

INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE SUCATA ELETRÔNICA

E.D.C.C. Dammann; R.M. Leal Neto

edammann@ipen.br; lealneto@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM)
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000 - São Paulo – SP - Brasil

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a influência da moagem de alta energia na lixiviação ácida de sucata eletrônica. O material de partida escolhido foi a placa mãe e os moinhos utilizados foram moinho de facas e moinho planetário. As moagens foram realizadas até que toda a amostra passasse por uma grade de diâmetro 6mm no moinho de facas e por tempos variando entre 15 minutos e 4 horas no moinho planetário. Foram separadas duas amostras para digestão em água régia seguida de HNO_3 e duas amostras para realizar lixiviação ácida com ácido sulfúrico 2 mol/L. Realizou-se duas lixiviações ácidas a $90^\circ C$ com H_2SO_4 em sequência para cada uma das amostras. A primeira somente com H_2SO_4 seguida de uma segunda com H_2SO_4 e H_2O_2 , sendo recolhido licor de cada uma das lixiviações a cada hora. Os licores recolhidos foram analisados por ICP-OES. A moagem de alta energia melhorou a cinética da reação.

Palavras-chave: Sucata eletrônica; Moagem de alta energia; Lixiviação ácida.

INTRODUÇÃO

A geração de equipamentos eletrônicos no mundo cresce a cada dia. Só em 2012 a geração de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) foi de 58 milhões de toneladas. Conseqüentemente a geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos também é crescente no mundo (BALDÉ et al., 2017; TUNCUK et al., 2012). A produção de sucata eletrônica é tão grande que no mundo, no ano de 2014, foram geradas cerca de 41,8 milhões de toneladas, sendo que somente no Brasil a geração de sucata eletrônica foi de 1,41 milhões de toneladas, uma geração de aproximadamente 7 kg/hab (BALDE et al., 2015). Esse crescimento é impulsionado por uma série de fatores, como a inovação tecnológica, a crescente demanda dos consumidores por esse tipo de aparelhos, assim como pela geração de aparelhos com tempo de vida útil cada vez menor e o aumento da diversidade de aparelhos oferecidos pelo mercado (DOEFNAES; KUEHR, 2014).

A geração crescente de resíduos está intimamente relacionada com a geração de resíduos que contém elementos tóxicos. A presença de metais nobres e tóxicos neste tipo de sucata impulsiona a demanda por processos de coleta e tratamento que respeitem o meio ambiente (SCHLUEP et al., 2009).

A presença dessas substâncias tóxicas na sucata eletrônica é problemática pois essas substâncias tóxicas podem ser liberadas a partir de processamentos inadequados (como incineração e utilização de mercúrio para obtenção de amálgamas) e contaminar lençóis freáticos e o solo (SCHLUEP et al., 2009).

A contaminação do solo e lençóis freáticos tem sido um problema estudado em diversos países, como China, Índia e Paquistão (CHAN et al., 2007; CUI; ZHANG, 2008; LEUNG et al., 2008; ZHANG; SCHNOOR; ZENG, 2012)

Além do apelo ecológico, a reciclagem da sucata eletrônica pode ser bastante lucrativa, dado ao alto valor da sucata pela sua concentração de metais preciosos (BIRLOAGA et al., 2013; LUNDGREN, 2012).

Dentre a sucata eletrônica as placas de circuito impresso (PCI) têm destaque pela sua concentração de metais de alto valor comercial, chegando a 36 % em massa. Esta proporção de metais, presente nas PCIs é muito maior do que os valores encontrados em muitos minérios, sendo particularmente

interessante explorá-las a fim de recuperar o metal presente nelas [3]. Entretanto a reciclagem das PCIs tende a ser complicado não só porque o metal está fortemente ligado ao substrato polimérico como também em razão dos elementos metálicos constituírem ligas metálicas, sendo virtualmente impossível separá-los por meios físicos (CUI; ZHANG, 2008).

O processamento da sucata eletrônica se faz necessário tanto pela sua riqueza, proveniente da alta concentração de metais de alto valor comercial, como pela elevada toxicidade.

