

# **RECUPERAÇÃO DE COBRE ATRAVÉS DE ELETRO-OBTENÇÃO DE UMA SOLUÇÃO EXTRAÍDA SUPERCriticAMENTE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**

M. D. C. R. da SILVA<sup>1</sup>, C. O. CALGARO<sup>1</sup>, D. F. SCHLEMMER<sup>1</sup>, E. V. MAZIERO<sup>1</sup>, E. H. TANABE<sup>1</sup> e D. A. BERTUOL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: m.dalcost@hotmail.com

**RESUMO** – As placas de circuito impresso (PCI's) são componentes fundamentais dos equipamentos elétricos e eletrônicos. Dentre os metais presentes nas PCI's, o cobre está contido em maior percentual. O objetivo deste estudo foi recuperar o cobre na forma de depósito metálico a partir de uma solução de cobre extraída sob condições supercríticas com CO<sub>2</sub> na presença de cosolventes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ensaios com uma solução sintética de CuSO<sub>4</sub> foram realizados para determinar a densidade de corrente ótima no intervalo de 250 a 540 A/m<sup>2</sup>. Na densidade de corrente determinada foi realizada a eletro-obtenção da solução real. Utilizando a densidade de corrente de 250 A/m<sup>2</sup>, atingiu-se então uma eficiência de corrente em torno de 100% para a solução real. O depósito obtido dessa eletro-obtenção com a solução real apresentou 95,97% de cobre, indicando que a recuperação do cobre pode ser realizada por esse método utilizando soluções extraídas supercriticamente das PCI's.

## **1. INTRODUÇÃO**

O desenvolvimento tecnológico propicia a rápida substituição dos equipamentos elétricos e eletrônicos, o que torna-se um problema de ordem global. As placas de circuito impresso (PCI's) são componentes fundamentais dos equipamentos eletroeletrônicos (EEE) e sua reciclagem é motivada pela quantidade significativa de metais presentes, além do apelo ambiental (Veit *et al.*, 2006). De acordo com Huang *et al.* (2009), a pureza dos metais contidos nas PCI's descartadas é superior a 10 vezes a quantidade contida nos minerais. Dentre os metais que estão presentes nas PCI's, o cobre aparece em maior quantidade (Huang *et al.*, 2009). Além do alto grau de pureza, o cobre ainda apresenta um valor significativo no mercado de *comodites* (Guimarães *et al.*, 2014).

O tratamento adequado das placas de circuito impresso além de vantajoso se faz necessário, principalmente, pela quantidade de substâncias tóxicas presentes em sua composição, como os retardantes de chama, plásticos e metais pesados, que podem causar sérios problemas ambientais e até mesmo danos à saúde humana se não dispostas corretamente (Huang *et al.*, 2009). Devido a isso, vêm sendo estudados métodos de reciclagem desses materiais utilizando processamento mecânico, térmico e químico, ou a combinação desses (Park *et al.*, 2009). Os fluidos supercríticos também vêm sendo considerados como uma

alternativa aos métodos convencionais, devido as suas propriedades vantajosas de transferência de massa em relação aos demais solventes (Herrero et al., 2010).

A eletrometalurgia é um dos métodos empregados na recuperação de metais de PCI's, a partir do qual o metal que se encontra contido em solução, geralmente oriunda de hidrometalurgia, é recuperado em sua forma metálica pelo uso de energia. A eletro-obtenção é o estágio final de extração de cobre, zinco, níquel e de muitos outros metais não ferrosos de seu minério (Shakarji *et al.*, 2013). Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a recuperação de cobre na forma de depósitos metálicos de uma solução oriunda de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e cosolventes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pelo emprego de eletro-obtenção.

## 2. METODOLOGIA

Ensaio de eletro-obtenção foram utilizados para avaliar o comportamento da obtenção do cobre na forma de depósitos metálicos a partir da solução extraída supercriticamente com CO<sub>2</sub> e cosolventes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e, verificar a possibilidade de obter o metal separado dos demais por esse método, depois da extração supercrítica. Primeiramente utilizou-se uma solução sintética de CuSO<sub>4</sub>, com concentração próxima a 15 g/L, para determinar a densidade de corrente ótima, dentre as seguintes: 250, 370, 455 e 540 A/m<sup>2</sup>, de acordo a eficiência de corrente resultante. A concentração de 15 g/L foi utilizada pois a concentração máxima obtida nos experimentos de extração supercrítica das PCIs foi de 15,46 g/L, nas condições: razão sólido:líquido 1:20, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,5M) e 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, durante 20 min. de extração a 35°C e 7,5 MPa.

