

Extração de cobre de resíduos eletroeletrônicos utilizando os extratantes orgânicos Lix 84-IC e Cyanex 272

Copper extraction from e-waste using the organic extractants Lix 84-IC and Cyanex 272

Silvane Gonçalves e Gonçalves^{1*}, Keylla Castro Ferreira¹, Kléber Bittencourt Oliveira¹, Kelson do Carmo Freitas Faial², Emanuel Negrão Macêdo¹

RESUMO

Objetivou-se analisar a viabilidade de extração química de cobre presente em placas-mãe de computadores. O material foi cominuído e caracterizado quimicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. Foram realizadas lixiviações utilizando-se os ácidos HCl-HNO₃ 3:1, nas concentrações 2N, 4N e 6N, a 80°C durante 4h. Os lixiviados foram analisados quimicamente por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido. A utilização da solução HCl-HNO₃ 3 a 2 N demorou 180 min para extrair 96,5% de cobre. Para as soluções de HCl-HNO₃ 3 a 4N e 6 N foram extraídos aproximadamente 96% de cobre nos primeiros 30 min de lixiviação. Os lixiviados foram submetidos a extrações por contato direto utilizando-se os solventes Lix 84-IC e Cyanex 272 diluídos em querosene. Foram recuperados 97,10 % de cobre em pH 4 utilizando Lix 84-IC e 83,82% utilizando-se Cyanex 272.

Palavras-chave: Resíduo eletrônico; Placa de circuito impresso; Metal; Reciclagem.

ABSTRACT

The aim of this study was to analyze the feasibility of copper chemical extraction present in computer motherboards. The material was shattered and chemically detect by Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy-dispersive Spectroscopy (EDS) and X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF). The leaching process was carried out using the acid HCl-HNO₃, 3:1, in concentrations of 2N, 4N and 6N, at 80°C during 4h. The leachates were chemically analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), the use of HCl-HNO₃ solution at 2N lasted 180 min to extract 96.5% of copper. For the HCl-HNO₃ solutions at 4N and 6N, was extracted approximately 96% of copper in the first 30 min of leaching. The leachates were extracted by direct contact using Lix 84-IC solvents and Cyanex 272 diluted in kerosene, about 97.10% of copper was recovered at pH 4 using Lix 84-IC and nearly 83.82% with Cyanex 272.

Keywords: E-waste; Printed circuit board; Metal, Recycling.

¹ Universidade Federal do Pará

*E-mail: silvanegoncalves87@gmail.com

² Instituto Evandro Chagas

INTRODUÇÃO

Placas de Circuito Impresso – PCI são um componente de grande importância para a indústria de equipamentos eletroeletrônicos (MARQUES *et al.*, 2013). Elas são usadas como base para os componentes eletrônicos, como semicondutores, capacitores e transistores, conectando-os para a formação do circuito eletrônico, através de caminhos condutores de cobre (MARQUES *et al.*, 2013; HADI *et al.*, 2015).

Devido o crescimento da indústria de equipamentos eletroeletrônicos a demanda é alta e bastante expressiva pela utilização de recursos minerais para fabricação de PCI, que além de metais (~40-45%) apresentam em sua composição polímeros (~27-30%), cerâmica (~28-30%) e substâncias tóxicas como retardadores de chamas (OGUNNIYI *et al.*, 2009; YAMANE *et al.*, 2011).

Um dos importantes mercados que utilizam PCI são as indústrias de celulares, computadores laptops e desktops. No Brasil foram comercializados entre os anos 2017 e 2021 aproximadamente 250 milhões de unidades de telefones celulares e cerca de 32 milhões de unidades de computadores nesse período (ABINEE, 2022). O tempo de vida útil curto, causado pelos constantes ciclos de inovação, alta fragilidade dos equipamentos com altos custos para o conserto ou até mesmo a inexistências de peças para reparo, baixa consciência ambiental, seja do produtor ou consumidor, inexistência ou a criação de fracas leis ambientais entre outros fatores, originou uma problemática mundial que é o descarte crescente e inadequado da sucata eletrônica.

O desenvolvimento de técnicas de reciclagem de metais de PCI tornou-se uma necessidade devido à alta demanda de mercado, esgotamento de reservas de metais de alto teor e aumento da poluição ambiental. Além disso, a reciclagem pode ser uma fonte de renda, pois PCI apresentam em sua composição metais preciosos como prata, ouro e paládio (YAMANE *et al.*, 2011; BIZZO *et al.*, 2014; BIDINI *et al.*, 2015).

A reciclagem de PCI apresenta-se um desafio para a engenharia devido a sua grande complexidade, apresentando composição química variada com presença de materiais tóxicos e valiosos, presença de partes metálicas e não metálicas (HADI *et al.*, 2015).

Existem algumas empresas em países como Bélgica, Canadá, Alemanha, Japão e Suécia que possuem tecnologia para a reciclagem de PCI. Geralmente as plantas industriais utilizam processos integrados de fundição e refinaria, combinando as técnicas de pirometalurgia, hidrometalurgia e eletrometalurgia no processo de reciclagem (SCHLUEP *et al.*, 2009). Entretanto fatores inerentes a esses processos como a geração

durante o processo de queima de subprodutos perigosos tais como dioxinas, furanos, poluentes orgânicos polibromados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HUANG *et al.*, 2009); além de altos custos com energia, necessidade de altos investimentos para as instalações que evitem danos ambientais entre outros fatores fazem com que vários estudos sejam desenvolvidos visando a otimização ou a criação de novos processos de recuperação de metais, seja utilizando a extração por solvente (REDDY e PRIYA, 2005; AGRAWAL *et al.*, 2008; PANIGRAHI S. *et al.*, 2009; SINHA *et al.*, 2016; STASZAK *et al.*, 2012; RAO *et al.*, 2021) ou outro processo qualquer (KUMAR *et al.*, 2015; YAZICI e DEVECI, 2015; BIDINI *et al.*, 2015; PARK E FRAY, 2009; ARSHADI e MOUSAVI, 2015; SHAH *et al.* 2015; BIRLOAGA *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2009, SOUZA *et al.*, 2018).