A toxicidade da sucata eletrônica tem como fonte não só os metais tóxicos (LEUNG et al., 2008; WONG et al., 2007)] presentes na sucata como também compostos orgânicos adicionados às PCIs com o objetivo de retardar chamas, por exemplo (CHAN et al., 2007).

Esses fatores tornam a reciclagem da sucata eletrônica uma alternativa viável e desejável, tanto no aspecto ecológico como econômico (DIAS et al., 2016).

Dentre as formas de reciclagem possíveis podemos destacar a hidrometalurgia. Isso porque, apesar das complicações intrínsecas a reciclagem desses materiais, a hidrometalurgia possibilita o trabalho em menor escala do que a pirometalurgia (KAMBEROVIC; KORAC; RANITOVIC, 2011).

Além disso a hidrometalurgia é propícia para o tratamento da sucata eletrônica, pois resulta em uma solução aquosa de metais. Isso, em parte, adianta a etapa de separação de metais que deve ser feita por vias hidrometalúrgicas (BAKHIYI et al., 2018).

Uma das técnicas de hidrometalurgia que pode ser empregada para a recuperação de metais é a lixiviação ácida. Como resultado da lixiviação pode-se obter um licor aonde se encontram metais ionizados, podendo este ser encaminhado para a recuperação dos metais, propriamente dito (SANTANILLA, 2012).

Para tanto é necessário que o material possua um tamanho de partículas adequado a fim de proporcionar uma melhor cinética de reação (MORAES, 2011).

Dentre as técnicas existentes para a cominuição de partículas, podemos citar os moinhos de baixa e alta energia. A principal diferença entre os dois tipos de moinho está no tamanho de partícula possível de ser atingido. Enquanto

moinhos de baixa energia, como o moinho de facas, martelo e mandíbula podem atingir um tamanho de partícula na ordem de décimos de milímetro, os moinhos de alta energia atingem um tamanho de partícula de alguns micrometros (CHAURUKA et al., 2015; MANIKANDAN, 2011). Com tamanhos de partículas diminuídos a cinética, assim como o rendimento, de uma reação tendem a aumentar, otimizando o processo (NEPAPUSHEV et al., 2015).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados foram placas mãe cominuidas em moinho de facas (<6mm) e placas cominuidas em moinho de bolas do tipo planetário (< 100 mesh).

Um fluxograma detalhado do processo realizado pode ser visto na Figura 1.

