

RECUPERAÇÃO DOS METAIS E SEPARAÇÃO DA LIGA DE SOLDA Sn-Pb DE RESÍDUOS DE FABRICAÇÃO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO UTILIZANDO SISTEMAS TERMODINÂMICOS AUTORREAGENTES

BUZIN, P.J.W.K.¹, HECK, N.C.², TUBINO, R.M.C.³

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul - LEAmet - Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia, Centro de Tecnologia, Porto Alegre-RS e-mail: pedrobuzin@terra.com.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul - NTCm – Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, Centro de Tecnologia, Porto Alegre-RS. e-mail: heck@ufrgs.br.

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul, - LEAmet – Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia, Centro de Tecnologia, Porto Alegre, RS. e-mail: rejane.tubino@ufrgs.br

RESUMO

A fabricação de Placas de Circuito Impresso (PCI) gera efluentes e resíduos sólidos, dentre os quais aparas contendo os metais cobre e liga de solda estanho/chumbo. No presente trabalho estuda-se a possibilidade de recuperação dos metais destes resíduos através de um processo hidrometalúrgico autorreagente. Neste procedimento é feita a solubilização dos metais através de reações de dissolução ácida controlada em meio clorídrico oxidante a 90°C, seguido de cementação do cobre sem contaminação da solução. No processo é obtido cobre metálico, sais de estanho e chumbo, resíduos desmetalizados e resíduos contendo somente cobre. Fundamentando o estudo experimental, efetuaram-se simulações termodinâmicas dos sistemas relevantes com o auxílio da ferramenta computacional FactSage.

PALAVRAS-CHAVE: circuito impresso; cobre; estanho; chumbo.

ABSTRACT

The manufacture of Printed Circuit Boards (PCB) generates wastewater and solid waste, among them, PCB shavings containing copper and tin-lead solder alloy as scrap metal. In this paper, the possibility of recovery of metals from such wastes through a hydrometallurgical self-reacting process was studied. In this procedure, the solubilization of metals is made by controlled dissolution reactions using hydrochloric acid in an oxidizing media at 90 [°C], followed by copper cementation without solution contamination. Metallic copper, tin and lead salts, demetallized waste and waste containing only copper are obtained in process. Basing the experimental study, thermodynamic simulations of relevant systems are made with the aid of FactSage computational tool.

KEYWORDS: printed circuit; copper; tin; lead.

1. INTRODUÇÃO

As Placas de Circuito Impresso (PCI) são parte integrante da maioria dos equipamentos eletroeletrônicos e são compostas por filmes poliméricos, poliamidas ou compósitos de fibra de vidro e resinas termoendurecíveis (BERNARDES, 2009). Estas placas possuem a superfície coberta numa ou nas duas faces por uma fina película de um metal bom condutor de eletricidade, geralmente cobre, na qual são delimitadas trilhas condutoras que formarão interconexões com os componentes eletrônicos fixados posteriormente.

Basicamente, a fabricação das PCI é iniciada com a elaboração do lay-out do circuito. Através de métodos serigráficos ou fotográficos é feita a demarcação das trilhas que irão compor o circuito e o cobre em excesso é removido através de processos químicos de corrosão, cujos efluentes também tem sido estudados (SCOTT *et al.*, 1997). Atualmente, em alguns processos de fabricação, é feita a deposição eletrolítica de uma camada de liga estanho/chumbo (67/33) sobre a superfície de cobre. Este procedimento facilita o acoplamento posterior dos componentes eletrônicos em sistemas automatizados de soldagem. No processo de fabricação das PCI são gerados resíduos sólidos na forma de aparas, originados pela adequação de tamanho e pela retirada de partes onde localizam-se os contatos elétricos dos banhos de recobrimento da liga Sn/Pb nas placas acabadas. Além destes, existe o descarte de placas não-conformes.

