

RECUPERAÇÃO DE COBRE METÁLICO DE REEE VIA HIDROMETALURGIA*

Renato Souza e Silva¹
Susana Marraccini Giampietri Lebrão²
Guilherme Wolf Lebrão³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴
Viviane Tavares de Moraes⁵

Resumo

Os resíduos eletroeletrônicos podem ser compostos por equipamentos ou parte deles, que se tornaram obsoletos, pararam de funcionar ou ainda por apresentar defeitos durante a sua produção. As placas de circuito impresso (PCIs) são peças presentes em equipamentos eletroeletrônicos compostos por materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. Para alguns destes metais já existem processos para recuperação, contudo estes processos baseiam-se em técnicas pirometalúrgicas que podem liberar substâncias tóxicas. A fim de minimizar os impactos ambientais propõe-se o beneficiamento das PCIs através de rota hidrometalúrgica para a obtenção de cobre em solução e, posteriormente fazer a redução do cobre. Para tanto se fez a moagem das PCIs, seguida de caracterização química. Partiu-se para rota hidrometalúrgica em meio ácido e em meio oxidante. A solução resultante de cobre foi reduzida para cobre metálico por reação de redução com ácido ascórbico. Os resultados apresentam recuperação de 97 % de cobre das PCIs com obtenção de cobre metálico.

Palavras-chave: REEE; Reciclagem; Cobre; Hidrometalurgia;

METALLIC COPPER RECOVER FROM WEEE BY HYDROMETALURGY

Abstract

Electrical and electronic wastes can be applied by equipment or parts thereof, which have become obsolete, have stopped working or have defects during their production. Printed circuit boards (PCBs) are presented in electrical and electronic equipment composed of metallic, ceramic and polymer materials. To some metals there are recover process, although some process use the pyrometallurgical technic which supplies toxics substances. Therefore, these processes are based on pyrometallurgical techniques that can release toxic substances. In order to minimize the environmental impact it is proposed to PCBs benefit from a hydrometallurgical route to recover copper in solution. For this purpose, the mills were crushed, followed by chemical characterization. It was separated for the hydrometallurgical route in acid medium and in oxidizing medium. The resulting copper solution was decreased by reduction reaction with ascorbic acid. The results of the 97% recovery of copper from the PCIs with the evaluation of copper

Keywords: WEEE; Recycling; Copper; Hydrometalurgy.

¹ Engenharia Mecânica, Iniciação Científica, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil..

² Engenharia Mecânica, Professor Titular, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil.

³ Engenharia Mecânica, Professor Associado, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil.

⁴ Engenharia Química, Professor Titular, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil.

⁵ Engenharia Mecânica, Professor, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil..

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico exige cada vez mais a utilização de nanomateriais para viabilizar tecnicamente e economicamente a fabricação de novos produtos, com novas aplicações e com amplitude nas propriedades dos materiais. Paralelo a este desenvolvimento tecnológico tem-se as limitações de projetos por pressões ambientais.

Como instrumento destas pressões ambientais tem-se a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS - Lei nº 12.305/10)¹, que sustenta o manejo adequado de resíduos sólidos, propiciando a redução, reciclagem e reutilização de resíduos (materiais que possuam valor econômico). Além disso, institui a responsabilidade compartilhada entre os geradores de resíduos, incentivando o manejo de resíduos através da logística reversa.

A logística reversa reforça o comprometimento dos fabricantes de um determinado produto a estabelecer mecanismos deste manejo de resíduos sólidos gerados em seu ciclo produtivo e com isso propicia um novo modelo de cadeia produtiva, que deixa de ser linear para ser circular, a recentemente denominada economia circular². A economia circular estabelece um novo modelo das atividades industriais que propõe mecanismos de sustentabilidade, viabilizando a econômica do processo produtivo, pois induz as empresas a repensarem em produtos e embalagens que possam ser recicladas mais facilmente. Com isso a empresa pode ter como benefício financeiro a diminuição do consumo de matéria prima através do uso de materiais recuperados a partir de resíduos.

Para viabilizar estes mecanismos, sem agregar custo ao produto final, alternativas de tratamento e recuperação de materiais de alto valor agregado podem ser a chave para a sustentabilidade na cadeia produtiva.

