

Tema: Gestão de meio ambiente e recuperação e tratamento de rejeitos

CARACTERIZAÇÃO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE COMPUTADORES VISANDO RECUPERAÇÃO DE METAIS PRECIOSOS POR MEIO DE NANOPARTÍCULAS*

Marcos Paulo Kohler Caldas¹

Lucas Moraes de Sousa²

Viviane Tavares de Moraes³

Denise Crocce Romano Espinosa⁴

Jorge Alberto Soares Tenorio⁴

Resumo

O desenvolvimento da indústria de eletroeletrônicos associada ao barateamento dos produtos tem reduzido a vida útil de equipamentos levando a uma geração elevada de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). Um componente desse resíduo são as placas de circuito impresso, que possuem em sua composição altos teores de metais, que podem ser recuperados através de processos de reciclagem. O presente trabalho busca caracterizar placas mãe de computador, determinando sua quantidade de material orgânico, cerâmico e metálico. As placas foram direcionadas para cominuição, que foi realizada em moinho de facas com grelha de 9mm, seguida por um moinho de martelos, atingindo uma granulometria menor que 2mm. A amostra foi então quarteada, para uma maior homogeneização e passou por ensaio de digestão em água régia. O licor resultante foi diluído para determinação do teor dos metais Ag, Al, Au, Ba, Ca, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn, e Zn utilizando espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES). O sólido filtrado, também resultante da digestão em água régia, passou por um ensaio de perda ao fogo a 800°C por uma hora, para determinar o teor de material orgânico. Os resultados indicaram que o Cu é o metal de maior concentração com 22,5% na placa de circuito impresso e que a mesma possui 43,7% de metais, 31,9% de polímeros e 24,4% de cerâmicas. A prata representa 0,04% dos metais e sua obtenção será realizada na forma de nanopartículas a partir de rotas hidrometalúrgicas.

Palavras-chave: Reciclagem; Caracterização; Nanopartículas; Metais preciosos.

CHARACTERIZATION OF COMPUTERS PRINTED CIRCUIT BOARDS IN ORDER TO RECOVER PRECIOUS METAL NANOPARTICLES

Abstract

The electronics industry developing associated with the products cheapening has reduced the equipments useful life, leading to an increase in the generation of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). The Printed Circuit Boards (PCBs) are componentes of this residue, which have large metals content in its composition that can be recovered by recycling processes. This study aims to characterize PCBs from computers to determine the amount of organic, ceramic and metallic materials. PCBs were comminuted in a cutter mill with 9mm grid followed by an hammer mill, reaching a particle size less than 2mm. After sampling the comminuted PCBs were used in aqua regia digestion to determine the metals concentration: Ag, Al, Au, Ba, Ca, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn and Zn. So, the aqua regia liquor was diluted and the metals content were determined using an optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) and, the filtered solid underwent a loss on ignition test at 800°C during one hour to determine the organic material content. The results indicate that Cu is the metal with the highest concentration in the studied PCB (22.5%w.t.). This PCB has 43.7%w.t. of metals, 31.9%w.t. of polymers and 24.4%w.t. of ceramics. The Ag concentration represents 0.04%w.t. of the metals and its recovering will occur in nanoparticles form by hydrometallurgical processes.

Keywords: Recycling; Characterization; Nanoparticles; Precious metals.

¹ Doutorando, Eng. Química, Escola Politécnica, USP, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduando, Tecnologia Ambiental, SENAI Mario Amato, São Bernardo do Campo, SP, Brasil.

³ Doutora, Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, São Paulo, SP, Brasil

⁴ Professor(a), Dept. Eng. Química, Escola Politécnica, USP, São Paulo, SP, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A injeção de tecnologias cada vez mais avançadas no mercado faz com que aparelhos eletroeletrônicos se tornem descartáveis em períodos de tempo cada vez mais curtos. Em 2006, foram fabricados, aproximadamente, 34 milhões de televisores e 24 milhões de aparelhos de comunicação portátil, como celulares e pagers, nos E.U.A. [1]. No panorama econômico e desempenho setorial divulgado pela Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica, ABINEE [2], que apresenta as estatísticas do setor eletroeletrônico de 2003 a 2010, a quantidade de computadores vendidos teve um aumento de 437,5%. Segundo Rao [3], o tempo médio de vida útil de um computador é de 2 a 5 anos, após isso são descartados devido a defeitos ou por se tornarem obsoletos.