Esse trabalho tem como objetivo estudar a recuperação de cobre utilizando os extratantes orgânicos Lix 84–IC e Cyanex 272.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Material

As placas de circuito impresso utilizadas neste trabalho são placas-mãe obsoletas e/ou defeituosas provenientes de computadores desktops conforme apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Placas-mãe de computador.



Fonte: Autores

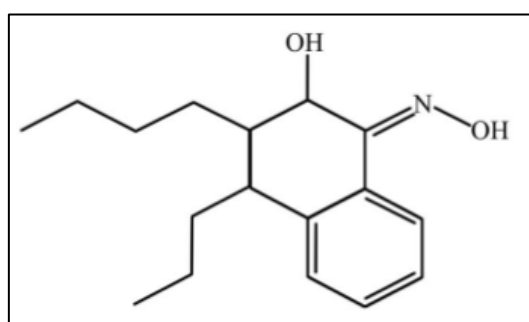
Para a desagregação do metal as placas foram cortadas manualmente com Tesoura de Funileiro Worker de 10'', posteriormente foram moídas no equipamento picador/triturador Forrageiro TRF 600. O material proveniente da moagem foi peneirado manualmente em peneira granulométrica com abertura de 1,4 mm. O material retido na peneira retornava ao processo de moagem até a redução das dimensões.

Insumos

Para o desenvolvimento deste trabalho foram usados os ácidos clorídrico 37% P.A/ACS e nítrico 65% P.A/ACS, hidróxido de sódio em micro pérola P.A, querosene inodoro e os solventes orgânicos Cyanex 272 (Ácido fosfínico bis (2,4,4 – trimetilpentil), 85%, Cytec e Lix 84-IC (1-(2-Hidroxi-5-terc-nonilfenol)etan-1-oximina), BASF Peruana S.A.

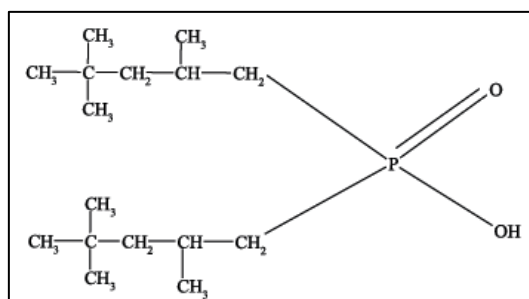
As estruturas químicas dos componentes ativos do Lix 84-IC e do Cyanex 272 estão apresentadas nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Figura 2 – Estrutura química do componente ativo do Lix 84 – IC (1-(2-Hidroxi-5-terc-nonilfenol)etan-1-oximina)



Fonte: PRAIPRUKÉ *et al.* (2012, p.14)

Figura 3 – Estrutura química do componente ativo do Cyanex 272 (ácido fosfínico bis (2,4,4 – trimetilpentil))



Fonte: SWAIN *et al.* (2007, p. 255)

Caracterização química do material sólido

Para a caracterização química das placas-mãe foram utilizadas amostras do material proveniente do processo de moagem. Não foram realizadas qualquer tipo de separação de componentes metálicos, não metálicos, poliméricos e cerâmicos. As técnicas utilizadas nas caracterizações químicas foram a Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) e a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).

As análises de MEV-EDS foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi MEV Zeiss modelo LEO-

1430, com EDS Sirius-SD acoplado. Para a preparação da amostra foi feita a metalização do material utilizando-se o metalizador K550X da EMITECH.

A análise FRX foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software *SuperQ Manager* da PANalytical. A amostra foi analisada por preparação: pastilha prensada: amostra + aglomerante (cera de parafina), sob substrato de ácido bórico (H₂BO₂). A mistura foi prensada com uma carga de 25 toneladas. As dimensões da pastilha obtida foram: diâmetro de 33 mm e espessura de 3 mm, Figura 3.4. O pré-tratamento usado na preparação das pastilhas foi apenas a moagem do material. As partes metálicas da amostra não foram separadas das partes não metálicas.

Lixiviação

Amostras de placas-mãe passantes na peneira com abertura de 1,4 mm foram submetidas a lixiviação por um período de 4 h com agitação constante e aquecimento a temperatura de 80°C ± 1,0 °C. Foram utilizadas soluções de HNO₃-HCl 1:3 nas concentrações 2N, 4N e 6N. A relação sólido/líquido usada foi 1/20. Alíquotas foram coletadas a cada 30 min de reação e levadas para caracterização química por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES).

Caracterização química do lixiviado

As análises químicas das amostras lixiviadas foram realizadas no Instituto Evandro Chagas, no Setor de Espectrometria Analítica II do Laboratório de Toxicologia pertencente à Seção de Meio Ambiente. Para as análises foi utilizado o Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES), modelo VISTA CCD simultâneo da VARIAN com configuração axial, equipado com detector MPX, cobertura de comprimento de onda entre 177 a 785nm. As condições operacionais do equipamento foram controladas pelo software Vista-MPX.

Extração com solvente

A extração com solvente por contato direto foi realizada em tubos de polipropileno de 50 mL do tipo Falcon. A relação aquoso/orgânico utilizada foi 1/1. As etapas para a realização do experimento estão descritas a seguir.

Preparação da solução aquosa: utilizou-se a solução proveniente da lixiviação com HNO₃-HCl 1:3 a 2N por 180 minutos em decorrência do menor consumo de reagentes e

dos altos teores de extração de cobre obtidos nas lixiviações. A solução foi diluída na proporção 1/20 com água destilada. Os pHs das soluções aquosas após as diluições foram ajustados para 2, 4, 6, e 8, utilizando-se soluções de NaOH 6 N. Por estar muito diluída não ocorreram formações de precipitados nas soluções aquosas durante as mudanças de pH.

Preparação da solução orgânica: o extratante Lix 84-IC foi diluído a 20% v/v utilizando-se querosene inodoro como diluente conforme o trabalho de Oliveira (2013). Experimentos foram realizados utilizando-se também o extratante Cyanex 272 diluídos em querosene inodoro a 20% v/v.

Experimento: Após o preparo as soluções aquosas e orgânicas foram adicionadas em tubos de polipropileno do tipo Falcon na proporção 1/1 e foram levadas para agitação a 96 rpm por 1 h em Banho Dubnoff SL-157. A temperatura utilizada foi 26 °C.

