



# RECUPERAÇÃO DE COBRE A PARTIR DE SUCATA DE ELETRO-ELETÔNICOS<sup>1</sup>

Viviane Tavares de Moraes<sup>2</sup>  
Denise Croce Romano Espinosa<sup>2</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>2</sup>

## Resumo

O avanço da tecnologia de aparelhos eletro-eletrônicos favorece a troca constante dos equipamentos. O freqüente descarte de aparelhos obsoletos se torna um problema de sustentabilidade e também um problema ambiental devido ao seu acúmulo em aterros. A solução para minimizar estes impactos é a reciclagem de seus componentes. Por esta razão, o principal objetivo deste trabalho é estudar o processamento das placas de circuito impresso de telefones celulares através de operações unitárias de Tratamento de Minérios e de Hidrometalurgia a fim de se recuperar o cobre contido nas placas. Para isso, inicialmente, placas de circuito impresso foram processadas em moinho de martelos, em seguida foi feita a separação magnética do material cominuído. Com o material não magnético foi feita a classificação granulométrica e, posteriormente, realizaram-se ensaios de caracterização como pirólise, digestão em água régia e análise química de espectroscopia de emissão óptica por indução de plasma. Os processos hidrometalúrgico aplicados para a recuperação de cobre nas placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos envolvem etapas lixiviação com ácido sulfúrico na ausência e na presença de peróxido de hidrogênio. Os resultados da caracterização mostraram que as placas de circuito impresso de celulares após a moagem possuem 24% de cerâmicas, 12,7% de polímeros e 63,3% de metais.

**Palavras-chave:** Placas de circuito impresso; Reciclagem; Cobre; Eletro-eletrônico.

## ELECTRO-ELECTRONIC INDUSTRY SUSTAINABILITY: METALS RECOVERY FROM OBSOLETE MOBILE

### Abstract

The technology advancement of electronics devices facilitates the constant exchange of equipment. The obsolete equipment disposal often becomes sustainability and also an environmental problem due to their landfills accumulation. The solution to minimize these impacts is their components recycling. For this reason, the main goal of this study is printed circuit boards from mobile phones processing through the unit operations of Ore Treatment and Hydrometallurgy to recover the copper contained in the boards. Therefore, initially, printed circuit boards were processing of hammers mill, then magnetic separation was made with comminuted material. With the non-magnetic material was made the grain size classification and then assays were performed to characterize as pyrolysis, digestion in aqua regia and chemical analysis of optical emission spectroscopy inductively coupled with plasma. Hydrometallurgical processes applied to the copper recovery mobile phones obsolete printed circuit boards steps involve leaching with sulfuric acid in the absence and presence of hydrogen peroxide. The characterization the printed circuit boards after grinding showed that they have ceramics 24%, 12.7% and 63.3% of polymers and metals, repectively.

**Key words:** Printed circuit board; Recycling; Copper; Electro-electronic.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Doutor – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

## 1 INTRODUÇÃO

Os resíduos eletro-eletrônicos são conhecidos como qualquer componente, periférico e equipamentos eletrônicos como refrigeradores, fornos elétricos, televisores, calculadoras, aparelhos de DVD, rádio, MP3, aparelhos de telefonia celular, computadores e peças de reposição destes equipamentos que não tenham mais utilidade em sua forma original.<sup>(1,2)</sup>

Cada avanço que surge a favor do desenvolvimento tecnológico de produtos eletrônicos é um incentivo para a troca de equipamentos que muitas vezes não se esgotaram, mas sim se tornam ultrapassados. Um exemplo claro deste avanço tecnológico são os equipamentos de som que até a década de 80 era comum os encontrar na forma de discos de vinil, enquanto que atualmente se passa pela transição de mídias de CD e aparelhos de MP3, outro exemplo é o aparelho de vídeo cassete que foi substituído por equipamentos de DVD; televisores de tubo de raio catódico por telas de cristal líquido e plasma.<sup>(3)</sup>

