

Avaliação do processo de extração do cobre e prata contidos em placas de circuito impresso via lixiviação ácida e recuperação por oxirredução**Evaluation of the copper and silver extraction process in printed circuit boards via acid lixiviation and oxirreduction recovery**

DOI:10.34117/bjdv5n10-150

Recebimento dos originais: 20/09/2019

Aceitação para publicação: 10/10/2019

Alexandre Candido Soares

Aluno de Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Instituição: Universidade Federal do Espírito Santo/Centro de Ciências Agrárias e Engenharias/Engenharia Química

Endereço: Alto Universitário, S/Nº - Guararema, Alegre – ES, Brasil

Email: alexandre.csoares@hotmail.com

Ariany Binda Silva Costa

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Instituição: Universidade Federal do Espírito Santo/Centro de Ciências Agrárias e Engenharias/Engenharia Química

Endereço: Alto Universitário, S/Nº - Guararema, Alegre – ES, Brasil

Email: ariany.costa@ufes.br

Fernanda Falqueto Salvador

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Instituição: Universidade Federal do Espírito Santo/Centro de Ciências Agrárias e Engenharias/Engenharia Química

Endereço: Alto Universitário, S/Nº - Guararema, Alegre – ES, Brasil

Email: fernanda.salvador@ufes.br

Robson Costa de Sousa

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Instituição: Universidade Federal do Espírito Santo/Centro de Ciências Agrárias e Engenharias/Engenharia Química

Endereço: Alto Universitário, S/Nº - Guararema, Alegre – ES, Brasil

Email: robson.sousa@ufes.br

RESUMO

O acentuado crescimento do setor industrial eletrônico ocasiona, ao mesmo tempo, o crescimento dos resíduos de equipamentos eletrônicos, tanto industriais quanto domésticos como, por exemplo, o descarte de equipamentos obsoletos. Esses resíduos eletrônicos por sua vez podem ser reciclados e os metais neles contidos, recuperados, possibilitando redução no impacto ambiental gerado pelo seu descarte inadequado, além de promover economia na exploração das reservas naturais. Dentro desse contexto, o presente trabalho, avaliou a recuperação do cobre e da prata a partir de placas de circuito impresso de equipamentos eletrônicos por meio de processos físicos e químicos, reduzindo o tamanho das placas e posteriormente realizando a lixiviação em meio ácido, utilizando ácido nítrico diluído, tendo como resultado uma lixiviação acima de 75% do cobre e 90% da prata contidos nas placas.

Esses metais solubilizados foram recuperados com técnica de oxirredução, utilizando ferro metálico, possibilitando a recuperação acima de 90% do cobre e 99% da prata em solução. Para quantificar os metais em solução e o recuperado foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

Palavras-chave: Lixiviação de metais; Placas de circuito impresso, Oxirredução de cobre e prata

ABSTRACT

The sharp growth of the electronic industrial sector causes, at the same time, the growth of equipment waste industrial as well as domestic electronic devices such as discard of obsolete equipment. This electronic waste in turn can be recycled and the metals contained therein recovered reduction in the environmental impact generated by its improper disposal, in addition to promote economy in the exploitation of nature reserves. Inside this In this context, the present work evaluated the recovery of copper and silver from from printed circuit boards of electronic equipment through physical and chemical processes, reducing the size of the plates and subsequently performing acid leaching using acid nitric acid, resulting in leaching above 75% of copper and 90% of the silver contained in the plates. These solubilized metals were recovered with oxirreduction technique, using metallic iron, recovering over 90% of copper and 99% of silver in solution. To quantify the metals in solution and the recovered one was used the atomic absorption spectrophotometry technique.

Keywords: Metal leaching; Printed Circuit Boards, copper and silver

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os setores industriais que mais crescem em todo o mundo, devido à rápida evolução tecnológica e a expansão do mercado mundial, são as empresas fabricantes de materiais eletrônicos. Acompanhando esse crescimento, aumenta ao mesmo passo a quantidade de lixo eletrônico produzido, conhecido também como resíduo eletroeletrônico, chegando a 44,7 milhões de toneladas em 2016 e com previsões para que nos próximos anos esse número ultrapasse a casa de 50 milhões de toneladas. O Brasil foi o segundo país que mais gerou resíduo eletrônico nas Américas, produzindo cerca de 1,5 milhões de toneladas. Grande parte desses resíduos é descartada de maneira irregular, ocasionando contaminação do meio ambiente (Baldé et al., 2017).