Após os experimentos e completa separação das fases foram coletadas amostras da solução aquosa para caracterização quimicamente por ICP-OES. Para as amostras que formaram emulsões ao final do experimento foram realizadas centrifugações para separação das fases aquosa e orgânica. As quantificações dos componentes químicos presentes nas soluções orgânicas foram determinadas por balanço de massa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cominuição

Visando a desagregação do metal e melhor manipulação do material foram realizadas moagens até o material apresentar dimensões inferiores a 1,4 mm. O material triturado está apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Placas-mãe de computadores cominuídas



Fonte: Autores

O grau de liberação dos materiais é de grande importância para a eficiência e eficácia de qualquer processo de separação subsequente, influencia no rendimento, qualidade do material recuperado e consumo de energia do processo.

Caracterização química por FRX e MEV-EDS

Para a caracterização química por FRX foram utilizadas pastilhas prensadas do material sólido, conforme Figura 5.

Figura 5 – Pastilha prensada de placa de circuito impresso



Fonte: Autores

O material submetido à caracterização química apresentava componentes plásticos, metálicos e cerâmicos, pois após a cominuição as placas-mãe não passaram por processos de separação. Devido a isso foram identificados uma variedade de componentes químicos, conforme Tabela 1, coluna 2.

Tabela 1 – Caracterização química qualitativa e semiquantitativa por FRX

Componente	% m/m		
	Autores	Yamane <i>et al.</i> (2011)	Zhang <i>et al.</i> (2016)
Br	27,43	-	-
Cu	23,5	20,19	30,88
Si	13,82	-	-
Ca	13,23	-	-
Al	8,28	5,7	-
Fe	3,79	7,33	4,08
Sn	2,98	-	-
Ba	1,72	-	-
Pb	0,93	5,53	2,10
Zn	0,92	-	0,40
S	0,82	-	-
Ni	0,72	0,43	0,39
Ti	0,52	-	-
Sb	0,42	-	-
Ag	0,2	0,16	0,05
Sr	0,17	-	-
Zr	0,12	-	-
Mn	0,11	-	0,10
P	0,1	-	-
Cr	0,09	-	-
Co	0,05	-	-
Au	-	0,13	0,004
Pd	-	-	0,04

Comparando-se os resultados encontrados nesse estudo com os trabalhos de Yamane *et al.* (2011) e Zhang *et al.* (2016), colunas 3 e 4 respectivamente da Tabela 1, observa-se que o resultado obtido para o cobre está de acordo com os resultados observados na literatura, pois devido a alta condutividade o cobre apresenta-se como principal componente metálico nas PCI, sendo utilizado na produção dos circuitos elétricos presentes nas placas (YAMANE *et al.*, 2011). O cobre pode estar presente também na constituição de alguns componentes eletrônicos, como as resistências metálicas, nas quais são depositadas películas metálicas (níquel-cromo, cobre-níquel e cobre-níquel-manganês) sobre um substrato cerâmico ou um óxido metálico (ZnO, por exemplo) (RAIMUNNO, 2015).

Observa-se pelo resultado que foram obtidos altos teores de bromo nas amostras analisadas. Sua presença pode estar associada aos retardadores de chama bromados, pois são largamente utilizados em plásticos de equipamentos eletroeletrônicos para prevenir ou retardar a combustão (VEIT, 2005).

A presença de chumbo e estanho pode estar associada à utilização de soldas no processo de montagem das PCI, além de apresentar-se em outros componentes. As soldas estanho-chumbo são utilizadas para fixação de componentes eletrônicos na manufatura de circuitos eletroeletrônicos, devido as suas características físico-químicas como, por exemplo, rápida transição do seu estágio sólido para o líquido e vice-versa. A liga de estanho e chumbo (63Sn-37Pb) é uma das mais utilizadas nos processos de montagem de placas e circuitos eletrônicos (VEIT, 2005; ALMEIDA *et al.*, 2013). O estanho é utilizado também como revestimento anticorrosivo de outros metais (OLIVEIRA, 2012).

De acordo com Oliveira (2012) titânio e silício podem ser encontrados em chips e em outras unidades. O silício, além de alumínio, bário e titânio estão presentes no material cerâmico contido nas PCI. O alumínio pode ser encontrado também na composição de alguns componentes, como por exemplo, os condensadores. O cobalto pode aparecer em pequenos teores em alguns componentes. O ouro é usado como revestimento de pinos de ligação de micro-chips e nos próprios circuitos integrados, e também em contatos de relés. Outros metais preciosos como prata, platina e paládio também são encontrados em componentes de PCI.