Os equipamentos eletro-eletrônicos são segregados em dois grandes grupos: a chamada linha branca composto de geladeiras, fogões, microondas e lavadoras e a linha marrom constituído por televisores, aparelhos de DVD e som. Porém, dentro desta classificação, não se encontram as pilhas, as baterias, as lâmpadas e os aparelhos de telefonia celular que são produtos eletrônicos de fácil acesso a população e conseqüentemente com maior descarte quando comparados às linhas branca e marrom.<sup>(4)</sup>

A preocupação ambiental que permeia estes resíduos está relacionada à quantidade de metais existentes nestes equipamentos e à disposição final destes aparelhos. Os equipamentos eletro-eletrônicos de uso doméstico acabam em aterros sanitários onde os metais presentes nos aparelhos sofrem um processo de lixiviação provocado pelos ácidos orgânicos provenientes da degradação anaeróbia da matéria orgânica.<sup>(5)</sup>

O resíduo eletro-eletrônico apresenta mais de 1.000 substâncias diferentes, muitas delas tóxicas, tais como mercúrio, chumbo, arsênio, cádmio, selênio, cromo hexavalente, e retardantes de chama que geram emissões de dioxinas quando queimados. Cerca de 70% dos metais pesados presentes nos aterros sanitários dos EUA são provenientes do resíduo eletro-eletrônico.<sup>(1)</sup>

Estima-se que a produção global de resíduos eletro-eletrônicos está em torno de 20 milhões a 25 milhões de toneladas por ano, sendo que a maioria é produzida na Europa, EUA e Austrália. Estima-se que a China, a Europa Oriental e a América Latina se tornarão os maiores produtores de resíduos eletrônicos nos próximos dez anos.<sup>(6)</sup>

Em 1994, foi estimado que aproximadamente 7 milhões de toneladas de computadores se tornaram obsoletos em todo o mundo, enquanto que em 2004 foi estimada uma quantidade equivalente a 35 milhões de toneladas. Este aumento pode estar associado ao tempo de duração de um computador, pois em 1994 a durabilidade de um computador estava em torno de 5 anos enquanto que atualmente dura 2 ou 3 anos, além da popularização deste tipo de equipamento e diminuição do preço.<sup>(1)</sup>

A vida útil de um telefone celular é de aproximadamente um ano e estima-se que cerca de 100 milhões de aparelhos de telefonia celular são descartados anualmente no mundo devido ao não funcionamento ou porque aparelhos com novos recursos foram lançados no mercado.<sup>(7,8)</sup>

Supondo-se que a massa de um telefone celular está em torno de 100g, pode-se concluir que cerca de 10.000t destes aparelhos são descartados em aterros.<sup>(9)</sup>

Além de possuírem resíduos tóxicos estes equipamentos ocupam espaço em aterros, que muitas vezes estão esgotando sua capacidade de disposição de resíduos.

Esta forma de disposição não trata e nem recupera materiais passíveis de reciclagem.

Para se viabilizar o processo de reciclagem de resíduos eletrônicos é importante conhecer os materiais que os compõem a fim de se direcionar tecnologias para conseguir a recuperação destes materiais.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Somente as placas de circuito impressos de aparelhos celulares obsoletos foram utilizadas no processamento mecânico, caracterização e processamento hidrometalúrgico, com o objetivo de se recuperar cobre.

O processamento mecânico de produtos eletro-eletrônicos envolveu operações unitárias de Tratamento de Minérios como: moagem, separação magnética, separação eletrostática e classificação granulométrica.

Com a placa de circuito impresso moída, foi realizada a separação magnética em separador de tambor via seca.

Após a separação magnética, as frações separadas foram denominadas material magnético (MA) e material não magnético (NMA).

A separação eletrostática foi feita somente com o resíduo não magnético, pois é nesta fração que o cobre se concentra. O material não magnético (NMA) após separação eletrostática foi classificado em material condutor (CD), misto (MI) e não-condutor (NC).

