

## ESTUDO CINÉTICO DA LIXIVIAÇÃO QUÍMICA DE FERRO PROVENIENTE DE RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS\*

Fernando Kameoka<sup>1</sup>

Denise Croce Romano Espinosa<sup>2</sup>

Viviane Tavares de Moraes<sup>3</sup>

Jorge Alberto Soares Tenório<sup>4</sup>

### Resumo

Desde o final da década de 90, com o desenvolvimento de novos parâmetros industriais para a fabricação de produtos eletroeletrônicos criou-se o conceito de obsolescência programada. Como consequência deste comportamento mercadológico e novos parâmetros de consumo, o volume de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos gerado pelo descarte indiscriminado de produtos ainda em condições de uso tem atingido patamares alarmantes, tornando-se assim um grave problema ambiental. Com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, estudos sobre a logística reversa dos resíduos provenientes de equipamentos eletroeletrônicos revelam-se promissores devido à presença de metais com alto valor de mercado, o que viabiliza economicamente os processos de reciclagem destes resíduos. Quando se trata da recuperação de metais e de reagentes, as rotas envolvendo etapas hidrometalúrgicas oferecem um grande benefício em relação às soluções existentes devido à não liberação de gases tóxicos durante o processo. No entanto, para a recuperação de cobre e alguns metais nobres as rotas hidrometalúrgicas tradicionais têm-se mostrado ineficientes devido à presença de ferro nos resíduos. Por esta razão, este trabalho tem como objetivo realizar estudo cinético da lixiviação de ferro de forma seletiva para a recuperação de outros metais. Foi analisado o processo de lixiviação em ácido sulfúrico na concentração de 2M, variando tempo e temperatura, com o intuito de avaliar a extração seletiva do ferro e viabilizando assim os processos subsequentes de recuperação de cobre e metais nobres através de extração sólido-líquido ou líquido-líquido. Os resultados apontam para extrações de ferro em solução de ácido com índices de pureza acima de 95%.

**Palavras-chave:** Lixiviação; Hidrometalurgia; Resíduos; Reciclagem.

### KINETIC STUDY OF CHEMICAL LEACH OF IRON FROM FROM WASTE ELECTRONICS

#### Abstract

Since the end of the decade of 90's, the development of new industrial parameters for the manufacturing of electro and electronic devices created the concept of programmed obsolescence. As a consequence of this marketing behavior and new consumption parameters, the volume of waste electro electronic equipment generated by the indiscriminate disposal of products still in use conditions has reached warning numbers, yet becoming a serious environmental issue. Along with the National Solid Waste Policy, studies on the reverse logistics of waste electric electronic equipment have shown promise due to the presence of metals with high economic value that enables processes for recycling these wastes. Regarding the recovery of these metals and reagents, routes involving hydrometallurgical steps offer benefits over the existing solutions due to the non-release of toxic gases during the process. However, the recovery of copper and noble metals through traditional hydrometallurgical route has been shown impaired due to the presence of iron in the waste. For this reason, this work conducted kinetic study of the leaching of iron selectively for the recovery of other metals. Studies of leaching in sulfuric acid at the concentration of 2M, controlling time and temperature, were conducted in order to evaluate the selective extraction of iron, thus enabling subsequent recovery processes for copper and noble metals through extraction solid-liquid or liquid-liquid. The results point iron extraction in acid solution with purity levels higher than 95%.

**Keywords:** Leaching; Hydrometallurgy; Waste; Recycling.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalurgista e Mestrando pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o final da década de 90, com o desenvolvimento de novos parâmetros industriais para a fabricação de produtos eletroeletrônicos criou-se o conceito de obsolescência programada.

A obsolescência programada ocorre quando um produto é concebido para durar um determinado tempo em perfeito funcionamento, e após este período alguns componentes do equipamento se desgastam e deixam de funcionar, tornando o equipamento um objeto sem a funcionalidade original.

O problema reside no fato de que o conserto deste equipamento através da troca somente dos componentes danificados é economicamente desfavorável ao consumidor, que enxerga como opção razoável a compra de um equipamento novo e mais moderno, e o conseqüente descarte do equipamento quebrado ou obsoleto.

Em outras palavras, a aquisição de novos equipamentos em determinados – e curtos – períodos é amplamente incentivada pela indústria de bens de consumo. Isto fez com que a demanda por novos produtos aumentasse ao longo destes últimos anos até chegarmos ao nível em que nos encontramos hoje: eletrodomésticos e aparelhos eletrônicos são veemente descartados após o período pré-determinado para suas vidas úteis.