O objetivo do presente trabalho é estudar a remoção, separação e recuperação dos metais não-ferrosos (Cu, Sn e Pb) existentes em resíduos sólidos da fabricação de PCI, mediante um sistema hidrometalúrgico autorreagente, no qual parte do cobre seja recuperado na forma metálica e seja obtida a decapagem da liga de solda (Sn/Pb), separando-a do substrato composto pelas placas poliméricas revestidas com cobre.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais utilizados e sua caracterização

No presente estudo foram empregados resíduos sólidos de fabricação de PCI provenientes de uma fábrica do setor. Os resíduos, na forma de aparas com aproximadamente 30 a 40 cm de comprimento, consistem de um substrato composto de polímero reforçado com fibra de vidro e revestido em ambas as faces com uma lâmina de cobre. Sobre a lâmina de cobre encontra-se um depósito eletrolítico de liga Sn/Pb, na proporção aproximada de 63% de estanho e 37% de chumbo. Os resíduos são provenientes do ajuste de tamanho e remoção de contatos das placas fabricadas.

O percentual médio aproximado dos metais existentes nos resíduos foi determinado através de um ensaio de dissolução diferencial. Por este procedimento, uma amostra foi submetida previamente a uma diminuição de tamanho através do corte das aparas em frações com três a cinco centímetros de comprimento, com auxílio de uma guilhotina. Após, preparou-se três lotes de resíduos, com massa de 50 gramas cada, sendo cada lote submetido à dissolução total dos metais presentes utilizando-se de ácido nítrico p.a. em excesso. O resíduo desmetalizado, lavado e seco na temperatura ambiente é pesado e por diferença com a pesagem inicial se obtém a massa dos metais cobre e liga de Sn/Pb existente.

Em sequência, dispendo-se de resíduos de placas somente revestidas de cobre e pertencentes ao mesmo lote de fabricação, cuja quantidade de metal é mesma para cada aplicação, efetuou-se procedimento similar, obtendo-se a massa média de cobre do resíduo. Por diferença entre o teor total dos metais e o teor de cobre, obtém-se o percentual aproximado de liga Sn/Pb.

2.2. Metodologia e procedimento de dissolução e separação dos metais

Para a execução dos ensaios, um lote de 4 kg de resíduo foi submetido a uma preparação prévia que consistiu no corte das aparas em pedaços de três a cinco centímetros de comprimento, para que coubessem com folga em béqueres de 500 mL de capacidade. Em sequência o lote foi homogeneizado e quarteadado, separando-se as quantidades necessárias a cada ensaio. O processo de separação dos metais existentes nos resíduos de PCI ocorre através de um processo hidrometalúrgico em duas etapas distintas, as quais adiante encontram-se descritas.

2.2.1. Etapa de dissolução total dos metais

Nesta etapa é feita a preparação de uma solução de trabalho contendo os metais cobre, estanho e chumbo na forma de cloretos. Esta solução é preparada mediante a remoção total das camadas metálicas existentes no resíduo mediante uso de ácido clorídrico p.a. diluído em meio oxidante, proporcionado por pequena adição de ácido nítrico p.a. A dissolução ocorre no intervalo de temperatura entre 70 e 90°C mediante aquecimento em banho de areia. Foram efetuados ensaios qualitativos em quantidades individuais de 30g de resíduos e utilizando-se 200 mL de soluções de HCl p.a. a 30, 40 e 50% em volume para cada ensaio e que correspondem às concentrações aproximadas de 3,6; 4,8 e 6,0 Molar, respectivamente. O caráter oxidante foi obtido pela adição de 0,2 mL de HNO₃ p.a./g de resíduo.

2.2.2. Etapa de cementação do cobre e dissolução da camada de liga Sn/Pb

O procedimento nesta etapa foi aplicado a todos os ensaios. Após o ataque da solução clorídrica em meio oxidante, separa-se da solução as aparas desmetalizadas. Após, coloca-se 40g de resíduo bruto na solução. Mantendo-se a temperatura na faixa de 70 a 90 °C e o volume da solução com adição de água deionizada, obtém-se as condições de cementação do cobre existente na solução de trabalho previamente preparada. Em decorrência, dissolve-se a camada de liga de solda Sn-Pb, a qual passa à solução. Após separação do resíduo contendo a camada de cobre subjacente e resfriando a solução em temperatura ambiente, deposita-se cloreto de chumbo, que é pouco solúvel no meio de reação pelo efeito do íon comum. O cloreto de estanho permanece na solução. Os produtos do processo são: resíduo isento de metais, cobre metálico, cloreto de chumbo sólido, cloreto de estanho em solução e resíduo somente com a camada de cobre. Na Figura 1 observa-se o fluxograma global do processo.

