

RECUPERAÇÃO DO COBRE CONTIDO EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Yuri Ferreira Guimarães

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra RECUPERAÇÃO DO COBRE CONTIDO EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.

Yuri Ferreira Guimarães

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:

achilles Dutra Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc. Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Prof. Rupen Adamian, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

MARÇO de 2013

Guimarães, Yuri Ferreira

Recuperação do Cobre Contido em Placas de Circuito Impresso/ Yuri Ferreira Guimarães. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

VII, 44 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 42-44.

 Recuperação de Cobre. 2. Reciclagem de Placas de Circuito Impresso. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot. II.
 Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III. Recuperação do Cobre Contido em Placas de Circuito Impresso.

Agradecimentos

A todos meus amigos que estiveram presentes nos momentos bons e difíceis da minha vida.

Ao Professor Achilles Junqueira Bourdot Dutra pelos ensinamentos e pela boa orientação no decorrer do projeto.

A meus companheiros de laboratório, principalmente a Pedro Paulo Medeiros Ribeiro e a Carlos Henrique Batista por toda ajuda e ensinamentos e que, sem eles, a ideia deste projeto não teria existido.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais que possibilitaram a realização do trabalho, em especial a Aline Fernandes que realizou várias análises químicas no decorrer do projeto.

A meus familiares que sempre me apoiaram psicologicamente e financeiramente na vida acadêmica.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Recuperação do Cobre Contido em Placas de Circuito Impresso

Yuri Ferreira Guimarães

Março/2014

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra.

Neste trabalho, foi desenvolvido um método para recuperar o cobre, em uma única etapa, contido em placas de circuito impresso (PCIs) previamente cominuidas, classificadas e pré-concentradas até 49%m/m de cobre. O método para obtenção do cobre metálico foi uma combinação de eletrolixiviação com eletrodeposição, numa única célula em solução ácida de sulfato de cobre, que possibilitou recuperações catódicas da ordem de 98%m/m. O metal obtido é de alta pureza e os custos energéticos são baixos, diferente de métodos pirometalúrgicos de recuperação. Alguns parâmetros; temperatura, agitação do eletrólito e tensão aplicada na célula, foram variados e analisados. Foi analisado o efeito da faixa granulométrica dos materiais usados no processo de recuperação. A aplicação desse processo em grande escala parece ser viável, visto que não há grandes gastos energéticos e danos significativos ao meio ambiente.

Palavras chaves: Recuperação, Cobre, Placas de Circuito Impresso, Eletrolixiviação, Eletrodeposição. Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

Recovery of Copper Contained in Printed Circuit Boards

Yuri Ferreira Guimarães

March/2014

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra.

In this work, we developed a method to recover the copper from printed circuit boards (PCBs) previously comminuted, classified and pre-concentrated to 49%w/w copper in a single step. The method for obtaining metallic copper was a combination of electroleaching with electrodeposition, in a single cell with acid solution of copper sulfate which allowed cathode recoveries of the order of 98%w/w. A high purity metal is obtained and the energy costs are low, unlike pyrometallurgical recovery methods. Some parameters, temperature, electrolyte agitation and cell voltage were varied and studied. There has also been an analysis of the effect of particle size range of the materials used in the recovery process. The application of this process on a large scale seems feasible, since there is no large energy expenditures and significant environment damage.

Keywords: Recovery, Copper, Printed Circuit Boards, Electroleaching, Electrodeposition.

