

# Desenvolvimento de uma rota de separação de metais visando a aplicação em placas de circuito interno

Palavras-Chave: PRECIPITAÇÃO, E-WASTE, RECICLAGEM

Autores(as):

BÁRBARA BONANHO EMMERICH SALLES, IQ - UNICAMP

Prof(º). Dr(º). MARCO AURÉLIO ZEZZI ARRUDA (orientador), IQ – UNICAMP

Me. EDUARDA QUADROS MACHADO (aluna Dr.) IQ - UNICAMP

## INTRODUÇÃO:

A reciclagem de lixo eletrônico tem tido uma demanda crescente na sociedade, alinhada à grande produção e consumo de aparelhos eletrônicos. A The Global E-Waste Monitor estimou que cerca de 53,6 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram produzidos mundialmente, sendo o Brasil o quinto maior produtor deste tipo de resíduo (aproximadamente 2,143 milhões de toneladas, ou seja, 10,2 kg per capita), sendo que menos de 3% deste foi descartado corretamente. Barbara, falta colocar onde entram as referências.<sup>1,2</sup>

O descarte incorreto destes materiais tem consequências ambientais que podem se tornar alarmantes, podendo causar problemas de saúde à população. Alguns metais, apesar de estarem presentes de forma natural e serem necessários para o cultivo de algumas espécies, podem ser danosos em altas concentrações. Quando o lixo eletrônico é descartado de maneira incorreta, em lixões ou aterros sanitários, pode ocorrer contaminação de áreas superficiais e lençóis freáticos, e, conseqüentemente, uma bioacumulação, acarretando danos para futuras gerações.<sup>4,5</sup>

**Tabela 1.** Porcentagem média de cada metal em placas de circuito interno adaptado de [6].

Metais	Conc. (% , m/m)	Metais	Conc (% , m/m)
Cu	26,117	Al	0,372
Fe	6,249	Ni	0,172
Sn	5,048	Ag	0,052
Zn	1,918	Au	0,008
Ca	0,498		

Desenvolver uma rota de reciclagem para este tipo de resíduo torna-se interessante, tanto para recuperar os metais, possibilitando sua reutilização, quanto para reduzir os possíveis danos que podem ser gerados devido ao descarte incorreto. Para iniciar o estudo desta rota serão utilizadas placas de circuito interno (PCIs), uma vez que estes componentes estão presentes em quase todos os equipamentos eletrônicos. Sabemos que as placas de circuito interno são compostas por plástico, fibra de vidro, cerâmica e metais; entretanto, a concentração de cada metal varia de acordo com o equipamento eletrônico e o fabricante. Alguns trabalhos estimam, então, as porcentagens médias de diferentes metais em PCI's, como pode ser visto na Tabela 1.<sup>3</sup>

Desta forma, trataremos, então, do desenvolvimento de uma rota hidrometalúrgica, ou seja, tem-se como princípio a dissolução dos metais em meio aquoso e sua posterior recuperação, trabalhando, à princípio, com aqueles metais que estão em maior proporção nas PCI's. A estes metais recuperados podem ser dadas diversas utilizações, inclusive agregando valor a eles, e criando uma economia circular.

## **METODOLOGIA:**

Considerando uma etapa inicial da digestão das PCIs e separação prévia de Cu e Fe, a solução utilizada para o desenvolvimento da metodologia, em um primeiro momento é a que contém Cu e os elementos que são separados juntamente com ele. Para o desenvolvimento da rota de separação foi preparada uma solução contendo Cu, Sn, Zn, Al, Ni, e Ag, nas concentrações de 134, 4,5, 8,5, 4,7, 4,5 e 5,6 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Para Cu, Zn, Al e Ag a solução foi preparada a partir dos sais de nitrato de cada elemento (Labsynth, Ecibra, Qhemis), e para Sn e Ni foram utilizados padrões monoelementares de 1000 mg L<sup>-1</sup> (SpecSol). As concentrações avaliadas no estudo, foram definidas com base na Tabela 1.

