



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Trabalho de Formatura 2005

Reciclagem de circuitos eletrônicos de celulares

Daniel Bae

Orientador: Jorge Alberto Soares Tenório

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Jorge Alberto Tenório pela orientação e disponibilidade para me ajudar.

Agradeço à Professora Denise C. R. Espinoza pela transmissão de conhecimento.

Agradeço à Professora Neusa Alonso Falleiros por ceder espaço em seu laboratório.

Agradeço aos funcionários do departamento, pela grande ajuda.

Agradeço aos estagiários e pós-graduandos que me auxiliaram.

Agradeço aos meus verdadeiros amigos que me ajudaram nas horas difíceis.

Agradeço à minha família que sempre esteve ao meu lado.

1. RESUMO EXECUTIVO	2
2. INTRODUÇÃO	4
3. OBJETIVOS.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1. SELEÇÃO E SEPARAÇÃO DAS PLACAS	19
4.2. MOAGEM E SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	19
4.3. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA.....	21
4.3.1. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA EM VIA SECA.....	21
4.3.2. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA EM VIA ÚMIDA	21
4.4. HOMOGENEIZAÇÃO E QUARTEAMENTO DAS AMOSTRAS.....	22
4.5. ENSAIO DE CALCINAÇÃO	25
4.6. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO A FRIO POR ÁCIDO SULFÚRICO E POR ÁGUA-RÉGIA	26
4.6.1. LIXIVIAÇÃO POR ÁGUA-RÉGIA	26
4.6.2. LIXIVIAÇÃO A FRIO POR ÁCIDO SULFÚRICO	27
4.7. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO A QUENTE	29
4.8. FILTRAGEM E MEDIDA DE MASSA DO RESÍDUO SÓLIDO	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. RESULTADOS.....	33
5.1.1. SEPARAÇÃO MAGNÉTICA	33
5.1.2. FILTRAGEM.....	33
5.1.3. ANÁLISES QUÍMICAS.....	34
6. CONCLUSÕES	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1. RESUMO EXECUTIVO

O uso do aparelho de telefone celular vem aumentando rapidamente e conseqüentemente há o aumento do descarte desse aparelho. Estudos para reciclar os componentes do aparelho são de grande interesse econômico, pois há grande parcela de constituintes nobres no interior do dispositivo.

Neste estudo o foco é o aproveitamento do cobre que constitui as placas de circuito impresso dos aparelhos celulares. As placas apresentam uma alta concentração de cobre como condutor de corrente elétrica, entretanto esse cobre se encontra em pequenas espessuras entre as placas de material isolante.

Inicialmente as amostras foram preparadas para os ensaios, sendo separadas das baterias, carcaças e tela de cristal líquido. Em seguida placas foram moídas e peneiradas até uma granulometria menor que 3mm. A amostra moída foi separada por separação magnética a seco e em via úmida formando uma parcela magnética e uma parcela não magnética, sendo a parcela não magnética a usada nos ensaios de lixiviação.

A lixiviação do cobre das placas de aparelhos de telefone celular será usado nesse estudo em condições que podem se reproduzidas em escala industrial, sendo também feito um ataque de água-régia como parâmetro de comparação.

Uma amostra não magnética de 22,39g de placas de aparelho celular moída foi calcinada a uma temperatura de 1000°C durante 19 horas em cadinho de alumina, em forno elétrico ao ar. O resíduo formado foi separado do cadinho, formando um resíduo de 8,1818g de massa, que foi enviado para análise de presença de ferro, cobre, estanho, zinco, níquel, alumínio e chumbo, prata, platina e ouro. Os resultados indicaram que não havia quantidade detectável de ouro, prata e platina na análise de espectrofotometria.

As lixiviações foram em temperatura ambiente e em temperaturas na faixa dos 50°C a 60°C, usando uma proporção de 1g de amostra para 5ml de solução. A duração de cada

ensaio foi de vinte quatro horas, sendo agitada por meio de agitador elétrico com haste de vidro nas lixiviações a frio e por agitador magnético nas lixiviações a quente. Sendo monitorados o pH por meio de pHmetro e a temperatura nas lixiviações a quente com um termômetro de mercúrio nas duas primeiras horas dos ensaios.

Após os ensaios estarem completos, as amostras foram submetidas a uma filtração a vácuo para extrair a solução e possibilitar a pesagem do resíduo sólido para o cálculo de variação de massa, tomando o cuidado de pesar o filtro antes da filtração, pois parte do resíduo fica retido no papel filtro. As soluções obtidas foram enviadas para análise química para o cobre, estanho, níquel, chumbo, ferro, alumínio e silício.

Os resultados fornecidos pela análise química provaram-se de pouca confiança, quando confrontada com a análise de variação de massa, pois os teores contidos na análise eram muito abaixo, se comparado com a variação de massa do sólido lixiviado. Entretanto a lixiviação a quente foi abaixo das expectativas¹. A falta de oxigênio dissolvido na água é o provável responsável pelo baixo rendimento das lixiviações do cobre.

2. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, o aparelho celular se tornou um dispositivo de grande utilidade e até de grande necessidade para alguns. O crescente uso de aparelhos de telefone celular e sua rápida evolução acarretou um problema, a grande produção de sucata eletrônica proveniente de aparelhos obsoletos e defeituosos.

Atualmente nos Estados Unidos, o tempo de vida útil de um telefone celular é em média de 18 meses. Muitas vezes a vida do aparelho é regido pelo funcionamento da bateria, que muito comumente é usada de maneira indevida, tem sua vida útil encurtada².

Outra ocorrência interessante que presenciamos é a convergência de vários dispositivos no aparelho celular, entre eles a câmera fotográfica digital, filmadora digital, televisão portátil, acesso remoto de Internet, tocador de mídias digitais, organizador pessoal e videogame portátil, aumentando a complexidade do aparelho. Como esses aparelhos se utilizam processadores para operar, a Lei de Moore³ dos processadores pode ser aplicada nesses dispositivos, que dobram o número de transistores a cada 2 anos, aproximadamente. Tornando-os mais poderosos a cada geração e fazendo com que os aparelhos com mais de 12 meses serem considerados obsoletos.

O celular se constitui basicamente em carcaça, bateria recarregável, tela de cristal líquido e circuitos internos. A Placa de Circuito Impresso (PCI) é o principal componente da parte elétrica do aparelho celular.

Uma PCI é a superfície onde os componentes eletrônicos tais como circuitos integrados e capacitores são montados. A PCI fornece a estrutura física para a montagem dos componentes eletrônicos bem como as interconexões elétricas entre os componentes para formar o circuito elétrico. Um PCI consiste basicamente em um sistema condutor sobre um substrato de isolante elétrico.

O cobre é o condutor o mais usado, embora o níquel, prata, estanho, estanho-chumbo (sendo que o Pb vem sendo banido em vários países), o ouro e a platina, que podem também ser usados como metal de proteção à corrosão ou metal de cobertura para contatos. Esses metais são usados para formar as pistas condutoras das PCBs, que são classificadas de acordo com a espessura⁴ (Figura 2.1).

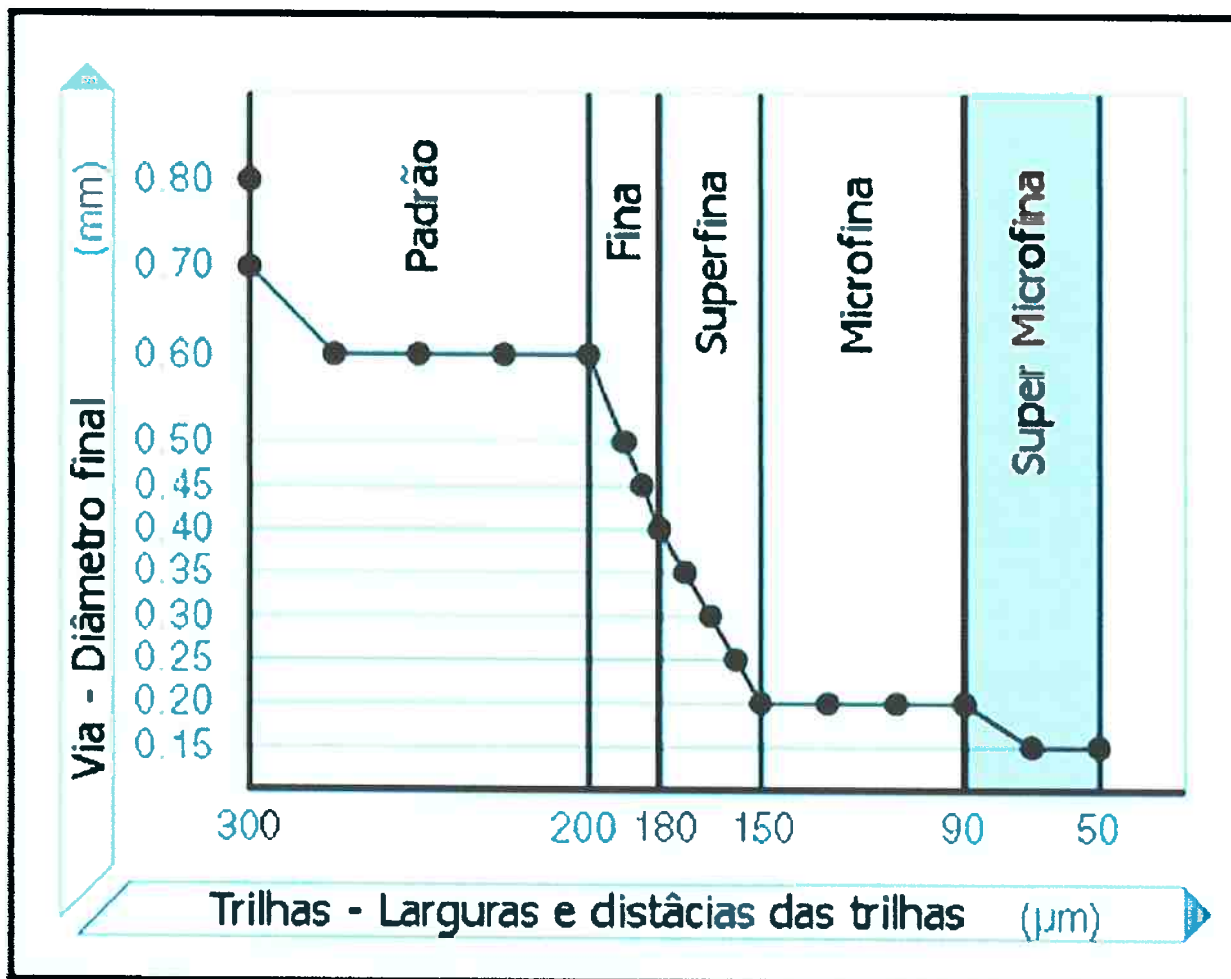


Figura 2.1 – Classificação da largura das pistas condutoras

A tendência para o futuro das PCI será mais complexidade e maior universalidade nos usos, entretanto os circuitos serão mais sensíveis e mais caros. A Figura 2.2 mostra o aumento da complexidade dos circuitos eletrônicos no decorrer dos anos pela diminuição da largura das pistas condutoras⁵.