Como consequência deste comportamento mercadológico e novos parâmetros de consumo, o volume de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) gerado pelo descarte indiscriminado de produtos ainda em condições de uso tem atingido patamares alarmantes.

Segundo estudos da Organização das Nações Unidas (ONU), em 2012 a produção de REEE no mundo alcançou 49 milhões de toneladas métricas [1], ou aproximadamente sete quilos de resíduos por cada habitante do planeta. Estima-se que até 2017 este número aumente 33%, atingindo alarmantes 65,4 milhões de toneladas [2].

Uma pesquisa apresentada pela Step Initiative – uma aliança entre a Organização das Nações Unidas, empresas, governos e organizações não-governamentais – apontou que em 2012 China e Estados Unidos foram os dois países que mais manufaturaram equipamentos elétricos e eletrônicos (11,1 e 10,0 milhões de toneladas, respectivamente), e conseqüentemente os que mais geraram REEE: 7,3 e 9,4 milhões de toneladas, respectivamente [3]. A Tabela 1 mostra a relação entre a renda per capita de uma nação e a geração de REEE em quilos por habitante.

Em 2012 foram postos no mercado brasileiro cerca de 2,0 milhões de novos equipamentos elétricos e eletrônicos; ao mesmo tempo, foram gerados 1,4 milhão de toneladas de lixo eletrônico [4].

Devido a estes volumes de REEE que têm sido gerados ao redor do mundo, torna-se interessante economicamente explorar métodos de recuperação de materiais valiosos a partir destes resíduos, tais como metais preciosos e metais de base [5-7].

Além do ouro, há diversos outros elementos de interesse comercial presentes nos REEE. Prata, cobre, níquel, alumínio e ferro são alguns dos metais frequentemente encontrados no lixo eletrônico. É possível ainda encontrar elementos de terras raras como tântalo (Ta), gálio (Ga), índio (In), titânio (Ti), germânio (Ge), selênio (Se) e telúrio (Te) [8].

No Brasil, com a instituição da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) [9], estudos sobre a logística reversa dos resíduos provenientes de equipamentos eletroeletrônicos revelam-se promissores devido à presença de metais com alto

valor de mercado no material descartado, o que muitas vezes viabiliza economicamente os processos de reciclagem destes resíduos.

**Tabela 1.** Renda per capita e geração de REEE

<b>País</b>	<b>PIB (USD/hab.)</b>	<b>Geração de REEE (Kg/hab.)</b>
Dinamarca	34.600	23,2
Finlândia	30.900	23,0
Alemanha	30.400	14,6
Reino Unido	30.300	29,4
França	29.900	24,0
Suécia	29.800	23,9
Estônia	16.700	8,2
Hungria	16.300	11,4
Lituânia	13.700	6,3
Polônia	13.300	8,4
Bulgária	9.600	5,7
Brasil (mín. 2011)	11.900	4,8
Brasil (máx. 2016)	11.900	7,2

Fonte: Análise Inventta; CIA WorldFactbook; United Nations University

Quando se trata da recuperação de metais e de reagentes, as rotas envolvendo etapas hidrometalúrgicas oferecem um grande benefício em relação às soluções existentes devido à não liberação de gases tóxicos durante o processo.

No entanto, para a recuperação de cobre e alguns metais nobres as rotas hidrometalúrgicas tradicionais têm-se mostrado ineficientes devido à presença de ferro nos resíduos.

Tendo este cenário como parâmetro inicial, e considerando os resultados de estudos nos mais importantes centros de pesquisa ao redor do mundo, este trabalho apresenta um estudo cinético da lixiviação química de ferro de placas de circuito impresso (PCI), buscando solucionar um dilema durante o processo de reciclagem de REEE: a separação magnética traz benefícios efetivos ao rendimento do processo de recuperação de cobre destas PCI?

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração deste trabalho foram utilizados aproximadamente 14 kg de placas de circuito impresso (PCI) de microcomputadores obsoletos, mais especificamente placas-mãe (ou *motherboards*), como mostra a Figura 1.

Estas placas foram submetidas ao processo de moagem com o intuito de cominuir as placas aos tamanhos de partículas desejados e liberar os componentes da placa, com vistas ao aumento de superfície específica e conseqüente aceleração na cinética do processo de recuperação dos metais.

Foi utilizado assim um moinho de facas modelo FA-2305 da fabricante Rone, com grelha de 9 mm de diâmetro de abertura.

Na sequência, foram separados aproximadamente 1800g de material moído. Esta amostra foi então quarteada em amostras de 20g com a utilização de um quarteador tipo Jones, modelo MA065 com canais de ½" de largura, da fabricante Marconi.