A partir das soluções foi feita uma rota de precipitação em três etapas: i) Adição de uma solução contendo cloreto seguida de filtração, onde se esperava obter majoritariamente a precipitação de cloreto de prata, ii) Ao filtrado, foi adicionado aproximadamente 0,1 mL de uma solução de citrato de sódio 1 mol/L na forma que estivesse em excesso, para complexar alguns metais como Ni e Zn presentes em solução e facilitar a precipitação de Cu) Adição de uma solução de NaOH 1 mol/L (Merck) ao filtrado, até atingir um pH básico seguida de uma última filtração, para a precipitação de cobre na forma de hidróxido. A filtrações foram realizadas a vácuo, utilizando filtros de membrana de 0,22 µm (Sartorius).

Para o desenvolvimento do método, foram otimizados alguns parâmetros para se atingir um melhor resultado. Primeiramente foi avaliada a solução de cloreto, sendo testadas HCl e NaCl, ambos em excesso, tempos de reação após a adição tanto da solução de cloreto quanto da solução de hidróxido, para 5 minutos, 10 minutos e 15 minutos e, por fim, foi feito o estudo do pH 12 e 13.

Ao final de cada condição foram obtidos, então, um filtro contendo os metais precipitados na forma de cloreto, um filtro contendo os metais precipitados na forma de hidróxido e um filtrado final. Para preparar as amostras para análise, os filtrados foram diluídos e para os filtros foi feita uma redissolução dos precipitados inserindo o filtro em 50mL de ácido nítrico 10% (v/v), e levando-o ao banho ultrassom por 5 minutos, e, por fim, realizando a diluição.

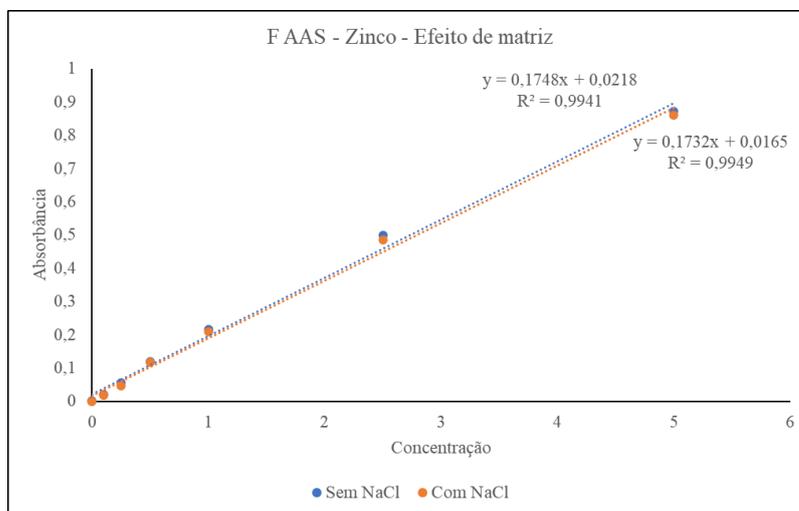
Para a análise das soluções foi utilizado o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Devido à alta concentração de sódio, nos filtrados, foi utilizado o espectrofotômetro de absorção em chama (F AAS). Para a análise qualitativa dos filtros pós redissolução, foi utilizado a ablação a laser acoplado ao espectrômetro de massas (LA-ICP-MS). A fim de quantificar os metais presentes no papel filtro, esses foram submetidos à decomposição assistida por micro-ondas utilizando 50 mg do filtro, 2 mL de peróxido de hidrogênio 30% e 3 mL de ácido nítrico concentrado e programa de aquecimento com i) 2 min/400W, ii) 3 min/600W, iii) 10 min/700W e iv) 5 min/0W levado para análise também no ICP-MS.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