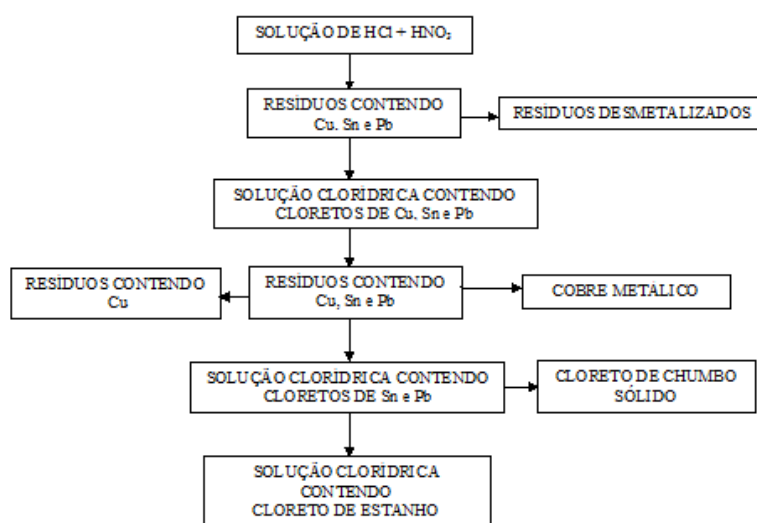


Figura 1. Fluxograma do processo de recuperação dos metais de resíduos de PCI.

2.2.3. Ensaio de dissolução e cementação progressiva

Foi executado também um ensaio de dissolução e cementação progressiva, objetivando verificar o rendimento do processo e possíveis interferências. Com este objetivo, efetuou-se um ensaio pontual de dissolução dos metais de 400 g de resíduos, utilizando-se 2000 mL de solução de HCl 4,8M com adição de HNO₃ e temperatura conforme descrito em 2.2.1. Após a retirada dos resíduos desmetalizados, a solução foi diluída a 3000 mL e adicionada da quantidade inicial de 600g de resíduo bruto. Posteriormente, foram feitas adições sucessivas de resíduo de 100 em 100g até atingir a massa de 1200g.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Dados dos resíduos de PCI

Na Tabela I encontram-se os resultados referentes ao percentual de material de substrato e ao teor médio de metais presentes nos resíduos. Pode-se observar que a massa média de metais representa uma fração significativa (18,5%), o que torna especialmente atrativa a recuperação.

Tabela I. Constituição do resíduo empregado.

Item	%
Substrato de fibra de vidro	81,5
cobre	10,5
Liga Sn/Pb	8

3.2. A dissolução dos metais dos resíduos

Efetuando-se os ensaios qualitativos de dissolução da camada metálica dos resíduos, verificou-se que o ataque somente com o ácido clorídrico nas concentrações indicadas possui uma cinética lenta. Entretanto, ao adicionar-se 6,0 mL de HNO₃ em quantidades progressivas de 2mL e atingindo-se a temperatura de 80°C, a reação se completa em poucos minutos. A decapagem acontece em todas as concentrações, ocorrendo um progressivo escurecimento da solução. A cinética, entretanto, é mais rápida nas concentrações de HCl mais elevadas. As soluções de metais dissolvidos foram aproveitadas posteriormente para ensaios qualitativos de cementação. Na Figura 2 pode ser observado o ataque dos resíduos somente com as soluções de HCl, que apresentaram baixa reatividade, e na Figura 3, após a adição de ácido nítrico.



Figura 2. Ataque dos resíduos somente com HCl.



Figura 3. Ataque dos resíduos com HCl e adição de HNO₃.