Equipamentos eletroeletrônicos são equipamentos que necessitam de uma corrente elétrica para seu pleno funcionamento, por exemplo, televisões, celulares, computadores e máquinas de lavar. Quando esses equipamentos são descartados, por algum defeito ou por estarem obsoletos, se classificam como resíduos eletroeletrônicos. Esses equipamentos são compostos por uma carcaça polimérica ou metálica, componentes externos e placas de circuito impresso. As placas de circuito impresso (PCI's) podem compor mais de 25% da massa de todos os produtos fabricados. Sua composição é extremamente heterogênea, contendo uma série de metais (Cu, Ni, Sn, Pb e metais nobres) de alto valor agregado, além de materiais poliméricos e cerâmicos (Yellishetty et al. 2011; Tenório, 2012; Tomasek et al., 2000; Veit et al., 2002). Através de um tratamento adequado, os

resíduos eletroeletrônicos podem ser reaproveitados, isso porque os equipamentos eletrônicos são normalmente compostos por uma carcaça metálica ou plástica, cabos elétricos e placas de circuito impresso (PCI), os quais são em sua maioria recicláveis (Mattos, 2008; Willian e Willians, 2007).

No caso do cobre, estudos mostram que a quantidade de cobre contida nas PCI's pode chegar até 30% da sua composição (Veit, 2005; Moraes, 2011). Percentual esse significativo quando comparado com a exploração nas fontes naturais, representada por apenas 3% do metal (Veit, 2005). Considerando uma tonelada de minério de fontes primárias, pode-se retirar até 30 quilos de cobre, enquanto que por outro lado, tomando a mesma base de cálculo (1 ton) em PCI esse valor pode chegar até 300 quilos. Em relação a prata, a porcentagem nas fontes primárias são em torno de 0,07% em massa, e nas PCI's pode alcançar 0,03% (Mello, 2017; Oliveira, 2012). Ambos são metais de muita aplicação e elevado valor comercial.

Dentre as diversas técnicas de solubilização de metais das PCI's, trabalhos encontrados na literatura mostram que o processo de lixiviação utilizando ácido nítrico (HNO_3) apresenta resultados satisfatórios para a recuperação de cobre e prata (Moraes 2011; Oliveira, 2012; Mello 2017).

Após a etapa de lixiviação usando o ácido nítrico, a recuperação dos metais solubilizados se tem pelo processo de oxirredução. Essa técnica consiste em utilizar um metal na sua forma metálica (reduzida) para precipitar outro metal que se encontra em forma iônica dissolvido na solução. Esse processo ocorre espontaneamente quando esses metais entram em contato (Jackson, 1986).

Diante do que foi apresentado, verifica-se a importância de aplicar o processo de extração dos metais contidos nas placas de circuito impresso, tanto por razões de natureza ambiental e de conservação de recursos quanto pelo seu elevado valor econômico. Desta forma, propõe-se avaliar o processo de extração do cobre e prata nas PCI's via lixiviação com ácido nítrico, o qual será recuperado por oxirredução com ferro metálico. Todas as análises quantitativas desses metais foram conduzidas pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama.

2. METODOLOGIA

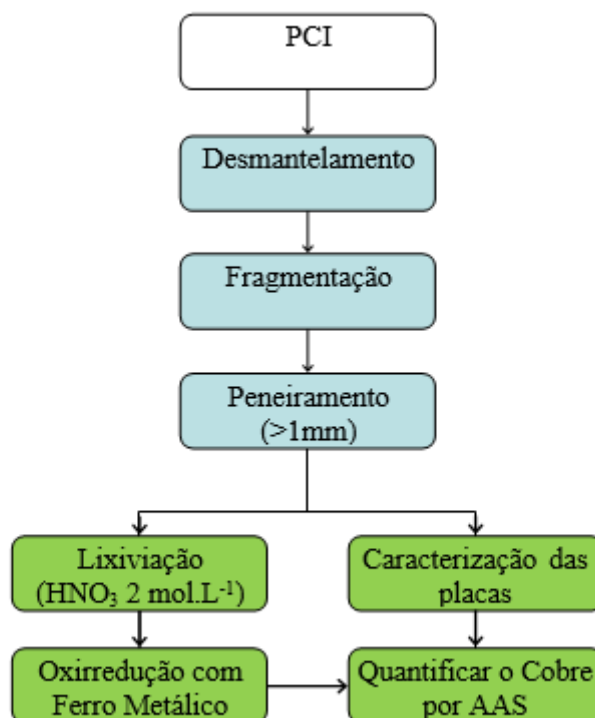
Nesse trabalho foram utilizadas 2 placas de circuito impresso do tipo motherboard usadas em computadores de diferentes marcas, modelos e ano de fabricação. A placa utilizada é apresentada na Figura 1