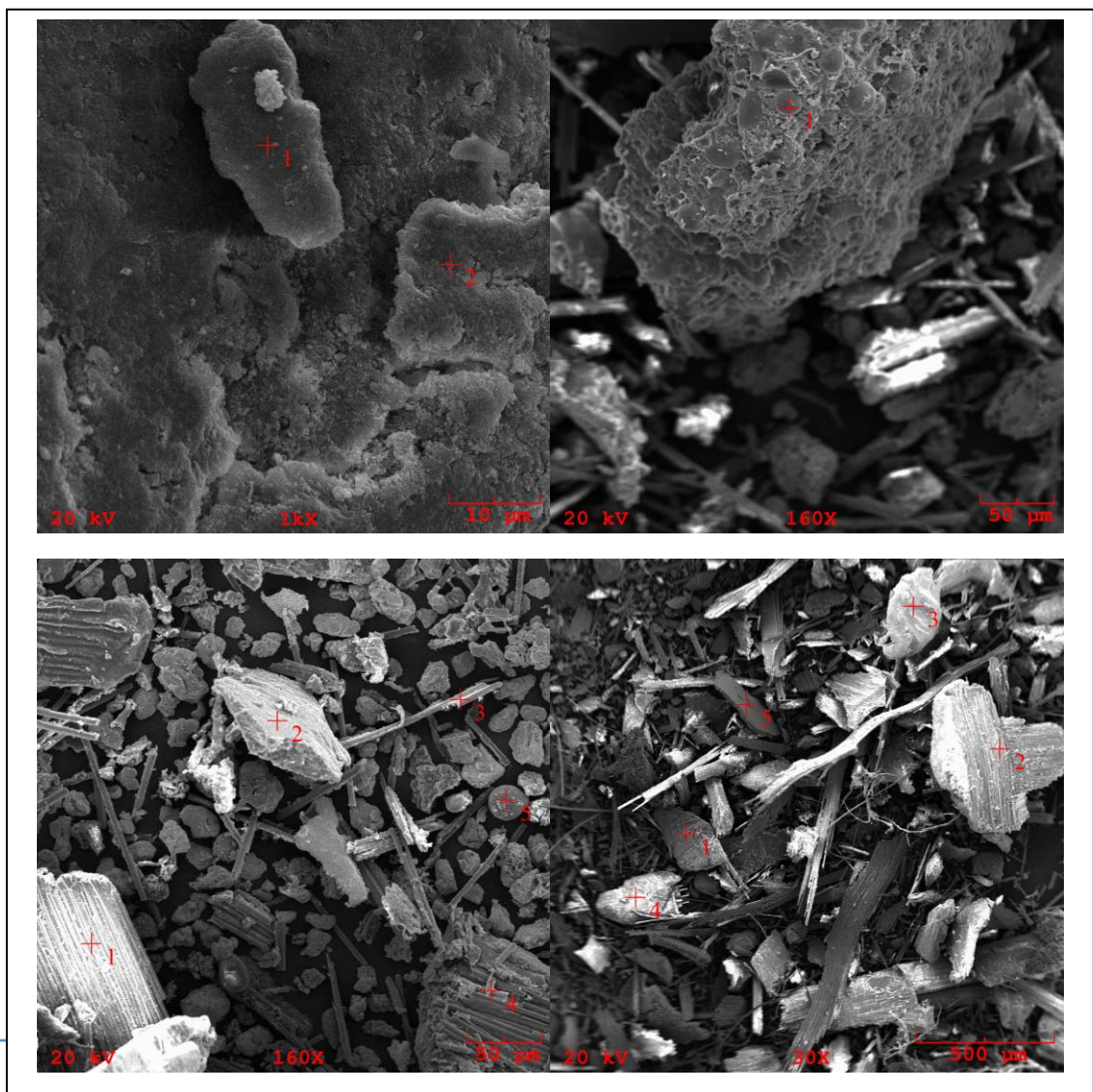
Dentre os metais preciosos ouro, prata e paládio, neste trabalho foi identificado apenas a presença de prata, diferentemente do trabalho de Yamane *et al.* (2011) que identificaram traços de ouro e prata e Zhang *et al.* (2016) identificaram ouro, prata e

paládio. Entretanto, deve-se ressaltar que fatores como pré-tratamento do material, fabricante, ano de fabricação, entre outros, influenciam nos resultados obtidos nas caracterizações químicas. De uma forma geral, observa-se que apesar da elevada variabilidade nas composições, os resultados obtidos estão dentro da ordem de grandeza compatíveis.

Com o desenvolvimento da tecnologia os teores de metais preciosos, como prata ouro e paládio, em equipamentos eletroeletrônicos têm reduzido (RAIMUNNO, 2015). Entretanto a reciclagem desses resíduos justifica-se pelo alto valor agregado desses metais, além da presença de outros elementos químicos de elevado valor comercial como o cobre que se apresenta como componente majoritário, zinco, níquel e cobalto.

Para a caracterização química por MEV-EDS foram analisadas duas amostras, em cada uma foram capturadas duas imagens por MEV e posteriormente foram escolhidos aleatoriamente 12 pontos amostrais para a qualificação dos elementos químicos utilizando-se a microanálise EDS conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Micrografias de amostras de placas-mãe de computador cominuídas



Fonte: Autores

Observa-se pela Tabela 2 que foram identificados a presença de 24 elementos químicos utilizando a análise MEV-EDS.

Tabela 1 – Caracterização química por EDS.

Composição química qualitativa											
C	O	Na	Si	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se
Br	Pd	Ag	Cd	Sn	Ba	Pb	Sb	Al	S	Ti	As

A identificação de carbono e oxigênio está relacionada à presença de polímero de resina epóxi proveniente do substrato utilizado nas PCIs.

A utilização do material altamente heterogêneo com a presença de partes metálicas e não metálicas e uma variedade de elementos químicos, influenciou na variabilidade dos resultados obtidos pelas técnicas de FRX e MEV-EDS.

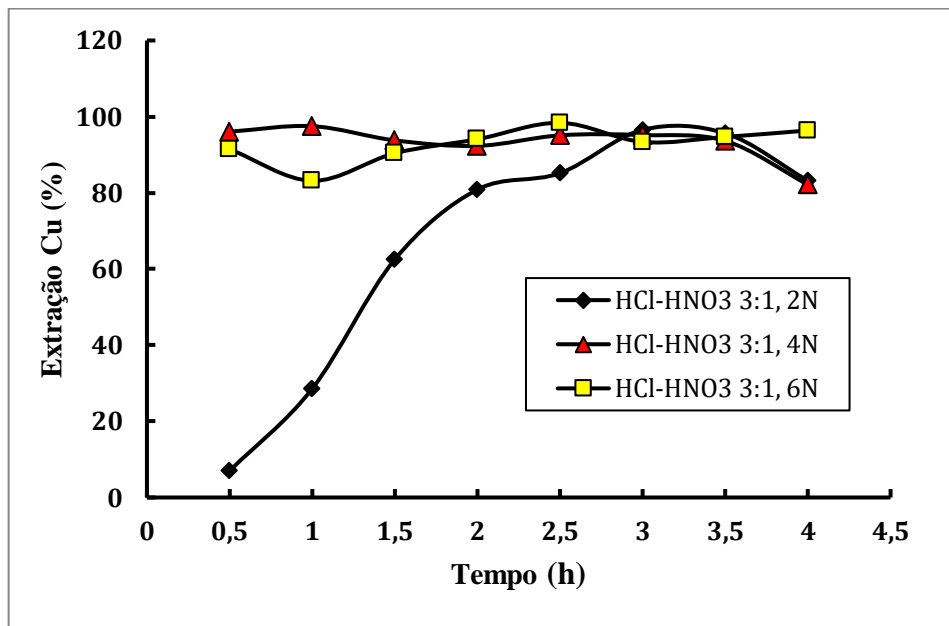
Em comparação com a análise por FRX, Tabela 1, observa-se que alguns elementos químicos que foram identificados na análise por EDS, Tabela 2, não foram encontrados na FRX ou vice-versa. Portanto, pode-se dizer que de uma forma geral, pelas análises por FRX e EDS foram identificados 29 elementos químicos diferentes nas amostras de placas-mãe de computador, sendo alguns altamente tóxicos como chumbo, cádmio e arsênio, outros de alto valor comercial como cobre, zinco, cobalto, prata e paládio.