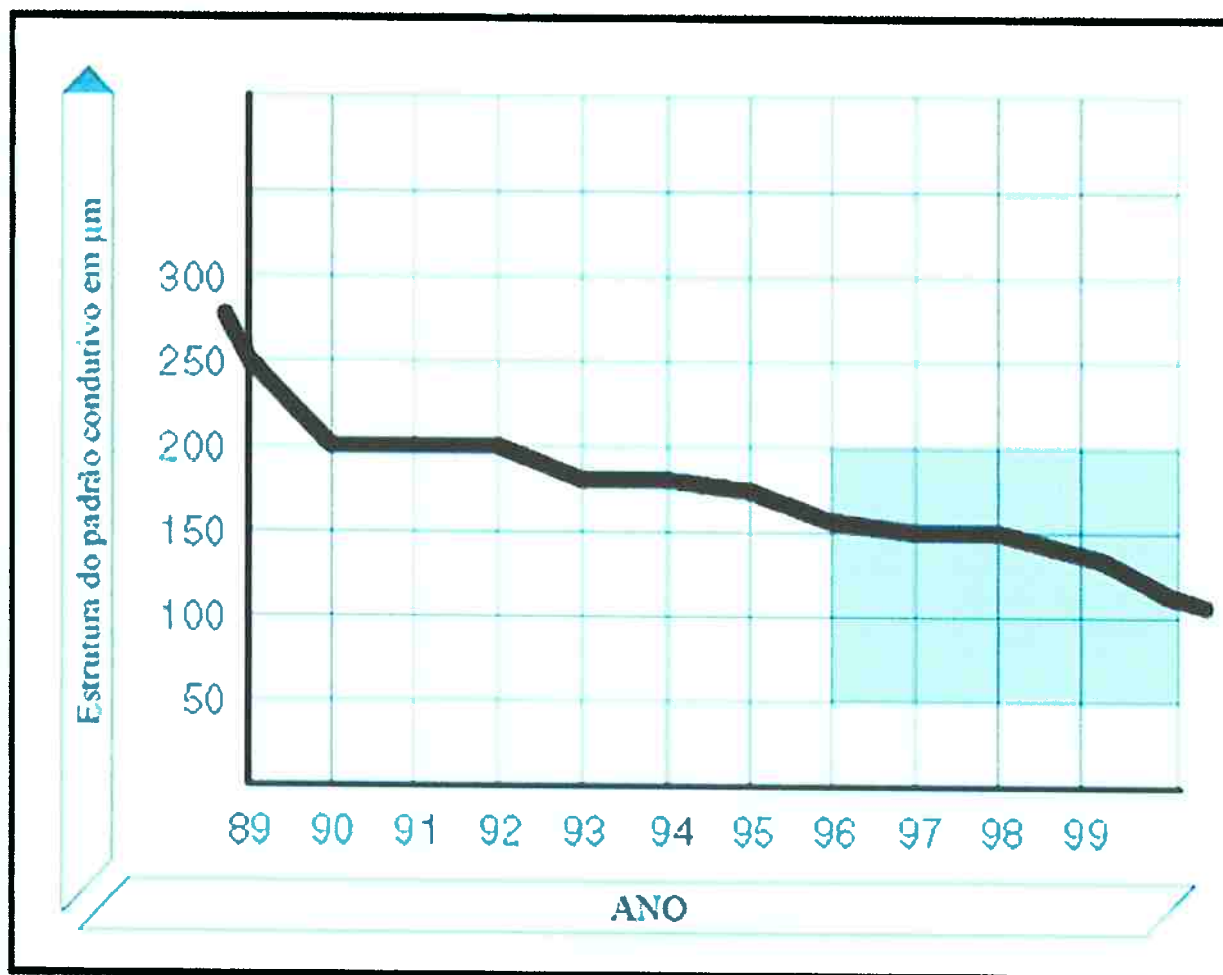


Figura 2.2 - Tamanho das pistas condutoras no decorrer dos anos

Os componentes eletrônicos podem ser montados de duas maneiras⁵:

- Montagem através de furos (through holes mounting).
- Montagem pela superfície (surface mounting)

A montagem através de furos é usada quando o circuito não necessita de miniaturização, ou requer alta potência de dissipação dos componentes.

A montagem pela superfície é usada quando o circuito requer miniaturização. Esse sistema também facilita o uso de circuito que se utilizam várias camadas no PCI.

Vários materiais são tanto usados nas PCIs quanto para o encapsulamento dos componentes eletrônicos, bem como o material condutor.

No interior dos componentes são encontrados inúmeros materiais, sendo eles condutores, semicondutores e isolantes. Muitos desses materiais são considerados de grande valor comercial, como o ouro e a platina utilizados em locais de condução crítica.

Há três tipos de PCI: face simples, dupla face, e multicamadas⁶. As placas de face simples têm a camada condutora em somente um lado, as placas dupla face têm padrões condutores em ambos os lados, e as placas multicamadas consistem em camadas alternadas de condutor e camadas de material isolante unidos. As camadas condutoras são conectadas através de furos chapeados, que são usados também para montar e conectar eletricamente os componentes. As PCIs podem também ser rígidas, flexíveis, ou uma combinação dos dois (*rigid-flex*)⁷. Quando os componentes eletrônicos são montados na PCI, a combinação da PCI e dos componentes é um circuito eletrônico. Este conjunto é a base para a maioria dos sistemas eletrônicos.

Há muitos tipos de PCI e um número maior de processos de fabricação. O processo descrito abaixo é um método comum para manufaturar o PCI multicamadas rígidas, que representa grande parte da produção de PCIs. Nesta descrição, a fabricação de PCIs multicamadas rígidos é dividida em nove etapas. Cada processo é descrito, identificando os processos os mais comuns, alternativas comuns, e a tendência tecnológica geral. As nove etapas são⁷:

- Aquisição do desenho e dados do circuito
- Preparação do laminados da PCI
- Transferência da imagem das camadas internas para a PCI
- Laminação das camadas
- Furação da placa
- Limpeza dos furos
- Tornar os furos condutores
- Transferência da imagem da camada exterior para o PCI
- Revestimento da superfície
- Acabamento final

Aquisição Desenho e Dados Do Circuito

Quase todo o projeto e a disposição dos componentes no PCI são preparados com auxílio de programas CAD que são especificamente produzidos para esta finalidade. Os arquivos são transferidos então para plotadoras a laser para a revelação da imagem. As plotadoras a laser são usadas onde uma película à base de prata, fixada em uma superfície plana ou em um cilindro girando, é passada sob uma fonte de laser e a imagem criada pelo software produção CAM (computer-aided manufacturing – produção assistida por computador) é reproduzida na película. A película gerada nesta etapa serve geralmente como a foto-ferramenta para o processo de transferência da imagem para a PCI.

Preparação do laminado da PCI

O material base da PCI consiste em um núcleo dielétrico que seja revestido ou impregnado com resina. O material dielétrico é geralmente tecido de fibra de vidro ou papel de base fenólica. As combinações diferentes destes dois materiais e o uso de vários sistemas de resina podem alterar as características elétricas, físicas, o desempenho, e o custo do material. O tipo de material empregado para um uso específico depende da função do PCI, exigências do projeto, e como será fabricado. Alguns materiais funcionam melhor em determinados ambientes (por exemplo, calor extremo ou umidade elevada), outros são mais apropriados para um processo de fabricação particular (por exemplo, perfurar), enquanto outros podem ser escolhidos pelas suas propriedades elétricas (por exemplo, constante dielétrica). A FR4 é a designação dada ao material isolante mais extensamente usado para a indústria de PCI. Este é constituído de dobras múltiplas de fibra de vidro impregnado em resina de epóxi. O material do tipo GI, conhecido também como poliimida, é um exemplo de um material para altas temperaturas. Seu sistema de resina permite que suporte temperaturas de 200°C contra 120-135°C dos FR4s. Outros materiais são usados para a produção de PCIs⁵, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Materiais mais usados como substrato não condutor das PCI

Grupo	Composição
BT	Resina bismaleinimida triazina com vidro de sílica
CE	Éster cianato com vidro de sílica
CEM1	Núcleo de papel de resina fenólica com FR4 nas camadas externas
CEM3	Núcleo de fibra de vidro com FR4 nas camadas externas
FR2	Papel de resina fenólica
FR3	Papel à base de epóxi
FR4	Laminado de fibra de epóxi vítrea
FR5	Laminado de fibra de epóxi vítrea com sistema de resina cruzada
PD	Resina de poliimida com reforço de aramida
PTFE	Politetrafluoretileno com vidro ou cerâmica
CHn	Hidrocarbonetos altamente entrelaçados com cerâmica

A folha de cobre é laminada ou depositada eletroliticamente no laminado base. O material do núcleo é cortado para e então é limpo mecanicamente, quimicamente, ou por uma combinação de ambos. A finalidade desta etapa de limpeza, chamada de pré-limpeza ou limpeza química, é para remover as contaminações da superfície e condicionar a topografia de cobre da superfície para promover a adesão subsequente do foto-resistor.

