

Utilização de processos mecânicos e eletroquímicos para reciclagem de cobre de sucatas eletrônicas

(Use of mechanical and electrochemical process for recycling of copper from electronic scraps)

Hugo Marcelo Veit

Professor, Dr., Centro Universitário FEEVALE. Curso de Engenharia Industrial e Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. E-mail: hugo@feevale.br

Andréa Moura Bernardes

Professora, Dra., UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Curso de Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. E-mail: amb@ufrgs.br

Daniel Assumpção Bertuol

Professor, Msc., Centro Universitário FEEVALE. Curso de Engenharia Industrial. E-mail: dbertuol@gmail.com

Cláudia Trindade Oliveira

Professora, Dra., Centro Universitário FEEVALE. Curso de Engenharia Industrial. E-mail: cto@feevale.br

Resumo

O crescimento constante na geração de resíduos sólidos em todo o mundo tem estimulado estudos para os mais variados tipos de resíduos. Nesse trabalho, foram estudadas as Placas de Circuito Impresso (PCI), que fazem parte das sucatas eletrônicas e que são encontradas nos equipamentos eletroeletrônicos. As PCI são compostas de polímeros, cerâmicos e metais, o que dificulta o seu processamento. Na primeira etapa desse trabalho, foi utilizado processamento mecânico, como moagem, separação granulométrica, magnética e eletrostática para se obterem uma fração concentrada em metais (principalmente Cu) e uma outra fração contendo polímeros e cerâmicos. Na segunda etapa, a fração concentrada em metais foi dissolvida e enviada para uma eletroobtenção a fim de recuperar o cobre. O teor de cobre alcançou mais de 50% em peso nas frações condutoras e significativos teores de chumbo e estanho. No segundo estágio, as frações concentradas em metais foram dissolvidas com ácidos e tratadas em um processo eletroquímico, a fim de se recuperarem os metais separadamente, especialmente o cobre. Os resultados demonstram a viabilidade técnica para se recuperarem cobre usando processamento mecânico seguido de uma técnica eletrometalúrgica. O conteúdo de cobre, em solução decaiu rapidamente em todos os experimentos e o cobre obtido por eletroobtenção apresentou teores acima de 97% na maioria dos testes.

Palavras-chave: Reciclagem, cobre, placas de circuito impresso.

Abstract

The constant growth in the generation of solid residues in the world stimulates studies for most types of residual recycling. In this work Printed Circuit Boards, that are part of electronic scraps and are found in electro-electronic equipment, were studied. Printed Circuit Boards are composed of polymers, ceramics and metals, making their processing difficult. During the first stage of this work, mechanical processes, such as comminution, sizing, magnetic and electrostatic separation were used to obtain two concentrated fractions"one with metals (mainly Cu) and the other with polymers and ceramics. During the second stage, the metal-concentrated fraction was dissolved with acids and treated in an electrochemical process to separate the metals. The results were that there was more than a 50% copper content in most of the conductive fractions and also, a significant content of Pb and Sn. This demonstrated the technical feasibility of copper recovery using mechanical processing followed by an electrometallurgical technique. The copper content in solution decayed quickly in all the experiments and the copper obtained by electrowinning was above 97% in most of the tests.

Keywords: Recycling, copper, printed circuit boards.

1. Introdução

O crescimento constante na geração de resíduos sólidos em todo o mundo tem estimulado estudos para os mais variados tipos de resíduos.

Quando um material usado, como um carro, um jornal ou um computador, alcança o fim do seu ciclo de vida, ele perde valor econômico e torna-se um resíduo.

Em muitos países, inclusive no Brasil, os resíduos comumente vão ser dispostos em aterros sanitários, queimados ou mesmo depositados a céu aberto sem qualquer controle ou cuidado com o meio ambiente, provocando a poluição do solo, água e ar e causando doenças na população próxima desses locais. Quando isso acontece, além de poluir o meio ambiente, os componentes ou materiais que compõem esses resíduos estão deixando de se tornar reusáveis, recicláveis ou reaproveitáveis.

