

CONCENTRAÇÃO DE METAIS CONTIDOS EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE COMPUTADORES DESCARTADOS

RIBEIRO, P.P.M.¹, GUIMARÃES, Y.F.², SANTOS, I.D.³, DUTRA, A.J.B.⁴

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. pmedeirosribeiro@poli.ufrj.br

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. yurino@poli.ufrj.br

³Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. iranildes@gmail.com

⁴Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. adutra@metalmat.ufrj.br

RESUMO

O consumo de produtos eletroeletrônicos cresceu muito nas últimas décadas. Esses produtos tornam-se obsoletos em curto intervalo de tempo, gerando o lixo eletrônico com grande quantidade de materiais nocivos à saúde além de metais de elevado valor agregado. Neste trabalho, placas de circuito impresso (PCIs) de computadores que seriam descartados, foram analisadas. As PCIs foram cominuídas, classificadas por peneiramento e as diferentes frações de tamanho foram processadas em classificador tipo zig-zag. O teor de cobre, inicialmente de 13,82%, subiu para 48,8% após a passagem do material das PCIs pelo classificador. A recuperação foi superior a 88%. O teor total de metais aumentou de 39,5% para 89 % com recuperação de mais de 82% para uma faixa de tamanho de partícula entre 0,2-0,1 mm. A separação magnética preliminar mostrou-se eficiente para a concentração do níquel. O teor de ouro subiu de 200 ppm para mais de 8000 ppm após concentração manual. Os resultados indicaram que a utilização do classificador em zig-zag para separar e concentrar os metais se mostrou efetiva e sem a geração de efluentes líquidos e gasosos.

PALAVRAS-CHAVE: placas de circuito impresso; reciclagem; recuperação; cobre; ouro.

ABSTRACT

The consumption of electronic products has grown in last decades. These products become obsolete in a short period of time, generating electronic waste, which present a heavy load of materials harmful to health besides metals with considerable value. In this work, printed circuit boards (PCBs) of computers that would be discarded were analyzed. The PCBs were comminuted, classified by sieving and the metallic materials were processed in zig-zag type classifier. The copper content, initially 13.82%(wt) rose to 48.8%(wt) after being processed by the classifier. The recovery was above 88%. The total content of metals grew from 39.5%(wt) to 89%(wt) with recovery of more than 82% for the particle size in the range of 0.2 to 0.1 mm. A preliminary magnetic separation test has shown to be promising for the concentrate of nickel. The gold content has increased from 200 ppm to more than 8000 ppm after manual concentration. Results indicate that the use of zig-zag classifier to separate and concentrate the metals was effective without generating liquid and gaseous effluents

KEYWORDS: printed circuit board; recycling; recovery; copper; gold.

1. INTRODUÇÃO

Computadores, celulares, TVs, entre vários outros produtos, se tornaram ferramentas indispensáveis para a sociedade moderna. Novos modelos desses produtos surgem com frequência cada vez maior, tornando obsoletos os de geração anterior, formando, assim, o lixo eletrônico (ZHANG e FORSSBERG, 1999). Estima-se que a geração de lixo de equipamentos elétricos e eletrônicos em todo o planeta, esteja em torno de 20 a 50 milhões de toneladas por ano ((LEEE, 2003). As placas de circuito impresso (PCIs) são componentes essenciais da maioria dos equipamentos elétricos e eletrônicos. As PCIs são formadas basicamente por materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos (HE *et al.*, 2006).

Os métodos envolvendo a recuperação de metais das PCIs encontrados na literatura envolvem processos mecânicos, piro e hidrometalúrgicos (Chao *et al.*, 2011). O processamento mecânico pode envolver operações tais como desmontagem, britagem, moagem, classificação e vários métodos de concentração (eletrostática, magnética, gravimétrica, etc.). Esses métodos apresentam vantagens quando comparados com os processos piro e hidrometalúrgicos por não gerar tanta poluição do meio ambiente (Ron e Penev, 1995) e diminuir a quantidade de material a ser processado quimicamente.