Identificar resíduos de alto valor agregado que possam servir de matéria-prima pode ser uma estratégia de negócio para a sobrevivência empresarial do ponto de vista ambiental e econômico, dentro deste novo conceito de sustentabilidade.

Alguns resíduos em destaque na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS – Lei nº 12.305/10) ¹ são os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), principalmente pelo avanço tecnológico no setor, que colabora com o descarte excessivo de REEEs, seja pela obsolescência programada ou pelo descarte voluntário diante a novas tecnologias.

Os REEEs apresentam grande desafio para logística reversa e a reciclagem, pois em geral são resíduos que contém mais de um tipo de material, de fato podem apresentar mais de 30 elementos diferentes na composição de apenas uma placa de circuito impresso³.

Entre estes materiais o que se destaca com alto valor agregado são os metais, que por sua vez são classificados em metais nobres e de base, tais como: ouro e prata na categoria de metais nobres e para metais base tem-se principalmente alumínio e cobre.

O cobre além de possuir alto valor agregado também é encontrado em grandes quantidades (cerca de 30% em massa de placas de circuito impresso), portanto pode ser o elemento chave para viabilizar economicamente o processo de reciclagem e assim incentivar a recuperação dos outros materiais dos REEEs⁴.

Como os REEEs possuem composição complexa e diversificada os métodos de purificação de materiais são dispendiosos e agressivos no ponto de vista ambiental, uma vez que os processos de tratamento destes resíduos no Brasil estão resumidos em processos pirometalúrgicos, onde se gera gases tóxicos, provenientes da

combustão de polímeros e retardantes de chama ⁵. Além disso, o concentrado de metais e cerâmicos obtidos por estes processos, contendo ouro, prata, cobre, platina e outros metais, são enviados para países como a Bélgica para refino, portanto o que resta ao Brasil é somente o ônus ambiental.

Como alternativa busca-se por técnicas de tratamento sustentáveis, como por exemplo, a adequação de rotas hidrometalúrgicas cíclicas, de extração seletiva, com extração de produtos de alto valor agregado, entre eles os nanomateriais.

Rotas hidrometalúrgicas seletivas para recuperação de cobre como alternativa verde para a recuperação de metais estão em foco, uma vez que os processos hidrometalúrgicos consomem menos energia em seus processos, pois em geral não ultrapassam de 100 °C, enquanto que os processos pirometalúrgicos ficam acima de 350°C. Além disso nos processos hidrometalúrgicos é possível regenerar os reagentes utilizados tornam-se um processo cíclico, com a mínima geração de rejeitos.

Como alternativa de reciclagem se estabeleceu uma rota hidrometalúrgica de extração seletiva de cobre, seguida de redução química para a obtenção de cobre metálico.

2 DESENVOLVIMENTO: MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas PCIs (placas de circuito impresso) de REEEs de impressoras, recebidos por doação.

Somente a fração metálica foi caracterizada a fim de se quantificar o cobre presentes nas PCIs.

Os processos de caracterização foram precedidos de moagem das PCIs em moinho de facas, com grelha de 1mm, e separação magnética, onde foi segregada a fração magnética da não magnética.

2.1. Ensaios de caracterização de REEEs

Os ensaios de caracterização envolvem análises químicas das PCIs digeridas em água régia.

2.1.1. Digestão em água régia

Através da digestão em água régia foi possível quantificar os metais presentes na PCI após moagem em grelha de 1mm; na fração magnética e na fração não magnética, onde: o material não lixiviado corresponde à fração de cerâmicos e de polímeros, enquanto que o lixiviado é composto dos metais solúveis em água régia. O lixiviado foi analisado por ICP-OES para quantificação dos metais.

2.1.1.1. Espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES)

Realizou-se análise química por espectrometria de emissão óptica por indução de plasma, a fim de quantificar a concentração dos metais presentes nos líquores de lixiviação provenientes da digestão em água régia (amostras M (amostra bruta cominuída), MA (amostra magnética) e NMA (amostra não magnética)). Determinou-se a concentração dos seguintes metais: cobre (Cu), estanho (Sn), ferro (Fe), alumínio (Al), zinco (Zn), níquel (Ni) e chumbo (Pb). Com os resultados obtidos das concentrações pode-se realizar os cálculos da taxa de recuperação dos metais após o processamento hidrometalúrgico.