Primeiramente, para garantir que não estava havendo efeito de matriz no F AAS, devido à alta concentração de sódio nos filtrados, foram realizadas duas curvas, uma contendo sódio e outra apenas em ácido nítrico 1% (v/v). Como pode ser visto na Figura 1, não houve efeito de matriz, e, portanto, todos os filtrados, independente da condição, foram analisados no F AAS. Foram realizadas também análises dos filtros dos hidróxidos nos três tempos de reação e nos dois diferentes pHs no F AAS para o Cu, Zn e Ni e

dos filtros de cloreto para a Ag. Foi obtido, então, que em todas as condições, 100% do Cobre que estava inicialmente em solução foi precipitado, já para o Zinco, em pH 12, 100% deste é precipitado, independente do tempo de reação, entretanto em pH 13, esse percentual cai para apenas 62%. Para o Níquel em qualquer condição a precipitação é maior que 50%, variando com o tempo de reação. Os resultados para estes três elementos estão expressos na Tabela 2.

Na condição em pH 13 foi testado apenas o tempo de reação de 5 minutos, pois desta maneira seria possível comparar em uma mesma condição de tempo de reação qual pH proporcionaria uma separação mais favorável dos metais. Caso fosse obtido um melhor resultado em pH 13 os outros tempos de reação seriam testados, entretanto, concluiu-se que os melhores resultados foram obtidos em pH 12, e os outros tempos de reação não foram testados. Além disso foi definido que na primeira etapa, na adição de uma solução contendo cloreto, seria utilizado preferivelmente o HCl devido à dificuldade de análise de soluções com uma alta concentração de sódio.



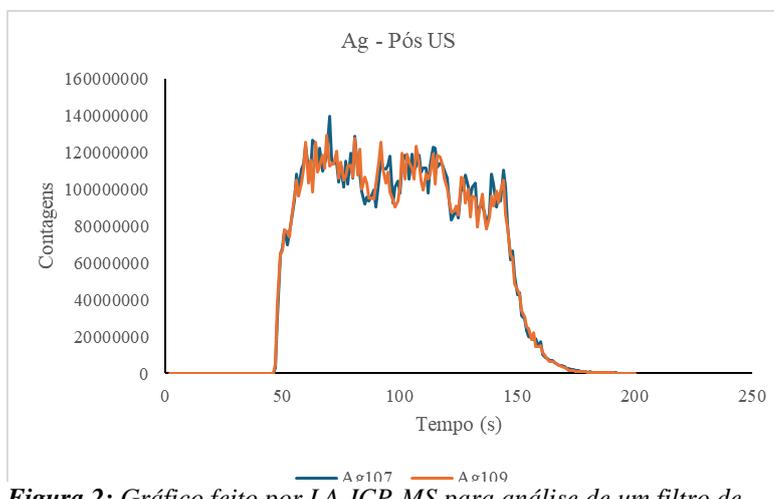
**Figura 1:** Curva de calibração para o zinco feita no F AAS para avaliação do efeito de matriz.

**Tabela 2.** Resultados obtidos para Zn, Cu e Ni por F AAS em %.

Cu		Zn		Ni	
Filtro	Filtrado	Filtro	Filtrado	Filtro	Filtrado
102,419 ±6,677	0,105±0,227	103,326±1,865	1,932±2,769	53,031±10,459	18,173±0,000
108,961±12,937	0,497±0,227	103,620±1,955	<0,0667*	75,675±18,303	22,492±0,000
103,728±14,539	0,759±0,227	98,139±6,542	<0,0667*	66,618±9,428	26,810±0,000
101,89 ±2,266	0,628±0,393	62,805±2,728	23,314 ±2,859	68,127±13,836	32,568±2,493