A célula de eletro-obtenção utilizada nos ensaios está apresentada na Figura 1. Essa célula é composta por dois compartimentos separados por uma membrana aniônica (PCacid 60/PCA Ion Exchange Membranes GmbH) com área útil de 25 cm<sup>2</sup>. A corrente foi fornecida à célula por uma fonte (PS-7000, iCEL Manaus). Um ânodo de platina/irídio coberto de titânio com área em torno de 10 cm<sup>2</sup> foi inserido no compartimento anódico, por onde circulou a solução anódica de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M). Já o cátodo, que foi constituído de aço inox polido, com área de aproximadamente 9 cm<sup>2</sup>, foi colocado, durante cada ensaio, no compartimento catódico, por onde circulou a solução catódica. As soluções catódicas utilizadas dividiram-se em: sintética (CuSO<sub>4</sub>) e real (obtida por extração supercrítica). As soluções foram recirculadas nos dois compartimentos a partir de bombas centrífugas, no catódico a vazão de circulação foi de aproximadamente 2,2 L/min, já no compartimento anódico a vazão foi em torno de 1,5 L/min. Os ensaios foram realizados com pH inicial de 4 em ambas as soluções, monitoradas com pHmetro e ajustadas no decorrer do experimento com NaOH (1M, 2M e 4M) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4M) à temperatura ambiente. Os ensaios para a escolha da densidade de corrente foram realizados no tempo de 2 h. Depois de determinada a densidade de corrente ideal os ensaios foram realizados durante 5 h.

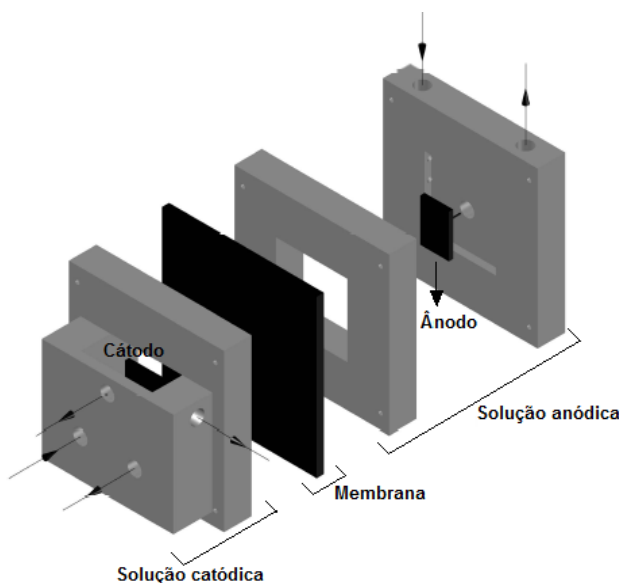
O cátodo foi pesado antes e depois de cada ensaio. A área útil do cátodo também foi estimada antes de cada experimento. A concentração das soluções catódicas foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (F-AAS). E, a eficiência de corrente foi determinada a partir da equação de Faraday (Equação 1) e da massa de depósito eletro-obtido, utilizando a Equação 2 (Schlesinger e Paunovic, 2000).

$$m_{teórico} = \frac{M_{cobre} \times i \times t}{n \times F} \quad (1)$$

$$Eficiência\ de\ corrente\ (\%) = \frac{m_{depósito} \times 100}{m_{teórico}} \quad (2)$$

Depois de determinada a corrente ideal, esta foi utilizada uma eletro-obtenção de 5h para avaliar o comportamento da eficiência de corrente de acordo com a redução da concentração de cobre em solução, determinada por F-AAS.

Figura 1 - Esquema da célula de eletroobtenção com dois compartimentos.