O objetivo desse trabalho foi concentrar os metais presentes nas PCIs, especialmente o cobre, por meio do uso de um classifica tipo zig-zag.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As placas de circuito impresso (PCIs) foram coletadas de computadores obsoletos que seriam descartados dos laboratórios da COPPE/UFRJ. Inicialmente, foi realizada uma desmontagem manual para remoção dos componentes eletrônicos, tais como capacitores, resistores, baterias e contatos elétricos (ricos em ouro). Após esta separação, as PCIs foram picotadas a um tamanho aproximado de 20 x 80 mm e em seguida foram cominuídas em moinho de facas tipo Wyllie a um tamanho inferior a 1,2 mm. O passo seguinte foi peneirar o material e concentrar os metais por meio do uso de um classificador tipo zig-zag.

2.1. Classificação em zig-zag

A separação dos metais dos demais materiais (plásticos e cerâmicos) presentes nas PCIs foi realizada em classificador zig-zag, usando amostra com tamanho de partículas entre 0,8 e 0,1 mm com vazão de ar variando de 8 a 19 m³/h. A Figura 1 apresenta um esquema simplificado do classificador zig-zag (adaptado do modelo da USBM - United States Bureau of Mines) (SAMPAIO, 2005) construído no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

O classificador possui uma área de seção transversal de 44 x 95 mm que muda de direção a cada 65 mm de altura e com declividade de 60° com a horizontal. A alimentação é realizada na parte superior do equipamento, enquanto que a injeção de ar é realizada pela parte inferior. Para determinar a faixa de vazão de ar adequada para os ensaios foi construído um diagrama de Schtyl (supondo as partículas esféricas), utilizando as equações de 1 a 4 e os dados da Tabela 1. Este diagrama delimita as fronteiras entre leito fixo-fluidizado (Equação 1) e leito fluidizado-transporte pneumático (Equação 2). As coordenadas são o número de Reynolds (Re) e o número de Froude (Fr) e as retas superpostas representam o diâmetro das partículas (equação 3) e a velocidade linear do gás (Equação 4) . A partir do diagrama, os parâmetros operacionais foram reduzidos a apenas dois: tamanho de partículas e velocidade linear do gás (SULLIVAN, 1982).

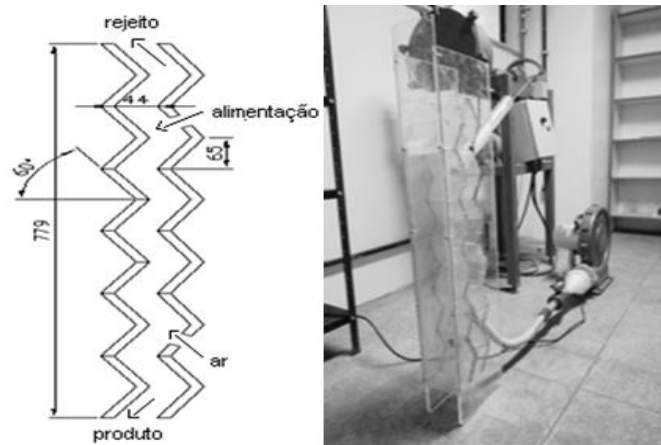


Figura 1. Esquema simplificado do Classificador zig-zag (adaptado do modelo da USBM - United States Bureau of mines) (SAMPAIO, 2005, AMBIENTE BRASIL, 2010), utilizado para concentrar os metais presentes nas PCI's.

$$Fr = \frac{\varepsilon^3(\rho_s - \rho_g)}{\rho_g \left(\frac{150(1 - \varepsilon)}{Re} + 1.75 \right)} \quad (1)$$

Onde ε é a porosidade mínima de fluidização, ρ_s é a densidade do sólido e ρ_g é a densidade do fluido (ar).

$$Fr = \frac{4}{3} \varepsilon^{4.65} \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_s C_d} \right) \quad (2)$$

Onde ε tende a 1. C_d é o parâmetro usado para descrever o comportamento das partículas sólidas entre o leito fluidizado e o transporte pneumático (27) cujos valores são apresentados na Tabela I.