Em 2011 a geração de resíduo eletroeletrônico (REEE) no Brasil foi de 678.960t com previsão de acúmulo de 22,4 milhões de toneladas entre 2001 e 2030 Ribeiro [4]. As placas de circuito impresso (PCIs) representam 3% de todo resíduo eletroeletrônico gerado [5], assim pode-se estimar uma geração anual de 20.369 t de PCIs que serão descartadas.

As PCIs são encontradas em praticamente todos equipamentos eletroeletrônicos sendo compostas de metais, polímeros e cerâmicos. As PCIs de computadores pessoais, como todo REEE, são compostas basicamente de 30% de cerâmicos, 30% de plásticos e 40% de metais [6]. Em sua composição pode ser encontrada ainda metais preciosos como prata, ouro e paládio [7,8] e contaminantes como o chumbo, que, somado ao grave problema ambiental de uma má destinação do resíduo, torna a reciclagem sua melhor alternativa de tratamento. Existem muitos estudos para reciclagem de materiais através de processos químicos [9], térmicos [10] e mecânicos [11].

Os processos químicos se baseiam na transferência de metais, originalmente presentes em REEE ou em minérios, para uma solução através de extração sólido-líquido. Esta extração também conhecida como processo de lixiviação utiliza-se como agentes lixivantes soluções ácidas, alcalinas e salinas [12]. O processo de digestão em água régia consiste do contato direto de um sólido contendo metais, com uma mistura de ácido clorídrico com ácido nítrico concentrados na proporção de 3:1 [13].

A moagem das PCIs, etapa que antecede o processo de digestão em água régia, torna-se um procedimento importante, pois possibilita a liberação de materiais presentes no resíduo [14] além de aumentar a área da superfície de contato do sólido que passará pelo processo de lixiviação.

O alto custo dos processos de lixiviação associado a dificuldade na seletividade de separação dos metais pode inviabilizar economicamente o processo de reciclagem de placas de circuito impresso. A reciclagem de metais preciosos na forma de nanopartículas torna-se uma alternativa viável devido ao valor agregado e as várias aplicações de nanopartículas atualmente. Nanopartículas de prata, por exemplo, possuem aplicações em áreas variadas, podendo ser utilizados como aditivo para materiais poliméricos, materiais adsorventes de gases ou metais e ainda em aplicações biotecnológicas [15].

O objetivo deste trabalho foi fazer a caracterização de PCIs de computadores obsoletos identificando a quantidade de metais presentes em sua composição visando a recuperação de metais preciosos por meio de nanopartículas.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As PCs utilizadas foram cedidas pelo Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática da Universidade de São Paulo (CEDIR/USP), conforme Figura 1. Foram selecionadas placas *lead free* devido a substituição do chumbo por compostos de prata. Peças removíveis de maior tamanho como dissipadores de alumínio e componentes de refrigeração foram retirados manualmente.

Na sequência as PCs foram: cominuidas; caracterizadas por digestão em água régia, ICP-OES e perda ao fogo.

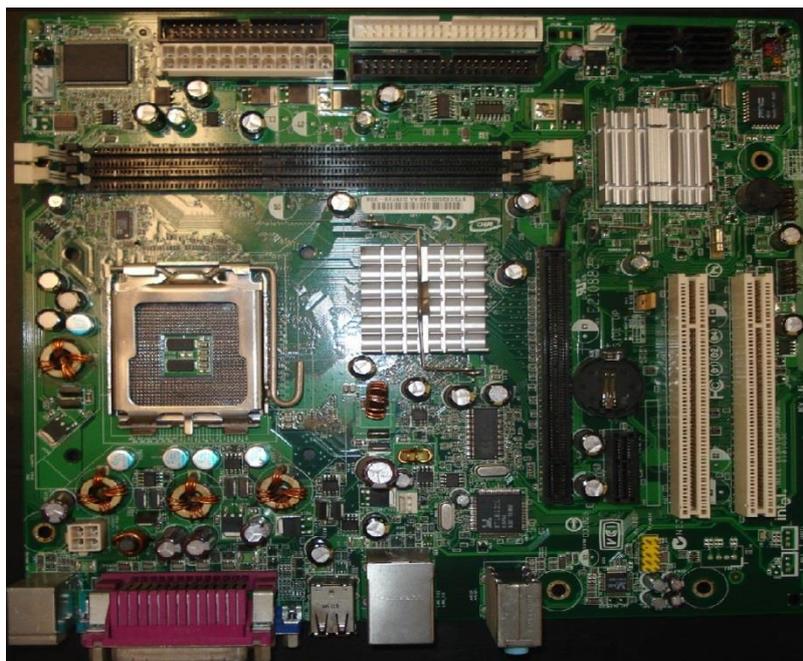


Figura 1. Placa lead free utilizada na caracterização.