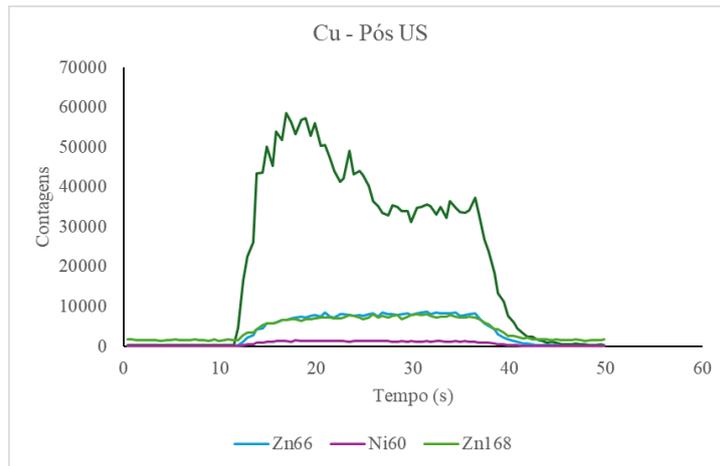
\*Limite de quantificação

Como não foi observado nenhum sinal para Ag e Sn nos filtrados após a análise por F AAS, foi feita análise qualitativa por LA-ICP-MS para os filtros contendo cloreto e hidróxido. Com essas análises, foi possível observar a presença de Sn e Al no filtro contendo Cl (Figura 2) e Zn e Ni no filtro contendo hidróxido (Figura 3), devido a intensidade de sinal, de modo que, talvez, outro método de preparo precise ser adotado para os próximos testes. Sendo assim, foi feita a quantificação de Ag, Al, Zn, Ni e Sn nos



**Figura 2:** Gráfico feito por LA-ICP-MS para análise de um filtro de cloreto após passar pelo banho ultrassom.

papéis filtros por ICP-MS, após a decomposição em micro-ondas.



*Figura 3: Gráfico feito por LA-ICP-MS para análise de um filtro de hidróxido após passar pelo banho ultrassom.*

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS:

A partir dos resultados aqui apresentados, é visto que uma melhor condição para a rota de separação está sendo definida dentro dos primeiros resultados que foram obtidos a partir da análise realizada por espectrometria atômica. A solução para a precipitação dos elementos na forma de cloreto foi definida utilizando HCl, devido à eficiência na formação dos precipitados, assim como minimiza danos que possam ser causados nos equipamentos associados ao Na. O valor de pH de precipitação dos hidróxidos também foi fixado em 12, pois houve coprecipitação total de zinco junto ao cobre, facilitando dessa forma, o fracionamento posteriormente. Por fim, entendeu-se, pelas análises no LA-ICP-MS, que o ultrassom não foi efetivo para remover os cloretos precipitados do papel filtro, e a para próximos testes será utilizada a decomposição em forno micro-ondas.

A partir dos dados obtidos, serão definidas as rotas de precipitação seletiva e aplicada à uma solução com concentrações próximas das que se espera trabalhar com as placas de circuito interno, bem como aplicar a rota em uma solução de uma placa de circuito interno digerida, desenvolvendo como será feita sua digestão. Será necessário, também, estudar a precipitação do Ferro em pH básico na forma de hidróxido.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Country Sheets. Disponível em: <<https://globalewaste.org/country-sheets/>>.
- [2] 97% do lixo eletrônico da América Latina não é descartado de forma sustentável. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2022/01/1777952>
- [3] MOI, Paula Cristina Pedroso; SOUZA, Ana Paula Silva de; OLIVEIRA, Milena Magalhães; FAITTA, Amanda Cristina Jorge; REZENDE, Weverson Batista de; MOI, Gisele Pedroso; FREIRE, Fernando Augusto De Lamonica. LIXO ELETRÔNICO: CONSEQUÊNCIAS E POSSÍVEIS SOLUÇÕES. CONNECTION LINE - REVISTA ELETRÔNICA DO UNIVAG, [S. l.], n. 7, 2014.
- [4] GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. DE. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. Química Nova, v. 35, n. 7, p. 1486–1492, 2012.

- [5] MARTINS, G. et al. Green synthesis, characterization, and application of copper nanoparticles obtained from printed circuit boards to degrade mining surfactant by Fenton process. v. 9, n. 6, p. 106576–106576, 1 dez. 2021.
- [6] PAULO, M. et al. Synthesis of Ag nanoparticles from waste printed circuit board. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 6, p. 106845–106845, 1 dez. 2021.