vi

Sumário

	KUDUÇAU:	1	
Revisão da literatura:			
2.1. Importância da reciclagem do cobre:		3	
2.2.	Composição das PCIs:	3	
2.3.	Eletrorefino de cobre:	4	
2.4.	Outros procedimentos para reciclagem das PCIs:	4	
2.5.	Curvas de Polarização:	5	
METODOLOGIA DE PESQUISA:		6	
3.1.	Equipamentos utilizados:	6	
3.2.	Preparação de amostras:	6	
3.2	1. Coleta e desmontagem manual:	6	
3.2	2. Cominuição:	7	
3.2	3. Etapa de pré-concentração:	7	
3.2	.4. Tipos de amostras obtidas:	8	
3.3.	Célula para eletrolixiviação/eletrodeposição:	10	
3.4.	Procedimento experimental:	12	
3.5.	Eletrolixiviação, transporte e eletrodeposição do cobre:	13	
3.5	1. Eletrolixiviação do cobre:	13	
3.5	2. Transporte dos íons de cobre:	14	
3.5	.3. Eletrodeposição do cobre:	14	
3.5	.4. Importância da vibração da cesta:	15	
3.6.	Curvas de polarização anódica e análise do efeito da tensão aplica	ada	
na cél	ıla:		
D -		17	
		10	
RE:	Eficiência da corrente estédica de processe de	19	
RE: 4.1. eletrol	Eficiência da corrente catódica do processo de ixiviação/eletrodeposição:	19 19	
4.1. eletrol 4.2.	Eficiência da corrente catódica do processo de ixiviação/eletrodeposição: Análise do eletrólito antes e depois do processo:	19 19 20	
RE: 4.1. eletrol 4.2. 4.3.	Eficiência da corrente catódica do processo de ixiviação/eletrodeposição: Análise do eletrólito antes e depois do processo: Variação da Temperatura:	19 19 20 22	
4.1. eletrol 4.2. 4.3. 4.4.	Eficiência da corrente catódica do processo de ixiviação/eletrodeposição: Análise do eletrólito antes e depois do processo: Variação da Temperatura: Variação da Agitação do Eletrólito:	19 19 20 22 24	
4.1. eletrol 4.2. 4.3. 4.4. 4.5.	Eficiência da corrente catódica do processo de ixiviação/eletrodeposição: Análise do eletrólito antes e depois do processo: Variação da Temperatura: Variação da Agitação do Eletrólito: Variação da Tensão Aplicada:	19 19 20 22 24 27	
RE: 4.1. eletrol 4.2. 4.3. 4.4. 4.5. 4.6.	Eficiência da corrente catódica do processo de ixiviação/eletrodeposição: Análise do eletrólito antes e depois do processo: Variação da Temperatura: Variação da Agitação do Eletrólito: Variação da Tensão Aplicada: Variação da faixa granulométrica:	19 19 20 22 24 27 28	
4.1. eletrol 4.2. 4.3. 4.4. 4.5. 4.6. 4.6	Eficiência da corrente catódica do processo de ixiviação/eletrodeposição: Análise do eletrólito antes e depois do processo: Variação da Temperatura: Variação da Agitação do Eletrólito: Variação da Tensão Aplicada: Variação da faixa granulométrica: 1. Efeito da faixa granulométrica do material proveniente das PCIs:	19 19 20 22 24 27 28 28	
4.1. eletrol 4.2. 4.3. 4.4. 4.5. 4.6. 4.6	 Eficiência da corrente catódica do processo de ixiviação/eletrodeposição: Análise do eletrólito antes e depois do processo: Variação da Temperatura: Variação da Agitação do Eletrólito: Variação da Tensão Aplicada: Variação da faixa granulométrica: 1. Efeito da faixa granulométrica do material proveniente das PCIs: 2. Análise da liberação das partículas metálicas: 	19 19 20 22 24 27 28 28 31	
	 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. ME¹ 3.2. 3.5. <l< td=""><td> 2.2. Composição das PCIs: 2.3. Eletrorefino de cobre: 2.4. Outros procedimentos para reciclagem das PCIs: 2.5. Curvas de Polarização: METODOLOGIA DE PESQUISA: 3.1. Equipamentos utilizados: 3.2. Preparação de amostras: 3.2.1. Coleta e desmontagem manual: 3.2.2. Cominuição: 3.2.3. Etapa de pré-concentração: 3.2.4. Tipos de amostras obtidas: 3.3. Célula para eletrolixiviação/eletrodeposição: 3.4. Procedimento experimental: 3.5. Eletrolixiviação, transporte e eletrodeposição do cobre: 3.5.1. Eletrolixiviação do cobre: 3.5.2. Transporte dos íons de cobre: 3.5.3. Eletrodeposição do cobre: 3.5.4. Importância da vibração da cesta: 3.6. Curvas de polarização anódica e análise do efeito da tensão aplica na célula: </td></l<>	 2.2. Composição das PCIs: 2.3. Eletrorefino de cobre: 2.4. Outros procedimentos para reciclagem das PCIs: 2.5. Curvas de Polarização: METODOLOGIA DE PESQUISA: 3.1. Equipamentos utilizados: 3.2. Preparação de amostras: 3.2.1. Coleta e desmontagem manual: 3.2.2. Cominuição: 3.2.3. Etapa de pré-concentração: 3.2.4. Tipos de amostras obtidas: 3.3. Célula para eletrolixiviação/eletrodeposição: 3.4. Procedimento experimental: 3.5. Eletrolixiviação, transporte e eletrodeposição do cobre: 3.5.1. Eletrolixiviação do cobre: 3.5.2. Transporte dos íons de cobre: 3.5.3. Eletrodeposição do cobre: 3.5.4. Importância da vibração da cesta: 3.6. Curvas de polarização anódica e análise do efeito da tensão aplica na célula: 	