Cerca de 100 g de cada material segregado em cada etapa do processamento mecânico foram enviados para classificação granulométrica e 100 g para os ensaios de caracterização.

A classificação granulométrica foi feita em peneiras vibratórias com malhas de 2,00 mm (ASTM 10, Mesh/Tyler 9); 1,00 mm (ASTM 18, Mesh/Tyler 16); 0,5 mm (ASTM 35, Mesh/Tyler 32); 0,25 mm (ASTM 60, Mesh/Tyler 60); 0,106 mm (ASTM 140, Mesh/Tyler 150) e fundo.

Os métodos utilizados para a caracterização envolvem pirólise, ensaios de digestão em água régia e espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES).

O ensaio de pirólise foi realizado em forno elétrico, tipo mufla, a 800°C durante 1 hora em atmosfera inerte com argônio.

O material não volatilizado na navícula corresponde aos materiais metálicos e cerâmicos presentes na fração estudada, enquanto que a diferença entre a massa de material inicial e do material calcinado corresponde ao material volátil e, portanto, os polímeros presentes na placa de circuito impresso.

Foi preparada solução de água régia (relação de 3:1 para HCl : HNO<sub>3</sub>) e adicionado o material processado de placas de circuito impresso na proporção de 1g de resíduo para 20 mL de água régia, portanto 10 g de material foi colocado em contato direto com 200 mL de solução ácida.

A digestão em água régia foi feita em temperatura ambiente durante 24 h.

Após este período, o resíduo sólido não lixiviado foi segregado do liquor lixiviado através de filtração simples utilizando-se papel de filtro quantitativo de porosidade

7,5  $\mu\text{m}$ . O papel de filtro foi pesado antes da filtração para possibilitar a determinação da massa do material após a digestão.

Foi coletada alíquota de 5 mL do liquor lixiviado para análise química em ICP-OES para determinação de metais.

O material cerâmico é calculado pela diferença entre o material não volátil da pirólise (metais + cerâmicos) com o material lixiviado da digestão em água régia (metais) ou pela diferença entre o material volátil da pirólise (polímeros) com o material não lixiviado da digestão em água régia (cerâmicos + poliméricos).

Com este cálculo foi possível determinar o balanço de massa para identificar a quantidade de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos existentes nas placas de circuito impresso de celulares obsoletos.

Com esta caracterização dos materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos associados com os resultados de ICP-OES foi possível fazer o balanço de massa global e identificar os metais que se apresentam em maior concentração em cada fração a fim de seguir para os processos hidrometalúrgicos de recuperação de metais.

O processamento hidrometalúrgico envolve a lixiviação com ácido sulfúrico na ausência e presença de peróxido de hidrogênio, em pH 0,5 a 75°C, com retirada de alíquotas após 0,5h; 1h; 2h; 3h e 4h, para análise química de cromatografia iônica.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes porcentagem em massa dos materiais presentes nas placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos estão expressos em porcentagem mássica na Tabela 1.

**Tabela 1** – Porcentagem em massa dos materiais presentes nas placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos

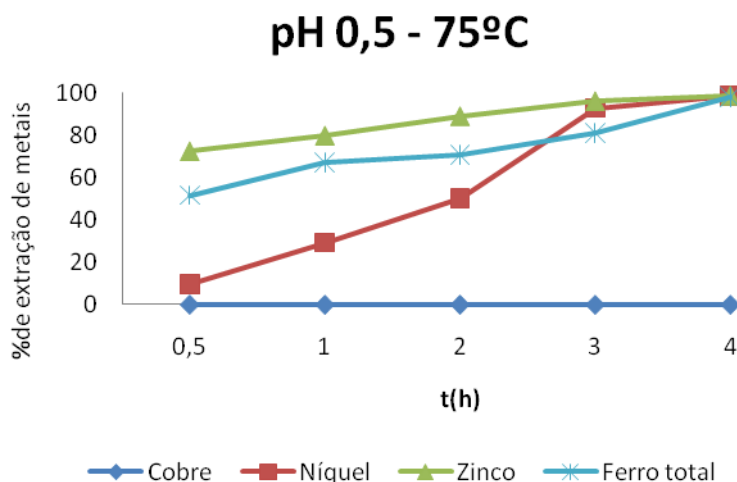
Materiais	Porcentagem em massa (%)
Metais	63,3
Cerâmicos	24,0
Poliméricos	12,7

