1,0N HNO₃ foi o que apresentou os melhores resultados para Sn e Cu, simultaneamente. Os piores resultados foram conseguidos para o sistema 2,18N H₂SO₄. A lixiviação secundária do sistema 2,18N H₂SO₄+3,0N HCl alcançou 90% de extração de Sn em relação ao teor do metal no resíduo da lixiviação inicial que foi a alimentação da lixiviação secundária.

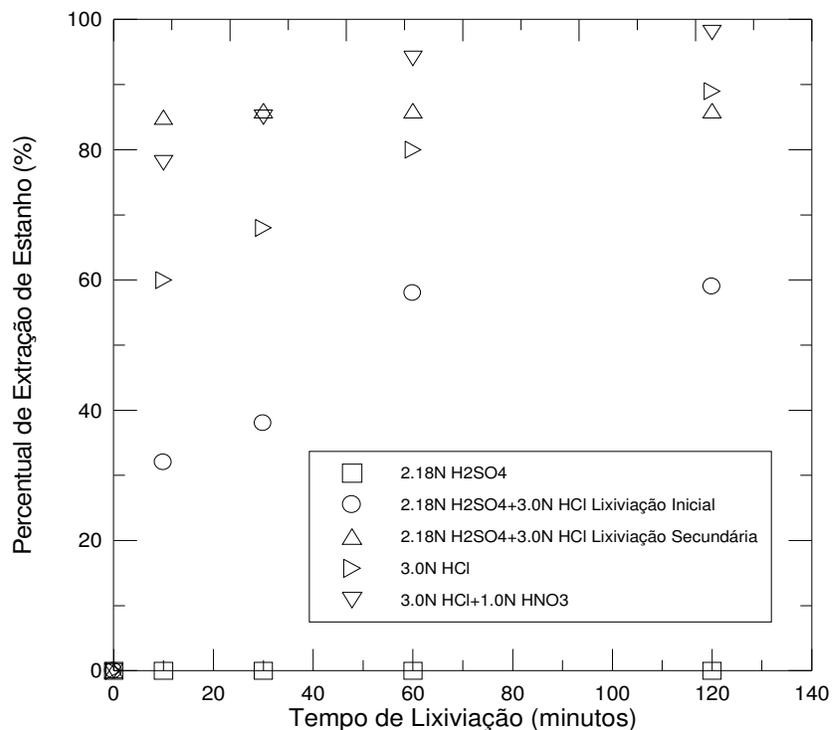


Figura 1 – Percentual de extração de Sn versus tempo de lixiviação para os sistemas de lixiviação estudados.

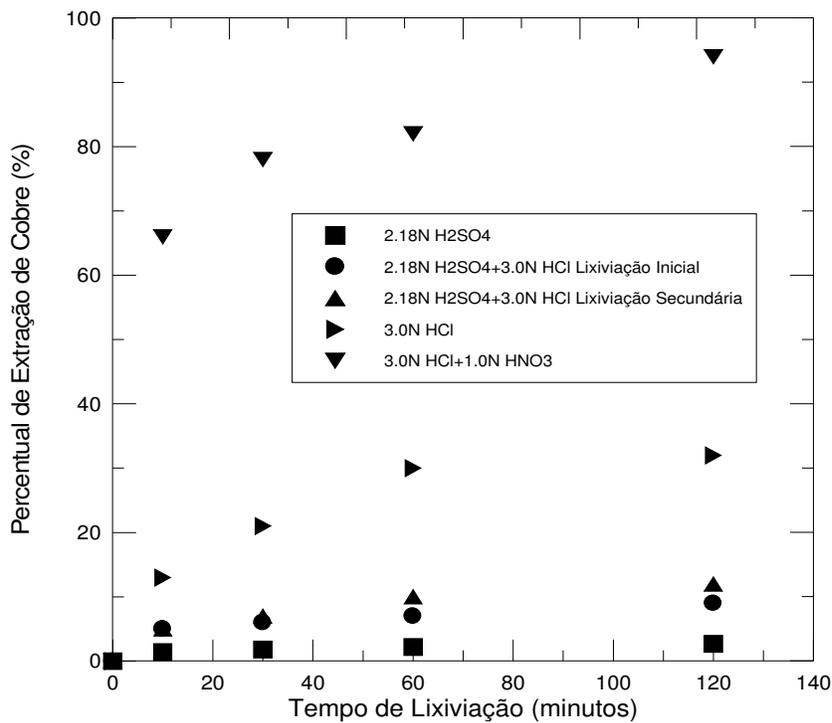


Figura 2 – Percentual de extração de Cu versus tempo de lixiviação para os sistemas de lixiviação estudados.