Lixiviação

Durante o processo de lixiviação foram avaliados o tempo de extração e a concentração das soluções ácidas HCl – HNO₃ 3:1.

A Figura 7 apresenta as curvas de extração de cobre utilizando-se as soluções HCl–HNO₃ a 2N, 4N e 6N. Observou-se pelo resultado que para a solução a 2N foram extraídos 96,54 % de cobre após 3 h de lixiviação. Para a extração a 4N o teor de extração oscilou entre 82,1 e 95,5% durante as 4 h de análise. E utilizando-se a solução a 6N as extrações ficaram entre 90,4 e 98,4% durante o mesmo intervalo de tempo.

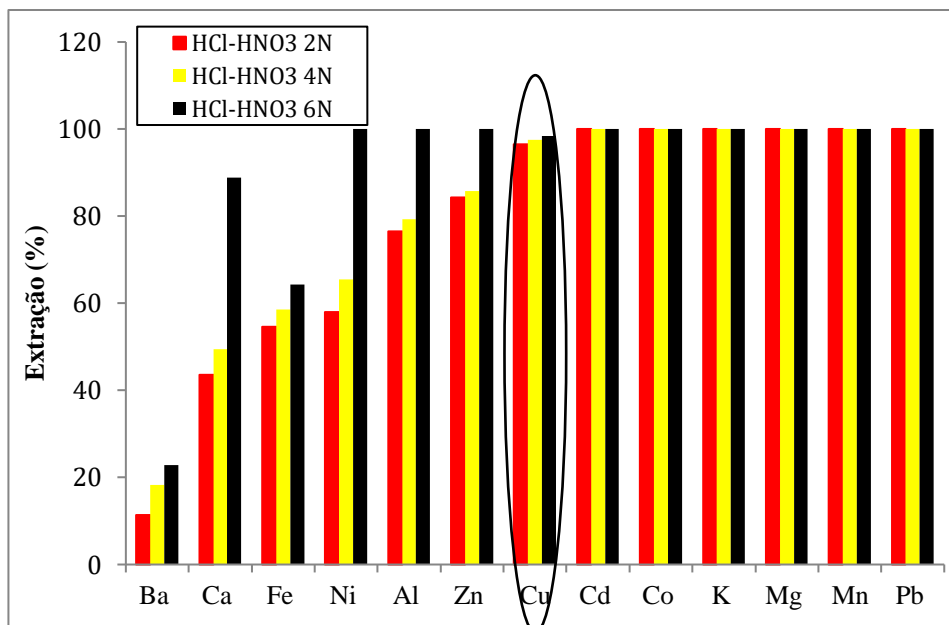
Figura 7 – Tempo de extração do cobre em placas-mãe de computador utilizando soluções de HCl – HNO₃ 3:1, nas concentrações 2N, 4N e 6N



A dificuldade em se obter o equilíbrio químico das reações é observada pelas oscilações nas curvas cinéticas. Esse comportamento pode ser explicado pelo princípio de Le Chatelier (CONSTANTINO *et al.*, 2004; CANZIAN e MAXIMIANO, 2010). O sistema é perturbado pelas constantes variações na temperatura devido à dificuldade de estabilização do sistema de aquecimento, que apresentou uma variação de ± 1 °C, dessa forma o sistema desloca a sua posição de equilíbrio de forma a contrabalancear o efeito das perturbações, causando as oscilações. Além disso, pode estar ocorrendo o efeito do íon comum, no qual o aumento da concentração dos íons em solução devido à lixiviação dos metais pode ter atingido o ponto de saturação, deslocando o equilíbrio.

Ao final dos experimentos observou-se que além do cobre outros componentes químicos foram extraídos durante as lixiviações, Figura 8.

Figura 8 – Teor de extração de metais em placas-mãe de computador utilizando soluções de HCl – HNO₃ 3:1, nas concentrações 2N, 4N e 6N, t=4h



Observa-se pela Figura 8 que a reatividade dos metais bário, cálcio, ferro, níquel, alumínio e zinco utilizando-se as lixiviações ácidas diluídas dos ácidos HCl-HNO₃ a 2N e 4N foram baixas. O cobre, por sua vez, apresentou alto teor de extração para as três concentrações utilizadas. Além do cobre, o cádmio, cobalto, potássio, magnésio, manganês e chumbo também apresentaram alta afinidade química às soluções.

Considerando-se a utilização da solução HCl-HNO₃ a 2N durante as 4 h de lixiviação foram extraídos os teores de metais apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização química de PCI lixiviadas com HCl-HNO₃ 3:1, 2 N

Metal	Concentração (ppm)
Cu	11554,6
Fe	2084,8
Al	1875,5
Zn	1085,5
Pb	743,47
Ca	651,5
Ni	159,00
Ba	130,51
Co	37,27
Mn	31,765
Cr	22,75
Mg	20,684
K	13,984
Cd	0,348

Pelo resultado observa-se que foram identificados altos teores de cobre, sendo caracterizado como componente majoritário nas placas-mãe de computadores.

No trabalho de Bizzo *et al.* (2014) foram identificados 16 elementos químicos, sendo o cobre o componente majoritário. Byung-Su *et al.* (2004) também identificaram o cobre como componente majoritário, entretanto foram qualificados e quantificados apenas 09 componentes químicos. Nesse trabalho de uma forma geral analisando-se as caracterizações químicas por FRX, MEV-EDS e ICP-OES foram qualificados 31 elementos químicos nas placas-mãe de computadores.

