

CARACTERIZACAO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCIS) DE SMARTPHONES OBSOLETOS *

Lidiane Maria de Andrade¹ Amilton Barbosa Botelho Junior² Carlos Gonzalo Alvarez Rosario³ Hugo Hashimoto⁴ Denise Crocce Romano Espinosa⁵ Jorge Alberto Soares Tenório⁶

Resumo

As placas de circuitos impressos (PCIs) estão se tornando cada vez mais complexas e menores, a quantidade e composição de materiais estão mudando constantemente, e tal heterogeneidade da amostra é um problema nos processos hidrometalúrgicos e biohidrometalurgicos. Dessa forma a caracterização das PCIs torna-se necessária e para esse trabalho foram selecionados 21 celulares smartphones touchscreen fabricados a partir de 2010. Foi realizada a desmontagem dos celulares e retirada das placas de circuito impresso (PCIs). As placas foram cominuídas, e caracterizadas através de: separação magnética nas quais as amostras foram fracionadas em Magnética (M), Não magnética (NM) e sem separação (MIX), MEV/EDS confirmou elevada heterogeneidade das amostras, ensaios de perda ao fogo apresentando 13,73; 8,26 e 8,81% de perda referente a fração polimérica nem NM, M e MIX, respectivamente. A análise granulométrica permitiu encontrar os valores dos diâmetros d₁₀ obtidos foram 246,88; 703,90 e 1362,23 µm, respectivamente para as frações NM, M e MIX, o d₅₀ 98,48; 644,48 e 1607,35 e d₉₀ de 1362,23; 1607,35 e 1575,41 para as frações NM, M e MIX, respectivamente. A análise química por ICP-OES das frações digeridas mostrou a presenca majoritariamente de cobre e ferro. além da presença de prata e níquel entre outros.

Palavras-chave: Placa de circuito impresso; Smartphone; Caracterização.

CHARACTERIZATION OF PRINTED CIRCUIT BOARD FROM OBSOLETS SMARTPHONES

Abstract

Printed circuit boards (PCBs) are becoming increasingly complex and smaller, the quantity and composition of materials are constantly changing, and such sample heterogeneity is a problem in hydrometallurgical and biohydrometallurgical processes. In this way, the characterization of the PCBs becomes necessary and in this work were selected 21 touchscreen smartphones manufactured from 2010. The disassembly of cell phones was carried out and the printed circuit boards (PCBs) were removed. The boards were comminuted and then characterized by: magnetic separation in which the samples were fractionated in Magnetic (M), Non magnetic (NM) and without separation (MIX), SEM / EDS confirmed high sample heterogeneity, loss ignition showed 13.73; 8.26 and 8.81% of loss that is related to the polymer fraction for NM, M and MIX, respectively. The granulometric analysis allowed to find the values of the diameters d₁₀ 246,88; 703.90 and 1362.23 µm, respectively for the fractions NM, M and MIX, d₅₀ of 98.48; 644.48 and 1607.35 and d₉₀ of 1362.23; 1607.35 and 1575.41 for the fractions NM, M and MIX, respectively. The chemical analysis by ICP-OES of digested fractions mainly showed the presence of copper and iron, besides the presence of silver and nickel among others.

Keywords: Printed circuit board; smartphone, characterization.



- ¹ Química, Doutora, Pós-Doutoranda, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- ² Engenheiro Industrial, Doutor, Pós-Doutorando, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- ³ Engenheiro Químico, Engenheiro, Mestrando, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- ⁴ Engenheiro Metalurgista, Engenheiro, Mestre, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil
- ⁵ Engenheira Metalurgista, Doutora, Professora Associada, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil
- ⁶ Engenheiro Metalurgista, Doutor, Professor Titular, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a globalização colaboram para o aumento da geração de resíduos sólidos, elevando a preocupação com o seu descarte final adequado e a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), segundo a Lei nº 12.305/2010, tem por objetivo sanar os principais problemas ambientais, sociais e econômicos referentes à disposição inadequada de resíduos sólidos (RS), sendo que quando instituída, previa atingir 20% de reciclagem de resíduos até 2015.

Entretanto, mais de 7 anos após a sanção da PNRS, segundo o relatório do Tribunal de Contas do Estado de São Paulo, houve um descumprimento da legislação por parte das prefeituras do Estado de São Paulo, sendo que 23,31% do total de municípios pesquisados possuem lixões a céu aberto (1).

No Brasil, os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) estão crescendo, sendo que são 3 vezes superior aos demais resíduos sólidos urbanos (RSU), gerando resíduos que contêm substâncias que podem ser tóxicas tanto ao ser humano quanto ao meio ambiente (2).