2.2. Processamento Hidrometalúrgico

De posse dos resultados da caracterização das frações da PCI (M, MA e NMA), verificou-se que o material não magnético (NMA) continha a maior quantidade de cobre e, portanto, foi submetido ao processamento.

A rota hidrometalúrgica proposta foi composta de extração sólido/líquido de forma a obter ao final um concentrado de cobre.

2.2.1. Meio sulfúrico

Realizou-se a primeira etapa do processamento hidrometalúrgico mantendo uma fração de material não magnético em contato com solução de ácido sulfúrico 1M, sob agitação magnética e aquecimento, por 4 horas. Durante o referido período acompanhou-se possíveis variações de pH e fez-se o controle da temperatura (75°C).

O liquor de lixiviação foi coletado, diluído e encaminhado para análise química por ICP-OES. O resíduo foi levado a estufa a 60°C por 24h e, posteriormente, foi utilizado na etapa da extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante.

2.2.2. Meio sulfúrico oxidante

Realizou-se a etapa do processamento hidrometalúrgico mantendo uma fração de material não magnético em contato com solução de ácido sulfúrico 1 molar e agente oxidante, com relação 1:10 de sólido/líquido, sob agitação magnética e aquecimento, por 4 horas. Durante o referido período acompanhou-se possíveis variações de pH e fez-se o controle da temperatura (75°C).

O liquor de lixiviação foi coletado, diluído e encaminhado para análise química por ICP-OES. O resíduo foi levado a estufa a 60°C, após 24h foi pesado e o valor obtido utilizado nos cálculos de balanço de massa.

2.2.3. Caracterização: análise química por ICP-OES

Analisaram-se os sobrenadantes obtidos após os ensaios de extração sólido/líquido (líquores de lixiviação) através de análise química por espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES). Determinou-se a concentração de cobre (Cu), estanho (Sn), ferro (Fe), alumínio (Al), zinco (Zn), níquel (Ni) e chumbo (Pb).

2.3. Redução de cobre

A partir da solução concentrada de cobre após lixiviação em meio oxidante foi preparada uma solução sintética de sulfato de cobre, cuja concentração de cobre era de 2 g/L para simular o processo de redução química do cobre.

Como agente redutor selecionou-se um reagente não tóxico, geralmente utilizado na indústria alimentícia, de baixo custo a fim de viabilizar o processo de recuperação de cobre sem a utilização de processos de eletrorecuperação.

O reagente utilizado foi o ácido ascórbico para realizar a redução do cobre a partir de uma solução de sulfato de cobre.

A concentração de ácido ascórbico foi de 10 g/L.

O processo de redução de cobre ocorreu se mantendo a solução de cobre a 75°C para evitar a incorporação de oxigênio atmosférico no meio. O ácido ascórbico foi dosado gradativamente com auxílio de uma bureta.

Nesta fase o critério de avaliação é visual através da mudança de cor da solução e formação de precipitado com coloração característica de cobre metálico.

O sólido formado foi analisado por microscopia eletrônica de varredura por energia dispersiva MEV/EDS.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O balanço de massa do processo de moagem e separação magnética estão descritos na Figura 1, considerando como base de cálculo 100 kg de placas de circuito impresso.