Transferência de imagem do circuito da camada interna da PCI.

A finalidade desta etapa do processo é transferir uma imagem do circuito ao laminado base revestido de cobre do PCI. Duas estratégias básicas existem: subtrativa e aditiva. O método predominante é a subtrativa que é realizada com uma série de etapas conhecidas como imprimir-e-gravar. Esta série de etapas no processo realizados tem como objetivo a transferência da imagem da foto-ferramenta à camada de cobre da folha do material base. A etapa de transferência inclui o revestimento do material base com um foto-resistor orgânico sensível à luz. O foto-resistor (nomeado assim porque além de ser

sensível à luz, o revestimento subsequente "resiste" ao ataque químico durante uma etapa mais adiante o processo) polimeriza quando exposto a uma fonte de luz com energia apropriada. A foto-ferramenta, colocado sobre o foto-resistor, age para permitir que somente a imagem do circuito seja exposta, protegendo as outras áreas da camada de cobre. Após a exposição, a camada de foto-resistor terminada; as áreas expostas, polimerizadas permanecem, as áreas não expostas (aquelas que estavam sob áreas opacas da foto-ferramenta) são removidas, revelando a camada de cobre abaixo. A parte atacada quimicamente remove as áreas de cobre expostas seletivamente da placa, mas não pode atacar o cobre que reside sob o foto-resistor. Assim, a imagem do circuito é transferida da foto-ferramenta à camada de cobre. O ácido de cloretocúprico e soluções alcalinas à base de amônia são os ataques mais comuns.

Laminação

Durante o processo da laminação as camadas internas do núcleo são sujeitados ao calor e à pressão e comprimidos para formar um painel laminado. As folhas de fibras de vidro são impregnadas com resina epóxi ligando-as (conhecidas como o pre-preg ou b-stage). As pre-pregs (fibras pré-impregnadas) estão disponíveis em diferentes maneiras, variando a orientação das fibras de vidro e as resinas, que permitem que o fabricante controle a espessura entre as camadas e forneçam a quantidade apropriada de fluxo de resina entre os circuitos. As etapas da laminação são razoavelmente consistentes entre fabricantes, embora materiais substitutos para a laminação estejam disponíveis. Diversos painéis podem ser prensados juntos. Em cada camada exterior de cobre é revestida com

uma camada protetora. Folhas de alumínio ou uma folha plástica fina e uma placa de aço da separadora são usadas para esta finalidade.

Furação

Os furos são perfurados através da PCI para interconectar circuitos das diferentes camadas e para permitir a inserção dos componentes. As maiorias das perfurações são executadas com o equipamento de controle por comando numérico (CNC), outros métodos de fazer furos pequenos estão aumentando em popularidade. Dois métodos alternativos são a perfuração por punção e por laser.

Limpeza do Furo

A limpeza do furo geralmente é feita por raspagem. Essa raspagem remove excesso de resina resultante da fricção da broca através do material. Se o excesso cobrisse o cobre que se estende no cilindro do furo, impediria a interconexão entre ele e o furo subsequente **metalizado**. Durante o ataque químico, além de remover o excesso da resina, as fibras de vidro são atacadas. O resultado é que o cobre nas camadas internas se projeta para fora do cilindro do furo. Isto permite uma conexão de três pontos após a metalização. Os processos de lixar e polir são executados imediatamente depois. Durante a perfuração, as rebarbas de cobre podem ser levantadas em ambos os lados do painel pela ação da broca que retira o material. As rebarbas são lixadas em uma máquina, que consiste em uma roda rotatória. Este processo é considerado mais uma etapa limpeza do que uma preparação da superfície. Os equipamentos de polimento de óxido de alumínio, que dirigem um pulverizador de alta pressão de partículas abrasivas no PCI, também são usados para a preparação de superfície.

Tornando os Furos Condutores

Para fornecer a interconexão pretendida entre as camadas, os furos devem ser revestidos ou chapeados com uma substância condutora. A própria carcaça do PCI não é condutora, assim um método não eletrolítico de deposição é requerido. Mais tarde, uma eletrodeposição é executada para chapear o cobre a uma espessura especificada.

Transferência da Imagem da Camada Externa

Este método é similar à imagem latente interna da camada descrita previamente.

Revestimento da superfície

Para a maioria das peças, as funções do revestimento de superfície são impedir a oxidação do cobre, facilitar a soldabilidade e impedir defeitos durante o processo de montagem. Um número de alternativas metálicas existem conjuntamente com os preservativos orgânicos de soldabilidade (conhecidos também como OSPs ou pré-fluxos) que estão na Tabela 2.2⁷.

Tabela 2.2 – Revestimentos das pistas condutoras externas das PCIs, possibilidades de conexão entre componentes e a PCI.

Superfícies Galvânicas	Técnica de Conexão		
	Soldagem	Contato	Adesivo
Cobre-estanho	sim	não	não
Ouro ligado (imersão)	sim	sim	sim
Ouro ligado (galvânico)	sim	sim	sim
(Cu + OSP)	sim	sim	não
Ouro (imersão)	sim	sim	sim
Ouro (galvânico)	sim	sim	sim
Cobre	sim	não	não
Níquel	sim	não	não
Estanho (imersão)	sim	não	sim

Após a produção da PCI, os componentes são instalados sobre a superfície da PCI por meio de soldagem, contato ou adesivo.

O Cobre no Brasil e no mundo

O cobre apresenta largo uso na indústria por suas características de condutibilidade de calor, sendo mais de 50% de seu consumo efetuado sob a forma de fios e cabos elétricos. O metal é principalmente utilizado nos setores de construção civil e eletroeletrônico, os quais absorvem cerca de 60% do consumo. O uso dos produtos de cobre em setores como a informática, telecomunicações e outros de igual importância, denota a incontestável participação dessa indústria no processo de globalização. Mundialmente, a demanda de cobre deverá crescer, grandemente influenciada pelo consumo da China, Tigres Asiáticos e América Latina.

O Brasil apresenta grande potencial geológico, carecendo de maior pesquisa para definição de novas jazidas de cobre. Atualmente o Brasil importa o concentrado de cobre do Chile, maior produtor mundial de cobre concentrado⁸. As reservas brasileiras do metal atualmente são estimadas em cerca de 11,6 milhões de t, sendo de interesse o desenvolvimento de pesquisa geológica. A maior rentabilidade na indústria do cobre é da mineração, sendo pequena a agregação de valor na metalurgia, visto que cerca de 70% a 80% do preço final do cobre metálico refere-se ao concentrado.

Em outros países, o investimento em mineração se situa entre US\$ 2.500/t e US\$ 3.000/t de produção anual de cobre contido, valor idêntico ao necessário para implantação de uma unidade de metalurgia de cobre.

Na Tabela 2.3 é mostrada a produção de produtos de cobre pela Caraíba Metais⁹.

Tabela 2.3 – Produção de produtos de cobre da Caraíba Metais

Produção (em t)	1999	2000	2001	2002	2003
Cobre Eletrolítico	193.014	184.564	212.243	187.605	173.378
Vergalhão de Cobre	166.820	180.619	186.041	137.695	154.031
Cátodo	26.194	3.945	26.202	49.910	19.347
Ácido Sulfúrico	432.924	390.199	453.388	387.219	377.811
Óleum	53.147	57.548	53.689	55.151	46.125
SO ³ Líquido	6.963	9.324	11.326	11.826	10.102

Constata-se que o cobre é um dos metais que gera maior déficit comercial brasileiro, se excluídos os energéticos, devendo-se, portanto, dar ênfase à pesquisa geológica e ao fomento de novos projetos de produção de cobre concentrado e refinado.

3. OBJETIVOS

Nesse estudo um dos principais objetivos é a determinação dos constituintes das PCs de aparelhos de telefone celular. Após determinar os principais metais que podem ser extraídos, a trabalho analisará a partir de um processo conhecido, a extração dos metais de maneira viável economicamente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo visa determinar a viabilidade da extração do cobre das placas de circuito impresso dos aparelhos de telefone celular por meio de lixiviação por ácido sulfúrico. O material usado para produzir as amostras foram placas de circuitos de aparelhos celulares de modelos mais populares defeituosos sem possibilidade de conserto, que retornaram ao fabricante (Figura 4.1). As placas foram separadas da tela de cristal líquido, da carcaça e da bateria. Cada placa tem uma massa aproximada de 25 a 30 gramas. A massa usada nos ensaios foi de aproximadamente 6,5 kg de PCIs de aparelhos de telefone celular.