Tabela 2 – Percentuais de extração de Sn e Cu nos sistemas de lixiviação estudados.

sistema de lixiviação	Sn extraído (%)	Cu extraído (%)
2,18N H ₂ SO ₄	2,7	<0,01
2,18N H ₂ SO ₄ + 3,0N HCl		
lixiviação inicial	60	10
lixiviação secundária	90	17
3,0N HCl	89	32
3,0N HCl + 1,0N HNO ₃	98	93

Este valor mostrou que a lixiviação secundária pode permitir alcançar um percentual elevado de extração de Sn, comparável aos valores obtidos em outros sistemas.

O resumo dos resultados das caracterizações por difração dos precipitados obtidos com a neutralização, pela adição de NaOH, dos licores de lixiviação nos sistemas estudados 2,18N H₂SO₄, 2,18N H₂SO₄ + 3,0N HCl, 3,0N HCl e 3,0N HCl + 1,0N HNO₃, é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Resumo dos resultados da caracterização por difração de raios-X das amostras de precipitados obtidos pela neutralização dos licores de lixiviação dos sistemas estudados

sistema de lixiviação	precipitado obtido no pH inicial de precipitação	principais espécies identificadas	
2,18N H ₂ SO ₄	0,5	Na ₂ SO ₄ , SnO ₂ , CaSO ₄ , CaO	
	4,6	Na ₂ SO ₄ , SnO, CaSO ₄ , CaO	
	8,9	Na ₂ SO ₄ , SnO ₂ , CaSO ₄ , CaO, Cu ₂ O	
2,18N H ₂ SO ₄ + 3,0N HCl			
	Lixiviação Inicial	3,0	SnO ₂ , ZnO, CaO
		4,3	SnO ₂ , ZnO, CaO
Lixiviação Secundária		8,5	SnO ₂ , ZnO, Fe ₃ O ₄
		3,0	SnO ₂ , CaO, CuO ₂ , Fe ₃ O ₄
		8,5	SnO, CaSO ₄ , SnO ₂ , CuO ₂
3,0N HCl		1,8	NaCl, (CuNi) ₂ Cl(OH) ₃
		3,0	NaCl, (CuNi) ₂ Cl(OH) ₃
		4,2	NaCl, (CuNi) ₂ Cl(OH) ₃
3,0N HCl + 1,0N HNO ₃		2,6	Cu ₇ Cl ₄ (OH) ₁₀ H ₂ O, NaCl
		3,3	Cu ₇ Cl ₄ (OH) ₁₀ H ₂ O, NaCl
		4,2	Cu ₇ Cl ₄ (OH) ₁₀ H ₂ O, NaCl, NaNO ₃

As presenças de Cu, Ca, Sn, Al, Zn, Fe, Ni e Ti foram detectadas no pó de alimentação. Levando-se em conta que o pó analisado veio do processamento de partes metálicas das placas de circuito impresso de microcomputadores sucataados e que estes pós metálicos encontram-se livres no seio da massa de pó e no estado cristalino, era de se esperar a detecção de Sn, Cu e outros metais por difração de raios-X (Ewing, 1972). Verificou-se uma dificuldade para identificar os compostos portadores de Sn nos sistemas 3,0N HCl e 3,0N HCl+1,0N HNO₃. Uma possibilidade para que tal tenha ocorrido pode estar relacionada à presença de espécies orgânicas associadas ao pó de alimentação. A solubilização destas espécies orgânicas pelo contato com os agentes de lixiviação estudados, pode ter interferido na precipitação. Esta interferência pode ocasionar, por exemplo, uma modificação na constituição ou estrutura do precipitado, tornando-o amorfo e, por isso, não sensível à identificação por difração de raios-X.

A Tabela 4 mostra os resultados para os teores de Sn e Cu nos precipitados obtidos a partir da neutralização dos licores de lixiviação dos sistemas estudados.

A avaliação dos resultados apresentados na Tabela 4 mostra que o precipitado obtido em pH=1,8 no sistema de lixiviação 3,0N HCl foi o que alcançou a maior massa de Sn contida (1.200mg=1,2g), seguida do precipitado obtido em pH=2,6 no sistema 3,0N HCl+1,0N HNO₃ (793mg=0,793g). Para o Cu, o precipitado obtido em pH=4,2 pela neutralização do licor de lixiviação com solução aquosa 3,0N HCl+1,0N HNO₃ foi aquele que exibiu a maior massa de Cu contido (267mg=0,267g).