Dentro desse universo de resíduos, estão os equipamentos eletroeletrônicos, o chamado lixo tecnológico, que tem, em geral, uma vida útil não muito longa, pois novos modelos com novas tecnologias surgem a cada dia, e cuja produção e consumo têm crescido muito nas últimas décadas, ao ponto de transformar a indústria brasileira de eletroeletrônicos em uma das mais importantes indústrias nacionais, com faturamento total de R\$ 104 bilhões e crescimento esperado de 13% no faturamento para o ano de 2007 (Abinee, 2007). Tudo isso tende a gerar uma quantidade imensa de materiais obsoletos interessantes do ponto de vista econômico e preocupantes do ponto de vista ambiental.

Grande parte dessas sucatas (de equipamentos eletroeletrônicos) são dispostas junto ao lixo doméstico (Zhang, 1998; Zhang, 1999; Skerlos, 2003), o que acarreta na perda de materiais valiosos (principalmente cobre e metais preciosos) e na poluição do meio ambiente (por exemplo, com chumbo).

Incluídos nas sucatas eletrônicas estão as placas de circuito impresso (PCI), que são unidades presentes em

todos os tipos de equipamentos eletroeletrônicos e cuja composição é extremamente heterogênea, contendo, de uma maneira geral, plásticos, cerâmicos, metais base e metais preciosos (Tenório, 1997; Veit, 2002). Toda essa mistura torna sua reciclagem bastante difícil, mas em compensação, a presença de metais e metais preciosos a torna uma matéria-prima interessante (Schichang, 1994; Sheng, 2005). Também a presença de substâncias poluentes, na sua composição, estimula estudos para evitar a sua disposição diretamente no meio ambiente, podendo causar danos, se dispostas de maneira inadequada (Wang, 2000).

As tecnologias usadas para a reciclagem dessas sucatas incluem processos mecânicos, químicos e térmicos. Nesse trabalho, utilizamos processos mecânicos (Veit, 2002; Wills, 1988; Zhang, 1997; Mesina, 2002; Veit, 2005) como uma alternativa para concentrar os metais em uma fração e os polímeros e cerâmicos em outra. O processamento mecânico de resíduos associa diferentes estágios de separação de compostos e componentes do resíduo. Assim, fazem parte desse processo a cominuição, classificação e separação (por diferença de densidade, peso, granulometria, propriedades magnéticas, elétricas, etc.) dos diferentes componentes do rejeito.

Após utilizamos processos eletroquímicos (Brown, 1992; Brandon, 2002; Veit, 2005; Sheng, 2007), a fim de separar os metais entre si.

2. Materiais e métodos

2.1 Preparação, cominuição e separação granulométrica

As sucatas de placas de circuito impresso que utilizamos nesse trabalho provêm de equipamentos (microcomputadores, TVs, vídeo-cassetes, etc.) danificados ou obsoletos. Utilizamos cerca de 3 kg de placas de circuito impresso.

A amostra foi cominuída em moinhos de facas até atingir granulometrias inferiores a 1 mm (para garantir um ótimo grau de liberação dos metais). A amostra

foi, então, separada granulometricamente em 3 frações diferentes: F1 (-0,25 mm); F2 (+0,25 -0,50 mm) e F3 (+0,50 -1,00 mm).

A composição química deste tipo de sucata está apresentada na Tabela 1.

2.2 Separação magnética

Cada fração da amostra foi então separada magneticamente em um separador magnético de esteira por via seca, utilizando, em média, um campo magnético de 6000 a 6500 Gauss.

Dessa etapa, obtivemos uma fração magnética e uma fração não magnética. A fração não magnética foi encaminhada para um separador eletrostático, que vai separar materiais condutores de não condutores.

2.3 Separação eletrostática

O separador eletrostático utilizado foi o modelo ES1010 da marca Equimag.

Nesse trabalho, o separador eletrostático foi regulado da seguinte maneira:

- Eletrodo Ionizante:
distância do rotor = 25 cm
ângulo = 80°
- Eletrodo Estático:
distância do rotor = 25 cm
ângulo = 52,5°

Tabela 1 - Composição química para PCI completa após cominuição e separação granulométrica (Veit, 2002).