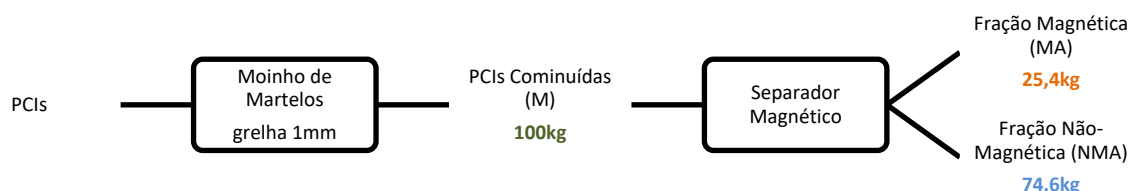


Figura 1 – Balanço de massa do processamento físico

Na Figura 1, pode-se observar a formação de dois concentrados, uma fração magnética (MA) e outra não magnética (NMA) composto por polímeros, cerâmicas e metais não magnéticos. Contudo, o material magnético pode ter a presença de cobre, zinco e outros metais condutores presentes, pois durante o processo de moagem alguns materiais podem não ter sido totalmente liberados ou arrastados durante a separação magnética. Por outro lado, o material não magnético também pode conter ferro como contaminante pelo mesmo motivo supracitado. Considera-se importante fazer a separação magnética a fim de evitar a interferência do ferro durante a etapa de lixiviação ácida subsequente.

3.1. Ensaios de caracterização

Nesta etapa foi possível quantificar os metais presentes nas placas através de análise de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

3.1.1. Digestão em água régia

Os resultados da digestão em água régia proporcionaram a identificação da fração solúvel e não solúvel presente nas PCIs. Os metais são considerados materiais solúveis e as cerâmicas e polímeros são materiais insolúveis em água régia.

Na Figura 2 observa-se que na fração que foi cominuída (M), tem-se 45% de metais, portanto, considerando-se 100kg de PCI cominuída, 45kg correspondem aos metais; na fração não magnética (constituída de 74,6kg das PCIs) tem-se 41,7kg de metais e na fração magnética (composta de 25,4kg das PCIs) tem-se 3,3kg de metais.

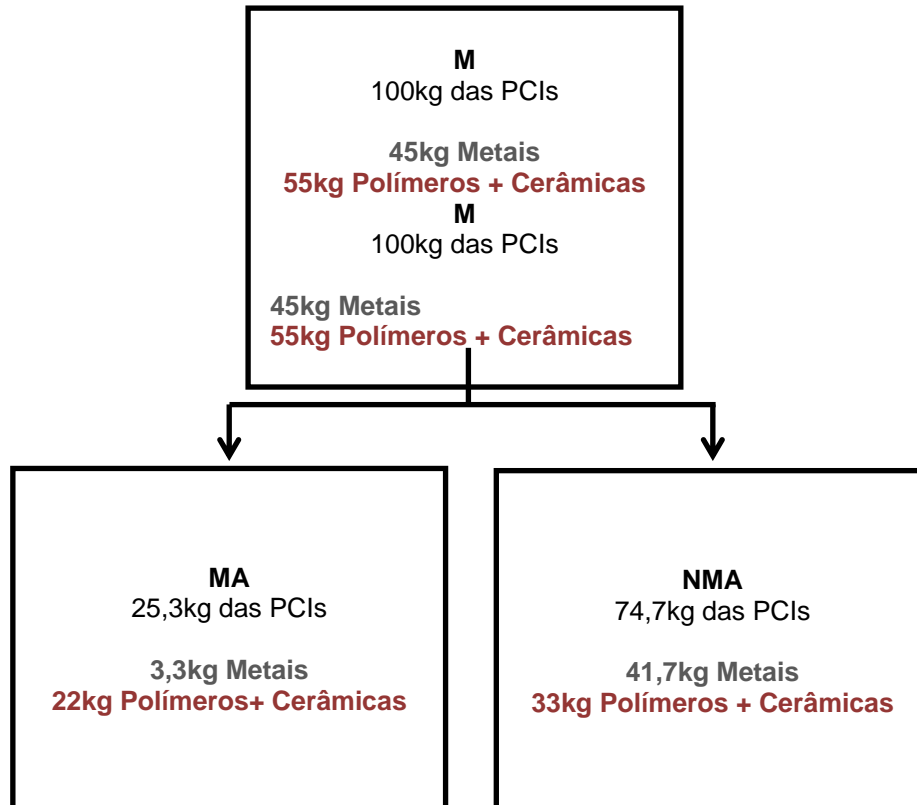


Figura 2 – Balanço de massa global do processamento físico: frações M, MA e NMA.