	4.7.	Análise da etapa de pré-concentração feita com o Zig-Zag:	36
	4.8.	Análise do material antes e depois do processo de	
	eletro	olixiviação/eletrodeposição:	38
5.	C	ONCLUSÕES:	. 40
6.	R	EFERÊNCIAS:	42

1. Introdução:

O desenvolvimento e a produção de eletroeletrônicos estão crescendo a cada ano, como já apresentado [1,2], e, com eles, o descarte de equipamentos obsoletos e defeituosos. Alguns dos componentes desses equipamentos são as placas de circuito impresso (PCIs). As PCIs são altamente poluentes, portanto não devem ser descartadas de forma inadequada. HUANG *et al.* [3] e ZENG *et al.* [4] mostraram que os rejeitos eletrônicos estão sendo descartados irregularmente ou, até mesmo, queimados, para obtenção rápida e barata de metais, gerando altos níveis de poluição ambiental. O principal fator para incentivar a reciclagem desse material eletrônico é que as PCIs possuem elementos de alto valor econômico, como o ouro, a platina e o cobre, este último sendo o metal em maior quantidade. Então, é interessante o desenvolvimento de meios eficientes para reciclagem desses componentes.

As placas de circuito impresso são constituídas basicamente por polímeros (30%m/m), cerâmicos (30%m/m) e metais (30%m/m). Entre esses metais o cobre é o que aparece em maior quantidade, aproximadamente 28%m/m dos metais, e sua recuperação é de elevado interesse econômico. Além disso, segundo LI *et al.* [5], o cobre das placas é dez vezes mais puro que o obtido através de minérios.

Os processos de reciclagem, em geral, usam métodos pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos [6-8]. Entretanto, esses métodos podem gerar poluentes atmosféricos, como dioxinas e furanos [9], ou então grande quantidade de efluentes.

Em geral, os processos de reciclagem das PCIs envolvem um desmonte, onde são removidos capacitores, resistores, baterias, conectores, dissipadores de calor, entre outros componentes do circuito elétrico. Depois desse desmonte, a placa de circuito impresso fica liberada, pronta para sua reciclagem, e cada componente removido do circuito segue para outros processos de reciclagem ou de reuso. Em seguida, as placas são cominuidas para liberação dos metais. Segundo ZHANG e

FORSSBERG [10], em uma faixa granulométrica inferior a 2,000 mm os metais estão quase que completamente liberados dos polímeros e cerâmicos.

Após a cominuição, as placas de circuito impresso geralmente passam por um processo de pré-concentração mecânica. Foi estudado [11] que, nesses processos, uma quantidade significante de material é perdida, principalmente devido à geração de finos (<75µm) que ocorreu durante a redução granulométrica.