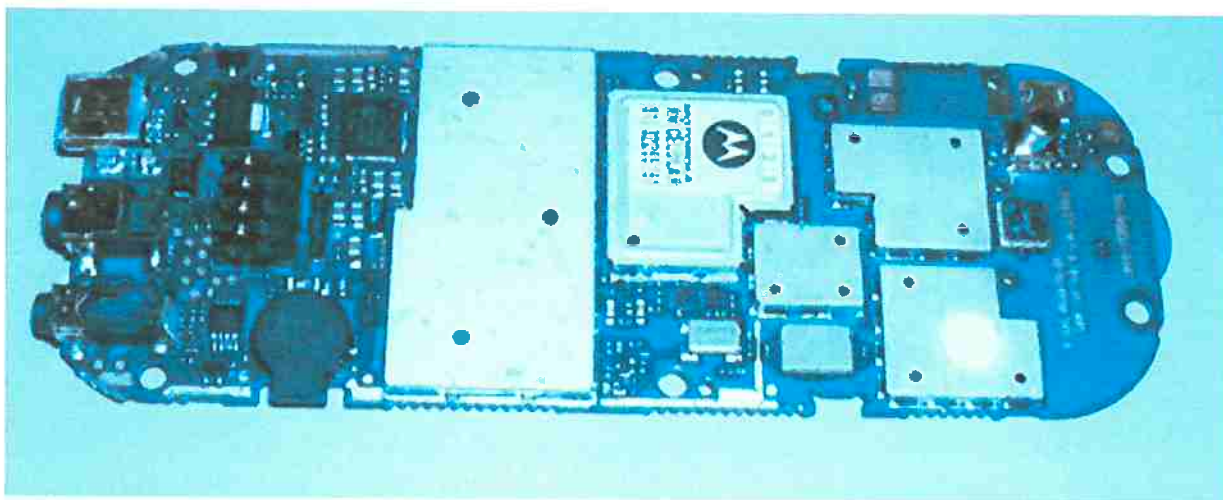


Figura 4.1 – Foto tirada de uma placa de aparelho de telefone celular

No estudo foram conduzidos os seguintes procedimentos:

1. Seleção e separação das placas de aparelho celular dos demais componentes do telefone celular.

2. Moagem das PCIs em moinho de martelos e em moinho de facas. Seleção granulométrica do produto moído nos próprios moinhos com peneiras de meia polegada no moinho de martelos e de 3mm no moinho de facas.
3. Separação magnética em via seca, com imã manual e separação magnética em via úmida para diminuir a parcela ferrosa das amostras usadas nos ensaios.
4. Homogeneização em misturador de esferas cerâmicas por 40 minutos e quarteamento manual das amostras para os ensaios.
5. Ensaio de calcinação de uma amostra em cadinho cerâmico a 1000°C em forno elétrico ao ar.
6. Ensaio de lixiviação de amostras a frio com pHs de 1, 2, 3 e 4 mais um ataque por água-régia de uma amostra com agitação por agitador elétrico com haste de vidro e duração de 24 horas nos ensaios.
7. Ensaio de lixiviação de amostras com pHs de 1, 2, 3 e 4 no intervalo de temperatura entre 50°C a 60°C com agitação por agitador magnético e duração de 24 horas nos ensaios.
8. Separação da solução por filtração a vácuo para análise química da solução e pesagem do resíduo sólido em balança analítica, previamente seco em estufa a 100°C.

4.1. Seleção e Separação das Placas

As placas de circuito de celular foram previamente separadas da carcaça de plástico, da tela de cristal líquido e da bateria. Com as placas já separadas sem critério de separação entre modelos diferentes, duas amostras foram separadas. A primeira com 396,55g (amostra 1) aproximadamente e a segunda com aproximadamente 6kg (amostra 2).

4.2. Moagem e Separação Granulométrica

A amostra 1 foi colocada em um moinho de martelo, usando uma grelha de meia polegada. O procedimento foi repetido duas vezes. Após a moagem a massa passante na grelha foi de 168,00g.

A moagem da amostra 2 foi conduzida no moedor de facas da Figura 4.2 da marca RONE. Nesse equipamento foi usado a grelha de três milímetros (Figura 4.3). A moagem também auxiliou a separação dos materiais ferrosos dos não ferrosos, pois a parte ferrosa, em sua maioria formada pelas blindagens dos circuitos, não são eficientemente triturados pelo moedor numa granulometria menor que 3 mm. A massa passante foi de aproximadamente 3kg na amostra 2. A Figura 4.4 mostra o esquema básico da produção das amostras 1 e 2.



Figura 4.2 – Moedor de Facas usado na preparação das amostras

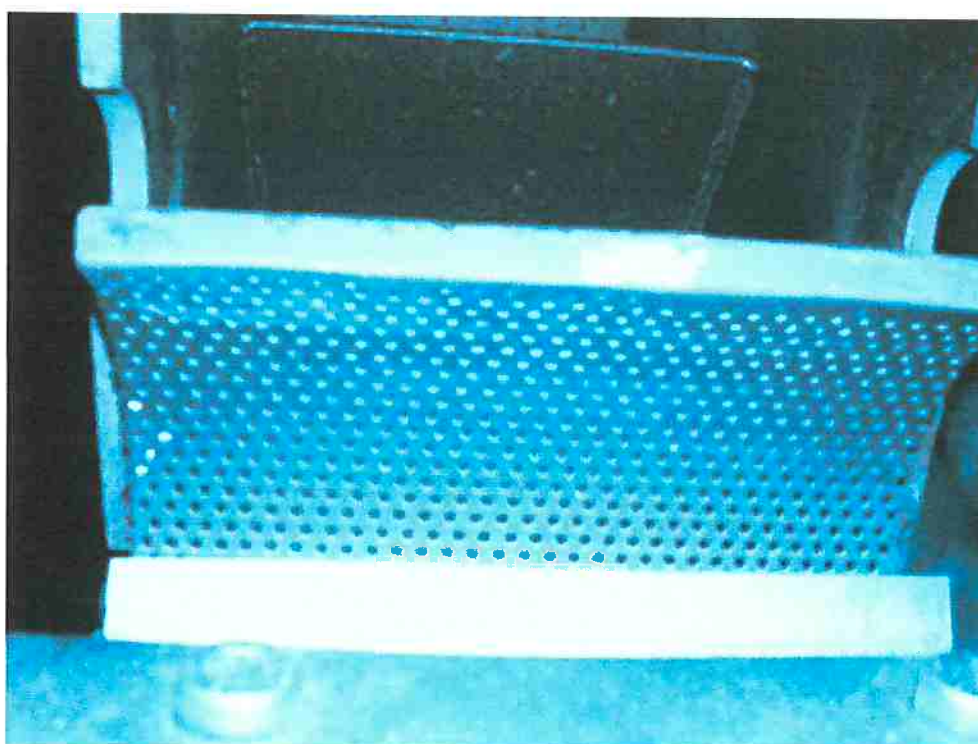


Figura 4.3 – Grelha de 3mm usada no moedor de facas

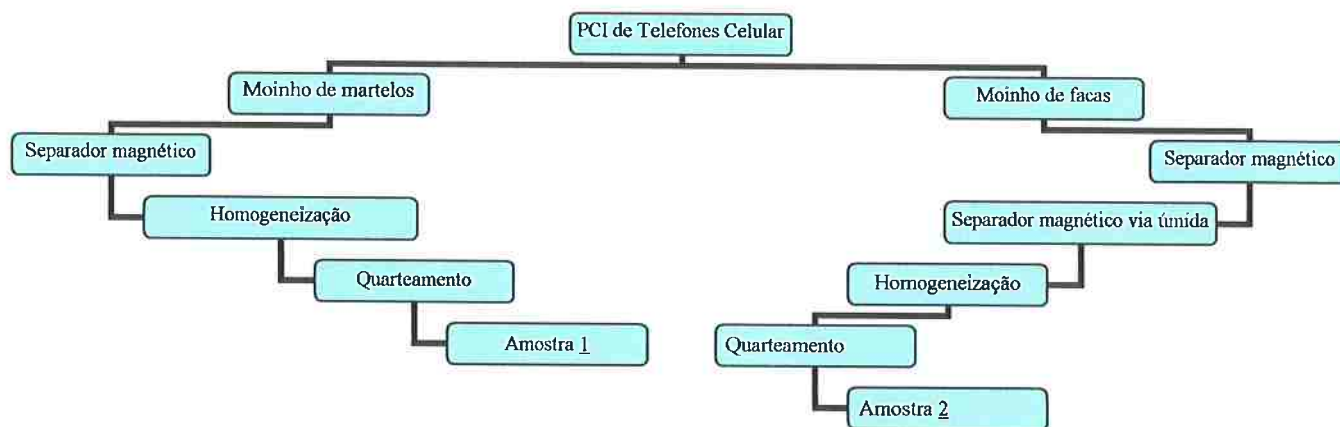


Figura 4.4 – Esquema básico da produção das amostras 1 e 2

4.3. Separação Magnética

4.3.1. Separação magnética em via seca

Na separação magnética em via seca a amostra é submetida a um campo magnético, esse campo foi fornecido por um ímã e a separação foi feita de maneira manual. Esse processo foi eficiente para remover partes altamente magnéticas da amostra. Entretanto percebeu-se que as partes magnéticas arrastou parte considerável de material não magnético. Na amostra 1 a massa da parcela magnética foi de 69,6363g e a parcela não magnética foi de 98,3637g. Na amostra 2 a parcela não magnética foi de 1,4kg e a parcela magnética foi de 1,6kg. A parcela magnética não foi usada nos ensaios sendo somente a parcela não magnética usada.

4.3.2. Separação magnética em via úmida

A separação magnética em via úmida foi conduzida para melhorar a separação antes feita pela separação em via seca. Essa separação tem maior rendimento, pois o material estando em um líquido tem suas partículas mais distantes. Essa maior separação entre elas diminui o efeito de arraste entre as partículas submetidas a um campo magnético de maior intensidade que o fornecido pelo imã de mão. O esquema básico desse processo está ilustrado na Figura 4.4¹⁰. Após a separação a parcela magnética foi separada e armazenada, pois não será usada nos ensaios. A parcela não magnética será dividida para ser utilizada nos processos.