Tabela I. Números de Reynolds para diferentes valores de C_d (SULLIVAN, 1982).

	0,1	10	10	100	1000
R_e					
C_d	245	28	4,4	1,1	0,46

$$\log Fr = 2 \log Re + \log \frac{\mu^2}{g \rho_g^2 d_p^3} \quad (3)$$

Onde μ é a viscosidade do fluido, d_p é o diâmetro de partícula do material cominuído, u a velocidade linear do fluido, g a aceleração da gravidade é representada pela equação (3).

$$\log Fr = -\log Re + \log \left(\frac{u^3 \rho_g}{\mu g} \right) \quad (4)$$

Onde μ é a viscosidade do fluido, d_p é o diâmetro de partícula do material cominuído, u a velocidade linear do fluido, g a aceleração da gravidade são descritas pela equação (4).

2.2 Análises químicas

Para quantificar a concentração dos metais presentes nas frações selecionadas, no peneiramento, na concentração em classificador zig-zag e magnética, foram utilizadas amostras de 1 g dissolvidas em 400 mL de água régia seguida de análise por absorção atômica, modelo AA 6800 da Shimadzu. Para se quantificar o ouro presente nas aparas das PCIs, obtido por processamento manual, foi utilizada solução de HNO_3 7 mol.L⁻¹ seguido de filtração e pesagem.

A caracterização qualitativa dos metais presentes nas amostras foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL – JSM 6460, acoplado a um sistema de microanálise por energia dispersiva (EDS). As densidades das diferentes frações granulométricas foram determinadas por picnometria.

3. RESULTADOS

Com o objetivo de se liberar os materiais metálicos, as PCIs foram picotadas e cominuídas. A Figura 2A apresenta a imagem de uma PCI contendo os constituintes elétricos e eletrônicos e a Figura 2B PCIs após cominuição.

A presença dos elementos metálicos, na amostra, foi identificada por MEV e EDS, conforme mostra a Figura 3. As micrografias das Figuras 3A e 3B foram obtidas após cominuição das PCIs. Através dos espectros de EDS, foi possível identificar a presença dos metais cobre, alumínio, chumbo, níquel e estanho que são os predominantes nas PCIs. A presença de silício e carbono se deve aos materiais cerâmicos e poliméricos presentes nas PCIs.

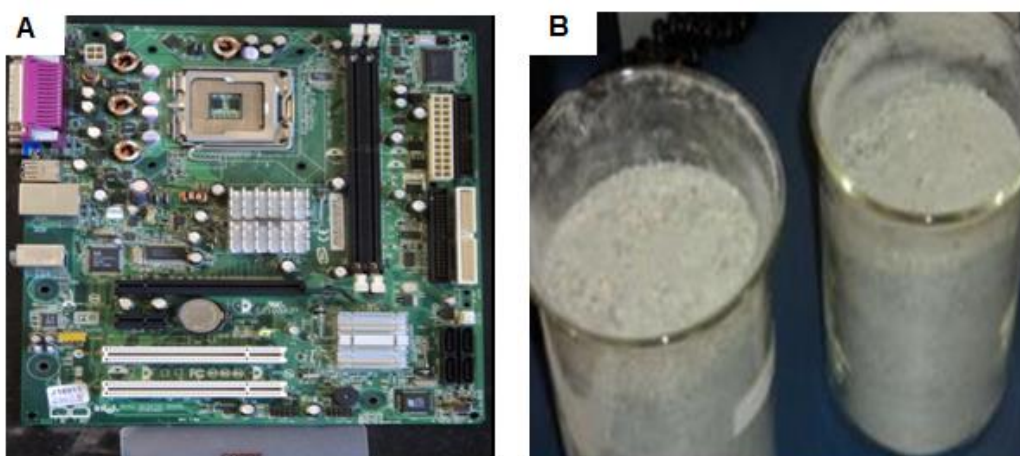


Figura 2. Imagens de uma PCI. (A) antes e (B) após cominuição.