Dos 63,3% de metais presentes nas placas, 43% está contido no material não magnético, isto é, no material que foi submetido a separação eletrostática, que possui cerca de 32% de cobre presente nos 43% de metais da fração não magnética.

Contudo nota-se que após a separação eletrostática o cobre se divide nas frações condutora, mista e não condutora, portanto esta etapa não foi utilizada com a finalidade de concentrar cobre a fim de se dar sequência ao processamento hidrometalúrgico com ácido sulfúrico.

Portanto o material não magnético contendo cerca de 32% de cobre foi submetido ao processamento hidrometalúrgico.

Os resultados da porcentagem de extração de metais após lixiviação com ácido sulfúrico em pH 0,5 a 75°C, analisados por cromatografia iônica foram apresentados na Figura 1.

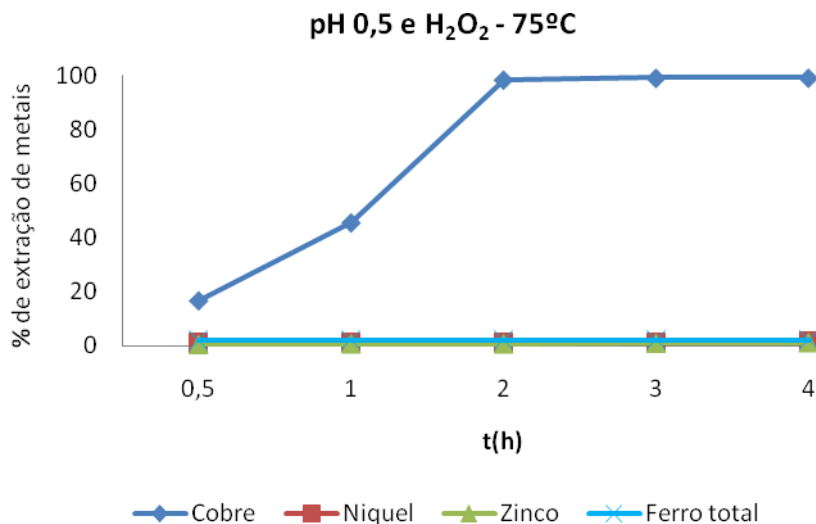


**Figura 1** – Resultados da cromatografia iônica dos liquores da lixiviação ácida de pH 0,5 a 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo

A lixiviação ácida com pH 0,5 a 75°C apresentou melhor extração dos metais com exceção do cobre, onde cerca de 99% de ferro, níquel e zinco foram solubilizados a partir de 4h de lixiviação.

Pode-se concluir que para lixiviação ácida de pH 0,5, o tempo ideal é de 4h de lixiviação a 75°C para a remoção de níquel, zinco e ferro.

Assim o resíduo não lixiviado concentrado de cobre pode ser submetido a lixiviação em ácido sulfúrico na presença de peróxido de hidrogênio, nas mesmas condições de tempo, pH e temperatura, conforme resultados expressos na Figura 2.



**Figura 2** – Resultados da cromatografia iônica dos liquores da lixiviação ácida em meio oxidante de pH 0,5 a 75°C, expressa em porcentagem de extração de metais por tempo

Observa-se que, na lixiviação a 75°C, extraiu-se 99,4% de cobre, 1,4% de níquel, 0,8% de zinco e 2,2% de ferro após 4h.