HAGELÜKEN [12] estudou como aprimorar a recuperação e a ecoeficiência de métodos pirometalúrgicos de reciclagem das PCIs. Segundo seu estudo esses processos necessitam de muita energia, são custosos e a queima dos materiais presentes nas PCIs, como os retardantes de chama, é altamente poluente. Por outras pesquisas de técnicas de reciclagem [8], métodos hidrometalúrgicos aparentam ser mais adequados, mas ainda há o consumo de ácidos e/ou bases para lixiviação dos metais e, com isso, a geração de efluentes que precisam ser purificados para reutilização ou descarte. Devido a essas questões, neste trabalho foi estudado um processo combinado de eletrolixiviação/eletrodeposição para recuperação dos metais parece ser necessário para aumentar a eficiência das lixiviações [6].

As principais vantagens do processo estudado é que não há grandes gastos energéticos nem geração de gases poluentes, o eletrólito utilizado pode ser facilmente regenerado para sua reutilização e o cobre metálico puro é obtido em uma única etapa.

2. Revisão da literatura:

2.1. Importância da reciclagem do cobre:

Foi calculado [13] que 10 a 15% da produção de cobre equivale ao cobre reciclado a partir de sucata velha, ou seja, do cobre obtido a partir de objetos usados, e 25 a 35% da produção corresponde ao cobre reciclado de sucata nova, ou seja, do cobre obtido a partir de resíduos industriais.

A reciclagem de cobre tem uma série de vantagens, duas dessas são: requer muito menos energia do que a obtenção de cobre metálico a partir de minérios e garante o fornecimento do cobre para futuras gerações. Em 2002, minérios de cobre extraídos tinham de 0,5 a 2,0% de cobre [13], já as placas de circuito impresso utilizadas neste trabalho tinham aproximadamente 14% de cobre. Essa concentração muito elevada em relação aos minérios enfatiza a importância econômica de reciclagem das PCIs. Segundo dados da ADFVN (Advanced Financial Network) [14], o preço do cobre vem decaindo nos últimos tempos. Isso ocorre devido a uma série de fatores, como o avanço tecnológico e o surgimento de outras ligas metálicas e materiais que competem com o cobre, entretanto esse metal ainda é valioso e seu uso em aparelhos eletrônicos é indispensável. Todos esses fatores levam a pensar que um método barato e eficiente para obtenção do cobre metálico a partir dessas placas seria uma melhor escolha em relação à exploração de minérios.

2.2. Composição das PCIs:

YAZICI *et al.* [15] estudaram a composição de diversas placas de circuito impresso. Pelo seu estudo placas de circuito impresso retiradas de computadores descartados possuíam cerca de 2/3 de polímeros e cerâmicos e cerca de 1/3 de metais em massa. YAZICI *et al.* [15] também analisaram o teor mássico de cada metal presente nas PCIs e obtiveram os seguintes resultados (Tabela 1).

Metal	Teor
Cobre	15,5 %m/m
Ferro	3,6 %m/m
Alumínio	4,9 %m/m
Zinco	2,3 %m/m
Chumbo	3,9 %m/m
Níquel	0,2 %m/m
Estanho	4,3 %m/m
Ouro	6,0 g/ton.
Prata	380 g/ton.

Tabela 1 - Teor mássico de metais contidos em PCIs removidas de computadores descartados – YAZICI *et al.* [15].

2.3. Eletrorefino de cobre:

Segundo DAVENPORT *et al.* [13], em processos industriais de eletrorefino de cobre são utilizados eletrólitos de CuSO₄-H₂SO₄-H₂O, catodos de aço inoxidável e anodos de cobre com cerca de 99,5% de pureza. Os anodos são oxidados, os íons de cobre são transportados pela solução e o cobre é reduzido na superfície do catodo. Esse processo dura, em torno de oito dias. De 100 a 160 kg de cobre na forma de chapas são obtidos de cada catodo.

O processo estudado neste trabalho é muito semelhante ao eletrorefino de cobre, portanto os parâmetros e equipamentos usados numa possível escala industrial de reciclagem de PCIs seriam, praticamente os mesmos.