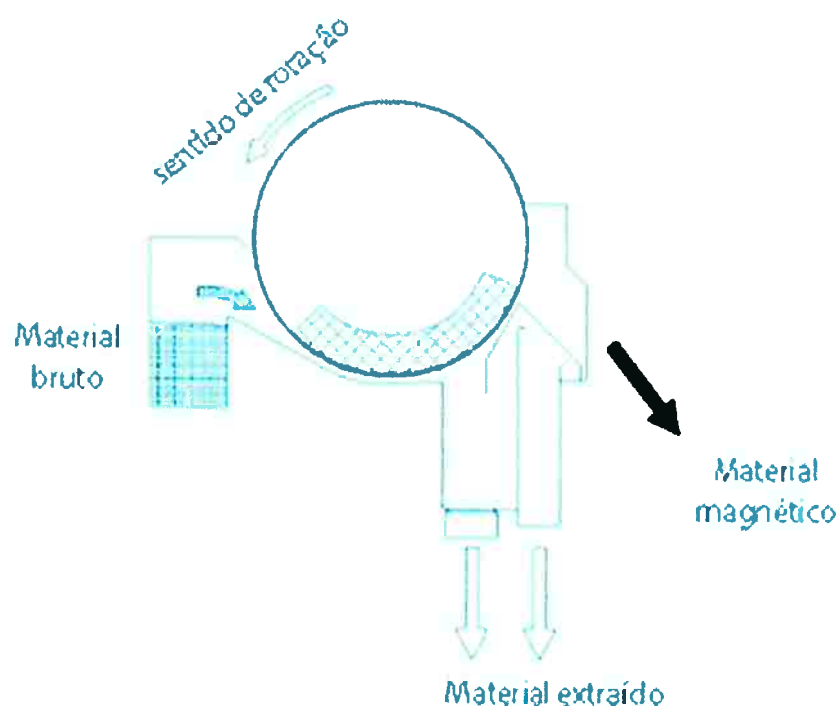


Figura 4.5 – Esquema de funcionamento básico de um separador magnético em via úmida

4.4. Homogeneização e Quarteamento das Amostras

Depois da separação das amostras, para que todos os ensaios tenham estatisticamente, relevância em seus resultados. A amostra foi misturada em um misturador de esferas cerâmicas (Figura 4.5). Inserindo a amostra no tambor, junto com as esferas cerâmicas e fechando-o firmemente de maneira que não abra quando o misturador estiver operando (Figura 4.6). A Figura 4.7 ilustra o equipamento com o tambor montado, preparado para operar. Após a mistura deve-se quartear a amostra de maneira que cada parcela da amostra quarteada represente consistentemente a amostra inteira. As amostras quarteadas foram posteriormente pesadas numa balança analítica (Figura 4.5).



Figura 4.6 – Balança analítica usada nos ensaios

A parcela não magnética da amostra 1 foi quarteada e 22,39g foram colocados em um cadinho de alumina. A parcela não magnética da amostra 2 foi previamente misturada no misturador de esferas durante 40 minutos e depois quarteada nas seguintes massas apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Massas das amostras quarteadas para os ensaios de lixiviação

Ensaio usado	Massa (g)
água-régia	49,9181
1	49,2868
2	52,7877
3	47,8003
4	58,4688
1 a quente	41,5901
2 a quente	44,6578
3 a quente	38,5105
4 a quente	38,2445



Figura 4.7 – Tambor do misturador de esferas desmontado



Figura 4.8 – Tambor montado e esferas cerâmicas no interior do misturador

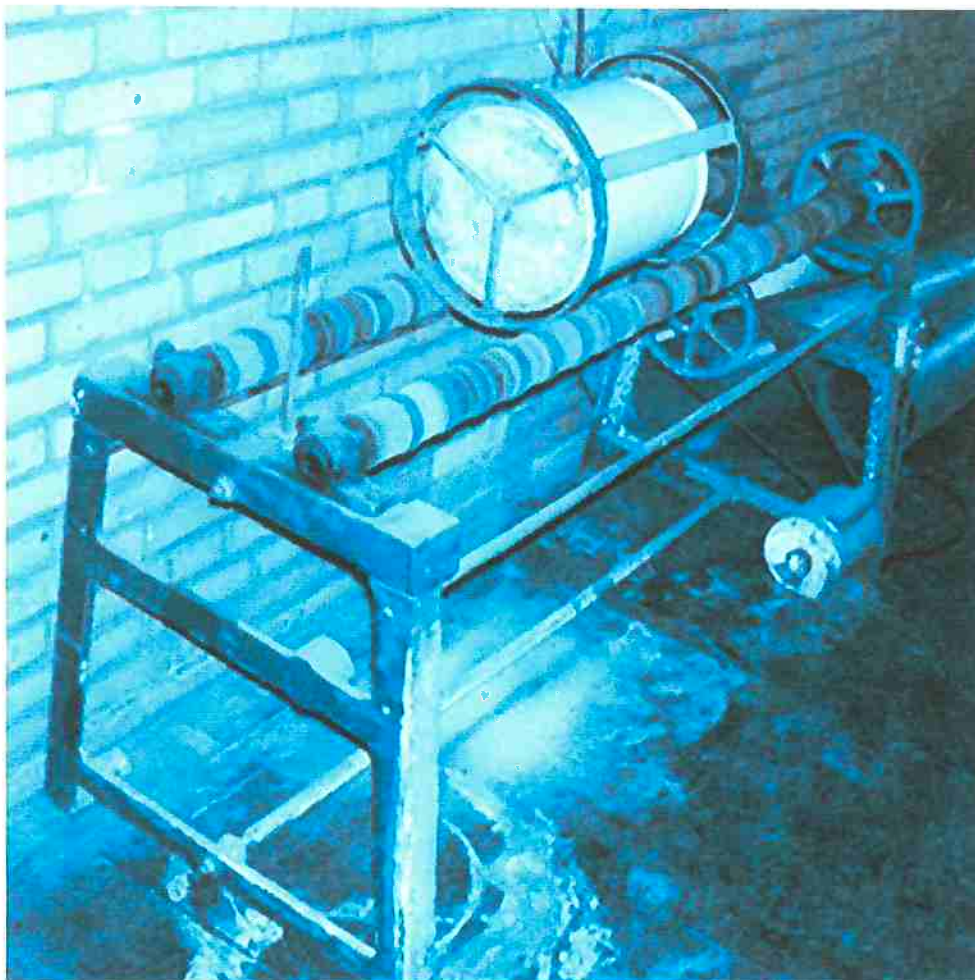


Figura 4.9 – Misturador de esferas com tambor

4.5. Ensaio de Calcinação

Uma amostra de 22,39g da parcela não magnética da amostra 1 foi colocada em um cadinho de alumina para ser calcinada a uma temperatura de 1000°C ao ar, num forno elétrico, foi feito para determinar os componentes metálicos não voláteis dos circuitos. O ensaio teve duração de 19 horas, onde 8,1818g do resíduo sólido, fundido no fundo do cadinho, foi mandado para análise química por

espectrofotometria, foi solicitado os teores de ferro, cobre, estanho, zinco, níquel, alumínio e chumbo, prata, platina e ouro. Os resultado determinará quais processos podem ser usados para extrair os metais presentes nos resultados da análise.

4.6. Ensaios de Lixiviação a Frio por Ácido Sulfúrico e por Água-Régia

4.6.1. Lixiviação por Água-Régia

O ataque em água-régia será considerado a situação de máxima dissolução dos metais em um ataque químico. O ataque em água-régia será considerado a situação de máxima dissolução dos metais em um ataque químico. A massa de amostra usada foi de 49,9181g originária da amostra 1 já misturada e quarteada, o volume da solução de água-régia foi de 5ml de solução para cada grama de amostra. O ensaio teve duração de vinte e quatro horas em temperatura ambiente. Após o ataque a solução foi encaminhada para filtragem a vácuo para separar a solução do sólido (Figura 4.9).



Figura 4.10 – Amostras de soluções, pH=1 a frio (esquerda) e água-régia (direita)

4.6.2. Lixiviação a Frio por Ácido Sulfúrico

Esse ensaio tem como objetivo determinar a perda de massa da amostra no intervalo de tempo do ensaio, bem como a composição da solução final.

No ataque químico de ácido sulfúrico sobre os metais da placa de circuito impresso de aparelhos celulares, o ataque foi conduzido juntamente a uma agitação fornecida por um agitador elétrico com haste de vidro para que a fase sólida se mantivesse em suspensão para melhorar a reação. Durante 2 horas o pH da solução foi monitorado com um pHmetro (Figura 4.10) para detectar alterações no pH, mas nada foi constatado no intervalo de tempo.