Na Figura 2 pode-se observar que a fração denominada magnética contém mais polímeros e cerâmicas do que metais. Este comportamento pode ser provocado pelo arraste dos emaranhados de fibra de vidro provenientes da moagem que ficam impregnados com as partículas magnéticas.

Com os resultados da análise química de ICP-OES pode-se identificar e quantificar os metais presentes nas frações magnética e não magnética.

3.1.1.1. Espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES)

A partir das análises químicas foi possível quantificar cada metal nas frações moída, não magnética e magnética. Calculou-se o balanço de massa global, ou seja, a porcentagem de cada metal em cada uma das frações, considerando-se que em 100kg de PCI tem-se 25,3kg de material magnético e 74,7kg de não magnético e também a porcentagem de metal solubilizado em cada fração. Os resultados encontram-se na Figura 3.

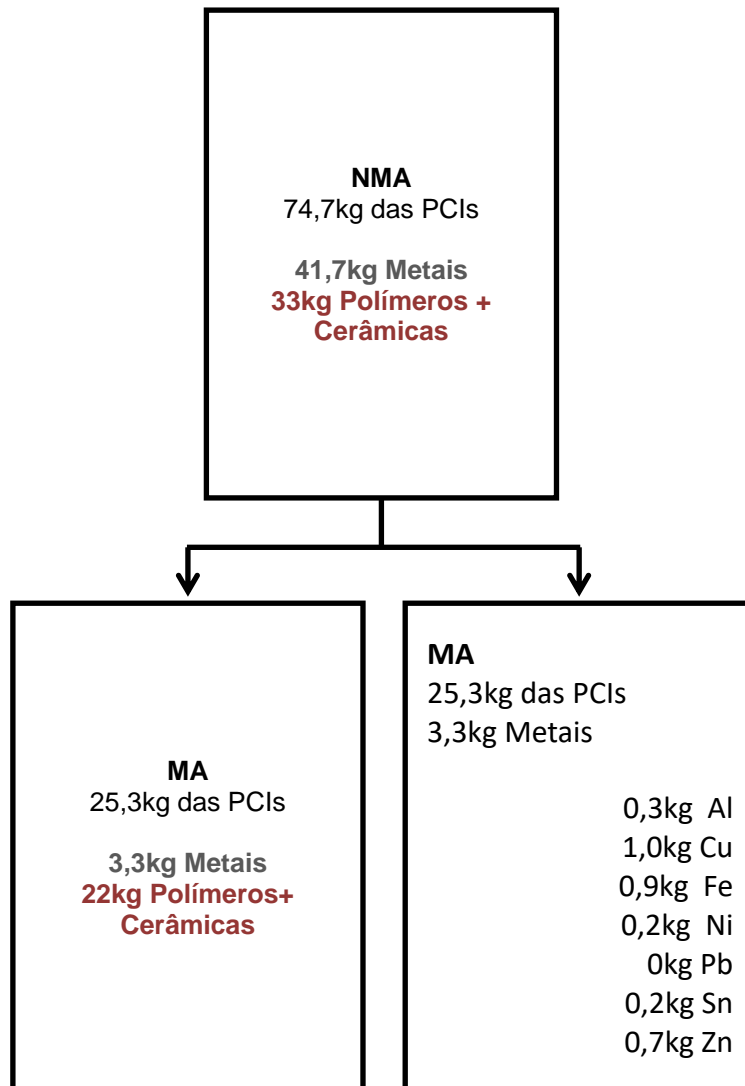


Figura 3 – Balanço de massa global do processamento físico: concentração dos metais por fração na placa.

A ausência de chumbo em quaisquer frações indica que a PCI estudada é *lead free*. Como esperado, na fração NMA (Figura 3) não há ferro o que indica que foi completamente retido no processo de separação magnética.

Entretanto, a presença de cobre na fração magnética (MA) ocorre devido a sua predominância na composição da PCI, ou seja, como tem muito mais cobre que qualquer outro metal, o cobre é arrastado junto as partículas de ferro e níquel atraídas pelo Magneto. O cobre também pode ter ficado preso nos emaranhados de fibra de vidro com pó de ferrite, formados durante o processo de moagem, e assim ter sido arrastado para a fração magnética.