2.4. Outros procedimentos para reciclagem das PCIs:

MARQUES *et al.* [16] mostraram que existe uma série de formas e técnicas para reciclar placas de circuito impresso. Além disso, esses autores salientaram a importância de fabricar eletroeletrônicos de forma a facilitar essa reciclagem, isso seria feito utilizando novos materiais e técnicas para fabricação dessas placas. Entretanto, as formas de reciclagem ainda não são muito vantajosas, precisando ser melhoradas [17].

A maior parte das médias e pequenas indústrias que fazem a reciclagem das PCIs utiliza separadores eletromagnéticos para separar os metais dos não-metais. Nesse trabalho, o equipamento utilizado para pré-concentrar o material obtido a partir das PCIs foi o classificador Zig-Zag, estudado por RIBEIRO *et al.* [18], que separa o material pneumaticamente.

2.5. Curvas de Polarização:

O emprego de um potenciostato permite obter curvas de polarização. Essas curvas podem ser com variação da tensão e medida de corrente ou com variação de corrente e medida da tensão, nesse trabalho foram construídas curvas do primeiro tipo. Avaliando essas curvas, estima-se o comportamento de um metal ou liga submetido a uma tensão, em um determinado meio. Pode-se descobrir se o metal está sofrendo corrosão acelerada ou, por exemplo, se ocorreu sua passivação.

3. Metodologia de pesquisa:

3.1. Equipamentos utilizados:

Foram usadas uma fonte ICEL Manaus OS-6100, para aplicação de tensão entre o anodo e o catodo, e uma chapa aquecedora CORNING PC-420D, para variações de temperatura e agitação de soluções. Curvas de polarização e gráficos de corrente (mA) vs. tempo (h) foram obtidos com um potenciostato EG&G 273A e seu respectivo software. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL – JSM 6460, que tem acoplado a ele um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), também foi utilizado para análises quantitativas e obtenção de micrografias.

3.2. Preparação de amostras:

3.2.1. Coleta e desmontagem manual:

Inicialmente, placas de circuito impresso (PCIs) foram coletadas no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro; em maioria, foram placas-mãe de computadores obsoletos e/ou defeituosos. As placas passaram por uma desmontagem manual para remoção de resistores, capacitores, dissipadores de calor, conectores e outros componentes, passando do formato "A" para o "B" da figura a seguir (Figura 1).



Figura 1 - Placa mãe de computador antes (A) e depois (B) do processo de desmontagem manual.

3.2.2. Cominuição:

As placas passaram por um britador de rolos para, em seguida, serem picotadas em uma picotadeira e moídas em um moinho de facas tipo Wyllie, até obter uma granulometria menor que 1,000 mm. Esse material foi classificado por peneiramento e algumas amostras foram submetidas a um processo de pré-concentração gravimétrica.

3.2.3. Etapa de pré-concentração:

O equipamento utilizado para realizar a pré-concentração foi o "classificador Zig-Zag". Para ilustrar a eficiência do Zig-Zag uma amostra com faixa granulométrica entre 0,200 e 0,400 mm foi submetida ao processo de pré-concentração e, consequentemente, teve sua concentração de metais aumentando de 39,5%m/m para 89,0%m/m e a de cobre de 14%m/m para 49%m/m (Figura 2).



Figura 2 - Aspecto do material leve ("over") rico em polímeros e cerâmicos (A) e do pesado ("under") rico em metais (B) obtidos pelo processo de pré-concentração gravimétrica através do classificador Zig-Zag.

3.2.4. Tipos de amostras obtidas:

Para simplificação, as amostras foram divididas em tipos de acordo com suas faixas granulométricas, concentrações aproximadas de cobre e se foram ou não submetidas ao processo de pré-concentração. Os tipos de amostras estão apresentados na tabela a seguir (Tabela 2).