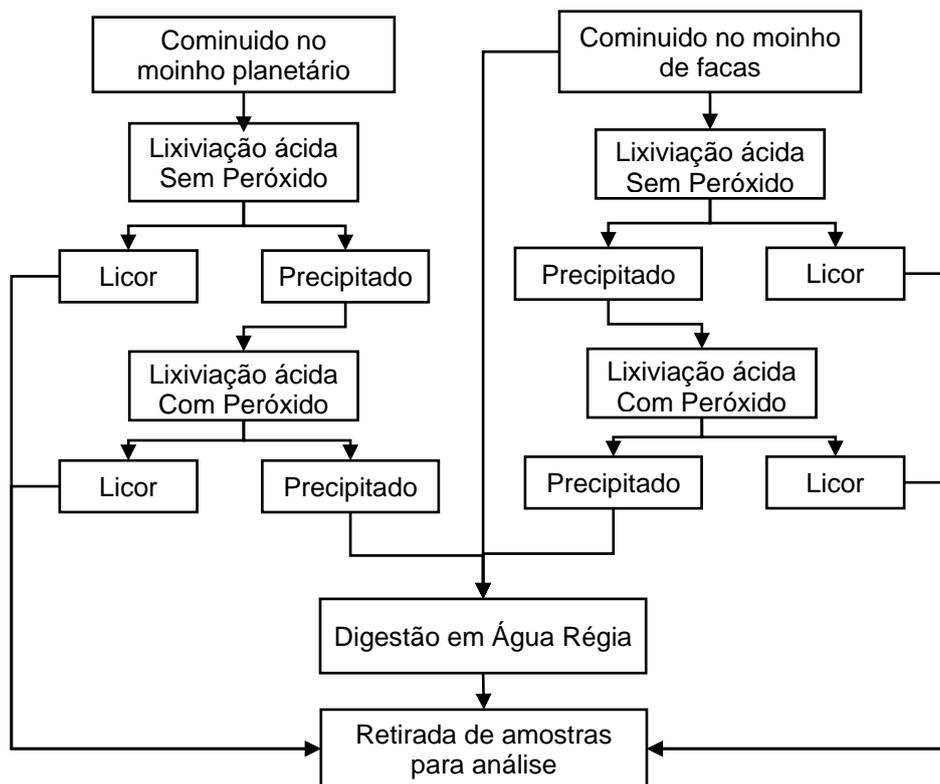


Figura 1 – Fluxograma do procedimento seguido

Realizou-se uma digestão em água régia e ácido nítrico do material antes da lixiviação a fim de determinar a quantidade de metal presente na sucata eletrônica, assim como também determinar a sua composição. Os precipitados

do lixiviado também foram digeridos em água régia e ácido nítrico a fim de determinar a quantidade restante de metal presente no resíduo após a lixiviação. Para tanto as digestões para análise foram realizadas em água régia concentrada (12,7 M) e ácido nítrico concentrado (16 M). Para as lixiviações ácidas foram preparados 4 litros de uma solução de ácido sulfúrico 2 mol/L em água deionizada. As amostras foram digeridas em água régia concentrada por um período de 12 horas. Após logo após elas foram filtradas, lavadas e seu resíduo digerido novamente em ácido nítrico concentrado por mais 12 horas. Em ambas as digestões se utilizou uma proporção líquido:sólido de 10 mL:1 g. Após o período de digestão em ácido nítrico as amostras foram lavadas novamente com água e colocadas para secar em estufa a 60 °C. por 24 horas, sendo pesadas logo em seguida.

A lixiviação das amostras ocorreu em um balão de lixiviação de 5 L, sendo este preenchido com 1 L de ácido sulfúrico em concentração de 2 mol/L. Um termômetro foi utilizado para controlar a temperatura da amostra, aquecida por uma chapa de aquecimento, e condensadores de refluxo foram posicionados a fim de manter a concentração do ácido sulfúrico. Uma foto do equipamento montado pode ser vista na Figura 2.



Figura 2 – Fotografia dos balões de lixiviação antes do início da lixiviação (esquerda) e após a lixiviação (direita).

As amostras cominuidas foram adicionadas após o ácido ser aquecido a 90 °C e reagidas por 8 h sob agitação. Alíquotas foram retiradas a cada hora para análise de ICP-OES.

Ao termino desta primeira lixiviação as amostras foram filtradas, lavadas e secadas em estufa a 60 °C por 24 horas.

A fim de realizar a segunda etapa de lixiviação, os balões de lixiviação foram preparados nas mesmas condições da lixiviação anterior, sendo adicionado o resíduo daquela lixiviação e 15 mL de H₂O₂ a cada 15 min. Alíquotas de cada licor foram recolhidas a cada hora, para acompanhamento da cinética de reação, e armazenadas como anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fração metálica total na placa-mãe, determinada através da digestão por 24 hs placa cominuida em moinho de facas, sob agitação em água régia e ácido nítrico, foi de 36 %.

A análise termogravimétrica da fração fina da amostra cominuida no moinho planetário por 4 hs demonstra que a fração volátil é de aproximadamente 42%.

Por considerar a perda por temperatura na análise termogravimétrica decorrente apenas da perda de material orgânico e polimérico e a perda durante a digestão ácida como consequência da lixiviação de todo o metal presente na placa, foi possível determinar a fração cerâmica em 22%,

As digestões ácidas são apresentadas na TABELA 1

TABELA 1 – Resultados das análises de ICP-OES dos licores lixiviados por água régia.

	Cu	Ni	Sn
	ppm (µg mL ⁻¹)		
Cominuida no moinho Planetário após lixiviação	143 ± 2	3,8 ± 0,1	211 ± 2
Cominuida no moinho de facas após lixiviação	12715 ± 105	136 ± 1	527 ± 4
Placas-mãe cominuida (antes da lixiviação)	21700 ± 112	342,0 ± 0,2	3275 ± 26
Rendimento da amostra cominuida em moinho Planetário	99,3 %	98,9 %	93,6 %
Rendimento da amostra cominuida em moinhode Facas	41,4 %	60,2 %	83,9 %

Os resultados de análises de ICP-OES das amostras de licor, tanto as provindas das digestões quanto as provindas da lixiviação, permitiram avaliar a evolução da concentração do Cu, Fe, Ni, Sn e Ag durante o processo de lixiviação em ácido sulfúrico sem peróxido, e com a presença de peróxido. A evolução da concentração de cobre é mostrada na Figura 3.