A micrografia e o espectro de EDS da Figura 3C foram obtidos das aparas (removidas por processamento manual) das PCIs onde se identifica, visualmente, maior concentração de ouro e as partículas de ouro removidas do substrato após a dissolução parcial do material das PCIs com HNO_3 .

A análise química indicou que a concentração de ouro contida, nestas aparas, foi de aproximadamente 8.000 ppm. A Tabela 2 apresenta a percentagem de cobre, zinco, níquel, alumínio, chumbo e estanho, metais previamente identificados por MEV/EDS, presentes nas seguintes faixas granulométricas: 0,85-0,60; 0,2-0,1 e abaixo de 0,1 mm. O objetivo da análise foi verificar se havia segregação de metais em alguma faixa de tamanhos específica. Pode-se observar

na Tabela II que as faixas de tamanhos mais grosseiros possuem maior densidade média e consequentemente maior teor de metais, onde se destaca o cobre com cerca de 26%.

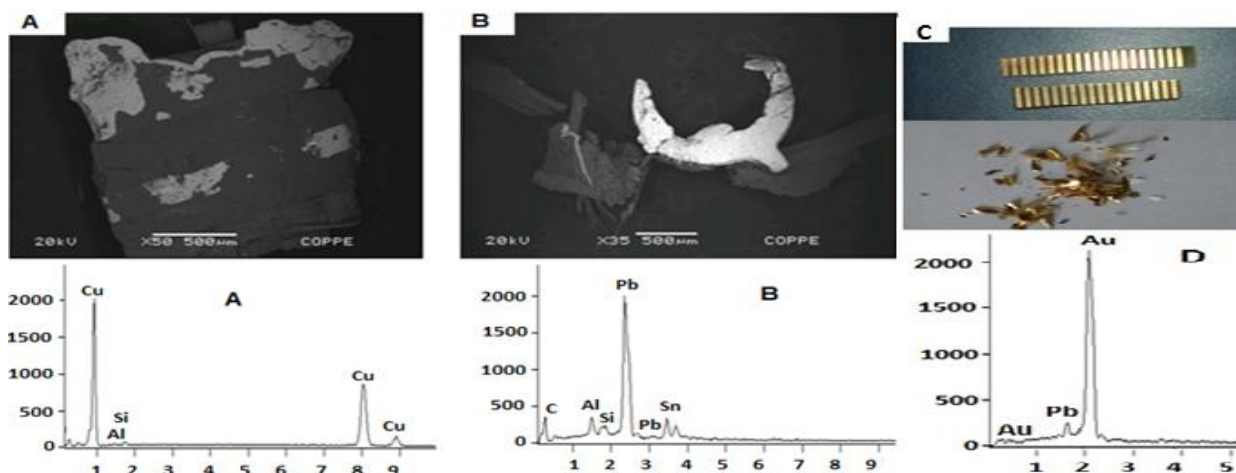


Figura 3. Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDS. (A), (B) obtidas das PCIs após cominuição e (C) a partir das PCIs onde se encontra, visualmente, a maior concentração de ouro e partículas de ouro liberadas.

Tabela II. Percentagem de metais (m/m) presentes em PCIs após moagem e classificação em peneiras para diferentes faixas granulométricas.