Tipo de	Faixa Granulométrica	Teor Aproximado	Processo de Pré-	
Amostra	(mm)	de Cobre (%m/m)	concentração	
А	0,200 < d < 0,400	49 %	\checkmark	
В	0,200 < d < 0,400	30 %	х	
С	0,400 < d < 0,600	36 %	Х	
D	0,200 < d < 0,400	36 %	x	
E	0,600 < d < 0,850	36 %	х	
F	0,850 < d < 1,000	36 %	х	
Cobre Padrão	0,200 < d < 0,400	99,8 %	х	

 Tabela 2 - Tipos de amostras com seus respectivos faixas granulométricas e teores aproximados de cobre e se foram ou não submetidas ao processo de pré-concentração.

Amostra padrão de cobre, com cerca de 99,8%m/m de pureza também foi utilizada para alguns experimentos comparativos.

O fluxograma da Figura 3 resume as etapas usadas para obtenção das amostras.



Figura 3 - Fluxograma das etapas usadas para obtenção das amostras.

Alguns rejeitos sólidos são gerados durante o processo. Na desmontagem manual, vários componentes eletrônicos são separados das PCIs e devem ser reciclados de formas diferentes, não estudadas nesse trabalho. O processo de préconcentração pelo Zig-Zag tem como resíduo a fração leve do material (over) que é pobre em metais e rica em polímeros, cerâmicos e compósitos (fibra de vidro). A reutilização desse resíduo foi estudada por alguns autores, como GUO *et al.* [19,20], que mostraram possível a utilização desse rejeito como matéria-prima para outros produtos.

3.3. Célula para eletrolixiviação/eletrodeposição:

O sistema montado para recuperação do cobre das PCIs é muito semelhante a um para eletrorefino de cobre e os princípios são os mesmos.

A célula montada era composta por uma cesta, feita com uma tela de aço AISI 304 com malha de 0,1 mm, uma chapa de aço AISI 304, um recipiente de acrílico e um motor de corrente alternada monofásico, como ilustrado abaixo (Figuras 4 e 5). A cesta fica apoiada, no motor, através de uma alça, que possui um eixo com seção triangular. Quando o motor está em funcionamento proporciona vibração para a cesta. A distância média entre a cesta e a chapa de aço era de 70 mm.



Figura 4 - Esquema simplificado da célula montada para eletrolixiviação/eletrodeposição do cobre.



Figura 5 - Foto da célula montada para eletrolixiviação/eletrodeposição do cobre sem a presença do eletrodo de referência.

3.4. Procedimento experimental:

As amostras obtidas pelo processamento das PCIs eram postas na cesta de aço que, por sua vez, vibrava com o funcionamento do motor. No recipiente de acrílico eram postos 200 ml de uma solução preparada com 40 g/l de sulfato de cobre (CuSO₄) e 180 g/l de ácido sulfúrico (H₂SO₄), concentrações geralmente usadas em eletrólitos para eletrorefino de cobre. Na presença do eletrólito CuSO₄-H₂SO₄-H₂O e com a aplicação de tensão suficiente na célula, a cesta e o material rico em cobre, funcionavam como o anodo e a chapa de aço como catodo.

Para estudar as variáveis envolvidas no processo e seus efeitos, a célula junto com um eletrodo de referência de Ag/AgCl(sat. KCl) (0,198 V vs. NHE) eram ligados ao potenciostato. Esse equipamento permitiu a construção de curvas de polarização tensão (V) vs. corrente (mA) e de gráficos corrente (mA) vs. tempo (h). Com esses últimos gráficos pode-se calcular a área sob as curvas (mA.h) em função do tempo. Usando o valor dessa área da curva na equação de Faraday (Eq. 01) obtêm-se a massa teórica de cobre depositada no tempo t.

$$m = \frac{\text{M.I.t}}{\text{n.F}}$$
(Eq. 01)

Onde:

m = massa teórica depositada (g);

M = massa molar;

I = corrente elétrica (A);

t = tempo (h);

n = número de elétrons envolvidos na reação;

F = constante de Faraday (26,80 A.h.mol⁻¹).

Dividindo o valor da massa teórica depositada no decorrer do processo pela massa total de cobre presente na amostra é possível obter a recuperação catódica do cobre em função do tempo e, com esses valores, respectivos gráficos de Recuperação (%m/m) x Tempo (h) que auxiliam na análise das variáveis do processo.