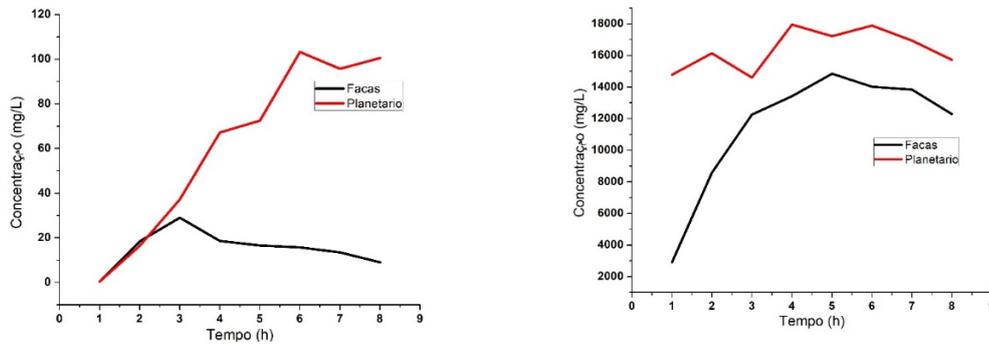


Figura 3 – Evolução das concentrações de Cobre durante as lixiviações sem a presença de peróxido (esquerda) e com a presença de peróxido (direita)

Em ambas as lixiviações a concentração de cobre que foi lixiviada nas amostras cominuidas apenas em moinho de facas é inferior à concentração das amostras cominuidas em moinho planetário posteriormente. A diferença entre as concentrações mostradas na Figura 3 sugere que o procedimento de cominuição no moinho planetário foi efetivo para melhorar tanto a cinética, quanto a capacidade de se recuperar o cobre.

Apesar dessa diferença ser, percentualmente, muito maior na lixiviação sem presença de peróxido, a maior diferença foi notada na amostra lixiviada com peróxido. Isso porque após 1 hora a amostra proveniente da cominuição no moinho planetário apresenta uma concentração de cobre lixiviado maior do que a concentração máxima da amostra cominuida no moinho de facas.

Uma vez que foi utilizado 1L de solução de ácido sulfúrico em cada lixiviação e 100 g de amostra de placas-mãe, pode-se estimar que a lixiviação realizada com peróxido foi capaz de lixiviar aproximadamente 18 g de Cu, ou 18% em massa no caso da amostra cominuida no moinho planetário e aproximadamente 14 g de Cu, ou 14% em massa no caso da amostra cominuida no moinho de facas. Isso representa um aumento de 28,5 % na comparação das massas lixiviadas.

A evolução de concentrações de níquel foi semelhante ao cobre (Figura 4).

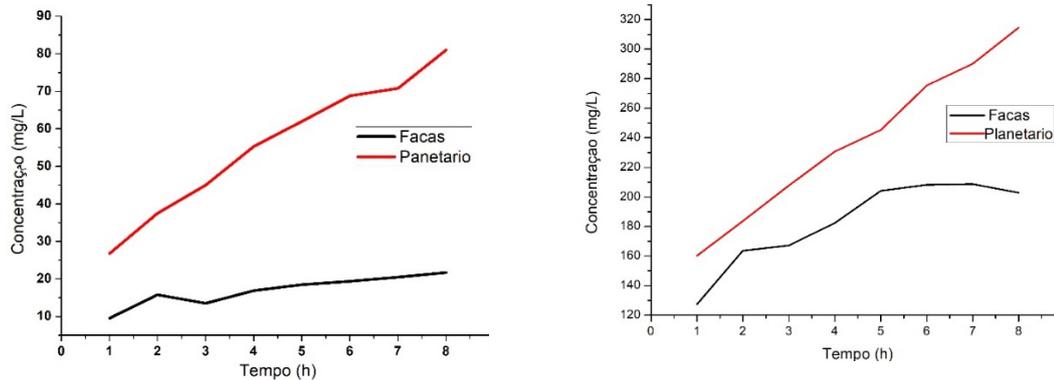


Figura 4– Evolução das concentrações de Níquel durante as lixiviações sem peróxido (esquerda) e com peróxido (direita)

As concentrações de Ni na amostra lixiviada sem peróxido são baixas, assim como no caso do Cu.