2.1 Cominuição

Para redução do tamanho das PCs e facilitar sua moagem utilizou-se uma guilhotina manual para cortar as placas em quatro partes. Em seguida as PCs foram cominuidas em duas etapas, inicialmente passaram por um moinho de facas modelo RONE FA2305 com grelha de 9mm e depois por um moinho de martelos modelo MDM 18/18 da marca Astecma com grelha de 2mm. Após as etapas de cominuição das PCs, o material moído foi quarteado visando melhor homogeneização das amostras.

2.2 Caracterização

2.2.1. Digestão em água régia

Uma fração quarteada de 20 g foi solubilizada pelo contato direto com uma solução de água régia na relação de 3:1(HCl:HNO₃) na proporção sólido líquido de 1:20 [13] (1 g da alíquota para 20 ml de solução de água régia), portanto 20 g da amostra foi colocada em contato direto com 400 ml de solução ácida.

A solubilização dos metais em água régia foi feita durante 24 horas a temperatura ambiente.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Após esse período o sólido não lixiviado foi filtrado do licor lixiviado por meio de filtração simples utilizando-se papel de filtro quantitativo de porosidade $0,75 \mu\text{m}$. O resíduo não lixiviado foi lavado com água deionizada e mantido em estufa a $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 h para secar. Uma alíquota de 10 ml foi coletada do licor lixiviado para análise química em ICP-OES e determinação da quantidade de metais.

2.2.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Para a determinação da concentração de metais presentes no liquor de lixiviação foi realizada análise de ICP-OES.

2.2.3. Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo foi realizado em forno tipo mufla a 800°C por uma hora. Uma fração de aproximadamente 2g foi colocada em navícula de porcelana previamente pesada. A navícula foi inserida no forno, aquecido a 800°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, e permaneceu nessa temperatura por uma hora. Após esse tempo o forno foi desligado resfriando-se até a temperatura ambiente.

O material não volatilizado presente na navícula corresponde ao material cerâmico presente na fração estudada. A diferença entre a massa inicial e a massa calcinada corresponde aos polímeros presentes na PCI.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cominuição

Após a cominuição no moinho de facas o material moído foi pesado e apresentou perda de 0,22%. No moinho de martelos a perda foi de 1,30%, resultando em uma perda total de material durante a cominuição de 1,51%. A perda foi calculada pela diferença entre a massa inicial da amostra e a massa final após a respectiva cominuição, o que indica a baixa perda de materiais, principalmente de finos.

3.2. Caracterização

3.2.1. Digestão em água régia

Através do ensaio de digestão em água régia pôde-se determinar a quantidade de metais que compõe a PCI através do cálculo de perda de massa da amostra lixiviada. A Figura 2 apresenta a quantidade de metais presentes na placa de circuito impresso como porcentagem de material solúvel. Pode ser observado que a placa é composta de 43% de metais, isto é, material solúvel e 57% de materiais polímeros e cerâmicos, isto é, material insolúvel.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