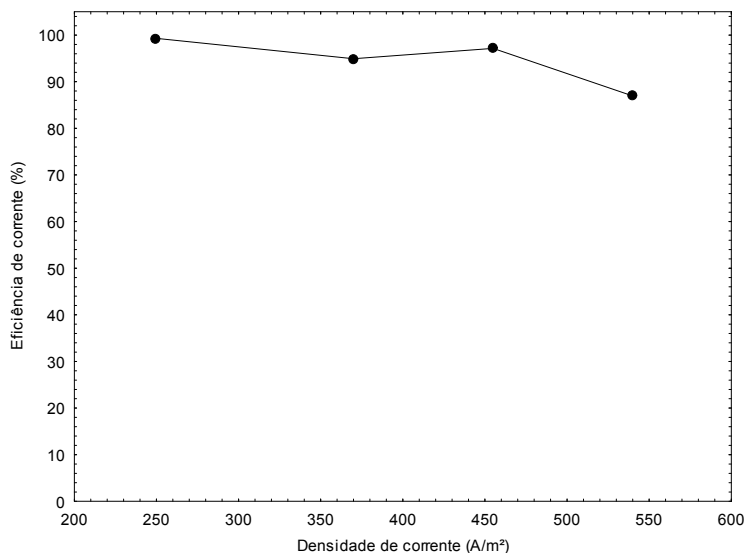
Adicionou-se NaOH (2 M e 4 M) à solução real até que o pH fosse igual a 4 e a concentração de cobre foi então determinada por F-AAS. Quando o pH=4 foi alcançado, realizou-se uma filtração para remoção do precipitado formado. O cobre foi eletro-obtido a partir dessa solução real durante 5 h e, a eficiência de corrente foi calculada em relação a massa de depósito e em relação a massa de cobre que foi removida da solução, determinada por F-AAS. O depósito metálico foi caracterizado por meio da dissolução de uma pequena fração do depósito em ácido nítrico a 60°C, durante 1 h, sob agitação de 600 rpm. O cobre presente na solução resultante foi determinado por F-AAS.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Eletro-obtenção do cobre com a solução sintética

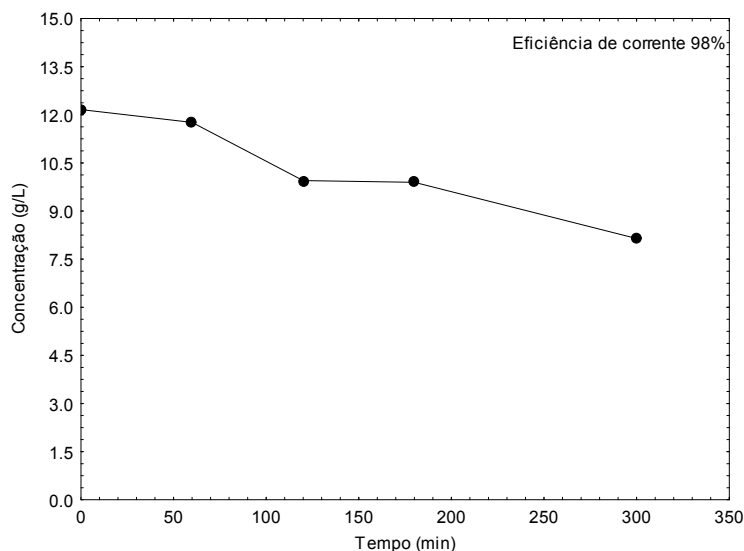
Para determinar a densidade de corrente ótima de acordo com a eficiência de corrente, os depósitos de cobre foram obtidos a partir de soluções sintéticas de  $\text{CuSO}_4$ , com concentração média de 15 g/L de cobre, em 4 densidades de corrente diferentes. A Figura 2 apresenta as eficiências de corrente nas densidades de corrente de 250, 370 e 455  $\text{A/m}^2$ . A maior eficiência de corrente (99,3%) foi alcançada quando a densidade de corrente foi de 250  $\text{A/m}^2$  foi aplicada. Logo, a densidade de corrente de 250  $\text{A/m}^2$  foi utilizada nos estudos seguintes.

Figura 2: Determinação da densidade de corrente ideal, nas condições: pH=4, temperatura ambiente, durante 2 h, a partir de solução sintética de CuSO<sub>4</sub>, à temperatura ambiente.



Determinada a densidade de corrente ótima (250 A/m²), foi realizada outra eletro-obtenção de 5h a partir da solução sintética para avaliar a redução progressiva da concentração de cobre na solução ao longo do tempo. A Figura 3 mostra o comportamento da concentração em função do tempo e a eficiência de corrente em cada ensaio. Pode-se observar que na Figura 3 que a eficiência de corrente no ensaio foi de 98%.