(%)	F1	F2	F3
Cobre	6,28	23,53	24,34
Ferro	0,13	0,13	0,18
Alumínio	3,01	1,55	1,56
Níquel	0,05	0,20	0,20
Chumbo	0,35	0,95	1,35
Estanho	2,51	2,50	2,51

F1 (-0,25 mm) F2 (+0,25 -0,50 mm)
F3 (+0,50 -1,00 mm)

- Rotação do Rotor: 85 rpm
- Fonte de Alta-Tensão: 45 - 46 kV

Da separação eletrostática, retiramos uma fração condutora e uma fração não condutora. As amostras magnéticas e condutoras foram analisadas quimicamente.

2.4 Eletroobtenção

Após se obterem frações concentradas em metais através de processamentos mecânicos (cominuição, classificação granulométrica, separação gravimétrica, magnética, eletrostática, etc.), é necessário algum outro processo, a fim de se obterem os metais separadamente. Nesse trabalho, optamos por técnicas eletrometalúrgicas que também são utilizadas na metalurgia primária do cobre, como a eletroobtenção e o eletrorrefino. O cobre é encontrado na natureza na forma de sulfetos (90% dos minérios) ou óxidos. Em ambos os casos, processos de eletroobtenção ou eletrorrefino são utilizados na metalurgia extrativa do cobre.

Realizamos os ensaios de eletroobtenção com um potenciostato da marca EG&G modelo 362. Foram feitas eletroobtenções com as duas soluções reais da F3 de PCI (dissolvida com ácido sulfúrico ou com água-régia).

- Com água-régia: usualmente empregado em laboratório, mas de difícil utilização industrial.
- Com ácido sulfúrico: usualmente empregado na indústria, mas de dissolução mais lenta. Foi utilizado ácido sulfúrico p.a.

Em ambos os casos, pesamos cerca de 20 gramas de amostra e adicionamos a solução de dissolução numa proporção de 1:3 sólido/líquido. No caso da dissolução com ácido sulfúrico, a solução foi aquecida até 70°C, durante 10 min. Após a dissolução, as soluções foram filtradas e diluídas até 1000 mL.

A célula utilizada para os ensaios de eletroobtenção foi montada usando uma placa de cobre como cátodo e uma placa de platina como ânodo. As ele-

troobtenções foram realizadas aplicando 40mA/cm² como densidade de corrente, valor obtido através de ensaios de voltametrias cíclicas.

3. Resultados

3.1 Separação magnética

Os resultados estão apresentados na Figura 1, que mostra a percentagem de material magnético para cada fração granulométrica, e na Figura 2, onde estão mostrados os teores de Fe, Ni, Cu e Pb após análise química. Os metais analisados foram escolhidos da seguinte ma-

neira: por serem ferromagnéticos, ou seja, deveriam estar presentes após uma separação magnética, casos do Fe e do Ni; por ser o metal mais encontrado nas placas de circuito impresso e o principal metal estudado nesse trabalho, caso do Cu, e por ser o metal que torna as placas de circuito impresso resíduos perigosos, caso do Pb.

3.2 Separação eletrostática

Os gráficos a seguir apresentam as percentagens de materiais condutores em cada fração granulométrica (Figura