Assim, a recuperação desses compostos e elementos a partir de resíduos gerados pela população, diminuindo a quantidade de material disposto em aterros sanitários torna-se uma área de pesquisa potencial.

Além disso, as placas de circuitos impressos estão se tornando cada vez menores e mais complexas, e tanto a quantidade quanto a composição estão mudando constantemente. Tal falta de homogeneidade da amostra é um problema nestas placas quando se planeja a reciclagem a partir de processos hidrometalurgico e biohidrometalurgicos, usados na recuperação de metais, e a caracterização detalhada das PCIs torna-se extremamente necessária.

O principal objetivo deste trabalho foi caracterizar as PCIs de smartphones obsoletos. Para tentar evitar os resultados ambíguos obtidos devido à falta de homogeneidade nos PCIs, 21 smartphones fabricados a partir de 2010 foram coletados no Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática, criado em 2009, dentro da Universidade de São Paulo. PCIs obtidas a partir deles foram utilizados no presente estudo.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Seleção das Placas de Circuito Impresso (PCIs)

O Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática foi criado em 2009, dentro da Universidade de São Paulo, com o intuito de dar uma destinação correta a diversos materiais eletroeletrônicos, como computadores, celulares, entre outros, que são descartados pela universidade e por moradores dos arredores. O objetivo é de desmontar os equipamentos e utilizar as peças que estão em bom funcionamento para montar novos equipamentos. As peças que não têm mais serventia são separadas de acordo com a classe (plástico, metal) e são encaminhadas para recicladores. Já as PCIs são encaminhadas à prefeitura para a correta destinação. Em geral, os materiais como baterias de celulares e PCIs são enviados para empresas estrangeiras, como a belga UMICORE, a qual atua na recuperação e refino de metais.

A falta de homogeneidade da amostra é um problema grave nas placas de circuito impresso, especialmente quando comparamos a eficiência de biolixiviação e para evitar os resultados ambíguos obtidos devido à falta de homogeneidade nos



PCBs (3). Foram selecionados 21 smartphones de diversas marcas, com tela touchscreen, fabricados a partir de 2010, conforme mostra a Tabela 1.

Peça	Marca	Modelo	Ano
01	Samsung	GT-S5360B	2013
02	Sony	Xperia E10a	2011
03	Samsung	GT-S5230	2010
04	LG	GT-540f	2010
05	Nokia	520.2	2013
06	Samsung	GT-C3752	2011
07	Motorola	X8	2012
08	LG	GX500	2010
09	Motorola	XT1069	2014
10	Samsung	GT-S5570B	2011
11	Samsung	GT-S5830C	2013
12	Sony Ericsson	LT18a	2011
13	LG	P716 BTM	2012
14	Motorola	XT389	2012
15	Samsung	GT-19300	2012
16	LG	D855P	2014
17	Samsung	GT-S7562L	2013
18	LG	E420	2013
19	Samsung	GT-18552B	2014
20	Mobile Phone	2014819	2015
21	Mobile Phone	2014819	2015

Tabela 1. Descrição dos smartphones utilizados no presente trabalho

2.2 Caracterização das Placas de Circuito Impresso (PCIs)

<u>Cominuição</u>

Foi realizado o desmantelamento dos smartphones utilizando chaves torque, para separação dos componentes dos celulares como bateria, carcaça e PCIs foram separados (Figura 1).



Figura 1: PCIs dos smartphones utilizados no presente trabalho.

As placas foram primeiramente pesadas (442,60 g) e, em seguida, foi realizado o processamento físico o qual envolve técnicas de moagem através da utilização de diferentes equipamentos com o objetivo de estudar o comportamento e a liberação



dos materiais. Choi e colaboradores (4) citam que a escolha de moinhos é fundamental para que haja liberação e separação física dos componentes das placas.

No presente trabalho foi utilizada uma combinação de dois moinhos de facas, sendo que primeiramente as PCIs foram moídas em um moinho de facas com grelha de 9 mm e em seguida com grelha de 6 mm. Posteriormente as amostras foram processadas em outro moinho de facas utilizando grelha de 1 mm, já que de acordo com Tuncunk e colaboradores (5), somente a partir de granulometria menor que 2 mm ocorre a liberação completa do cobre uma vez que em partículas maiores pode haver o encapsulamento do Cu nos conectores e também nos pinos dos componentes plásticos.

Após a moagem das amostras, a amostra foi pesada e obteve-se 395,0 g (89,24%), ou seja, uma perda de massa de 10,76%.