3.3. A cementação do cobre e a dissolução da camada de liga Sn/Pb

Efetuada-se ensaios de cementação do cobre com as soluções de metais provenientes dos ensaios de dissolução efetuados anteriormente, conforme descrito no item 2.2, verificou-se a formação de cobre metálico e dissolução da camada de liga de solda Sn-Pb em todas as concentrações testadas. Observou-se também o progressivo clareamento da solução na medida em que prosseguia a reação de cementação, obtendo-se a retirada da camada de liga Sn-Pb, que passa à solução, permanecendo o resíduo somente com a película de cobre subjacente. Na Figura 4 pode ser observado o aspecto das soluções antes da introdução de novas quantidades de resíduo e na Figura 5, após a reação de cementação, podendo-se observar os resíduos sem a camada de liga Sn/Pb. O cobre cementado deposita-se ao fundo dos béqueres.



Figura 4. Soluções antes da cementação.



Figura 5. Soluções após a cementação do cobre.

A ocorrência da reação de cementação está vinculada à mudança do sistema reagente, que passa de oxidante, onde é favorecida a dissolução do cobre e da liga de solda, assumindo na segunda etapa um caráter redutor. Esta mudança está relacionada com o esgotamento do agente oxidante, no caso o ácido nítrico e à introdução de uma nova quantidade de resíduo, onde a liga de solda Sn/Pb atua, dentro de condições termodinâmicas favoráveis, como agente de redução do cobre que se encontra em solução.

Na Figura 6 observa-se a precipitação do cloreto de chumbo quando ocorre o resfriamento da solução. Com isso, é necessário a retirada do cobre cementado e das aparas com a solução ainda à quente. O cobre cementa-se de uma forma não aderente, o que é favorável ao processo, e apresenta-se em filamentos, como pode ser observado na Figura 7. Nas condições do experimento, o estanho permanece em solução na forma de cloreto.

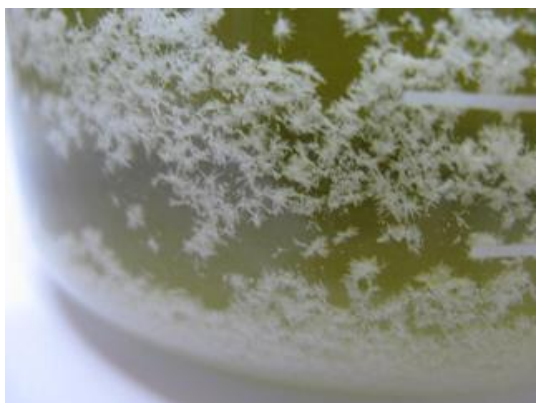


Figura 6. Cloreto de chumbo precipitado.



Figura 7. Aspecto do cobre cementado.

O resultado do ensaio de dissolução e cementação progressiva, conforme item 2.2.2, encontra-se na Tabela II, a seguir.

Tabela II. Dados referentes ao ensaio pontual de dissolução/cementação.

Item	Massa (g)
Resíduo desmetalizado	400
Resíduo deplacado de liga Sn/Pb	1000
Cobre recuperado	23,4
Liga de solda dissolvida	77,3

Verificou-se que a partir de 1000 g de resíduo adicionado passou a ocorrer uma relativa perda de eficiência, interrompendo-se a partir daí a adição de novas quantidades de resíduos. Este fato sinaliza que existe um intervalo de concentração dos constituintes do sistema onde o processo é otimizado. A eficiência da remoção da liga de solda é de aproximadamente 97% e a recuperação do cobre dissolvido inicialmente é de 52%, permanecendo o restante ainda em solução.

3.4. Avaliação e fundamentação termodinâmica do processo

Fundamentalmente, o processo de recuperação dos metais no presente estudo consiste, tanto quanto possível, na utilização das propriedades dos elementos contidos nas próprias placas, num sistema aqui denominado de autorreagente, no qual são favorecidas reações químicas apropriadas e tendentes a propiciar a separação dos metais presentes nos resíduos. Segundo Havlik *et al.*, (2010), o cobre só é lixiviado significativamente em um ambiente oxidante. Para o caso do HCl, como não é um ácido oxidante, não se espera uma reação significativa a menos que sejam tomadas medidas compensadoras. Além disto, a placa também contém Sn e Pb. Uma análise termodinâmica da dissolução destes metais em uma solução aquosa de HCl, em atmosfera composta por uma mistura dos gases Ar-O₂ na temperatura de 25 °C pode ser observada na Figura 8. Para esta análise usou-se 1 litro de uma solução com 3 % em massa de HCl e a massa de cobre inicial em 1 mol ou 63,5g. A massa total da solda estanho empregada foi variável, de 10 a 40 g.