Visto que o cobre é o metal com maior potencial de recuperação, calculou-se o seu fator de recuperação após processamento físico das PCIs encontrando-se cerca de 97% considerando o balanço de massa e a porcentagem de metais na fração não-magnética.

3.2. Processamento Hidrometalúrgico: Extração sólido/líquido

O processamento hidrometalúrgico consistiu em extração sólido/líquido, relação 1:10 com ácido sulfúrico em meio oxidante, a fim de se manter a estequiometria da reação de lixiviação para todos os metais presentes nas PCIs.

3.2.1. Meio sulfúrico

Na Tabela 1, tem-se as porcentagens de extração calculadas a partir dos resultados obtidos na análise química do líquido lixiviado após a extração sólido/líquido em meio sulfúrico.

Tabela 1 – Porcentagem de extração dos metais presentes no líquido de lixiviação da extração sólido/líquido em meio sulfúrico

Extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante da fração não magnética							
	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
% de extração	90	0	0	0	0	8,6	40

Nesta etapa tem-se o objetivo de remover os metais que podem caracterizar impurezas na solução de cobre. Desta forma se obteve 90% de extração de alumínio; 8,6% de estanho e 40% de zinco.

Como esperado, a extração de alumínio (Al) ocorreu devido a ampla área de solubilidade apresentada pelo alumínio tanto na variação de pH (de 00 a 8,5) quanto de potencial (de -1 a 2V)

A extração de estanho (Sn) foi baixo, cerca de 8,6%, verifica-se que sua pequena faixa de solubilização encontra-se em pH e potencial de oxi-redução próximo de zero, o que pode ter dificultado a completa solubilização deste metal.

A extração de zinco (Zn) no processamento hidrometalúrgico foi de 40%, tendo em vista que o zinco tem ampla faixa de solubilidade (potencial -0,7mv a +2,0mv e pH menor que 5,5).

A solubilização de zinco foi menor que a de alumínio, pois a preferência da reação ocorre inicialmente pelo alumínio, em seguida zinco, estanho.

3.2.2. Meio sulfúrico oxidante

Na Tabela 2, tem-se as porcentagens de extração calculadas a partir dos resultados obtidos na análise química do líquido lixiviado após a extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante.

Tabela 2 – Porcentagem de extração dos metais presentes no líquido de lixiviação da extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante

Extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante da fração não magnética							
	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
% de extração	10	100	0	0	0	0	60

A extração de cobre (Cu) foi de 100%.A alta extração de Cu já era esperada uma vez que se aumentando o potencial da reação e em qualquer valor de pH, tem-se a solubilização de Cu (potencial 0,4mv a +2,0mv e pH menor que 4,0).

O balanço de massa após o processamento hidrometalúrgico encontra-se na Figura 4.