Tamanho de partículas (mm)	Cu	Zn	Ni	Al	Pb	Sn	Densidade média (g/cm ³)
	(% m/m)						
0,60 < d _p < 0,85	26,41	2,25	0,47	0,95	4,38	10,10	2,59
0,1 < d _p < 0,2	13,82	1,46	0,65	0,90	5,65	10,73	2,20
d _p < 0,11	2,11	0,06	0,24	3,88	0,75	1,64	1,90

Com o objetivo de se aumentar a concentração de metais, em especial a do cobre, o material cominuído na faixa entre 0,8 e 0,1 mm foi concentrado em classificador zig-zag. As vazões de ar para cada faixa granulométrica foram selecionadas de acordo como o diagrama da Figura 4. A Figura 5 mostra os resultados obtidos após a passagem do material com tamanho de partículas nas faixas de 0,8-0,6; 0,6-0,4; 0,4-0,2; 0,2-0,1 mm em classificador zig-zag. A vazão do ar injetada no classificador variou entre 15 a 19 m³/h. Nesta etapa, apenas o teor de cobre foi quantificado.

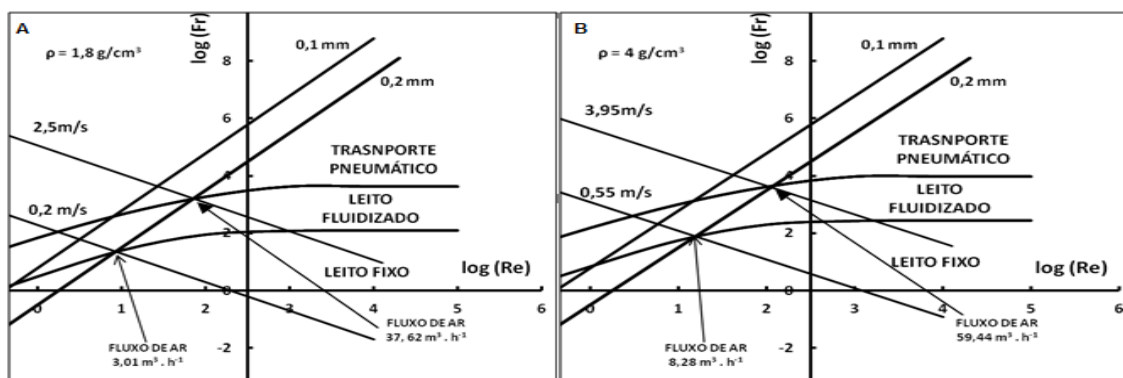


Figura 4. Diagrama de Schytil utilizado para o cálculo da vazão de ar adequada para separar os materiais poliméricos e cerâmicos dos metálicos. A) para materiais com densidade igual ou inferior a 1,8 g/cm³. B) para materiais com densidade até 4 g/cm³.

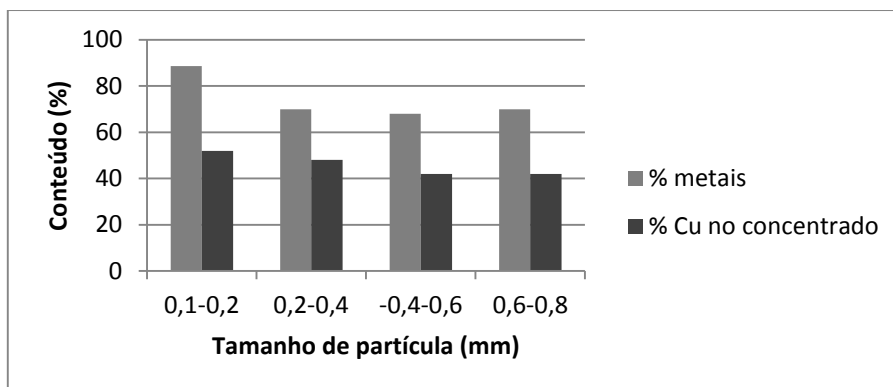


Figura 5. Teor e recuperação de cobre em função do tamanho de partícula para a vazão de 17 m³/h.