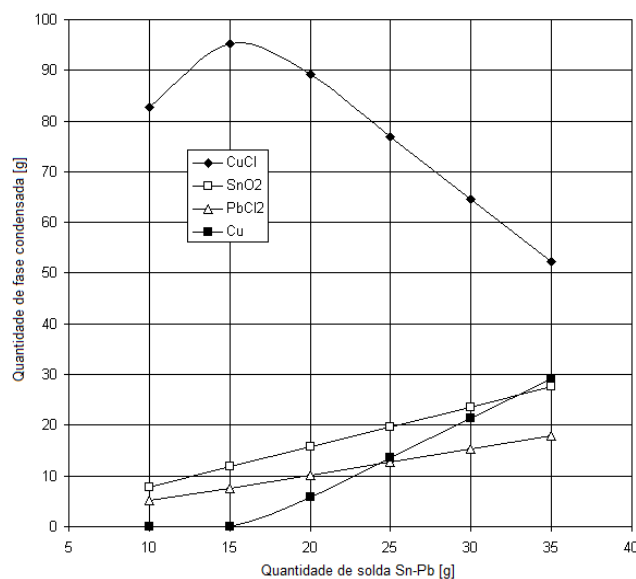


Figura 8. Quantidade de fases condensadas em estado de equilíbrio em função da quantidade adicionada de liga de solda Sn-Pb em 1 litro, 3% em massa de solução de HCl e 1 mol de cobre a 25°C; atm: 0,35 mol O₂.

Observando-se os resultados da simulação, nota-se que – havendo oxigênio – há uma quantidade de solda estanho que se dissolve integralmente na solução de ácido clorídrico. Esta região pode ser entendida como aquela onde tanto a solda quanto o cobre metálico se dissolvem integralmente.

Na massa de precipitados se destaca a de CuCl . Quantidades maiores de solda, contudo, provocam a ‘transferência’ do cobre, do cloreto para a fase metálica. Um resultado semelhante se dá com a temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$. Apenas a quantidade de cloreto de cobre aumenta, em detrimento da quantidade de cobre metálico. Da observação dos resultados pode-se dizer que existem condições nas quais a solução pode dissolver todos os metais e, se as resistências relacionadas com a cinética da precipitação das fases condensadas não-metálicas for considerável, a solução aquosa será a única fase condensada no estado de equilíbrio metaestável.

Pode-se dizer, também, que é possível provocar a cementação do cobre dissolvido – objetivo do processo – fazendo-se a quantidade de solda estanho ultrapassar um certo valor no sistema. Isso pode ser entendido, na prática, como a adição de uma nova carga de placas a uma solução preta (contendo apenas metais *dissolvidos*). O cobre destas placas provavelmente não se dissolveria, porém, ele seria tratado posteriormente com uma solução ácida nova. É interessante ressaltar a posição relativamente vantajosa da solda estanho nesta cementação, pois, uma vez que ela recobre a lâmina de cobre da placa, está, assim, diretamente exposta à solução ácida.

Observando-se, num diagrama simplificado, o potencial das meias-células envolvendo os íons dos metais Cu, Pb e Sn (puros), Figura 9, percebe-se que os metais Pb e Sn podem cementar de modo muito efetivo os íons cúpricos de uma solução aquosa. Isto se deve à combinação fortuita, mas muito favorável, da coexistência do mais nobre dentre os metais básicos – o cobre – com dois metais muito ativos: chumbo e estanho. Na realidade, o Pb e o Sn estão ligados no metal de solda; contudo, a análise simplificada fica justificada quando se sabe que a liga consiste de uma mistura de grãos de duas fases quase ‘puras’: FCC (97.9 % Pb) e BCT (99.6.% Sn).