Observa-se ainda que as placas-mãe apresentam significativa concentração de chumbo além de outros componentes, como por exemplo, bário e manganês. Esses elementos químicos podem ser bastante tóxicos ao homem. O descarte de forma inadequada desse tipo de resíduo pode contaminar mananciais hídricos causando sérios problemas ambientais.

Extração com solvente

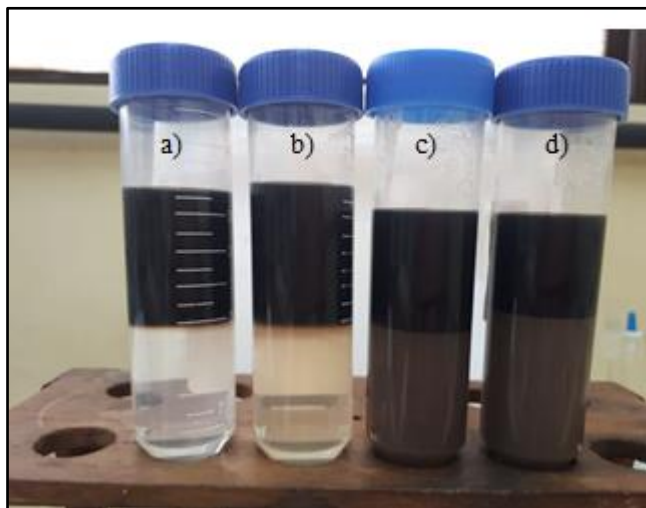
Para a realização dos ensaios de extração com solvente foram utilizados os extratantes orgânicos Lix 84-IC e Cyanex 272. O Lix é reconhecido pela literatura como um extratante com alta afinidade química ao cobre. Como exemplo tem-se os trabalhos de Sinha *et al.* (2016) e Sombhatla *et al.* (2016) que apresentam alto teor de recuperação de cobre utilizando-se extração com os solventes orgânicos Lix 984N e Lix 54, respectivamente. O Cyanex 272, por sua vez, apresentou resultados satisfatórios para a recuperação de cobalto nos trabalhos de Cholico-Gonzalez *et al.* (2015) e Mubarok e Hanif (2016). Entretanto ressalta-se que as condições operacionais utilizadas como, por exemplo, temperatura, concentração, tipo de diluente entre outros fatores interferem na eficiência dos processos.

Extração com solvente utilizando Lix 84-IC

Para os ensaios realizados nesse estudo variou-se o pH da solução aquosa com o objetivo de verificar a influência no teor de extração e seletividade ao cobre. O registro fotográfico das separações de fases após o experimento de extração com solvente por contato direto está apresentado na Figura 9. É possível observar pelas Figuras 9 c) e d) que nos ensaios utilizando-se os pHs 6 e 8 ocorreram a formação de emulsões. Em processos convencionais de extração com solvente um dos inconvenientes observados é a formação de emulsões estáveis devido ocorrerem à mistura entre as fases fluidas,

inibindo com isso a separação de fases e a recuperação do produto (JUANG e HUANG, 2003).

Figura 9 – Imagens da extração com solvente por contato direto utilizando o extratante Lix 84-IC e diferentes pHs para o aquoso. a) pH 2; b) pH 4 c) pH 6 e d) pH 8



Fonte: Autores

Pela Tabela 4 observa-se que o teor de extração de cobre aumenta progressivamente à medida que o pH da solução aquosa aumenta. Entretanto, considerando-se a seletividade ao cobre o melhor resultado foi para o pH 4.

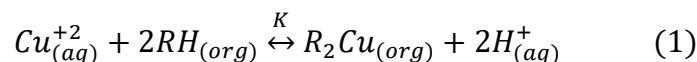
O fator de separação para o cobre em pH 4 foi $Cu/Fe=266,88$ e $Cu/Cr=241,49$. Além disso, do total de metal extraído nesse pH, aproximadamente 98% são cobre e 2% são as impurezas Cr e Fe.

Tabela 0 – Extração de metais de placas-mãe de computadores utilizando extratante orgânico Lix 84-IC diluído em querosene 20% (v/v), Aquoso/Orgânico 1/1, t=60 min

Componente	Extração (%)			
	pH _{inicial} 2 pH _{final} 1,69	pH _{inicial} 4 pH _{final} 2,01	pH _{inicial} 6 pH _{final} 2,91	pH _{inicial} 8 pH _{final} 5,19
Al	-	-	85,48	100
Ba	-	-	21,61	53,90
Ca	-	-	-	-
Co	0,28	-	31,77	47,11
Cr	-	12,18	95,48	99,04
Cu	96,77	97,10	98,30	99,90
Fe	36,92	11,15	97,79	100,00
K	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-
Mn	-	-	3,24	-
Ni	-	-	46,44	82,16
Pb	-	-	54,44	97,66

Zn	0,41	-	79,68	19,32
----	------	---	-------	-------

A extração de cobre usando extratantes quelantes pode ser representada pela equação 1 (NAVARRO e RUIZ, 2001; CHOUBEY *et al.*, 2015).



Observa-se pela equação 1 que para cada íon de cobre extraído, são gerados dois íons de hidrogênio, consequentemente durante a extração o pH inicial diminui até atingir o pH de equilíbrio.

Para a equação 1 a constante de equilíbrio (K) é representada por:

$$K = \frac{[CuR_2]_{org} \cdot [H^+]_{aq}^2}{[Cu^{2+}]_{aq} [HR]_{org}^2} \quad (2)$$

Onde o coeficiente de distribuição (D) é:

$$D = \frac{[CuR_2]_{org}}{[Cu^{2+}]_{aq}} \quad (3)$$

Então:

$$K = D \frac{[H^+]_{aq}^2}{[HR]_{org}^2} \quad (4)$$

Fazendo-se o logaritmo da Equação 4.

$$\log K = \log D - 2 \log [HR] + 2 \log [H^+] \quad (5)$$

ou

$$\log D = \log K + 2 \log HR - 2 \log H^+ \quad (6)$$

Usando a relação $pH = -\log [H^+]$ tem-se:

$$\log D = \log K + 2 \log [HR]_{org} + 2pH \quad (7)$$

$$\text{Consequentemente } \left(\frac{\partial \log D}{\partial pH} \right)_{[HR]_{org}} = \left[\frac{\partial \log D}{\partial \log [HR]_{org}} \right]_{pH} = 2$$