Quando alterado o potencial da reação com peróxido de hidrogênio observa-se que a extração do cobre em pH 0,5 a 75°C a partir de 2h de lixiviação apresenta o mesmo comportamento após 3h e 4h de lixiviação. Após 2h, o cobre presente no



material esgotou-se e, portanto, a concentração de cobre solúvel permaneceu constante até 4h de lixiviação.

O processamento hidrometalúrgico visando a recuperação de cobre deve seguir uma etapa de lixiviação com ácido sulfúrico em pH 0,5 a 75°C, durante 4h, no qual pode-se obter um *liquor* de lixiviação concentrado em ferro, níquel e zinco, que pode passar por etapa de extração por solvente para recuperação seletiva.

O material não lixiviado desta etapa deve ser submetido a lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante de pH 0,5 a 75°C, após 2h de lixiviação.

A partir do liquor da lixiviação ácida em meio oxidante, com 99% do cobre pode-se realizar um processo de refino eletrólito para a redução do cobre.<sup>(10)</sup>

## 5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados conclui-se que:

As placas de circuito impresso de celulares são compostas de 63,3% de materiais metálicos, 24% de materiais cerâmicos e 12,7% de materiais poliméricos;

As placas de circuito impresso de celulares estudadas possuem 63% de metais sendo 36% cobre; 12,5% ferro; 6,2% estanho; 2,9% zinco; 1,5% chumbo; 0,5% alumínio; 0,1% bário; 0,05% cálcio e 0,05% prata;

O processamento hidrometalúrgico visando a recuperação de cobre deve seguir uma etapa de lixiviação com ácido sulfúrico em pH 0,5 a 75°C durante 4h, no qual pode-se obter um *liquor* de lixiviação contendo 99% de extração de ferro, de níquel e de zinco.

A lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante e pH 0,5 a 75°C após 2h de lixiviação, promove uma recuperação de 99% de cobre.

## Agradecimentos

À Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, ao LTM – Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP e ao LAREX – Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa.

## REFERÊNCIAS

- 1 WIDMER, R., KRAPP, H. O. e KTHETRIWAL. D. S., SCHNELLMANN, M.; BONI, H. Global perspective on e-waste. **Environmental Impact assessment review**. v. 25, p. 436-458, 2005.
- 2 LI, J., SHRIVASTAVA, P., ZONG, G. e ZHANG, H. C.. Printed circuit board recycling: a state of the art survey. **IEEE Transaction on electronics packaging manufacturing**. v. 27, n. 1, p. 33-42, 2004.
- 3 MORAES, V. T., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. LCD (liquid crystal display) separation aiming recycling. **TMS, EPD Congress 2009**. In: **EPD Congress 2009 TMS 2009**: São Francisco. p. 1127-1130, 2009.
- 4 ESPINOSA, D. C. R.. **Reciclagem de baterias de níquel-cádmio**. Tese de doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2002.
- 5 TENÓRIO, J. A. S. e ESPINOSA, D. C. R.. **Capítulo 5: Controle Ambiental de Resíduos**. A, Roméro, M. A., Bruna, G. C. Philippi Jr. Curso de Gestão Ambiental. Manole, p. 155-211, 2004.
- 6 ROBINSON, B. H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **Science of the environment**. v.408, p. 183-191, 2009.



- 7 GEYER, R. e BLASS, V. D.. The economics of cell phone reuse and recycling. **Int. Adv. Manuf. Technol.** p. 1-11, 2009.
- 8 PARSONS, D. Printed circuit board recycling In **Australia. 5<sup>a</sup> Australian Conference on life cycle assessment.** 2006.
- 9 BERTUOL, D. A., VEIT, H. e BERNARDES, A. M. ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Resíduos urbanos tecnológicos - desafios e tendências. **Revista metalurgica e metais.** v. 61, n 554, p. 167 - 170, 2005.
- 10 VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso.** Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.