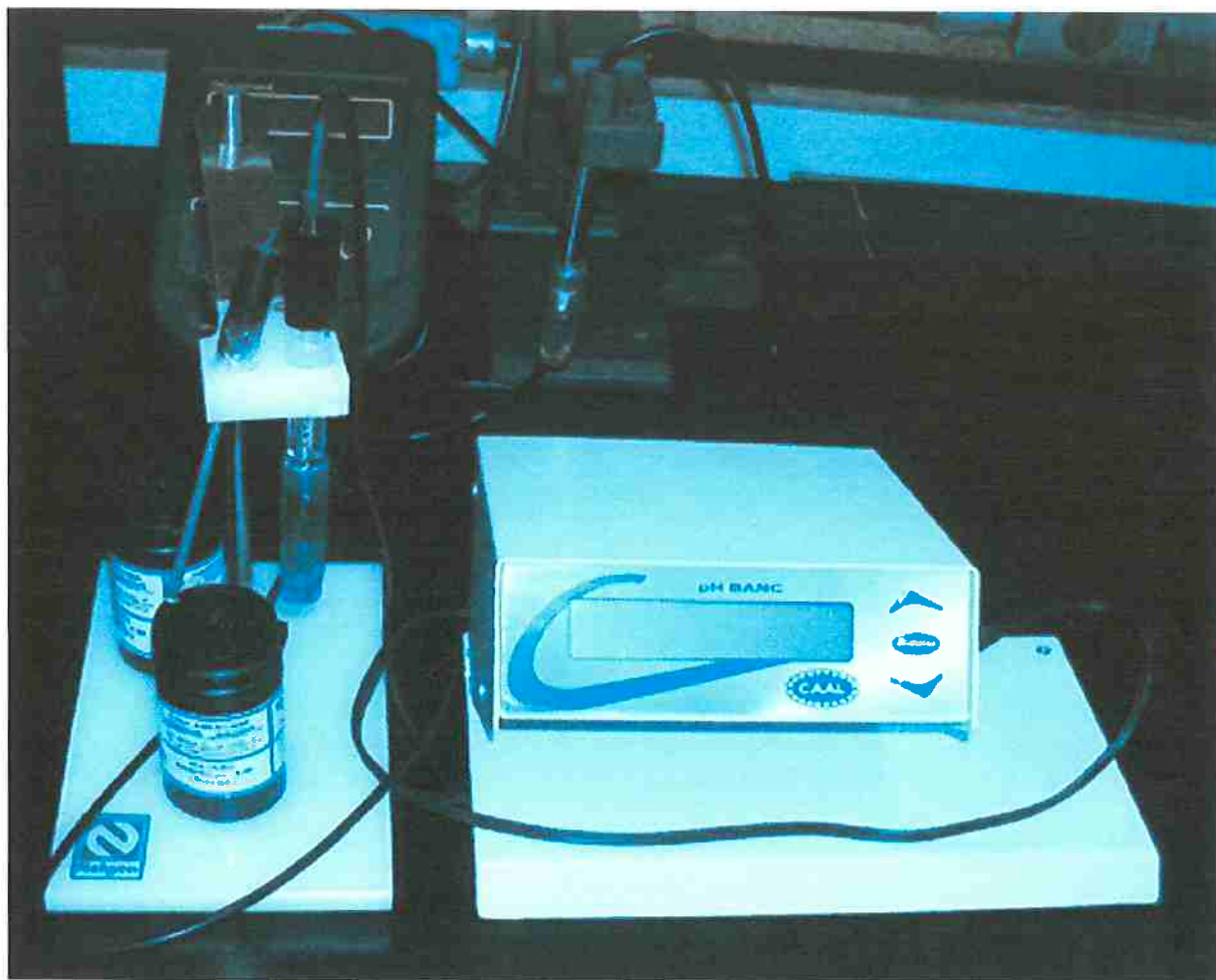


Figura 4.11 – pHmetro e soluções de controle para calibragem

A proporção usada de solução foi de 5ml de solução para cada 1g de sólido. O ensaio foi em temperatura ambiente. O experimento foi conduzido durante o período de vinte quatro horas. As massas das amostras já separadas no quarteamento estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Massa das amostras submetidas a lixiviação em ácido sulfúrico em temperatura ambiente

pH da Solução (pHmetro)	Massa inicial (g)
1,1	49,2868
2,0	52,7877
3,1	47,8003
4,0	58,4688

4.7. Ensaio de Lixiviação a Quente

Nos ataques químicos à quente foi necessário o uso de torres de condensação (Figura 4.11), para que a quantidade de água no sistema não se alterasse para garantir que o pH da solução seria alterado apenas pela reação do ácido com os metais contidos na amostra. A proporção usada de solução foi de 5ml de solução para cada 1gr de sólido. O tempo de ensaio foi de 24 horas. As soluções foram agitadas por um agitador magnético por pastilha revestida por teflon. A temperatura dos ensaios foi mantida constante e medida em intervalos de 30 minutos nas primeiras 2 horas do ensaio com termômetro de mercúrio de laboratório. Com soluções de ácido sulfúrico de pH 1, 2, 3 e 4 respectivamente, as temperaturas se estabilizaram em 53°C, 58°C, 50°C e 57°C; respectivamente, após 30 minutos de ensaio. O pH também foi monitorado e nenhuma mudança foi constatada.

Após a lixiviação a amostra foi enviada para filtragem a vácuo. Esse ensaio visa determinar a variação de massa do sólido residual e a composição da solução final.



Figura 4.12 – Sistema de torre de condensação utilizado na lixiviação a quente

Tabela 4.3 – pHs medidos pelo pHmetro e massas iniciais das amostras do ensaio por lixiviação em ácido sulfúrico a quente

pH da Solução (pHmetro)	Massa inicial (g)	Temperatura de trabalho (°C)
1,1	41,5901	53
2,0	44,6578	58
3,0	38,5105	50
4,0	38,2445	57

4.8. Filtragem e Medida de Massa do Resíduo Sólido

Após as reações serem completadas, as soluções foram separadas das parcelas sólidas. A separação foi por filtragem a vácuo (Figura 4.12), com a medida da massa dos filtros feita previamente. O filtro usado foi de filtragem rápida, com diâmetro de 125mm e porosidade de cinza de 0,025mm (Figura 4.13).

A solução extraída da filtragem foi enviada para análise química. Nas análises químicas foram pedidas as quantidades de ferro, cobre, estanho, silício, níquel, alumínio e chumbo. Essas análises foram pedidas para detectar os elementos solubilizados no ensaio e determinar a recuperação dos elementos por algum processo eletroquímico ou hidrometalúrgico.

Após a filtragem o material sólido foi montado sobre um outro kitassato vazio e foi lavado duas vezes com água destilada afim de não contaminar a estufa com gases corrosivos. Depois a amostra e o filtro foram secos em estufa a 100°C durante 24 horas e foram medidas as massas do sólido, mais a massa do filtro. Como o filtro foi pesado previamente, pode-se calcular a variação da massa do sólido.

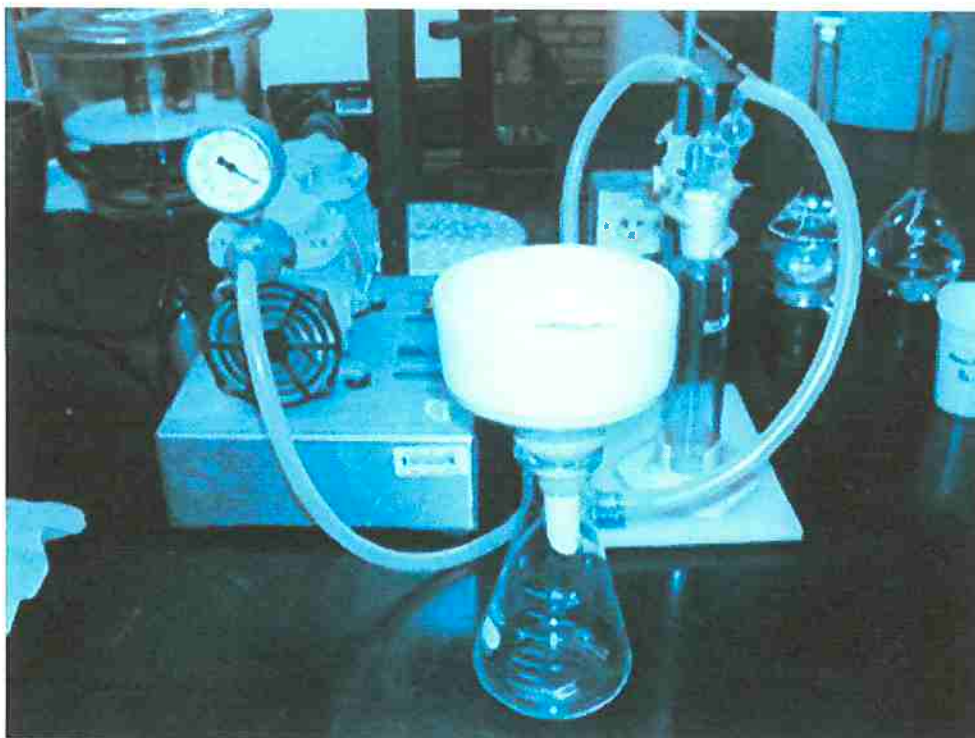


Figura 4.13 – Sistema de filtragem a vácuo usado nos ensaios



Figura 4.14 – Filtro da CAAL usado na separação das soluções dos sólidos

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados

5.1.1. Separação Magnética

Na separação magnética constatou-se que a separação em via úmida teve melhor rendimento em relação à separação em via seca. Esse melhor rendimento diminuiu a quantidade de elemento ferrosos nas amostras lixiviadas.

5.1.2. Filtragem

Na filtragem das soluções, a variação da massa de sólido dos ensaios foi medida. Essa variação de massa está de acordo com a corrosão pobre ocorrida nos ensaios.

Tabela 5.1 – Resultados das medidas de variação de massa em todos os ensaios de lixiviação

Solução de ataque	Temperatura de trabalho	pH da Solução	Perda de massa (%)
água régia (referência)	ambiente	-	35,20787
ácido sulfúrico	ambiente	1	0,79291
ácido sulfúrico	ambiente	2	1,436888
ácido sulfúrico	ambiente	3	0,875518
ácido sulfúrico	ambiente	4	0,983602
ácido sulfúrico	53 °C	1	3,720116
ácido sulfúrico	58 °C	2	2,761444
ácido sulfúrico	50 °C	3	3,068254
ácido sulfúrico	57 °C	4	1,206971

5.1.3. Análises Químicas

Na análise química da amostra calcinada ao ar percebe-se que o uso de metais como ouro, prata e platina não foram detectadas pelo equipamento de medição. Isso modificou os estudos das amostras para extrair o cobre, que está em maior concentração e tem valor comercial (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Análise por Espectrofotometria feita da amostra calcinada em forno elétrico

Elemento	Teores Encontrados (%)
COBRE	44
FERRO	1,8
NÍQUEL	0,13
ESTANHO	0,26
CHUMBO	0,74
ALUMÍNIO	2,6
ZINCO	0,12
OURO	< 0,0001
PRATA	< 0,0001
PLATINA	< 0,0001

Na análise da lixiviação a frio pode-se perceber que o cobre resistiu à corrosão pelo ácido sulfúrico nas diversas condições estudadas, assim como os demais metais. Possivelmente pela temperatura do ensaio e do tipo de amostra usada, o resultado foi afetado. Para verificar a consistência da análise química, cálculos para determinar a diferença entre a análise da amostra calcinada e da amostra lixiviada por água-régia serão feitas para determinar a porcentagem de cobre de cada amostra. Também será analisado a diferença da variação de massa do sólido lixiviado com a análise química da solução.

Na amostra calcinada a porcentagem de cobre em relação à amostra não calcinada é de 16,08%, enquanto que na análise química da amostra lixiviada por água-régia a proporção foi de 1,79% de cobre, mostrando que a análise não tem resultados confiáveis.

A massa de cobre deveria ser de 8,03g e a concentração da solução deveria ser próxima de 32mg/L.

Na amostra lixiviada a massa de metal dissolvido é de 2,263g, enquanto que na variação da massa do sólido a massa dissolvida foi de 17,58g, uma diferença que mostra que a análise química não é confiável. O resultados da Tabela 5.2 não são confiáveis.