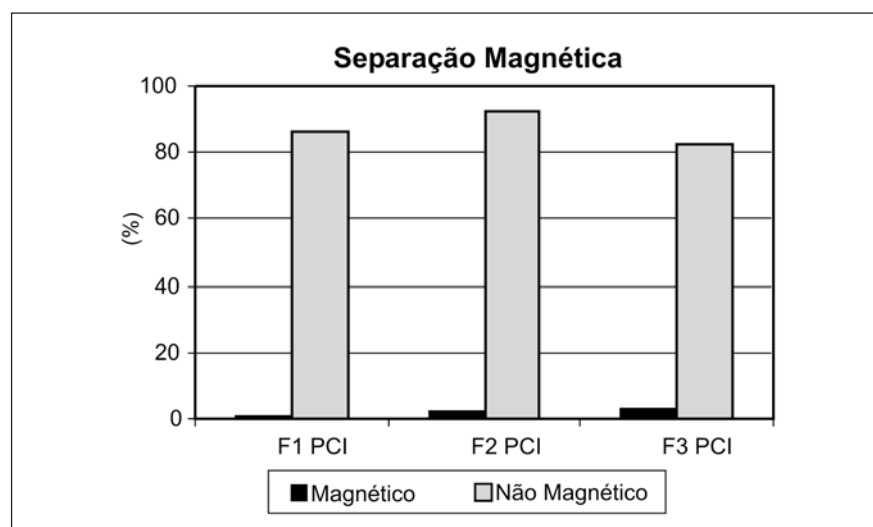


Figura 1 - Percentagem de material magnético e não magnético após separação magnética.

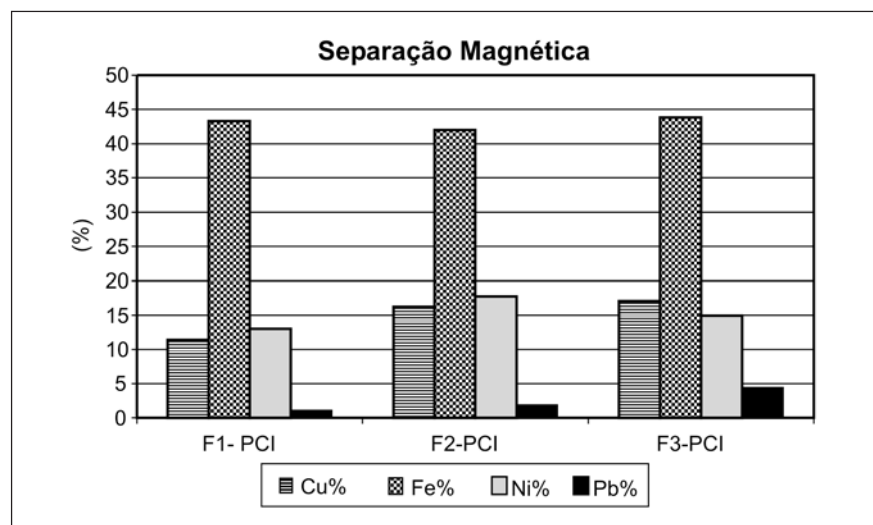


Figura 2 - Análise química das frações magnéticas após separação magnética.

3) e os teores de metais obtidos após a separação eletrostática (Figura 4). Os metais analisados foram escolhidos por serem bons condutores e também por serem os metais com os maiores teores encontrados nas placas de circuito impresso.

3.3 Eletroobtenção

Os resultados para os testes de eletroobtenção estão apresentados a seguir. Para a amostra de PCI dissolvida com ácido sulfúrico, os resultados estão apresentados na Figura 5 e, para a solução com água-régia, na Figura 6.

Nas Tabelas 2 e 3, estão apresentados os resultados das análises químicas nas camadas eletrodepositadas para diferentes tempos de ensaio.

4. Discussão

Como já era esperado, as frações separadas magneticamente apresentaram altos teores de Fe, comprovando a eficiência desse tipo de separação.

Embora a quantidade de material magnético presente em placas de circuito impresso seja pequena, é interessante separá-lo antecipadamente, pois, assim, as frações condutoras estarão ainda mais concentradas em cobre.

Já, na separação eletrostática, também obtivemos ótimos resultados: a percentagem de material condutor é bastante significativa, principalmente na fração F3 com 13% de material condutor (Figura 3). Também pode-se ver que os teores de cobre alcançaram mais de 50% em massa nas frações F2 e F3 condutoras e significativos teores de Pb e Sn. A presença majoritária desses três elementos era esperada, pois o cobre é ótimo condutor e é o elemento metálico mais presente nas PCI. Já o Pb e o Sn são usados nas soldas dos componentes eletrônicos ao substrato, ou seja, também são ótimos condutores e também estão presentes em significativas quantidades.