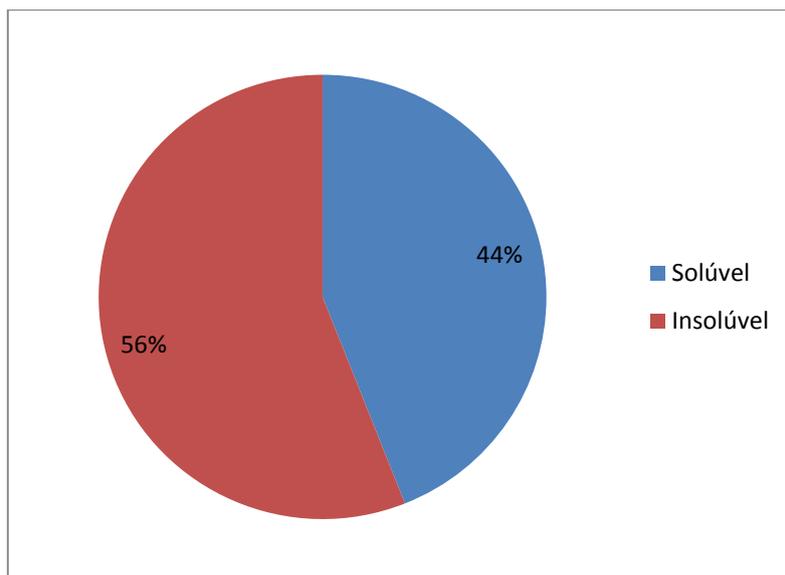


Figura 2. Porcentagem de material magnético e não magnético.

3.2.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A alíquota de 10ml do licor lixiviado foi devidamente diluído e após análise em ICP-OES a concentração dos metais presentes na PCI foi determinada como pode ser visto na Tabela 1.

O cobre é o metal em maior concentração na PCI, representando mais de 22% de sua composição, seguido do ferro com mais de 7% e do alumínio com quase 6%.

Considerando somente os metais a quantidade em massa de cobre é superior a soma de todos os outros metais. Isso ocorre devido a alta condutividade do cobre e sua aplicação nas camadas de trilhas da PCI [6].

Tabela 1. Resultados da análise de metais presente no licor lixiviado da água régia

Metais	% em massa PCI	% em massa Metais
Prata	0,018	0,040
Alumínio	5,7	12,988
Ouro	0,007	0,016
Bário	0,2	0,458
Cálcio	0,45	1,018
Cobre	22,5	51,401
Ferro	7,3	16,745
Níquel	0,4	0,926
Chumbo	0,03	0,063
Estanho	4,0	9,233
Zinco	3,1	7,113
Total	43,7	100,0

Apesar dos metais nobres representarem menos de 1% da PCI, o valor intrínseco desses metais podem chegar a 80% do valor da placa [7].

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

3.2.3 Perda ao fogo

O sólido não lixiviado na digestão em água régia, após filtrado e secado passou por ensaio de perda ao fogo. Após ser retirado do forno e pesado o resíduo apresentou perda de massa de 56,7%. Esse valor representa o percentual em massa do sólido não lixiviado volatizado, ou seja, material polimérico. A quantidade de material não volatizado (cerâmico) presente na navícula foi de 43,3%. Considerando que na digestão em água régia foi identificado que 43,7% da amostra inicial foi solubilizada, esta parcela corresponde a fração metálica da amostra inicial. Aplicando os percentuais das frações polímeras e cerâmicas identificadas no ensaio de perda ao fogo pode-se afirmar que a PCI estudada é composta ainda de 31,9% de polímero e 24,4% de cerâmicos, conforme Figura 3. Esses valores correspondem ao verificado por Menetti [6].

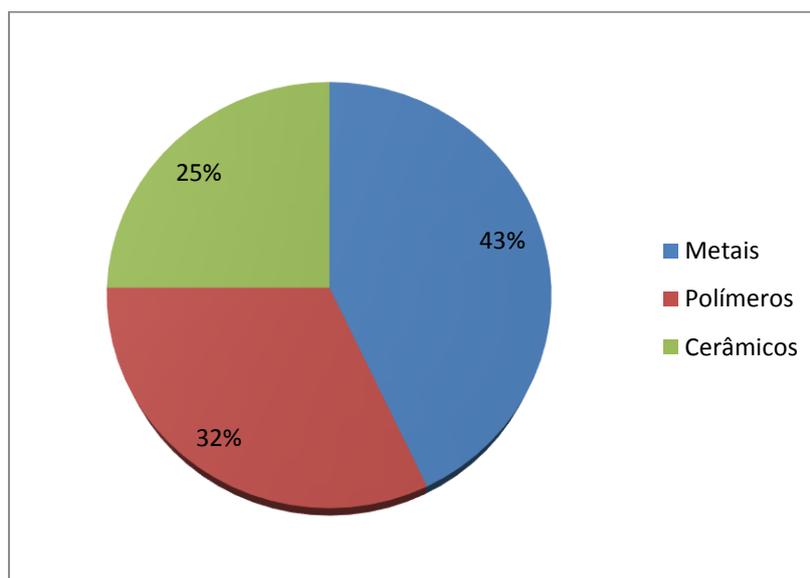


Figura 3. Composição dos materiais da PCI.