As partículas na faixa de tamanho entre 0,2-0,1 mm foram analisadas, controlando-se a velocidade de ar injetada. Os resultados podem ser vistos na Figura 6 abaixo. O teor de 48,8% de cobre (Figuras 5 e 6) associado a uma recuperação de mais de 88% e uma razão de enriquecimento de 3,5 é obtido para a vazão de 13 m³/h. O aspecto do material cominuído e classificado no zig-zag pode ser observado na Figura 7, onde a Figura 7A representa o concentrado (fração rica em metais) e a Figura 7B o rejeito (fração rica em polímeros e cerâmicos). Um teste preliminar de separação magnética foi realizado com uma amostra da fração entre 0,1- 0,2 mm, (ímã de Neodímio – ferro - boro retirado de disco rígido de um dos computadores descartados). O objetivo foi remover a maior quantidade de níquel e ferro do material, separando esses elementos do fluxo principal. Os resultados podem ser vistos na Tabela 3 abaixo.

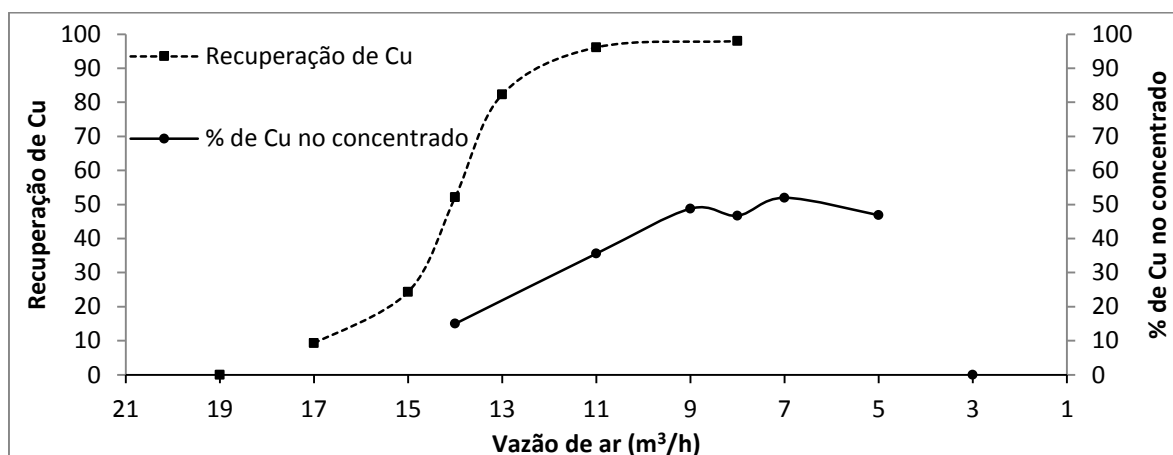


Figura 6. Teor e recuperação de Cu das PCIs em função da vazão de ar aplicada no Zig-Zag.

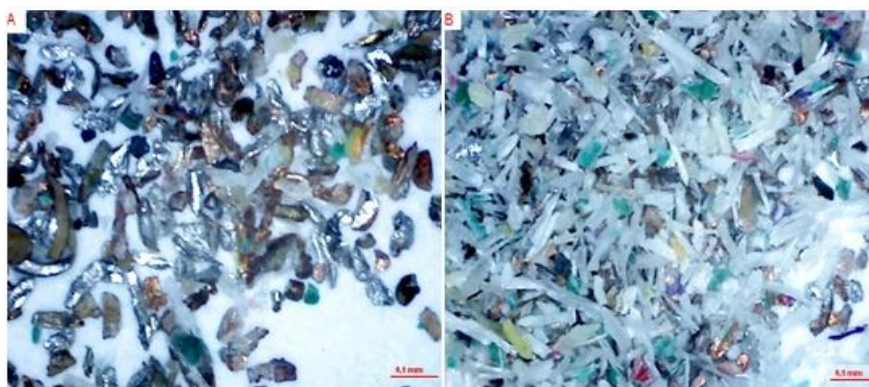


Figura 7. Aspecto do material cominuído das PCIs após passagem pelo classificador Zig-Zag. A) concentrado (fração rica em metais); B) rejeito (fração rica em materiais cerâmicos e poliméricos).