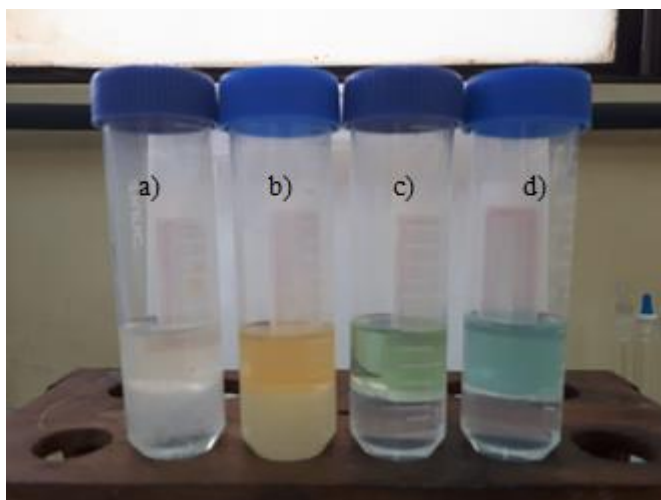
Utilizando-se concentração constante do extratante para a extração de cátions metálicos divalentes e fazendo-se gráficos de $\log D \times \text{pHequilíbrio}$ ou $\log D \times \log [\text{RH}]$, resulta em correlações lineares com o valor da inclinação da reta igual a 2 (SOLDENHOFF *et al.*, 2005; MUBAROK e HANIF, 2016).

A inclinação da reta igual a 2 ou valores próximos a este é facilmente observada em processos que utilizam soluções sem impurezas, como exemplo tem-se os trabalhos de Choubey *et al.* (2015) e Torkaman *et al.* (2017). Esse valor indica que dois mols de H^+ são liberados para cada 1 mol de metal extraído pela fase orgânica, conforme já demonstrado na equação 1.

Extração com solvente por contato direto utilizando Cyanex 272

No processo experimental utilizando-se o extratante orgânico Cyanex 272, houve a formação de emulsões nos pHs 2 e 4, conforme Figura 10 a) e b).

Figura 10 – Imagens da extração com solvente por contato direto utilizando o extratante orgânico Cyanex 272 diluído em querosene 20% (v/v), e diferentes pHs para o aquoso. a) pH 2, b) pH 4, c) pH 6 e d) pH 8



Fonte: Autores

Pela Tabela 5 observa-se que o melhor teor de extração de cobre foi em pH 8, entretanto a seletividade foi baixa.

Tabela 5 – Extração de metais em placas-mãe de computadores utilizando extratante orgânico Cyanex 272, querosene como diluente 20% (v/v), Aquoso/Orgânico 1/1, $t=60$ min

Componente	Extração (%)			
	pH _{inicial} 2 pH _{final} 1,94	pH _{inicial} 4 pH _{final} 2,40	pH _{inicial} 6 pH _{final} 3,45	pH _{inicial} 8 pH _{final} 3,66
Al	9,92	69,63	100	100

Ba	-	-	-	26,75
Ca	-	-	-	-
Co	-	6,72	12,41	-
Cr	10,03	78,42	95,32	95,50
Cu	-	14,37	60,58	83,82
Fe	98,79	99,52	100	100
K	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-
Mn	-	1,93	35,99	43,51
Ni	0,93	13,95	-	-
Pb	-	17,18	78,47	97,96
Zn	50,27	88,23	99,59	99,43

Similarmente ao resultado encontrado no trabalho de Soldenhoff *et al.* (2005) foi observado que, de uma forma geral para os metais analisados, a extração diminuiu com o aumento da acidez, sendo necessário pHs elevados para aumentar a extração.

O Cyanex 272 é reconhecido pela literatura como um extratante com capacidade de recuperação de altos teores de cobalto. Entretanto, geralmente os trabalhos de recuperação de cobalto são realizados utilizando-se soluções aquosas puras ou com baixo teor de impureza. A utilização de soluções com impurezas foi avaliada no trabalho de Torkaman *et al.* (2017). O que se observou foi que o Cyanex 272 extraiu além do Co teores de Li, Al, Ni e Cu, sendo que o teor de extração do cobalto reduziu em comparação com a utilização de solução pura.

Observando-se os resultados obtidos neste trabalho e analisando-se o estudo de Torkaman *et al.* (2017) pode-se dizer que o Cyanex 272 diluído em querosene não é eficiente para a recuperação seletiva de cobalto ou cobre (que é o objeto desse estudo) em soluções reais com altos teores de impurezas.

CONCLUSÃO

A presença de metais nobres e de alto valor de mercado em placas-mãe de computadores, como por exemplo a prata, paládio, cobre, zinco e cobalto, conferem alto valor comercial ao material reciclado.

O manejo adequado desses resíduos se faz necessário devido apresentarem em sua composição metais bastante tóxicos como chumbo, arsênio e cádmio.

A extração com solvente por contato direto utilizando-se Lix 84-IC diluído em querosene é uma técnica promissora para recuperação de cobre de placas-mãe de

computadores, pois nos experimentos realizados em pH 4 foram obtidos alta seletividade e altos teores de extração deste metal.