Nos ensaios de eletroobtenção, pode-se ver que o teor de cobre em solução decaiu rapidamente em todos os ca-

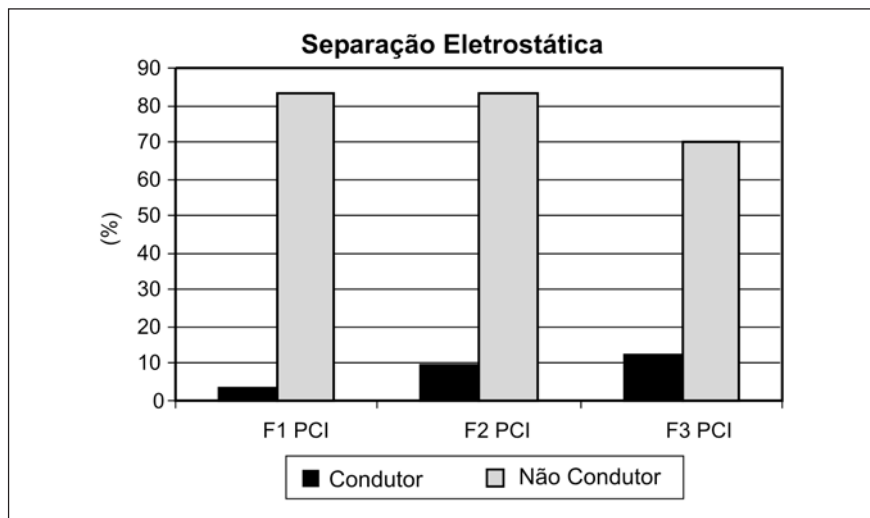


Figura 3 - Percentagem de material condutor e não condutor após separação eletrostática.

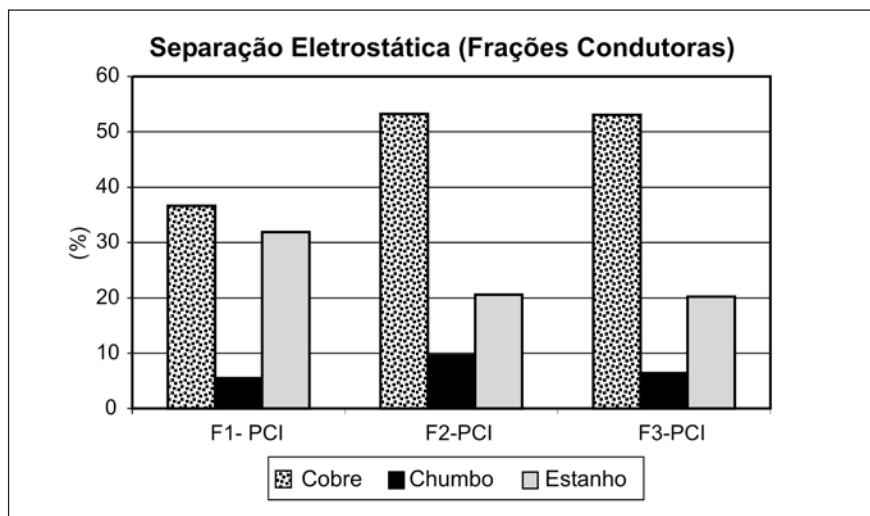


Figura 4 - Análise química para as frações condutoras após separação eletrostática.

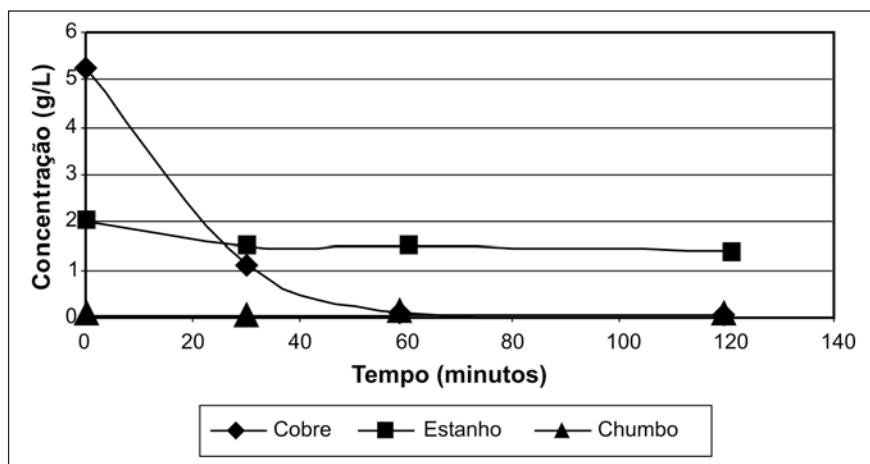


Figura 5 - Variação da concentração de cobre, estanho e chumbo em relação ao tempo em uma solução real de PCI dissolvida com ácido sulfúrico no ensaio de eletroobtenção.