Durante a lixiviação com peróxido as concentrações de Ni passam a ser mais expressivas, sendo lixiviados cerca de 0,21 g, ou 0,21% em massa, de Ni no caso da amostra cominuída no moinho planetário, e cerca de 0,16 g, ou 0,16% em massa, na amostra cominuída no moinho de facas. Isso representa um aumento de 31,25 % na comparação das massas lixiviadas.

A Figura 5 mostra a evolução da concentração do Fe durante a lixiviação sem e com peróxido.

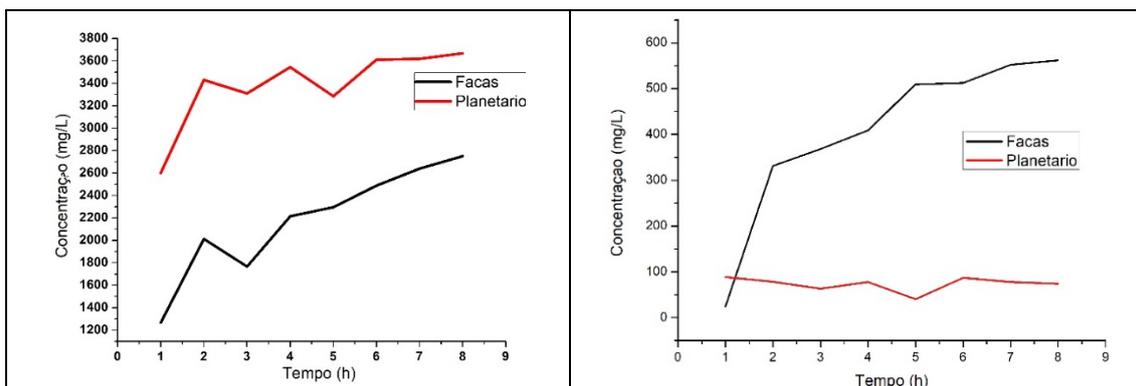


Figura 5 – Evolução das concentrações de Ferro durante as lixiviações sem peróxido (esquerda) e com peróxido (direita)

A quantidade de Fe lixiviado na amostra cominuída no moinho planetário sem peróxido foi de aproximadamente 3,7 g, ou 3,7% em massa. A amostra cominuída no moinho de facas apresentou 2,7 g de Fe, ou 2,7% em massa. Por outro lado, a lixiviação com peróxido resultou em maiores concentrações de Fe na amostra cominuída no moinho de facas, aproximadamente 0,4 g ou 0,4% em massa contra cerca de 0,1 g ou 0,1% em massa na amostra cominuída no moinho planetário.

Tanto o cobre quanto o níquel apresentam um comportamento semelhante em relação à lixiviação com peróxido. Isso porque, segundo o diagrama de Pourbaix, nas condições utilizadas e sem a presença do peróxido não é possível lixiviar o Cu e o Ni. Entretanto pode se possibilitar a lixiviação desses elementos ao adicionar peróxido na mistura, como ficou demonstrado. O ferro, por sua vez, não necessita do peróxido para ser atacado, podendo ser retirado na lixiviação sem peróxido. A diferença entre o ferro lixiviado na lixiviação com peróxido está relacionada com a quantidade de ferro disponível após a lixiviação sem peróxido.

A evolução do estanho durante as lixiviações é apresentada na Figura 6.