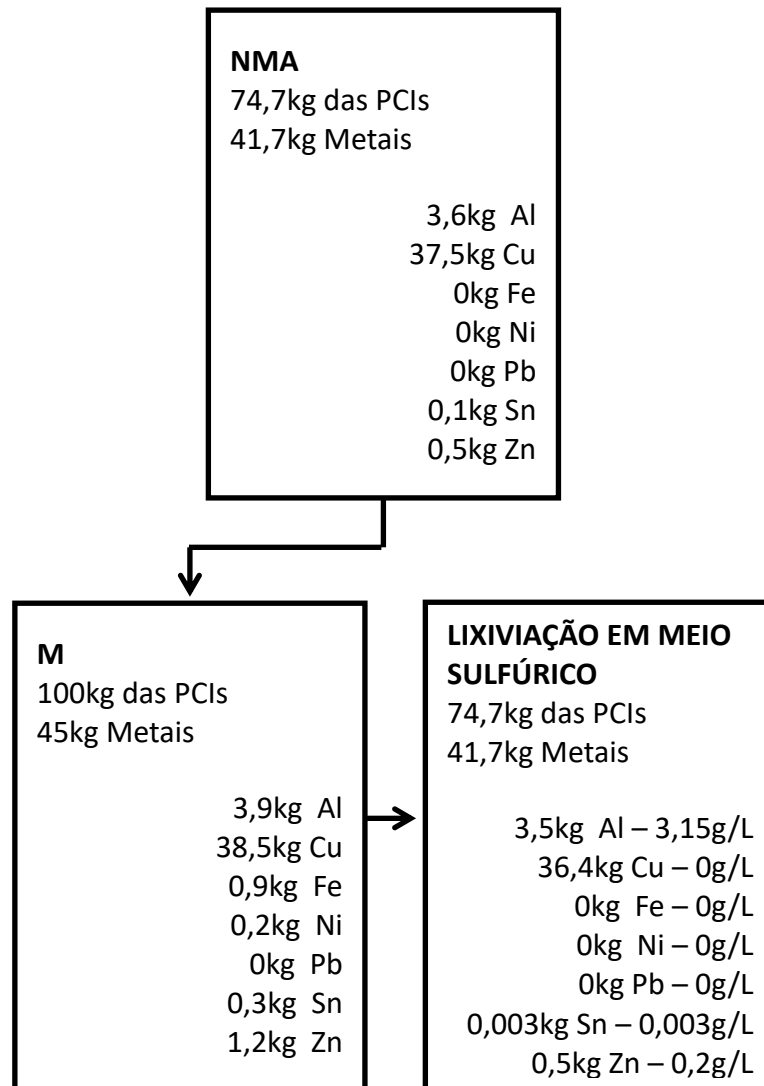


Figura 4 – Balanço de massa após o processamento hidrometalúrgico

Neste extrato lixiviado os contaminantes presentes são: 0.35g/L de Al e 0.3g/L de Zn.

A concentração de cobre nesta solução é de 36,4g/L.

O fator de recuperação de cobre após a rota combinada de processo físico e hidrometalúrgico é de aproximadamente 97%.

3.3. Redução de cobre

Os resultados obtidos foram apresentados através do monitoramento da alteração de cor da solução precursora e da formação de precipitado de coloração laranja metálico característico do cobre metálico. As imagens da solução precursora antes e depois da adição do agente redutor foram apresentadas na Figura 5.

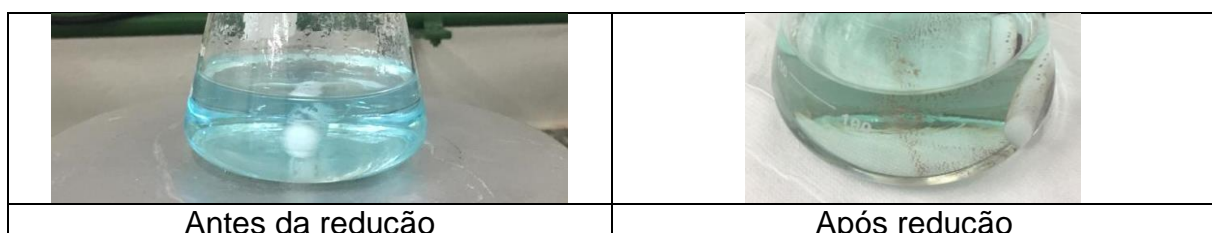


Figura 5 – Monitoramento da mudança de cor da solução precursora e formação de precipitado.

Na Figura 5 há evidências de partículas que podem ser o cobre metálico (Cu^0) devido a coloração laranja metálico do sólido formado, característico do cobre e pela descoloração azulada da solução, indicando a mudança de espécies formadas de Cu^{2+} para Cu^0 , o que concretiza o processo de redução química.

Ao se analisar a morfologia e a composição elementar através do MEV/EDS apresentados na Figura 6, foi possível identificar a fração de cobre metálico no sólido formado após a redução química.