As etapas da metodologia estão representadas no fluxograma mostrado na Figura 2, sendo que as células de azul representam etapas físicas e as verdes referem-se às etapas químicas do processo.

Figura 1: Placa do tipo motherboard.



Figura 2: Fluxograma do processo de separação química e física.



As PCI's passaram por um processo de limpeza e os dissipadores de calor foram retirados. Posteriormente, foram desmanteladas, ou seja, todos os componentes soldados/colados na superfície foram retirados, utilizando um soprador térmico. Em seguida, as placas foram fragmentadas em partes menores que 2 cm e levadas para um moinho de facas, a fim de obter partículas menores que 1 mm. Após a fragmentação, as PCI's foram peneiradas utilizando peneira de 1 mm de abertura (16 tyler/mesh). A fração retida na malha da peneira passou por mais um estágio de fragmentação até que todo material estivesse com granulometria inferior a 1 mm.

Com a placa de circuito impresso fragmentada (< 1 mm), foi realizada a separação magnética passando todo material por um tubo metálico medindo 1 metro de comprimento com campo magnético. A vazão do material ficou fixada em 60 g/min e a separação foi realizada em triplicata com a finalidade de garantir a retirada de todo material magnético da amostra.

2.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Para a caracterização foi usado o método de digestão em água régia, a fim de solubilizar todo o cobre e a prata, os quais em seguida foram quantificados pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. A água régia (proporção de 3:1 de HCl : HNO₃) foi adicionada ao material proveniente do tratamento mecânico na proporção de 1g para 20 mL de água régia. Nessa etapa 10g de material foram colocados em contato direto com 200 mL de solução. A digestão em água régia foi feita em temperatura ambiente durante 24 horas e realizada em triplicata. Após este período, o resíduo sólido foi separado do líquido por filtração simples. Foram coletadas amostras de 2 mL das soluções lixiviadas em seguida diluídas até 1 litro usando um balão volumétrico para análise da quantidade de cobre e prata.

2.2. PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO UTILIZANDO ÁCIDO NÍTRICO

Para o processo de lixiviação das placas, foram pesadas amostras de 10 g de PCI, em seguida, misturadas com 200 mL de solução utilizando ácido nítrico 2 mol.L⁻¹ a temperatura de 60 °C, como descrito na literatura de Moraes, 2011 e Oliveira, 2012. Para a reação foi utilizado um agitador magnético com aquecimento por um período de 4 horas em balão de fundo chato de 500 mL com um condensador de bolas de 300 mm para refluxo dos vapores ácidos produzidos. Ao término do período de lixiviação, o subproduto sólido foi separado do líquido utilizando papel de filtro quantitativo por filtração a vácuo. Esse ensaio foi realizado em triplicata.

Para a caracterização do líquido lixiviado, foram coletadas alíquotas de 2 mL e diluídas até 1L. Em seguida o cobre e prata solubilizados foram quantificados por meio da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

2.3. PROCESSO DE OXIRREDUÇÃO

Após a lixiviação realizada no processo anterior foi usado ferro metálico para que ocorresse a oxirredução dos metais. Para definir a quantidade de ferro necessário foram usadas como base as reações de oxirredução desses metais, mas com o propósito da máxima oxirredução, esse valor foi em excesso. O ferro metálico foi misturado a 100 mL das soluções em temperatura ambiente (25 °C)