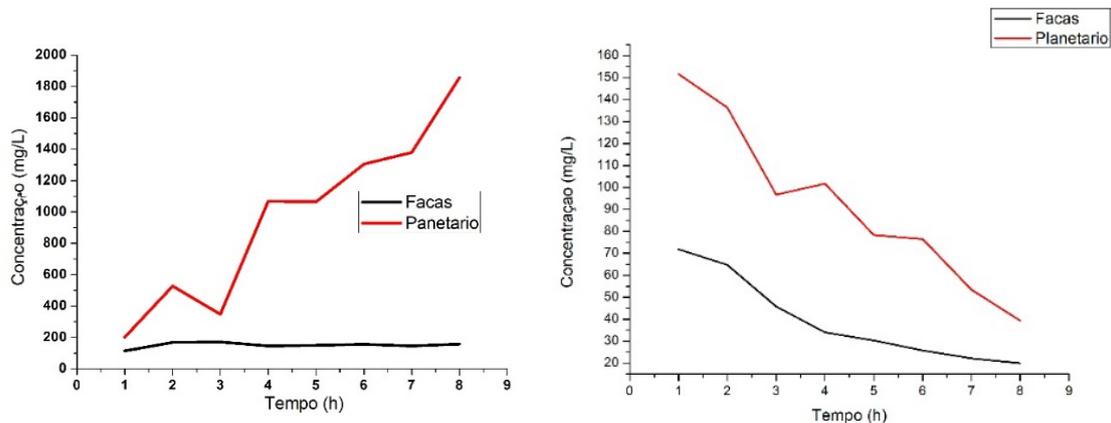


Figura 6 – Evolução das concentrações estanho durante as lixiviações sem a presença de peróxido (esquerda) e com a presença de peróxido (direita)

Durante o processo de lixiviação fica evidente que a retirada do estanho na amostra moída por planetário foi muito mais eficiente, chegando em uma extração de 1,85 % em peso contra cerca de 0,16 % no caso da amostra moída em moinho de facas, ou seja, um aumento de mais de 11 vezes.

Os resultados para a evolução da concentração de prata em solução podem ser vistos na figura 7.

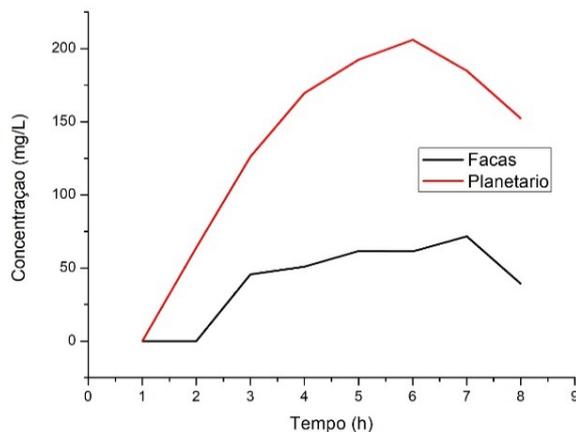


Figura 7 – Evolução da concentração de prata durante a lixiviação com peróxido.

Durante a lixiviação sem peróxido não foi possível detectar prata na amostra. Durante a lixiviação com peróxido a concentração de prata em solução aumentou consideravelmente, sendo superior na lixiviação do material cominuído no moinho planetário.

CONCLUSÃO

A quantidade de metal lixiviado nas placas-mãe cominuídas no moinho planetário foi substancialmente maior. Isso fica evidente quando se compara as análises das amostras cominuídas em moinho de facas e planetário após a lixiviação. O cobre, por exemplo, apresenta um rendimento de 99,3 % na amostra lixiviada após cominuição no planetário, contra 41,40 % para a amostra cominuída no moinho de facas. O Ni e o Sn apresentam a mesma tendência, apresentando um rendimento de 98,9 % e 93,6% na lixiviação da amostra cominuída no planetário, contra 60,2 % e 83,9 % para a amostra cominuída no moinho de facas, respectivamente.

A cinética de reação da amostra cominuída no moinho planetário se mostra mais alta, visto que as concentrações máximas são atingidas em 2 a 3 horas, enquanto nas amostras cominuídas no moinho de facas são necessárias entre 6 a 8 horas para que as concentrações máximas sejam atingidas.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (processo nº 2001/03961-4) e à CAPES pela concessão de bolsa mestrado a E.D.C.C. Dammann. Ao apoio infraestrutural do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) e em especial à Prof. Dra. Denise Croce Romano Espinosa.