Para a amostra dissolvida com ácido sulfúrico (Figura 5), esse decaimento ocorreu em um intervalo de tempo menor do que na amostra dissolvida com água-régia (Figura 6).

Na solução de PCI com ácido sulfúrico, Figura 5, em 60 minutos, o teor de cobre já está próximo de zero, enquanto na solução com água régia, no tempo de 60 minutos, ainda existe cerca de 50 % do teor de cobre original.

Além disso, podemos ver, também, que o teor de estanho e chumbo, nas amostras dissolvidas com ácido sulfúrico ou água-régia não diminuiu, significativamente, comprovando que somente os íons cobre, que estavam em solução, estão sendo depositados no cátodo.

Com relação ao cátodo, podemos ver, nas Tabelas 2 e 3, que o cobre é o principal elemento depositado e apresenta teores acima de 95%, comprovando o que as Figuras 5 e 6 mostravam, ou seja, que os íons cobre estavam saindo da solução e depositando-se no cátodo.

Também é importante salientar que o cobre depositado no cátodo forma uma camada aderente, o que é muito útil, pois, mesmo após cessar o processo de eletroobtenção, o cobre não retornará à solução.

5. Conclusão

Através dos resultados apresentados podemos concluir que:

- A utilização de separação magnética e a utilização de separação eletrostática mostraram-se viáveis para obtenção de frações concentradas em metais a partir de sucatas de placas de circuito impresso.
- O cobre é o principal elemento presente nas frações condutoras atingindo mais de 50% em massa nas frações F2 e F3.
- Com os ensaios de eletroobtenção, podemos ver que é possível recuperar os metais separadamente, em especial o cobre, possibilitando que esses metais sejam agora empregados em indústrias secundárias.

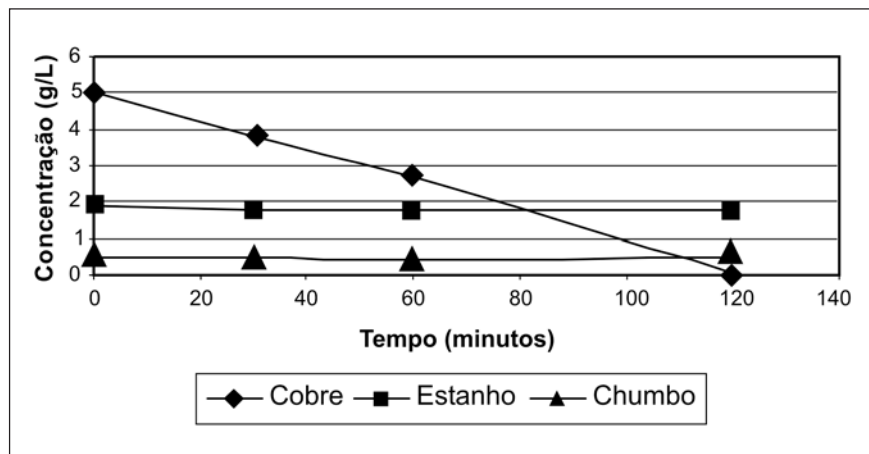


Figura 6 - Variação da concentração de cobre em relação ao tempo em uma solução real de PCI dissolvida com água régia no ensaio de eletroobtenção.

Tabela 2 - Análise Química por Fluorescência de Raio X do depósito obtido por eletroobtenção para a solução de PCI dissolvida com H_2SO_4 nos tempos de 30, 60 e 120 min. de deposição.