AGRADECIMENTOS

A Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de apoio concedida através do programa de pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia da Universidade Federal do Pará. Ao Instituto Evandro Chagas pelas análises químicas realizadas. E a empresa Basf pela concessão do extratante Lix 84-IC para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. Panorama Econômico e Desempenho Setorial 2022. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/abinee/decon/panorama/2022/>>. Acesso em: 17 nov. 2022.
- AGRAWAL, A. *et al.* Extractive separation of copper and nickel from copper bleed stream by solvent extraction route. **Minerals Engineering**, v. 21, p. 1126–1130, 2008.
- ALMEIDA, C. M. V. B. *et al.* Substituição das soldas estanho-chumbo na manufatura: Efeitos na saúde do trabalhador e no desempenho ambiental. **Gestão & Produção**, v. 20, n. 1, p. 46-58, 2013.
- ARSHADI, M.; MOUSAVI, S.M. Enhancement of simultaneous gold and copper extraction from computer printed circuit boards using *Bacillus megaterium*. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 315–324, 2015.
- BIDINI, G. *et al.* Recovery of precious metals from scrap printed circuit boards through pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 140–147, 2015.
- BIRLOAGA, I. *et al.* An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. **Waste Management**, v. 34, p. 2581–2586, 2014.
- BIZZO, W. A.; FIGUEIREDO, R. A.; ANDRADE, V. F. Characterization of printed circuit boards for metal and energy recovery after milling and mechanical separation. **Materials**, v. 7, p. 4555-4566, 2014.
- BYUNG-SU, K. *et al.* A Process for Extracting Precious Metals from Spent Printed Circuit Boards and Automobile Catalysts. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v.56, n.12, p. 55–58, 2004.
- CANZIAN, R.; MAXIMIANO, F. A. Princípio de Le Chatelier o que tem sido apresentado em livros didáticos? **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 2, 2010.
- CHOLICO-GONZALEZ, D. *et al.* Separation of Co (II) and Ni (II) from aqueous solutions by bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) using trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (Cyphos IL 101) as solvent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 203–208, 2015.

- CHOUBEY, P. K. *et al.* Recovery of copper and recycling of acid from the leach liquor of discarded Printed Circuit Boards (PCBs), **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 269–275, 2015.
- CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. Fundamentos de Química Experimental, v. 53, Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, 2004.
- HADI, P. *et al.* Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization, **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 234–243, 2015.
- HUANG, K.; GUO, J.; XU, Z. Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 399–408, 2009.
- JUANG, R.-S.; HUANG, H.-L. Mechanistic analysis of solvent extraction of heavy metals in membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 213, p.125–135, 2003.
- KUMAR, V. *et al.* Recycling of printed circuit boards (PCBs) to generate enriched rare metal concentrate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 805–813, 2015.
- MARQUES, A. C. *et al.* Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 298-306, 2013.
- MUBAROK, M.Z.; HANIF, L.I. Cobalt and nickel separation in nitric acid solution by solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 743 – 750, 2016.
- NAVARRO, C. M.; RUIZ, M. C. Extracción de cobre desde soluciones clorhídricas com Lix 860N-IC y Lix 84-IC. **Revista de Metalurgia de Madri**, v. 37, p. 483-491, 2001.
- OGUNNIYI, I.O.; VERMAAK, M.K.G.; GROOT, D.R. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. **Waste Management**, v. 29, n.7, p. 2140–2146, 2009.
- OLIVEIRA, K. B. Estudo da extração de cobre utilizando contactores com membranas como alternativa ao processo convencional de extração por solvente. Tese (Doutorado em Eng. De Recursos Naturais da Amazônia), UFPA, Belém, PA, Brasil, 2013.
- OLIVEIRA, P. C. F. Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia. Tese (Doutorado em Engenharia do Ambiente). Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012.
- PANIGRAHI S. *et al.* A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N. **Separation and Purification Technology**, v. 70, p.58–62, 2009.
- PARK, Y. J.; FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1152–1158, 2009.

- PRAIPRUKÉ, S.; KRIAUSAKUL, K.; TANTAYANON, S. Extraction of Palladium from Acidic Chloride Media into Emulsion Liquid Membranes Using LIX 984N-C. **International Journal of Nonferrous Metallurgy**, v.1, n.2, p. 13-22, 2012.
- RAIMUNNO, F. A. L. Estudo cinético da lixiviação de metais de placas de circuito impresso obsoletas. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2015.
- RAO, M. D. *et al.* Recycling copper and gold from e-waste by a two-stage leaching and solvent extraction process. **Separation and Purification Technology**, v.263, p. 1-7, 2021.
- REDDY, B. R.; PRIYA, D. N. Process development for the separation of copper (II), nickel (II) and zinc (II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I. **Separation and Purification Technology**, v. 45, p. 163–167, 2005.
- SCHLUEP, M. *et al.* Recycling - from e-waste to resources. UNEP United Nations Environment Programme, Berlin, Germany, 2009.
- SHAH, M. B. *et al.* Development of two-step process for enhanced biorecovery of Cu-Zn-Ni from computer printed circuit boards. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 120, p. 167-173, 2015.
- SINHA, M. K. *et al.* Recovery of high value copper and zinc oxide powder from waste brass pickle liquor by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v.165, p.182–190, 2016.
- SOLDENHOFF, K.; SHAMIEH, M.; MANIS, A. Liquid–liquid extraction of cobalt with hollow fiber contactor. **Journal of Membrane Science**, v. 252, p. 183–194, 2005.
- SOMBHATLA, S. S. *et al.* Comparative study of organic solvents for extraction of copper from ammoniacal carbonate solution. **Hydrometallurgy**, v. 166, p. 94–97, 2016.
- SOUZA W. B. *et al.* Selective separation of Cu, Ni and Ag from printed circuit board waste using an environmentally safe technique. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 76-82, 2018.
- STASZAK, K. *et al.* Copper (II) sulphate solutions treatment by solvent extraction with Na-Cyanex 272. **Separation and Purification Technology**, v. 85, p. 183–192, 2012.
- SWAIN, B. *et al.* Separation of Co (II) and Li (I) by supported liquid membrane using Cyanex 272 as mobile carrier. **Journal of Membrane Science**, v. 297, p. 253–261, 2007.
- TORKAMAN, R. *et al.* Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process. **Separation and Purification Technology**, v. 186, n. 2, p. 318–325, 2017.
- VEIT, H. M. Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2005.

XIE, F. *et al.* Recovery of Cu and Fe from printed circuit board waste sludge by ultrasound: Evaluation of industrial application. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 1494–1498, 2009.

YAMANE, L. H. *et al.* Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, v. 31, p. 2553–2558, 2011.

YAZICI, E.Y.; DEVECI, H. Cupric chloride leaching (HCl–CuCl₂–NaCl) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs). **International Journal of Mineral Processing**, v. 134, p. 89–96, 2015.

ZHANG, W. *et al.* Mechanism and clean procedure to extract gold from printed circuit board. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 171 – 177, 2016.

Recebido em: 03/12/2022

Aprovado em: 05/12/2022

Publicado em: 09/12/2022