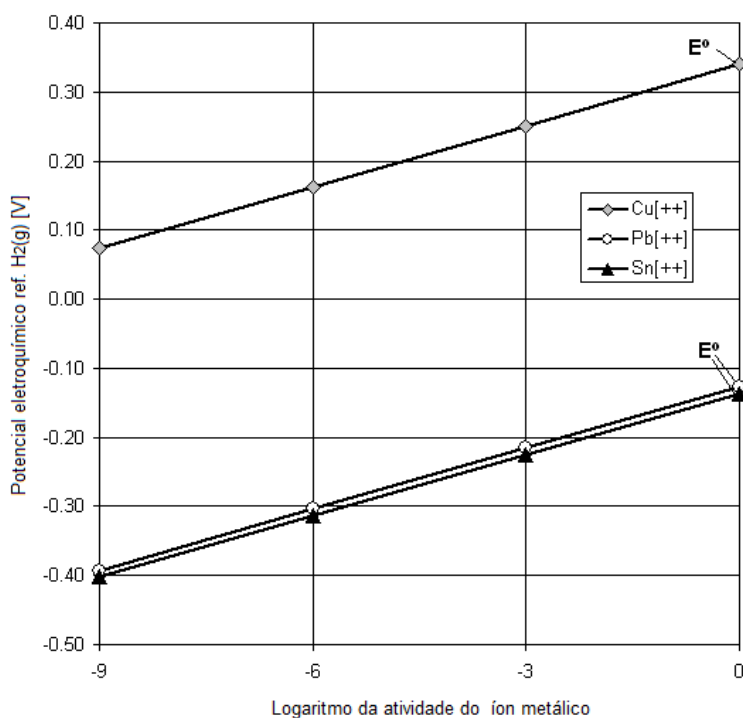


Figura 9. Potencial eletroquímico (em relação ao potencial de hidrogênio) em função do logaritmo da atividade dos íons aquosos para a redução de meia célula de Cu^{+2} , Pb^{+2} , e Sn^{+2} .

Mas, mesmo a cementação de metais relativamente nobres como o cobre, sabe-se, pode ser prejudicada pela presença de muito oxigênio dissolvido e acidez elevada, pois o potencial padrão da meia célula da produção de oxigênio gasoso é muito nobre, com 1.23 V. Contudo, o sobrepotencial associado à produção de bolhas de uma espécie gasosa é capaz de abrandar em certo grau reduções deste tipo.

Por outro lado, íons de cloro na solução aquosa promovem a formação de uma camada solta do depósito cementado composta de partículas com uma estrutura dendrítica (ARTAMONOV e POSOMOV, 1976). Uma camada solta é importante, pois facilita sobremaneira a retirada do cobre metálico da célula. Sua obtenção também é incentivada por uma alta voltagem da célula galvânica de cementação – como é o caso entre o cobre e a liga de solda.

4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que é possível efetuar a dissolução e separação dos metais cobre, estanho e chumbo, presentes em resíduos de fabricação de PCI, mediante um processo hidrometalúrgico autorreagente, utilizando-se das propriedades dos próprios elementos. A solução de sais metálicos obtida na etapa de dissolução age como um conveniente deplacante da camada de liga de solda dos resíduos tratados na segunda etapa, depositando cobre metálico. O processo, então, torna-se atrativo pela seletividade e economia de reagentes. Entretanto, ficou evidenciado tanto nos ensaios práticos como na análise teórica, a existência de fatores limitantes ao processo, sendo um deles o intervalo de concentrações dos constituintes do sistema em cada etapa. Tornam-se necessários, então, estudos complementares buscando a otimização do processo e ao esclarecimento dos demais fenômenos e fatores interferentes.

5. REFERÊNCIAS

ARTAMONOV, V. P., POMOSOV, A. V. Manufacture of copper powder by cementation in the presence of surface active agents. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Volume 15, nr. 4, 247-249, 1976.

BERNARDES I.P.T.P., Reciclagem de placas de circuitos eletrônicos. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova Lisboa, 2009.

HAVLIK, T; ORAC, D.; PETRANIKOVA, M.; MISKUFOVA, A.; KUKURUGYA, F.; TAKACOVA, Z. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. In *Journal of Hazardous Materials*, n° 183, pg 866-873, 2010.

SCOTT, K.; CHEN, X.; ATKINSON, J.W.; TODD, M.; ARMSTRONG, R.D. Electrochemical recycling on tin, lead and copper from stripping solution in the manufacture of circuit boards. In *Resources, Conservation and Recycling*, n° 20, pg 43-45, 1997.