Separação Magnética

Com o objetivo de obter um concentrado de cobre, ou seja, a fração não magnética (NMA), foi realizada a separação magnética da amostra utilizando um separador magnético de tambor via seca (Inbras, modelo HFP-RE 15x12) nas seguintes condições: 1° velocidade do rolo magnético = 30 rpm; 2° velocidade do rolo magnético = 40 rpm; porcentagem de vibração na alimentação: 70 %.

Após a separação magnética as frações obtidas foram: fração não magnética (NM) 165,07 g (41,8%), fração magnética (M) 190,43 g (48,2%) e perdas 39,5 g (10%). Tendo em vista que as partículas obtidas eram pequenas e a flange do separador magnético tinha abertura de cerca de 1 cm, foi observado, visualmente, que parte da amostra contendo cobre poderia estar contida na fração M. Ainda, tendo em vista que o meio de cultivo das bactérias utiliza ferro em sua composição, parte da amostra sem separação magnética, aqui chamada de MIX, foi separada para posteriores ensaios de biolixiviação. As amostras NM, M e MIX, foram então quarteadas em alíquotas de 20 g cada para ensaios posteriores.

<u>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de</u> <u>Energia de Raios-X (MEV/EDS)</u>

Foram realizadas análises de MEV/EDS para as frações NM e MIX das PCIs cominuídas com o objetivo de visualizar as camadas e a distribuição dos elementos químicos em cada uma delas, através de um equipamento de Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X da marca Phenon modelo proX.

A imagem da fração M, NM e MIX foram obtidas com ampliação de 400x (Figura 2 A-C, respectivamente) e, devido à heterogeneidade observada, a análise de EDS foi realizada em modo de varredura, ou seja, para toda a área, conforme mostra a Figura 3A-C.



Figura 2: Imagem de elétrons espalhados obtidas por MEV. Fração M, NM e MIX, respectivamente A, B e C.



Figura 6: Espectros por Dispersão de Energia Por Raios-X (EDS) das frações M, NM e MIX, respectivamente A, B e C.

* Contribuição técnica ao 73º Congresso Anual da ABM– Internacional, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 04 de outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil.



Os dados obtidos de concentração em peso são mostrados na Tabela 2.

Elemento	M (% peso)	NM (% peso)	MIX (% peso)
0	45,68	46,35	45,60
Cu	9,52	30,69	15,26
Si	21,22	8,28	17,37
AI	9,43	5,94	9,57
Ca	3,90	2,85	7,57
Fe	10,25	2,50	4,64
S	-	1,76	-
Ti	-	1,64	-

 Tabela 2. Concentrações em peso das frações M, NM e MIX obtidas através das análises de EDS.

Foram encontrados majoritariamente elementos como cobre, alumínio, silício, cálcio e ferro. Como distribuição dos elementos na placa é bastante variada devido a amostragem. Com o intuito de fazer uma quantificação mais precisa, as amostras foram digeridas com uma mistura de 4 ácidos para posterior análise em ICP-OES.

Perda ao Fogo

Foram realizados ensaios de perda ao fogo, em duplicata, o qual tem por objetivo a quantificação de material polimérico e cerâmico, calculada através de balanço de massa associando-se os resultados obtidos na digestão ácida.

Foram utilizados cadinhos de porcelana previamente secas na mufla nas condições do experimento. Os cadinhos contendo 1 g das frações magnética (M), nãomagnética (NM) e MIX foram levadas ao forno tipo mufla a 800 °C durante 1 hora.

O material não volatilizado na navícula corresponde aos materiais cerâmicos presentes na fração estudada, ou seja, a diferença entre a massa de material inicial e do material calcinado corresponde ao material polimérico presente na placa de circuito impresso.

	Perda	Média de perda	% Perda	% Perda Média		
М	0,0947	0.08/1	9,23542	8 2550		
Μ	0,0736	0,0041	7,27632	0,2009		
NM	0,1317	0 1291	13,13978	12 7260		
NM	0,1445	0,1301	14,31402	13,7209		
MIX	0,0814	0.0804	8,05542	8 8002		
MIX	0,0974	0,0094	9,56308	0,0093		

 Tabela 3. Dados obtidos com os ensaios de perda ao fogo.

*massas pesadas estão em unidade de gramas

Pode-se observar através dos dados da Tabela 3 que houve uma redução de 13,73; 8,26 e 8,81% que é referente a fração polimérica presente nas frações NM, M e MIX, respectivamente. Esse resultado condiz com dados encontrados na literatura como o estudo realizado por Willian e Willians que obtiveram 17% de fração polimérica (6).