Tabela 5.2 – Resultados das análises químicas AA na lixiviação a frio

Identificação das amostras	Ferro (mg/l)	Níquel (mg/l)	Cobre (mg/l)	Estanho (mg/l)	Silício (mg/l)	Alumínio (mg/l)	Chumbo (mg/l)
ÁGUA-RÉGIA	1.100	124	3.575	12	< 0,01*	766	3.500
H ₂ SO ₄ = pH 1	43,2	11	7,4	0,6	38	56	4,4
H ₂ SO ₄ = pH 2	31,7	20,4	25,8	0,23	11,4	7	3,4
H ₂ SO ₄ = pH 3	< 0,01	10	1,65	< 0,01	1,2	< 0,01	1,4
H ₂ SO ₄ = pH 4	< 0,01	2,3	0,38	< 0,01	0,07	< 0,01	0,1

Como a lixiviação a quente também apresentou resultados que não são confiáveis pelo fato da dissolução do cobre no ácido ter sido em partes por milhão. Os resultados não são confiáveis também no ensaio de lixiviação a quente (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Resultados das análises químicas AA na lixiviação a quente

Identificação das amostras	Ferro (mg/l)	Níquel (mg/l)	Cobre (mg/l)	Estanho (mg/l)	Silício (mg/l)	Alumínio (mg/l)	Chumbo (mg/l)
H ₂ SO ₄ = pH 1 a quente	5,2	49	3,5	< 0,01	122	136	10
H ₂ SO ₄ = pH 2 a quente	0,11	29,1	0,4	< 0,01	18,4	< 0,01	0,3
H ₂ SO ₄ = pH 3 a quente	< 0,01	12	0,26	< 0,01	16,8	< 0,01	0,45
H ₂ SO ₄ = pH 4 a quente	< 0,01	3,3	0,11	< 0,01	7,8	< 0,01	0,3

Na Tabela 5.4 é mostrada a discrepância da massa calculada a partir da análise química em comparação a variação de massa do sólido retido na filtração.

Tabela 5.4 – Comparação da variação de massa em relação a análise química

Solução/ Condição	resultado da análise (g)	Perda de massa (g)
ÁGUA-RÉGIA	2,265532969	17,5751
H ₂ SO ₄ = pH 1	0,0395773	0,3908
H ₂ SO ₄ = pH 2	0,026375374	0,7585
H ₂ SO ₄ = pH 3	0,003405771	0,4185
H ₂ SO ₄ = pH 4	0,00083318	0,5751
H ₂ SO ₄ = pH 1 a quente	0,067729478	1,5472
H ₂ SO ₄ = pH 2 a quente	0,010787092	1,2332
H ₂ SO ₄ = pH 3 a quente	0,005682224	1,1816
H ₂ SO ₄ = pH 4 a quente	0,002200971	0,4616

A Tabela 5.5 mostra a massa dos metais a partir da perda de massa medida pela lixiviação e a partir da análise química da amostra calcinada.

Tabela 5.5 – Massas dos metais calculados pela perda de massa

Identificação das amostras	Ferro	Níquel	Cobre	Estanho	Alumínio	Chumbo
ÁGUA-RÉGIA	0,633741669	0,045770232	15,49146302	0,091540463	0,915404633	0,260538242
H ₂ SO ₄ = pH 1	0,014272381	0,001030783	0,34888043	0,002061566	0,020615662	0,005867535
H ₂ SO ₄ = pH 2	0,02586398	0,001867954	0,632230614	0,003735908	0,037359082	0,010632969
H ₂ SO ₄ = pH 3	0,015759315	0,001138173	0,385227708	0,002276346	0,022763455	0,00647883
H ₂ SO ₄ = pH 4	0,017704827	0,001278682	0,432784665	0,002557364	0,025573639	0,007278651
H ₂ SO ₄ = pH 1 a quente	0,06696209	0,004836151	1,636851078	0,009672302	0,096723018	0,027528859
H ₂ SO ₄ = pH 2 a quente	0,049705986	0,003589877	1,215035223	0,007179754	0,071797536	0,020434683
H ₂ SO ₄ = pH 3 a quente	0,055228574	0,00398873	1,35003181	0,007977461	0,079774607	0,02270508
H ₂ SO ₄ = pH 4 a quente	0,021725477	0,001569062	0,531067212	0,003138124	0,031381244	0,008931585

A Tabela 5.6 mostra a massa dos metais a partir das análises químicas das soluções após a lixiviação para comparação com a Tabela 5.5.

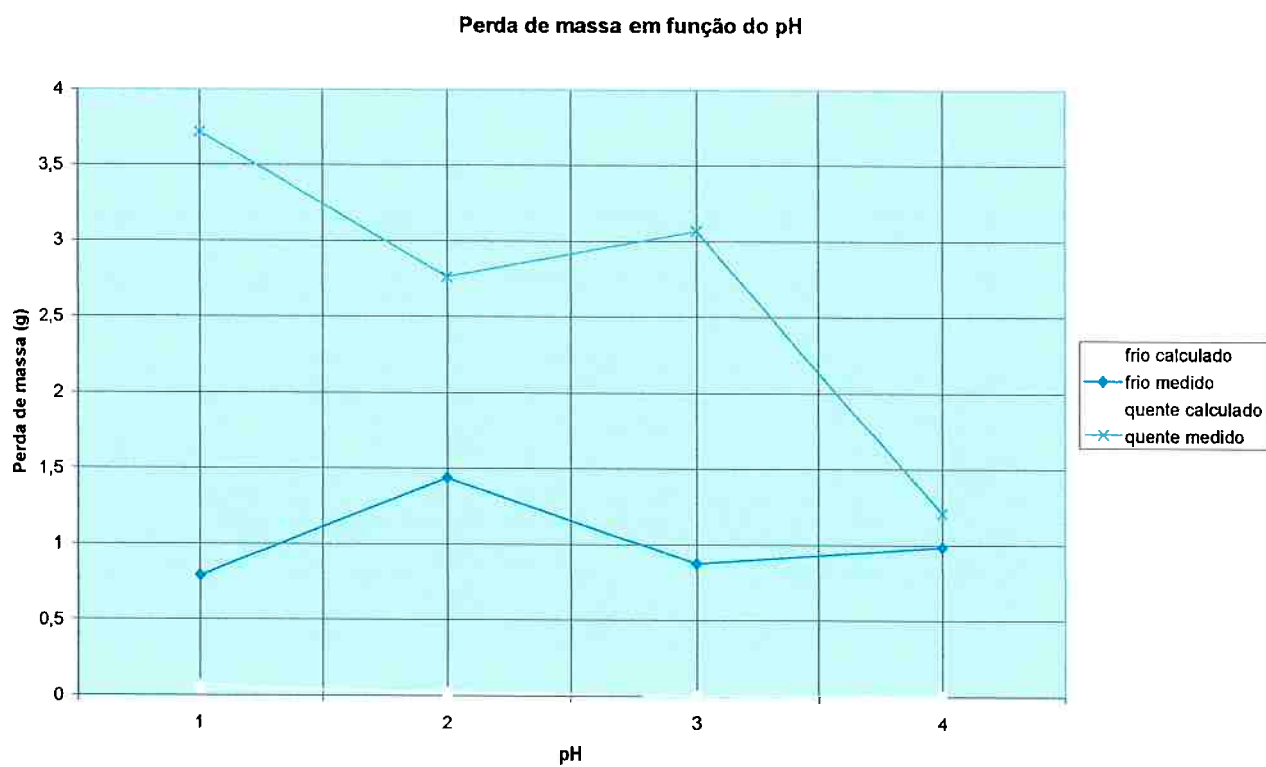
Tabela 5.6 – Massas dos metais calculados pela análises químicas

Identificação das amostras	Ferro	Níquel	Cobre	Estanho	Alumínio	Chumbo
ÁGUA-RÉGIA	0,27454955	0,030949222	0,892286038	0,002995086	0,191186	0,873567
H ₂ SO ₄ = pH 1	0,010645949	0,002710774	0,001823612	0,00014786	0,0138	0,001084
H ₂ SO ₄ = pH 2	0,00836685	0,005384345	0,006809613	6,07059E-05	0,001848	0,000897
H ₂ SO ₄ = pH 3	0	0,002390015	0,000394352	0	0	0,000335
H ₂ SO ₄ = pH 4	0	0,000672391	0,000111091	0	0	2,92E-05
H ₂ SO ₄ = pH 1 a quente	0,001081343	0,010189575	0,000727827	0	0,028281	0,00208
H ₂ SO ₄ = pH 2 a quente	2,45618E-05	0,00649771	8,93156E-05	0	0	6,7E-05
H ₂ SO ₄ = pH 3 a quente	0	0,00231063	5,00637E-05	0	0	8,66E-05
H ₂ SO ₄ = pH 4 a quente	0	0,000631034	2,10345E-05	0	0	5,74E-05

Na Figura 5.1 é mostrada a variação de massa em função do pH usado na solução.

Sendo que na legenda do gráfico o “calculado” é a variação de massa que foi calculada a partir dos teores apresentados na análise química e a “medida” a variação medida pela pesagem do resíduo sólido.

Figura 5.1 – Perda de massa em função do pH da solução empregada



5.2. Discussão

Os resultados pouco confiáveis comprometeram o estudo da lixiviação do cobre em ácido sulfúrico. Mas a possibilidade do erro nas análises serem em ordens de grandeza é menor que a possibilidade das lixiviações terem sido mal sucedidas.

Isso demonstra que a corrosão do cobre em ácido sulfúrico necessita de controle de mais variáveis que as impostas neste estudo.

Sabe-se que o pH e o aumento da temperatura influem diretamente na lixiviação. A menor dissolução apresentada nesses ensaios pode ter sido causada tanto pela granulometria do material moído quanto pela temperatura empregada nos ensaios. Esses dois fatores podem ter influenciado na diminuição do oxigênio presente na solução.

A granulometria do material pode ter inibido o contato do ar dissolvido na solução e a temperatura da solução, nas lixiviações a quente diminuem consideravelmente a quantidade de ar dissolvido na solução (Figura 5.2)¹¹.