**Figura 1.** Material para amostra

Em seguida, três amostras foram submetidas ao processo de lixiviação em ácido sulfúrico na concentração de 2M, controlando o tempo e nas temperaturas de 95°C, 85°C e 75°C.

Foi utilizada a proporção sólido-líquido de 1g:10mL. Ou seja, para cada 1 g de amostra foram adicionados 10 mL de ácido sulfúrico. As amostras foram pesadas individualmente em balança analítica e então reservadas. As massas das amostras e os volumes de ácido podem ser vistos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Massa das amostras e respectivos volumes de ácido

Código da amostra	Concentração (mol/L)	Temperatura (°C)	Massa (g)	Volume de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)
H2M95C	2M	95°C	22,2403	230
H2M85C	2M	85°C	21,2971	220
H2M75C	2M	75°C	21,8873	220

Em seguida, após cálculo e medição de volume exatos de ácido para cada amostra de PCI, utilizou-se um balão de fundo chato e cinco bocas para cada ensaio, e neles foram despejados os respectivos volumes de ácido.

Procurando evitar ao máximo a perda de ácido por evaporação, foram conectados dois condensadores a cada balão, resfriados com água destilada à temperatura constante de 7°C através de um refrigerador em circuito fechado. Foi ainda adicionado um termômetro em cada balão, para monitorar a temperatura ao longo de todo o ensaio.

Na sequência, os líquidos foram aquecidos até as temperaturas desejadas com o auxílio de chapas de aquecimento digital com agitação magnética, e após estas serem estabilizadas foram despejadas as amostras no interior de cada balão. Para manter os ensaios os mais homogêneos possível, foram utilizados bastonetes magnéticos a aproximadamente 200 rpm, rotação baixa o suficiente para não espirrar amostra nas paredes do balão, mas suficientemente alta para manter o conteúdo homogeneizado.

A partir do início do ensaio, foram retiradas alíquotas de 5,0 mL nos seguintes tempos: 30min, 1h, 2h, 4h, 8h e 24h. Cada alíquota foi recolhida com o cuidado para se obter a menor quantidade de sólidos possível; ainda assim, as alíquotas foram filtradas com papel de filtro quantitativo de filtração rápida. Após as últimas

alíquotas, os filtros foram lavados e postos em estufa a 60°C durante 24h para secagem e posteriores pesagens. Os volumes finais de ácido foram aferidos e anotados.

Na sequência, todas as alíquotas foram enviadas para análise química por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), série 710 da fabricante Agilent Technologies, diluídas em ácido nítrico 1% em volume nas proporções de 1:10, 1:100, 1:1.000 e 1:10.000.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi possível verificar o comportamento de extração de ferro em ácido sulfúrico na concentração de 2M, nas temperaturas de 95°C, 85°C e 75°C, conforme Figura 2. Observou-se que a porcentagem de extração de ferro é maior quanto mais alta é a temperatura, sendo que a partir da segunda hora de reação a 95°C houve 100% de extração deste metal.