Análise Granulométrica

A classificação granulométrica de materiais cominuídos é utilizada na separação de partículas com faixas granulométricas diferentes, através da utilização de peneiras.

Para resíduos de materiais eletroeletrônicos a classificação granulométrica é realizada através do uso de peneiras horizontais vibratórias (7).

Cerca de 20 g das frações magnética (M), não-magnética (NM) e MIX obtidas após o processo de cominuição foram utilizadas na análise granulométrica. Para isso, foram utilizadas peneiras vibratórias com malhas de 4000 (Mesh 5), 2000 (Mesh 10), 1000 (Mesh 18), 500 (Mesh 35), 250 (Mesh 60), 125 (Mesh 120), 75 (Mesh 200), 38µm (Mesh 400) e fundo.

A análise granulométrica através do uso de peneiras permite obter informações sobre o tamanho das partículas na forma de uma curva S da massa acumulada retida em cada peneira em relação ao tamanho da malha da peneira. As medidas mais comuns na descrição das distribuições de tamanho de partícula são os valores d (d₁₀, d₅₀ e d₉₀), que são os interceptos para 10%, 50% e 90% da massa acumulada.

Os valores d10, d50 e d90 foram calculados através da equação 1

$$Dx = \left[\left(\frac{D2 - D1}{log\%_2 - log\%_1} * log\%_x \right) - log\%_1 \right] + D_1$$
 (Equação 1)

onde:

x = 10, 50 ou 90.

Os diâmetros d_{10} , d_{50} e d_{90} calculados para todas as frações em estudo e são mostrados na tabela 4. Nessa tabela observa-se que os valores de d_{50} para todas as frações se encontra entre 500 e 1000 µm após os processos de cominuição.

Fração	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
М	98,48	644,48	1607,35
NM	246,88	703,90	1362,23
MIX	194,71	746,25	1575,41

 Tabela
 4: Diâmetros d₁₀, d₅₀ e d₉₀ calculados para todas as frações em estudo

O valor de d₁₀ é o diâmetro no qual 10% da massa da amostra é composta por partículas com um diâmetro inferior a 703,90; 246,88 e 1362,23 µm, respectivamente para as frações M, NM e MIX. Já o d₅₀ é o diâmetro da partícula no qual 50% da massa da amostra é menor que a 644,48; 703,90 e 746,25 µm para as frações M, NM e MIX, respectivamente. Ainda, foi calculado o d₉₀ que é o diâmetro da partícula no qual 90% da massa da amostra é menor que a 1607,35, 1362,23 e 1575,41 µm para as frações M, NM e MIX, respectivamente

As distribuições detalhadas dos tamanhos de partículas de cada uma das frações são mostradas na Figura 7, para as frações M, NM e MIX, respectivamente 7A-C, na forma de curvas percentuais cumulativas de peso.



Figura 7. Análise Granulométrica das Frações M, NM, e MIX, respectivamente, A, B e C.

Foi possível também calcular os diâmetros médios de Sauter, ou seja, o diâmetro representativo médio de cada uma das frações estudadas, e obtivemos os valores de 271,88; 489,57 e 391,87 µm das frações M, NM e MIX. O diâmetro de Sauter é importante pois está diretamente relacionado com a área superficial por unidade de volume e com a fração volumétrica média.

Digestão Ácida

A digestão ácida de cerca de 100 mg de amostra foi realizada com a mistura de 4 ácidos, 2,5 mL de H₂SO₄, 2,5 mL de H₃PO₄, 3,0 mL de HNO₃ e 2 mL de HF. As amostras foram pré-digeridas em temperatura ambiente por 30 minutos e então levadas ao sistema de digestão por micro-ondas (marca CEM Corporation, modelo MARS6) com potência de 600 W, com rampa de 1-5 min, mantido até 45 min, com temperatura de 50 a 210°C, e como temperatura de guarda foi utilizado 250°C. Após o tempo de digestão, as amostras foram resfriadas e então foi adicionado 0,9 g de H₃BO₃ para neutralização do HF. As amostras foram levadas novamente ao micro-ondas para proceder com a reação de neutralização.

Após o resfriamento, as amostras foram filtradas em papel filtro de filtragem média e avolumadas em balões de 25 mL.

As amostras, em triplicata, foram analisadas em Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Agilent, modelo axial 710, com o objetivo de verificar a concentração de metais nas frações em estudo. As amostras foram diluídas em HNO₃ 5% de acordo com as curvas de calibração dos padrões e os resultados são mostrados na Tabela 5.