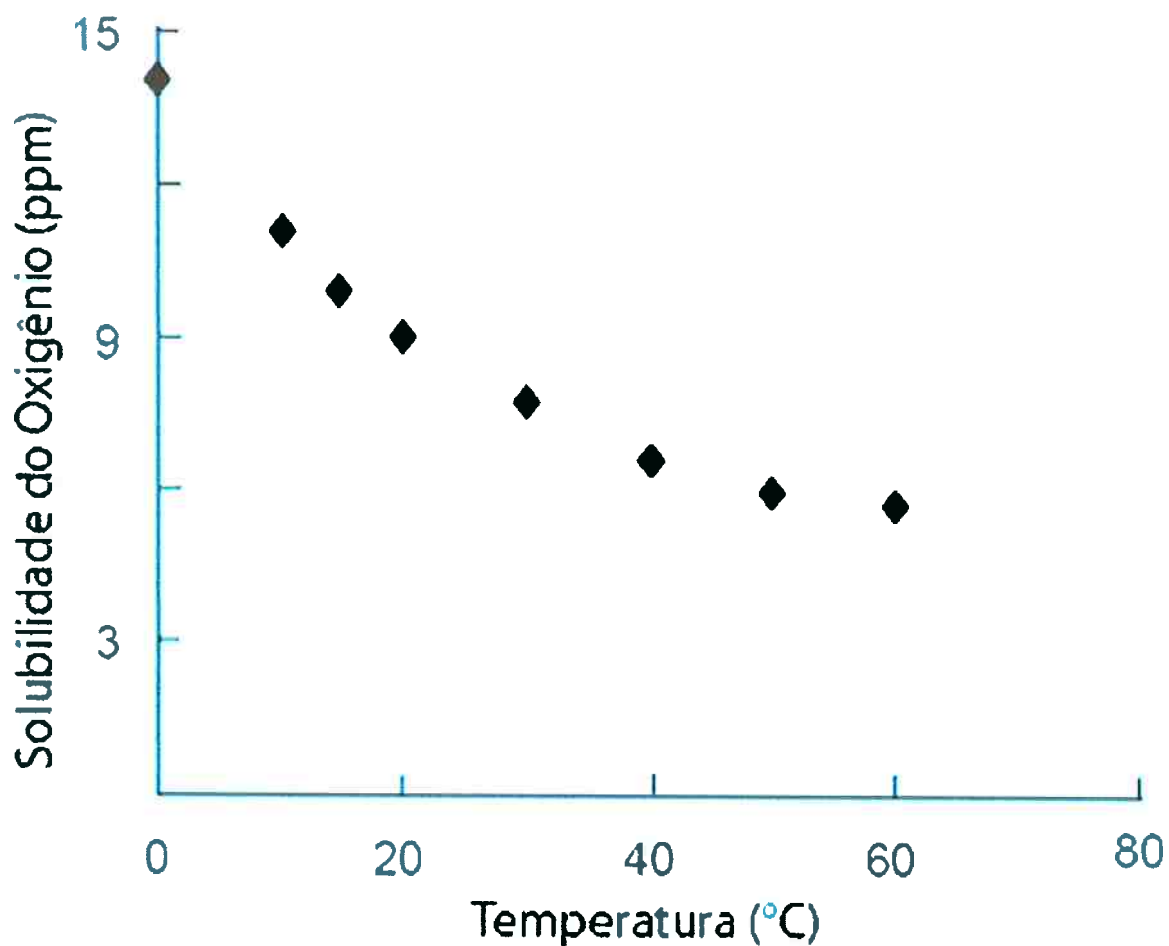


Figura 5.2 – Solubilidade do Oxigênio em função da Temperatura

A quantidade de oxigênio altera o equilíbrio na superfície do metal causando uma despolarização catódica, que possibilita corrosão pelo ácido¹². Visto aqui no diagrama de Pourbaix (Figura 5.3) do cobre para 25°C.

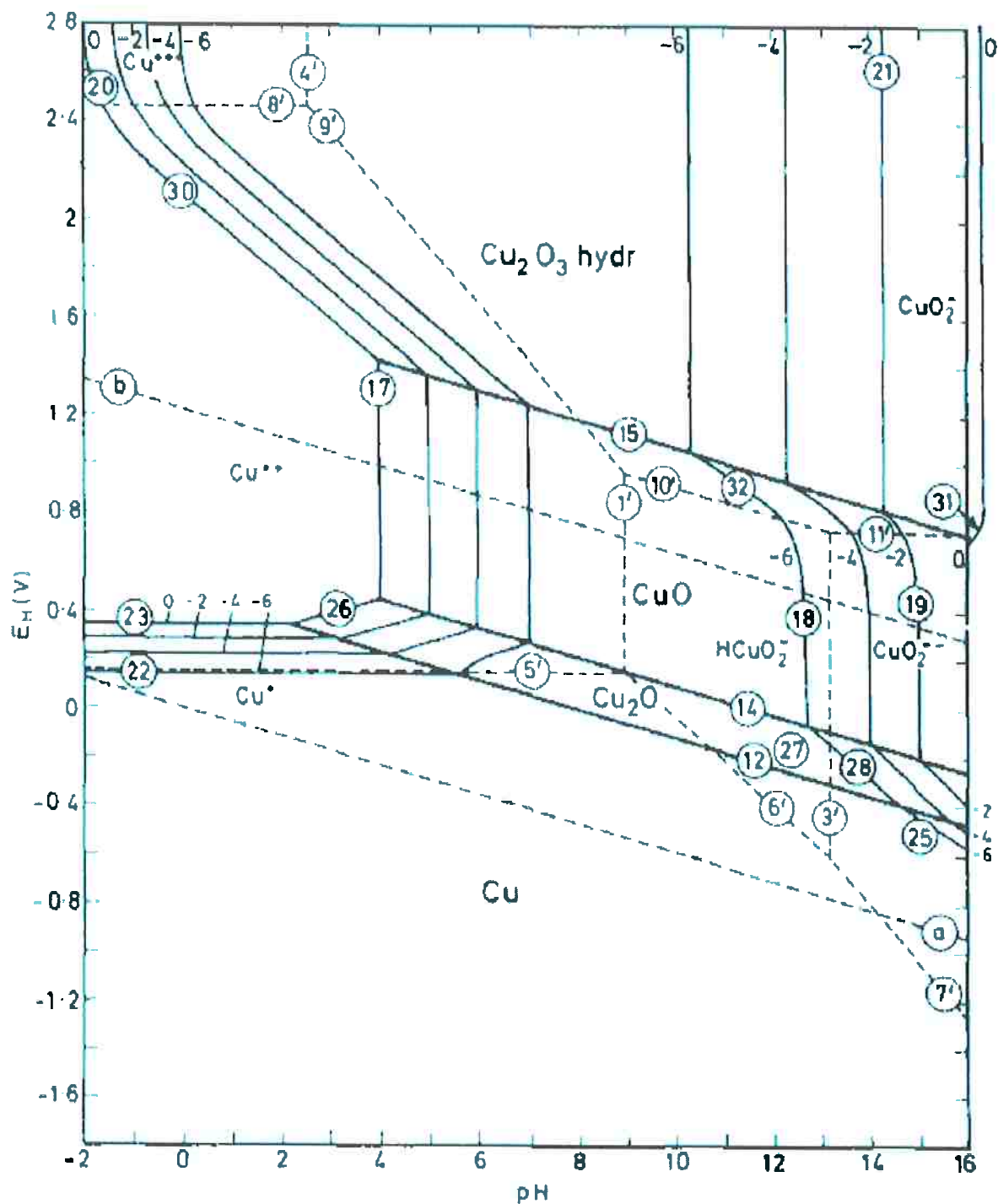


Figura 5.3 – Diagrama de Pourbaix do Cobre a 25 °C

Outra abordagem possível é que a lixiviação poderia ter dissolvido outros metais e não ter sido eficiente no cobre. Entretanto pela comparação das Tabelas 5.5 e 5.6 constata-se que a dissolução não foi uniforme nenhum dos elementos estudados.

6. CONCLUSÕES

- Os fabricantes de aparelhos de telefone celular vêm eliminando o uso de metais preciosos na construção dos circuitos.
- A granulometria das PCIs moídas pode ter efeito na taxa de dissolução de cobre.
- O uso de um agente oxidante pode ser usado para melhorar a dissolução do cobre em meio ácido.
- A variação de massa das amostras maior que a calculadas pela análise química AA pode indicar a presença de outro metal que não foi analisado.
- Mais de uma análise química em cada amostra deve ser feita para se ter certeza que a falha se encontra no processo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - Veglio, F; Quaresima^a, R.; Fornari^b, P.; Ubaldini^b, S., Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. **Waste Management**, n. 23, p.245-252, 2003

2 - EPA – U.S. Environmental Protection Agency.

<http://www.epa.gov/epaoswer/education/pdfs/life-cell.pdf>

Acessado em 10/12/2005.

3 - Intel Museum – Moore's Law Documents.

http://www.intel.com/museum/archives/history_docs/mooreslaw.htm

Acessado em 15/02/2006.

4 - Wiemers, A., The Future of PCB. **ILFA Publications**, n.7, p. 404-431, ago. 1999

5 - Cygon, M., **High Performance Materials for PCBs**, v.19, n.1, p.14, 1992

6 - Printed Wired Board Resource Center.

<http://www.pwbrc.org/templates/go2.cfm>

Acessado em 07/07/2005.

7 - Institute of Electrical and Electronics Engineers.

<http://www.ewh.ieee.org/mm/cpmt/pkgintro/Module3.pdf>

Acessado em 10/12/2005.

8 - BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1302.pdf>

Acessado em 25/02/2006.

9 - Grupo Paranapanema

<http://www.caraibametais.com/caraiba/balanco/pdfs/RELADM CARAIBA2003.pdf>

Acessado em 25/02/2006.

10 - PERMAX magnetic separator.

<http://www.imsolution.com.au/permax-separator.html>

Acessado em 07/07/2005.

11 - Roberge, P. R., **Handbook of Corrosion Engineering**, McGraw-Hill, New York, 1999, 1128 p.

12 - Shreir, L. L.; Jarman, R. A.; Burstein, G. T., **Corrosion - Metal/Environment Reactions**, 3rd ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994, p. 4:38-4:75.