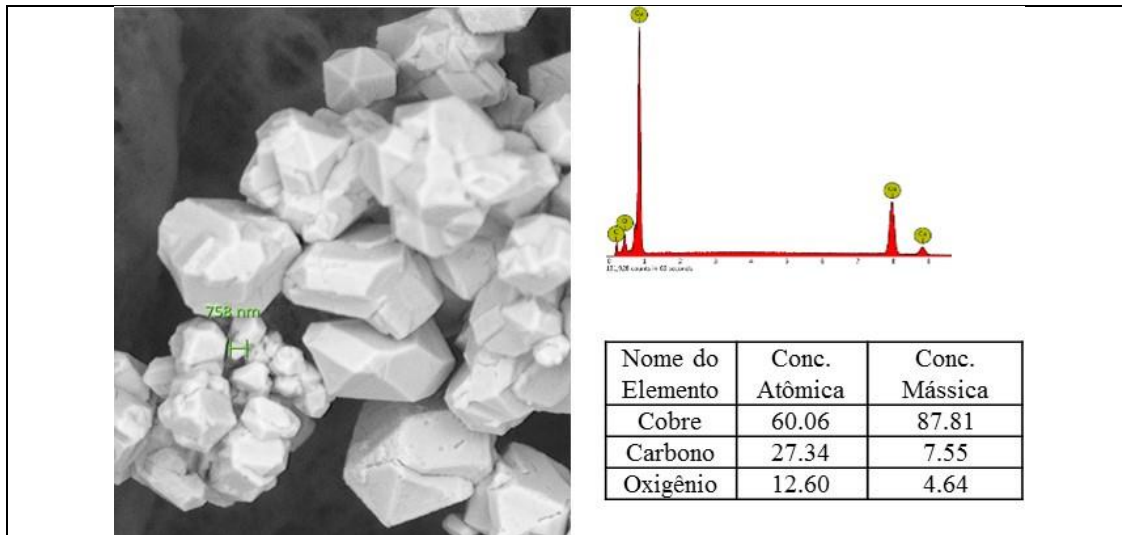


Figura 6 – Imagens de MEV/EDS dos sólidos pós centrifugação

A Figura 6 mostra a predominância de partículas cristalinas, características de cobre metálico. O EDS apresentou picos específicos de cobre, com baixo teor de oxigênio.

3 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir que em 100kg de PCI:

Cerca de 74,7kg correspondem ao material não magnético (NMA) e 25,3kg ao magnético (MA).

A amostra moída (M) é composta por 45kg de metais, onde: 3,9kg é Al; 38,5kg é Cu; 0,9kg é Fe; 0,2kg é Ni; 0,3kg é Sn e 1,2kg corresponde a massa de Zn.

A amostra magnética (MA) é composta por 3,3kg de metais, onde: 0,3kg é Al; 1,0kg é Cu; 0,9kg é Fe; 0,2kg é Ni; 0,2kg é Sn e 0,7kg é Zn.

A amostra não magnética é composta por 41,7kg de metais, onde: 3,6kg é Al; 37,5kg é Cu, 0,1kg é Sn e 0,5kg é Zn.

O fator de recuperação do Cu no processamento físico é de 97%.

Na extração sólido/líquido em meio sulfúrico a extração de Al foi de 90%; Zn 40% e Sn 8,6%. Não houve extração de cobre.

Na extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante a extração de Cu foi de 100% (36,4g/L); de Al 10% (0,35g/L); e Zn 60% (0,3g/L). Não houve extração do estanho

O fator de recuperação de Cu após a rota combinada de processo físico e hidrometalúrgico é de aproximadamente 97%.

O processo de redução de cobre com agente redutor ácido ascórbico formou cobre metálico.

Agradecimentos

A Fapesp Auxílio Regular 2018/07461-7.

REFERÊNCIAS

- 1 Brasil. Lei nº 12.305, de 02 de setembro de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, 2010.
- 2 Demajorovic J, Augusto EEF, Souza MTS. Logística reversa de REEE em países em desenvolvimento: desafios e perspectivas para o modelo brasileiro. São Paulo: Elsevier; 2016.
- 3 Yamane LH, Moraes VT, Espinosa DCR, Tenorio JAS. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. Waste Management (Elmsford). 2011; 31: 2553-2558. 2011.
- 4 MORAES, Viviane Tavares de; ESPINOSA, Denise Croce Romano; LUCENA, Luciana . Gestão de resíduos eletroeletrônicos: uma abordagem prática para a sustentabilidade. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2014. v. Espinosa DCR, Moraes VT; Tenorio JAS. Waste - Recycling Techniques.. Springer, 2015.