Com a identificação de prata nas PCIs estima-se que a rota para a reciclagem de nanopartícula de prata pode ser através de moagem, separação magnética, separação eletrostática, extração sólido-líquido, extração líquido-líquido, cristalização e redução.

Sendo que a síntese de nanopartículas de prata pode seguir a rota de redução do nitrato de prata com a adição de citrato de sódio em 39,3mM e temperatura de 100°C com agitação método *Turkevitch*[16], através da obtenção de extrato lixiviado e purificado contendo nitrato de prata.

As nanopartícula de prata podem ser aplicadas como aditivo para materiais poliméricos, materiais adsorventes de gases ou metais e ainda em aplicações biotecnológicas.

4 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento do trabalho foi possível concluir:

- Do processo de comuinuição somente 1,51% de perda de materiais.
- As PCIs lead free são compostas de aproximadamente 43% de metais, 25% de polímeros e 32% de cerâmicas.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



- A porcentagem dos metais presentes nas PCIs correspondem a: 0,018% de Ag; 5,7% de Al, 0,007% de Au, 0,2% de Ba, 0,45% de Ca, 22,5% de Cu, 7,3% de Fe, 0,4% de Ni, 0,03% de Pb, 4,0% de Sn e 3,1% de Zn.
- 0,018% de prata pode ser recuperada na forma de nanopartículas que podem ter aplicações em aditivo para materiais poliméricos, materiais adsorventes de gases ou metais e ainda em aplicações biotecnológicas.

Agradecimentos

Instituto Federal do Espírito Santo – IFES Campus Serra.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica -
Universidade de São Paulo.

REFERÊNCIAS

- 1 Unep. Recycling – from e-waste to resources. 2009.
- 2 Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. Panorama econômico e desempenho setorial. 2011 [acesso em 11 de nov. 2013] Disponível em: <http://www.abinee.org.br/informac/arquivos/pan2011.pdf>
- 3 Rao SR. Recycling Metal. In: Rao, S.R. (Ed.), Waste Management Series, vol. 7– Resources Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes, Elsevier Science 2006; (Chapter 7).
- 4 Ribeiro JCJ. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. Belo Horizonte, Centro Mineiro de Referência em Resíduos – CMRR. Palestra proferida por ocasião do “Seminário Internacional sobre Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos”, Belo Horizonte. 22 fev. 2011.
- 5 Zhou Y, Qiu K. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. J Hazard Mater. 2010; 175 823-828.
- 6 Menetti RP, Chaves AP, Tenório JAS. Obtenção de Concentrados Metálicos Não-ferrosos a partir de Sucata Eletrônica. In: Anais do 51º Congresso Anual da ABM. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Porto Alegre, RS. 1996; 4
- 7 Park YJ, Fray DJ. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, Journal of Hazardous Materials. 2009; 164 1152–1158.
- 8 Hagelucken C, Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling, in: Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, San Francisco, USA, 2006, p. 218–223.
- 9 Gloe K, Mühl P, Knothe M. Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waste products of the thick-layer technique, Hydrometallurgy 25. 1990; 99–110.
- 10 Hall WJ, Williams PT. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, Resour. Conserv. Recycl. 2007; 51 691–709.
- 11 Zhang S, Forssberg E, Arvidson B, Moss W, Aluminum recovery from electronic scrap by high-force eddy-current separators, Resour. Conserv. Recycl. 1998, 23 225–241.
- 12 Volsky A, Siergievskaya E. Theory of Metallurgical Processes Mir Publishers: Moscow. 1978; p. 12-19.
- 13 US EPA 3050b Method, Acid digestion of sediments, sledges, and soils, Washington, DC, 1996.
- 14 Luz AB, Costa LSN, Possa MV, Almeida SLM. Tratamento de minérios. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995; p155,174,187-200.
- 15 Alves JO. Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de resíduos sólidos carbonosos. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2011
- 16 Turkevitch J, Stevenson PC, Hillier J, Discuss. Faraday Soc. 1951, 11, 55.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.