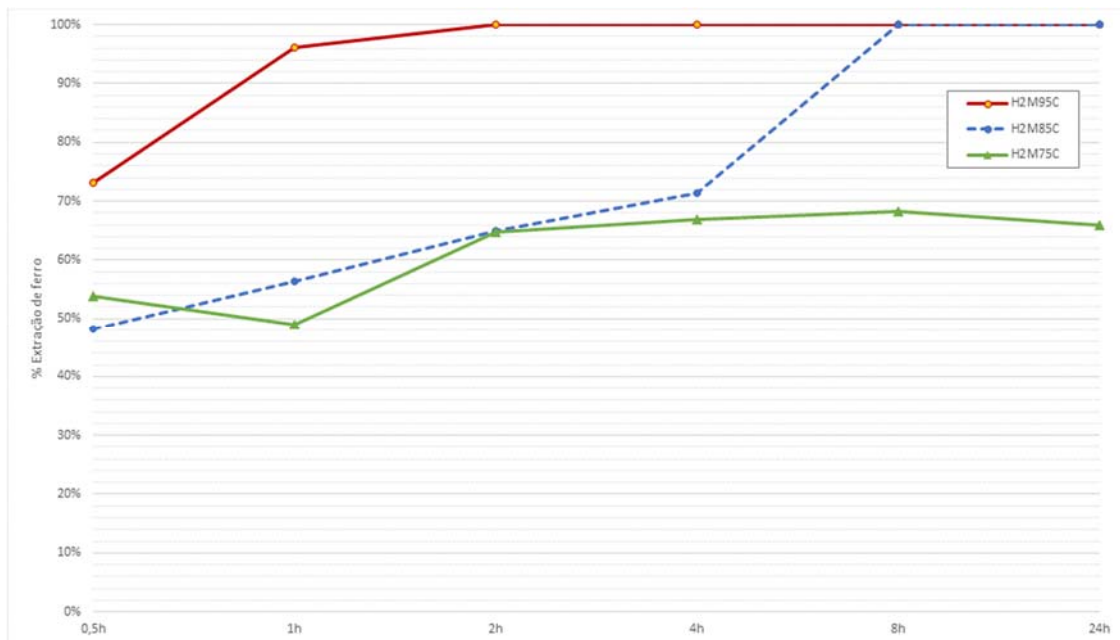
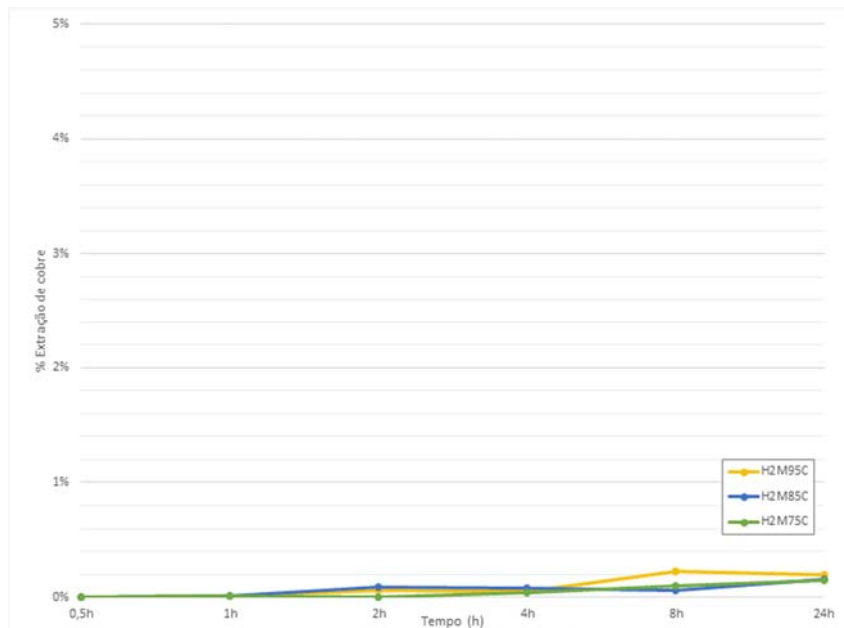


Figura 2. Porcentagem de extração de ferro por lixiviação ácida

A partir de 8h de lixiviação a 85°C foram extraídos 100% do ferro. Nestas condições, entretanto, é demandado o dobro do tempo de reação para atingir tal índice, quando comparado com a lixiviação a 95°C.

Na reação a 75°C não foram atingidos 100% de extração de ferro mesmo após as 24 horas, o que pode prejudicar a extração de cobre em etapas hidrometalúrgicas subsequentes.





**Figura 3.** Porcentagem de extração de cobre

Conforme Figura 3, pode-se observar que o cobre não lixivia em ácido sulfúrico a quente. Isto é principalmente devido à presença de ferro reduzido na amostra pois desta forma ocorre o processo de cementação entre ferro e cobre.

#### 4 CONCLUSÃO

O processo de lixiviação ácida utilizando ácido sulfúrico a 2M às temperaturas de 95°C e 85°C são absolutamente eficientes do ponto de vista da extração do ferro presente nas amostras de REEE; a 75°C, este processo não atinge 100% de extração, sendo desta forma não recomendado.

A extração seletiva prioritária de ferro no processo de reciclagem de REEE é recomendada quando se deseja obter altas taxas de recuperação de cobre presente no material.

#### Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) e ao Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática (CEDIR).

#### REFERÊNCIAS

- 1 United Nations Environment Programme, 2007. E-waste management manual. *E-waste*, Volume II.
- 2 United Nations University. Japan, 2013.
- 3 Step Initiative. Organização das Nações Unidas, 2012.
- 4 United Nations University. Japan, 2013.
- 5 Guo, J., Guo, J., Xu, Z., 2009. Recycling of non-metallic fractions from waste printed boards: a review. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2-3), 567–590.
- 6 Veit, H.M., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Tenório, J.A.S., Malfatti, C.F., 2006. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials* B137, 1704–1709.

- 7 Yamane, L. H., Moraes, V. T. d., Espinosa, D. C. R. & Tenório, J. A. S., 2011. Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. Waste Management, Volume 31.
- 8 Kasper, A. C. et al., 2011. Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. Waste Management, Volume 31.
- 9 Brasil, 2010. Lei número 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei número 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.