Tabela 5: Dados de ICP-OES das frações M, NM e MIX

*Cd e Pb - não detectados

Nas frações das placas de circuito impresso de celulares obsoletos estudadas nesse trabalho foram encontradas, em média, 1950, 857 e 1435 g/L de cobre, para as frações NM, M e MIX, respectivamente, cujo metal é de grande interesse na área de mineração devido às suas propriedades como bom condutor de eletricidade e calor, e boa resistência à corrosão e variações mecânicas. Esta é a razão pela qual a concentração de Cu é maior que a concentração de todos os outros metais encontrados na composição dos PCBs. Ainda, apresenta alto valor de mercado era de US\$ 7089,78/ton em 2108 (8; 9)

Foram observadas as presenças de prata, alumínio, cálcio, cobalto, cromo, magnésio, manganês, sódio, níquel, estanho e zinco. A maioria desses metais, incluindo do ferro, são considerados contaminantes quando o objetivo é a recuperação do cobre, tendo em vista que a maioria destes metais são mais facilmente dissolvidos soluções fortemente ácidas e alcalinas do que o cobre. Sendo o processo biohidrometalúrgico em meio ácido, a tendência em se dissolver estes contaminantes antes do cobre é maior.

3 CONCLUSÃO

As placas de circuito impresso (PCIs) de celulares smartphones touchscreen fabricados a partir de 2010, utilizados nesse trabalho, foram caracterizadas através de: separação magnética nas quais as amostras foram fracionadas em Magnética (M), Não magnética (NM) e fração sem separação (MIX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de Raios-X (MEV/EDS) que mostrou a elevada heterogeneidade das amostras, ensaios de perda ao fogo apresentando 13,73; 8,26 e 8,81% de perda referente a fração polimérica nas frações NM, M e MIX, respectivamente. Foi realizada também a análise granulométrica cujos cálculos dos diâmetros d₁₀ obtidos foram 246,88; 703,90 e 1362,23 μ m, respectivamente para as frações NM, M e MIX, o d₅₀ 98,48; 644,48 e 1607,35 e d₉₀ de 1362,23; 1607,35 e 1575,41 para as frações NM, M e MIX, respectivamente. Ainda, foi possível também calcular os diâmetros médios de Sauter, 271,88; 489,57 e 391,87 μ m das frações M, NM e MIX. A análise química por ICP-OES das frações digeridas mostrou a presença de prata, alumínio, cálcio, cobalto, cromo, magnésio, manganês,



sódio, níquel, estanho e zinco e, ainda 857, 1950 e 1435 g/L de cobre frações M, NM e MIX, respectivamente, um metal de importante relevância econômica e ambiental, além da presença.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao suporte financeiro dado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) através dos Projetos de Pesquisa 2017/17344-5, 2012/51871-9 e 2016/05527-5 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através da bolsa de pos-doc (406271/2017-8).

REFERÊNCIAS

- 1 TRIBUNAL DE CONTAS DO ESTADO TCE. Fiscalização aponta que municípios descumprem lei de resíduos sólidos. 2016. Acesso em: 04 de out. 2017.Disponível em: https://www4.tce.sp.gov.br/6524-fiscalizacao-aponta-municipios-descumprem-leiresiduos-solidos.
- 2 SISTEMA NACIONAL DE INFROMAÇÕES SOBRE A GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS – SINIR. *Plano nacional de resíduos sólidos*. 2012. Acesso em: 29 de set. 2017.Disponível em: <u>http://sinir.gov.br/web/guest/plano-nacional-de-residuos-solidos</u>.
- 3 Joshi V, Shah N, Wakte P, Dhakephalkar P, Dhakephalkar A, Khobragade R, Naphade B, Sahikh S, Deshmukh A, Adhapure N. Comparative bioleaching of metals from pulverized and non-pulverized PCBs of cell phone charger: advantages of non-pulverized PCBs. Environmental Science and Pollution Research. 2017;24:28277-28286.
- 4 Choi MS, Cho KS, Kim DS, Kim DJ. Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering. 2004;39:2973-2982.
- 5 Tuncuk A, Stazi V, Akcil A, Yazici EY, Deveci H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. Minerals Engineering. 2012; 25:28-37.
- 6 Willian JH, Willians PT. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. Resources Conservation and Recycling. 2007;51:691-709.
- 7 Cui J, Forsseberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. Journal of Hazardous Materials. 2003;B99:243-263.
- 8 Xu Y, Li J, Lili L. Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. Procedia Environmental Science. 2016;31:162-170
- 9 LME (London Metal Exchange). (2018). LME Copper official prices. Acesso em: 29 de jun. 2018 Disponível em: https://www.lme.com/Metals/Nonferrous/Copper#tabIndex=0.