Tabela III. Elementos existentes na fração magnética e na fração não magnética do material das PCIs após separação magnética. N é a razão (em massa) amostra magnética/ amostra não magnética.

	Cu (%)	Fe (%)	Ni(%)	Zn (%)	Pb (%)
Amostra magnética	50,51	0	1,46	1,94	0
Amostra não magnética	50,73	0	0,01	0,81	4,4
N	11,24				

4. DISCUSSÕES

A classificação por peneiramento (Tabela 2) mostrou que uma maior concentração de metais foi obtida nas frações mais grosseiras devido à sua maior ductilidade.

Após a concentração do material em classificador zig-zag, observou-se que o teor de cobre aumentou de 13,82% para 48,8% no concentrado. O concentrado possui 3,5 vezes mais cobre que o obtido apenas com peneiramento. A recuperação de cobre foi superior a 88%. A percentagem de metais no concentrado, também aumentou, passando de 39,5 (na alimentação) para 89% no concentrado (valor obtido por dissolução em água régia). Esses dados mostram a eficiência do classificador zig-zag na concentração dos metais quando comparados com outros tipos de classificadores. A sua forma (em zig-zag) minimiza o efeito dos formatos irregulares das partículas (Figura 7), levando a uma separação mais precisa.

A separação magnética resultou na concentração do níquel que pode agora ser processado separadamente.

A concentração de ouro contida nas aparas (Figura 3C) foi de 8.000 ppm, ou seja, 0,8 % (m/m). Este valor é bastante significativo quando comparado com o teor de ouro em minérios de ouro que variam de 0,0001 a 0,001 %, e mesmo com os cerca de 100 a 200 ppm contidos nas PCIs.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que uma maior concentração de metais foi obtida nas frações de maior granulometria. Com um simples peneiramento, foi obtido aproximadamente, 13,82 % de cobre na fração granulométrica compreendida entre 0,2 e 0,1 mm. Após a concentração do material em classificador zig-zag, o teor de cobre focou em torno de 48,8% no concentrado, tendo sido obtido um material com cerca de 3,5 vezes mais cobre que o obtido apenas com peneiramento. A recuperação de cobre das PCIs cominuída foi superior a 88%. Praticamente todo o níquel foi removido com a separação magnética.

Dessa forma, os resultados mostraram que a concentração de cobre contido em PCIs por peneiramento e classificador zig-zag se mostrou eficiente.

6. REFERÊNCIAS

Chao, G., Hui, W., Wei, L, Jiangang, F., Xin, Y.. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). *Waste Management*, v. 31, p. 2161–2166, 2011.

LEE, M. S., AHN, J. G., AHN, J. W.; “Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution”. *Hydrometallurgy*, v. 70, p. 23-29, 2003.

He, W.; LI, G.; MA, X.; WANG, H.; HUANG, J. XU, M.; HUANG, C. WEEE.; Recovery strategies and the WEEE treatment status in China. *Jornal of Hazardous materials, China*, B136, p. 502-512, 2006.

Ron, A., Penev, K. Disassembly and recycling of electronic consumer products: an overview. *Technovation*, v. 15, p. 363-374, 1995.

SAMPAIO, C, H.; TAVARES, L, M. Beneficiamento gravimétrico: Uma introdução ao processo de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade. 1ª edição. Rio Grande do Sul: UFRGS, p. 503-507, 2005.

SULLIVAN, G, V., STANCZYK, M, H. "Pneumatic beneficiation of mica", 14th, International Mineral Processing Congress, Toronto, C.I.M., paper v. 6, 1982.

ZHANG, S., FORSSBERG, E. Intelligent liberation and classification of electronic scrap. *Powder Technology*, v. 105, p. 295-301, 1999.