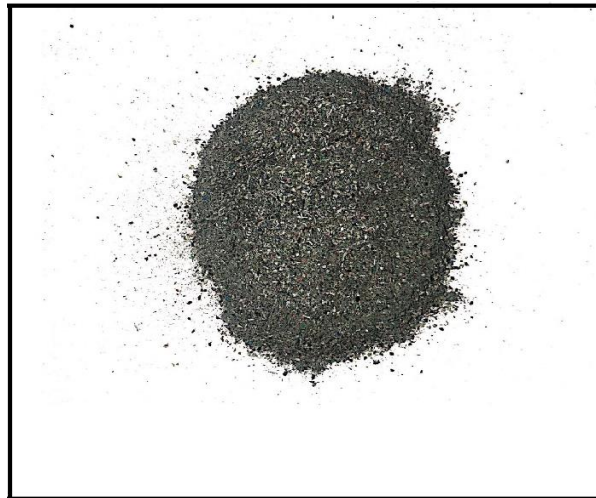
sob agitação magnética por 24 horas. Após esse período, a fase líquida da sólida foi separada utilizando filtração a vácuo e papel de filtro quantitativo.

Para quantificar os metais (cobre e prata) foram coletadas amostras de 2 mL das soluções após a oxirredução para análise da quantidade dos metais em questão na solução utilizando espectrometria de absorção atômica com chama. A quantidade de cobre e prata precipitada foi calculada pela diferença entre a quantidade total que havia inicialmente na solução e a quantidade desses metais restante no lixiviado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram usadas 900 gramas de PCI's antes da fragmentação. Após essa etapa obteve-se 889,25 gramas de placa triturada, uma perda de aproximadamente 10,75 g, equivalente à 1,2% do total. Provavelmente, ocorreram perdas por material suspenso no funcionamento do equipamento devido a sua baixa granulometria. Todo material ficou classificado como menor que 1 mm após ser levado a peneira de 16 MESH como mostrado na Figura 3.

Figura 3: Placas trituradas com granulometria menor que 1mm.



A fração magnética representou 2,79% das PCI's. Embora seja um valor baixo, considera-se um importante resultado visto que o material separado é rico em ferro e níquel, sendo eles elementos muito magnéticos e que compõe grande parte das PCI's.

Após 24 horas de digestão em água régia à temperatura ambiente, as 3 amostras de 10 g foram analisadas a fim de quantificar o cobre e prata presentes nas soluções. Os resultados das concentrações de cobre e prata são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantidade de cobre e prata nas PCI's

| Amostras | 1 | 2 | 3 |
|--|---------|---------|---------|
| Concentração de cobre (g.L ⁻¹) | 10,91 | 12,08 | 11,01 |
| Porcentagem do cobre (%) | 21,83 | 24,16 | 22,01 |
| Concentração de prata (g.L ⁻¹) | 0,00140 | 0,00148 | 0,00143 |
| Porcentagem de prata (%) | 0,0280 | 0,0310 | 0,0286 |

Analisando os dados do cobre, o valor médio proveniente dos ensaios experimentais realizados foi de 11,33 g.L⁻¹. Com isso, a porcentagem desse metal nas placas de circuito impresso analisadas, em média, foi de 22,67 %. Comparando com os trabalhos de Veit (2005) e Yamane (2012), que encontraram valores em torno de, respectivamente, 21,19 e 23,88%, pode-se afirmar que os resultados obtidos nesse trabalho foram satisfatórios quando comparados com a literatura.

Em relação à prata, o valor médio obtido foi de 0,001446 g.L⁻¹, correspondendo a uma porcentagem de 0,0292%. Analisando os trabalhos de Mello (2017) e Oliveira (2012), suas caracterizações apresentam porcentagem de prata nas placas de circuito impresso, respectivamente, de 0,04 e 0,02%. Isso mostra que a metodologia empregada também está coerente para o metal analisado, mostrando que o resultado obtido está de acordo com a literatura. Para ambos os metais, observa-se também que houve pouca variação na concentração das amostras estudadas, demonstrando que esses resultados podem ser considerados reproduzíveis.

Os resultados do processo de lixiviação utilizando o ácido nítrico estão apresentados na Tabela 2. Como observado, a concentração média de cobre extraída pelos ensaios foi de 8,70 g.L⁻¹ e com lixiviação média de 76,81 %. Em relação à prata, concentração média extraída pelos ensaios foi de 0,001313 g.L⁻¹ e com lixiviação média de 91,83 % da prata nas PCI's.