BIBLIOGRAFIA

- BAKHIYI, B. et al. Has the question of e-waste opened a Pandora's box? An overview of unpredictable issues and challenges. **Environment International**, v. 110, n. October 2017, p. 173–192, 2018.
- BALDE, C. P. et al. **E-waste statistics: Guidelines on classifications, reporting and indicators**. [s.l.: s.n.].
- BALDÉ, C. P. et al. **The Global E-waste Monitor 2017: Quantities, Flows, and Resources**. [s.l.: s.n.].
- BIRLOAGA, I. et al. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. **Waste Management**, v. 33, n. 4, p. 935–941, 2013.
- CHAN, J. K. Y. et al. Body loadings and health risk assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans at an intensive electronic waste recycling site in China. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 22, p. 7668–7674, 2007.
- CHAURUKA, S. R. et al. Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina. **Chemical Engineering Science**, v. 134, p. 774–783, 2015.
- CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2–3, p. 228–256, 2008.
- DIAS, P. et al. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. **Waste Management**, v. 57, p. 220–225, 2016.
- DOEFNAES, P.; KUEHR, R. Step Annual Report 2013/2014. p. 1–28, 2014.
- KAMBEROVIC, Z.; KORAC, M.; RANITOVIC, M. Hydrometallurgical Process for Extraction of Metals from Electronic Waste-Part II: Development of the Processes for the Recovery of Copper from Printed Circuit Boards (PCB). **Metalurgija-MJoM**, v. 17, n. 3, p. 139–149, 2011.
- LEUNG, A. O. W. et al. Heavy Metals Concentrations of Surface Dust from e-Waste Recycling and Its Human Health Implications in Southeast China. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 7, p. 2674–2680, 2008.
- LUNDGREN, K. **The global impact of e-waste: Addressing the challenge**.

[s.l: s.n.].

MANIKANDAN, A. Effect of High Energy Ball Milling on Particle Size and Surface Area of Adsorbents for Efficient Loading of Fertilizer. **An Asian Journal of Soil ...**, v. 8, n. 2, p. 2013, 2011.

MORAES, V. T. DE. Recuperação de Metais a Partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico de Placas de Circuito Impressos de Celulares Obsoletos. p. 119, 2011.

NEPAPUSHEV, A. A. et al. Influence of high-energy ball milling on reaction kinetics in the Ni-Al system: An electrothermographic study. **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v. 24, n. 1, p. 21–28, 2015.

SANTANILLA, A. J. M. **RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL A PARTIR DO LICOR DE LIXIVIAÇÃO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE TELEFONES CELULARES**. [s.l.] São Paulo University, 2012.

SCHLUEP, M. et al. Recycling – From E- Waste To Resources. **United Nations Environment Programme & United Nations University**, p. 120, 2009.

TUNCUK, A. et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, v. 25, n. 1, p. 28–37, 2012.

WONG, M. H. et al. Export of toxic chemicals - A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. **Environmental Pollution**, v. 149, n. 2, p. 131–140, 2007.

ZHANG, K.; SCHNOOR, J. L.; ZENG, E. Y. E-waste recycling: Where does it go from here? **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 20, p. 10861–10867, 2012.

INFLUENCE OF HIGH ENERGY MILLING IN ACID LIXIVIATION OF E-WASTE

E.D.C.C. Dammann; R.M. Leal Neto

edammann@ipen.br; lealneto@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM)
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000 - São Paulo – SP - Brasil

ABSTRACT

In this work the influence of high energy milling in acid lixiviation of e-waste was studied. The starting material was motherboards comminuted in knife mill and planetary mill. In knife mill the motherboards was milled until pass through a 6 mm mesh grid. The comminution time ranged from 15 minutes to 4 hours in planetary mill. After the comminution, two samples were digested in aqua regia and nitric acid, and two samples were separated to proceed with the lixiviation experiments. The lixiviation occurred in two steps, the first one with 2 mol/L sulfuric acid solution at 90 °C and the second one with 2 mol/L sulfuric acid and hydrogen peroxide. Samples of each lixiviation were taken every hour. Those liquors were chemically analyzed by ICP-OES. The results indicated that comminution on planetary mill improved the reaction kinetics.

Key words: e-waste ; High energy milling; acid lixiviation.