(%)	30 min	60 min	120 min
Cobre	98.9	99.5	97.3
Estanho	0.6	0.1	0.7
Chumbo	n.d.	0.1	0.4
Ferro	0.04	0.04	0.06
Bromo	0.07	0.08	0.1
Zinco	0.3	n.d.	1.2
Níquel	0.02	n.d.	0.05

n.d. = não determinado

Tabela 3 - Análise Química por Fluorescência de Raio X do depósito obtido por eletroobtenção para a solução de PCI dissolvida com água-régia nos tempos de 30, 60 e 120 min. de deposição.

(%)	30 min	60 min	120 min
Cobre	97.6	99.3	95.9
Estanho	1.4	0.4	2.2
Chumbo	0.8	0.1	0.9
Ferro	0.07	0.04	0.07
Bromo	0.04	n.d.	0.04
Zinco	n.d.	n.d.	0.6
Níquel	n.d.	n.d.	0.03

n.d. = não determinado

- O cobre recuperado através de eletroobtenção atingiu teores acima de 97% na maioria das amostras.

6. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a FEEVALE, UFRGS, CNPq e FAPERGS.

7. Referências bibliográficas

ABINEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. Acessado em 10/09/2007: www.abinee.org.br

- BRANDON, N. P., KELSALL, G. H., SCHMIDT, M. J., YIN, Q. Metal recovery from electronic scrap by leaching and electrowinning. In: *Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, Luleå, Sweden, 2002.
- BROWN, C. J. Metal recovery by ion exchange and electrowinning. *Electrochemistry for a Cleaner Environment. The Electrosynthesis Company Inc.* New York. p. 183 – 205, 1992
- MESINA, M. B., JONG, T. P. R., DALMIJN, W. L. Identification and characterization of non-ferrous scrap metals by using an electromagnetic sensor. In: *Recycling and Waste*

- Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, Lulea, Suécia. 16-20 de Junho, 2002.
- SHENG, P. P., ETSSELL, T. H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Management & Research*. ed. 4. v. 25, p. 380-383, 2007.
- SHENG, P. P., REBINSKY, R. D., ETSSELL, T. H. Recovery of Silver from Computer Circuit Board Scrap. *Journal of Solid Waste Technology & Management*. ed. 2. v. 31, p. 78-83, 2005.
- SHICHANG, Z. et al. Recycling of electric materials. *Trans. Mat. Res. Soc. Japão*, v. 18A. p. 201-206. 1994.
- SKERLOS, S. J., BASDERE, B. Environmental and economic view on cellular telephone remanufacturing. In: *Proceedings Colloquium e-ecological manufacturing*. Berlim, Uni-Edition, p. 143-148, 2003.
- TENÓRIO, J. A. S., MENETTI, R. P., CHAVES, A. P. Production of non-ferrous metallic concentrates from electronic scrap. In: *TMS Annual Meeting*, Orlando, EUA, p. 505-509, 1997.
- VEIT, H. M., PEREIRA, C. C., BERNARDES, A. M.. Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. *JOM*, p. 45- 47, June 2002.
- VEIT, H. M., PEREIRA, C. C., HÖRLLE, L. F., BERNARDES, A. M.. Recycling of metals from PCB by dense medium separation processes. In: *Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, Lulea, Suécia, 16-20 de Junho, 2002.
- VEIT, H.M., et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit board scrap. *Waste Management*. 25 ed. 1 p. 67-74, 2005.
- WANG, H. P., CHIEN, Y. et al. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes. *Chemosphere*, v. 40, p. 383-387, 2000.
- WILLS, B. A. *Mineral Processing Technology*. 4th ed. Great Britain: Pergamon Press. 1988.
- ZHANG, S., FORSSBERG, E. Intelligent liberation and classification of electronic scrap. *Powder Technology*, v.105, p. 295-301, 1999.
- ZHANG, S., FORSSBERG, E. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 21, p. 247-269, 1997.
- ZHANG, S., FORSSBERG, E., et al. Aluminum recovery from electronic scrap by high-force[®] eddy-current separators. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 23, p. 225-241, 1998.

Artigo recebido em 19/12/2007 e aprovado em 18/02/2008.

Rem

REM - Revista Escola de Minas

A primeira
revista do setor
Mínero-Metalúrgico