Tabela 2 – Concentrações de cobre e prata lixiviado das PCI's

| Amostras | 1 | 2 | 3 |
|--|---------|---------|---------|
| Concentração de cobre (g.L ⁻¹) | 8,52 | 9,18 | 8,41 |
| Lixiviação (%) | 75,19 | 81,02 | 74,22 |
| Concentração de prata (g.L ⁻¹) | 0,00134 | 0,00129 | 0,00131 |
| Lixiviação (%) | 93,70 | 90,20 | 91,60 |

Considerando a estequiometria das reações de oxirredução desses dois metais com o ferro como agente redutor, são necessários 0,765 g de ferro para precipitar o cobre e em relação a prata, 3,4x10⁻⁵ g de Fe. Pelo fato da solução proveniente da lixiviação das placas ser muito heterogêneo (diversos

metais solubilizados), o ferro metálico foi utilizado em excesso (1 g de Fe) para possível precipitação máxima dos metais analisados..

Após o tempo estipulado na oxirredução, o sólido foi filtrado e a solução restante analisada para quantificar o cobre e prata restante. Os resultados das porcentagens de recuperação para esses metais estão apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Quantidade de cobre e prata restantes e os percentuais de recuperação

| Amostras | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|----------|----------|
| Concentração de cobre (g.L ⁻¹) | 0,66 | 0,87 | 0,60 |
| Recuperação (%) | 92,25 | 90,52 | 92,86 |
| Concentração de prata (g.L ⁻¹) | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 |
| Recuperação (%) | 99,92 | 99,92 | 99,92 |

Como observado, a recuperação por oxirredução usando ferro ficou acima de 90% para o cobre e para a prata acima de 99%. Isso mostra que o ferro para recuperar esses metais em solução é bem eficaz.

4. CONCLUSÃO

Os ensaios preliminares com água régia mostram que existe uma quantidade significativa de cobre contido nas amostras, superiores a 22% em peso.

A lixiviação utilizando ácido nítrico a 2 mol.L⁻¹ operando a 60 °C obteve uma extração acima de 75% do cobre e 90% para a prata. Com base nesse valor, pode-se afirmar que esse lixiviante é eficaz para a extração desses metais.

Em relação à recuperação por oxirredução utilizando ferro metálico, observou-se que ocorreu alta eficiência para precipitação dos metais, considerando que para o cobre a quantidade recuperada foi acima de 92% e para a prata, aproximadamente 99%.

REFERÊNCIAS

- BALDÉ, C.P., FORTI V., GRAY, V., KUEHR, R., STEGMANN,P.: “The Global E-waste Monitor – 2017”, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.
- JACKSON, E.. Hydrometallurgical extraction and reclamation. Ellis Horwood Limited, New York, p. 29-39, 1986.

- MELO, R. A. C. de - Estudo da lixiviação de placas de circuito impresso de computadores desktops obsoletos da UFRN. Dissertação de Mestrado, UFRN, PPGEQ, Área de Concentração: Engenharia Química, Natal, Brasil, 2017.
- MORAES, V. T. Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- OLIVEIRA, Paula Cristina Filipe de. Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia. 2012. 320 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Universidade Técnica de Lisboa Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2012.
- TENÓRIO, J. A. S. Production of non-ferrous metallic concentrates from electronic scrap. Minerals, metals and materials society/AIME (USA). p. 505-509, 1997.
- TOMASEK, K., VADASZ, P. e RABATIN, L. "Gold extration from the electronical scrap". Slovak Republic. v. 6, n. 2, p. 116-124, 2000.
- VEIT, H. M., PEREIRA, C. D. e BERNARDES, A.M. "Using mechanical processing in recycling a printed wiring boards". JOM. v. 54, n. 6, p. 45-47. 2002.
- VEIT, H. M. Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- YAMANE, L. H. Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- YELLISHETTY, M.; MUDD, G. M.; RANJITH, P. G.; THARUMARAJAH, A.; Environ. Sci. Policy 2011, 14, 650. GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R.; Quim. Nova 2012, 35, 1486.
- WILLIAM, J. H. e WILLIAMS, P.T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. Resources Conservation and Recycling. v. 51, p. 691-709, 2007.