Figura 3: Variação da concentração de acordo com o tempo de eletro-obtenção, com a densidade de corrente de 250 A/m², pH=4, solução sintética de CuSO<sub>4</sub>, à temperatura ambiente.

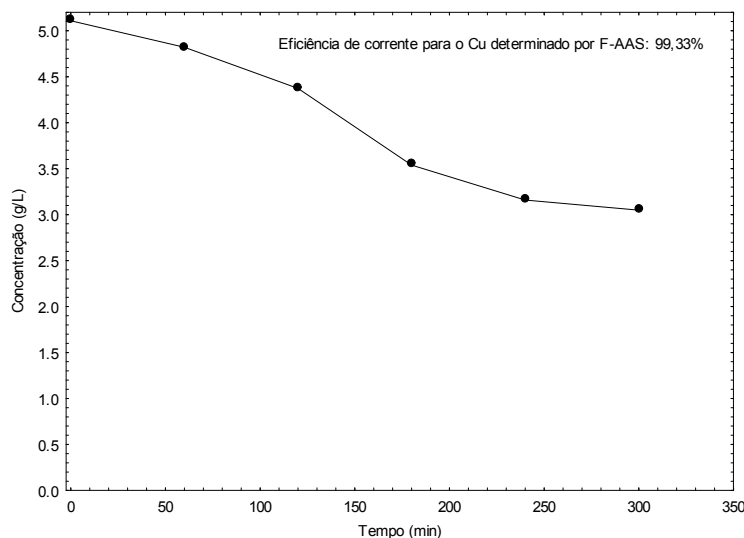


### 3.2 Eletro-obtenção do cobre a partir da solução real

Utilizando a densidade de corrente ótima para a solução sintética, o ensaio de eletro-obtenção de cobre com a solução real foi realizado durante 5h. Na Figura 4 pode-se observar o comportamento da concentração de cobre na solução real em função do tempo de ensaio. A eficiência de corrente obtida a partir de F-AAS foi de 99,33%. Observou-se que a eficiência de corrente manteve um comportamento semelhante ao previsto pelos ensaios com a solução sintética.

A partir da Figura 4 pode-se observar que a concentração inicial de cobre da solução real no início do ensaio foi de 5,11 g/L, inferior aos 15 g/L obtidos por meio da extração supercrítica. Essa redução na concentração deve-se à adição das soluções de NaOH (2M e 4M) para corrigir o pH para o valor de 4.

Figura 4: Variação da concentração do Cu na solução real de acordo com o tempo de eletro-obtenção, utilizando uma densidade de corrente de 250 A/m<sup>2</sup>, pH=4, à temperatura ambiente.



## 4. CONCLUSÃO

Ensaio com a solução sintética de CuSO<sub>4</sub> mostraram que a densidade de corrente 250 A/m<sup>2</sup> levou a maior eficiência de corrente para a deposição de cobre, dentre as densidades de correntes testadas (250, 370, 455 e 540 A/m<sup>2</sup>). Ensaio com a solução sintética sob as condições ótimas durante 5h mostraram que a eficiência de corrente não se altera apreciavelmente. Ensaio com a solução real na densidade de corrente 250 A/m<sup>2</sup> durante 5h mostraram que a eficiência de corrente obtida foi próxima a 100% e o depósito obtido foi constituído por 95,97% de cobre. Portanto, pode-se inferir que é possível eletro-obter o cobre a partir de soluções extraídas supercriticamente de PCIs, obtendo-se um depósito com alta pureza.

## 5. REFERÊNCIAS

- HUANG, K.; GUO, J.; XU, Z. Review - Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *J. Hazard. Mater.*, v.164, p. 399–408, 2009.
- GUIMARÃES, Yuri F.; SANTOS, Iranildes D.; DUTRA, Achilles J.B.; Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching–electrodeposition process. *Hydrometallurgy*, 149 (2014) 63–70, 2014.
- PARK, Y.J.; FRAY, D.J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.*, v. 164, p. 1152–1158, 2009.
- SHAKARJI, R. A.; HE, Y.; GREGORY, S. Performance evaluation of acid mist reduction techniques in copper electrowinning. *Hydrometallurgy*, v. 131–132, p. 76–80, 2013.
- VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; TENÓRIO, J. A. S.; MALFATTI, C. F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *J. Hazard. Mater.*, v. B137, p.1704–1709, 2006.