A Tabela 5 mostra os resultados para a recuperação de Sn e Cu nos precipitados obtidos em relação ao pó de alimentação e em relação ao licor de lixiviação do sistema estudado. Os valores indicam que o sistema 2,18N H₂SO₄ foi o que apresentou os piores resultados de recuperação metálica. O sistema 2,18N H₂SO₄+3,0N HCl exibiu resultados para a recuperação de Sn considerados próximos daqueles obtidos para os sistemas 3,0N HCl e 3,0N HCl+1,0N HNO₃. No que diz respeito ao Cu, o sistema 3,0N HCl+1,0N HNO₃ mostrou os melhores resultados.

A recuperação simultânea de Sn e Cu foi um dos objetivos principais deste trabalho e, assim, pode-se considerar que o sistema 3,0N HCl + 1,0N HNO₃ foi o mais indicado para o tratamento dos pós gerados pelo processamento de placas de circuito impresso de microcomputadores sucitados.

Tabela 4 – Teores de Sn e Cu nos precipitados obtidos por neutralização dos licores de lixiviação nos sistemas estudados.

sistema de lixiviação	precipitado obtido em pH inicial de precipitação	massa do precipitado (g)	%Sn	massa de Sn recuperado (mg)	%Cu	massa de Cu recuperado (mg)	
2,18N H ₂ SO ₄	0,5	1,48	<0,01	-	<0,01	-	
	4,6	10,45	0,23	24	<0,01	-	
	8,9	2,46	0,52	13	<0,01	-	
2,18N H ₂ SO ₄ + 3,0N HCl							
	Lixiviação Inicial	3,0	13,0	2,5	325	0,4	52
		4,3	33,8	1,5	507	0,2	67
	8,5	1,2	0,1	1,0	0,1	1,2	
Lixiviação Secundária	3,0	16,3	1,2	196	0,5	81	
	8,5	13,2	0,8	106	0,3	39	
3,0N HCl	1,8	10,0	12,0	1200	0,2	20	
	3,0	16,4	1,0	164	0,1	16	
	4,2	1,3	<0,1	-	10,1	13,1	
3,0N HCl + 1,0N HNO ₃	2,6	25,6	3,1	793	0,4	10,2	
	3,3	5,1	4,3	219	1,3	66	
	4,2	22,3	1,3	290	1,2	267	

Tabela 5 – Percentuais de recuperação de Sn e Cu nos precipitados obtidos em relação ao pó de alimentação(*) e aos licores de lixiviação nos sistemas estudados.

sistema de lixiviação	Recuperação de Sn (%)		Recuperação de Cu (%)	
	pó de alimentação	licor de lixiviação	pó de alimentação	licor de lixiviação
2,18N H ₂ SO ₄	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
2,18N H ₂ SO ₄ + 3,0N HCl	79,6	96,3	18,4	29,8
3,0N HCl	87,3	98,2	6,4	20,0
3,0N HCl + 1,0N HNO ₃	84,1	85,8	31,9	34,3

(*) 1,54 g de Sn e 1,41g de Cu no pó de alimentação

4. Conclusão

As seguintes conclusões podem ser obtidas a partir dos resultados experimentais alcançados:

- 1) A desmontagem, fragmentação, moagem das placas de circuito impresso eletrônico de microcomputadores sucataados e lavagem com água destilada, geraram um pó com, aproximadamente, 3,09% de Sn e 2,85% de Cu. Estes teores podem ser considerados expressivos quando comparados aos teores encontrados em fontes minerais primárias;
- 2) O procedimento de neutralização dos licores de lixiviação através da neutralização da solução aquosa com a adição sucessiva de lentilhas de NaOH(PA) pode ser considerada bem sucedida, uma vez que possibilitou a precipitação de material sólido e filtrável, muitos deles portadores de Sn e de Cu;
- 3) Uma comparação dos resultados obtidos para os percentuais de extração de Sn e Cu nos diversos sistemas estudados, mostrou que o sistema empregando solução 2,18N H₂SO₄ foi o que apresentou os percentuais de extração de Sn e Cu mais baixos, enquanto que o sistema 3,0N HCl + 1,0N HNO₃ foi o que apresentou os melhores resultados, simultaneamente, para Sn e Cu. A lixiviação secundária do sistema 2,18N H₂SO₄+3,0N HCl alcançou 90% de extração de Sn, a partir do resíduo da lixiviação inicial, permitindo obter um valor de extração metálica mais próximo daquele conseguido no sistema de lixiviação 3,0N HCl (o segundo mais eficiente neste trabalho);
- 4) Em relação aos precipitados obtidos na etapa de neutralização dos licores de lixiviação dos sistemas estudados, aqueles obtidos a partir do licor 2,18N H₂SO₄ apresentou os piores resultados de percentual de recuperação de Sn e Cu, tanto em relação ao pó de alimentação quanto ao licor de lixiviação. O sistema 3,0N HCl+1,0N HNO₃ foi o que apresentou os percentuais de recuperação de Sn e Cu, simultaneamente, mais elevados (84,1%-pó de alimentação e 85,8%-licor de lixiviação para Sn e 31,9%-pó de alimentação e 34,3%-licor de lixiviação para Cu). O sistema 3,0N HCl apresentou percentuais de recuperação de Sn, tanto em relação ao pó de alimentação (87,3%) quanto ao licor de lixiviação (98,2%), próximos aqueles exibidos para o sistema 3,0N HCl+1,0N HNO₃. Todavia, os valores foram sensivelmente mais baixos para Cu (6,4%-pó de alimentação e 20%-licor de lixiviação);
- 5) O precipitado obtido em pH=1,8 por neutralização do licor de lixiviação do sistema 3,0N HCl foi o que apresentou a maior massa de Sn recuperado (1,2g). O precipitado que apresentou a maior massa de Cu recuperada (0,26g) foi o obtido em pH=4,2 do sistema 3,0N HCl+1,0N HNO₃.

5. Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro à execução deste trabalho através do Edital CNPq 019/2004-Universal e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais-FAPEMIG pela concessão de uma bolsa de iniciação científica.

6. Referências

- ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO. 2006. Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério da Minas e Energia-Brasil, Brasília, DF, ano XXXV. Acessado em: 02/08/2007, disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=789>.
- BARAKAT, M. A. 1998. Recovery of lead, tin and indium from alloy wire scrap. *Hydrometallurgy*, **49**:63-73.
- BARAKAT, M. A. 1999. Recovery of metal values from zinc solder dross. *Waste Management*, **19**:503-507.
- CUI, J. e FORSSBERG, E. 2007. Characterization of shredded television scrap and implications for materials recovery. *Waste Management*, **27**, 415-424.
- DAVENPORT, W.G.; KING, M.; SCHLESINGER, M. e BISWAS, A.K. 2002. *Extractive Metallurgy of Copper*. 4th ed., Kidlington, Pergamon Press, 432 p.
- EWING, G.W. 1972. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. São Paulo, Ed. Edgard Blucher, 296 p.
- LEE, M.S.; AHN, J.G. e AHN, J.W. 2003. Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution. *Hydrometallurgy*, **70**:23-29.
- MENETTI, R.P.; CHAVES, A.P. e TENÓRIO, J.A.S. 1995. Reciclagem de metais a partir de sucata eletrônica. *In: 50º Congresso Anual da ABM, São Pedro, SP, 1995. Anais...São Pedro*. **4**:625-635.
- MENETTI, R.P.; CHAVES, A.P. e TENÓRIO, J.A.S. 1996a. Obtenção de concentrados metálicos não ferrosos a partir de sucata eletrônica. *In: 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, 1996. Anais*. **4**:205-216.
- MENETTI, R.P.; CHAVES, A.P. e TENÓRIO, J.A.S. 1996b. Recuperação de Au e Ag de concentrados obtidos a partir de sucata eletrônica. *In: 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, 1996. Anais... Porto Alegre*. **4**:217-224.
- MENETTI, R.P.; CHAVES, A.P. e TENÓRIO, J.A.S. 1996c. Reciclagem de metais preciosos a partir de sucata eletrônica. *Metalurgia & Materiais*, **52**(457):531-534.
- SEVRYUKOV, N.; KUZMIN, B. e CHELISHCHEV, Y. 1977. *General Metallurgy*. Moscou, Peace Publishers, 545 p.
- VEIT, H.M.; DIEHL, T.R.; SALAMI, A.P.; RODRIGUES, J.S.; BERNARDES, A.M. e TENÓRIO, J.A.S. 2005. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management*, **25**:67-74.

Submissão: 09/08/2007
Aceite: 31/08/2007