3.5. Eletrolixiviação, transporte e eletrodeposição do cobre:

3.5.1. Eletrolixiviação do cobre:

Durante a oxidação as partículas de cobre entram em contato com a cesta, que está ligada na fonte como anodo, e ocorre a seguinte reação no sentido da oxidação:

$$Cu^{+2}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Cu^{0}(s)$$
 $E^{0} = + 0.34 \text{ V vs. EPH}$

Também há formação de íons Cu⁺¹, mas em baixa quantidade.

A Tabela 3 mostra as reações de equilíbrio e seus respectivos potenciais de eletrodo padrão para cada metal presente nas PCIs. Pode-se observar que o cobre é um dos metais com maior potencial, inferior ao do ouro e da prata, ou seja, os outros metais com potencial menor oxidariam mais facilmente.

Metal Eq. de equilíbrio		Potencial de eletrodo padrão vs. EPH (V)		
Alumínio	$Al^{+3}(aq) + 3e^{-} \leftrightarrow Al^{0}(s)$	- 1,66		
Zinco	$Zn^{+2}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Zn^{0}(s)$	- 0,76		
Ferro	$Fe^{+2}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Fe^{0}(s)$	- 0,44		
Níquel	$Ni^{+2}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Ni^{0}(s)$	- 0,25		
Estanho	$Sn^{+2}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Sn^{0}(s)$	- 0,14		
Chumbo	$Pb^{+2}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Pb^{0}(s)$	- 0,13		
Cobre	$Cu^{+2}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Cu^{0}(s)$	+ 0,34		
Prata	$Ag^{+}(aq) + e^{-} \leftrightarrow Ag^{0}(s)$	+ 0,80		
Ouro	$Au^{+3}(aq) + 3e^- \leftrightarrow Au^0(s)$	+ 1,50		

Tabela 3 - Equações de equilíbrio e seus respectivos potenciais de eletrodo padrão para cada metal presente nas PCIs.

O ouro e a prata, por terem um potencial de eletrodo padrão maior, com as tensões trabalhadas, não são eletrolixiviados. Alguns dos outros metais provavelmente

passivam e tem sua dissolução dificultada, como o chumbo, estanho e ferro. Os metais restantes, provavelmente, são eletrolixiviados e tornam o eletrólito impuro ao longo do processo.

3.5.2. Transporte dos cátions Cu⁺²:

Na segunda etapa, os cátions de cobre são transportados da cesta para a chapa de aço por convecção, migração e difusão. A temperatura e a agitação do eletrólito são parâmetros importantes que contribuem significativamente na cinética dessa etapa e foram estudados nesse trabalho.

3.5.3. Eletrodeposição do cobre:

Na terceira etapa, os cátions Cu⁺² reagem com os elétrons, conforme a reação abaixo, no sentido da esquerda para direita, e ocorre a deposição do cobre metálico livre de impurezas na superfície da chapa de aço.

$$Cu^{+2}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Cu^{0}(s)$$
 $E^{0} = +0,34 \text{ V vs. EPH}$

Como outros autores já haviam estudado [21], mesmo que os outros metais presentes na solução sejam lixiviados, eles não se depositam, pois o cobre tem maior susceptibilidade para depositar do ponto de vista termodinâmico.

Nas condições em que os experimentos foram realizados o depósito formado não aderia muito na superfície do catodo e podia ser removido facilmente. As figuras a seguir (Figuras 6 e 7) ilustram o aspecto desse depósito.



Figura 6 - Aspecto da chapa de aço inox com o depósito de cobre antes e depois de ser removido.



Figura 7 - Micrografia, obtida pelo MEV, do depósito de cobre sobre a chapa de aço inox.

3.5.4. Importância da vibração da cesta:

Na etapa de oxidação é necessário que as partículas de cobre entrem em contato com a cesta. Inicialmente, não se tinha o conhecimento da necessidade de um sistema mecânico para proporcionar vibração à cesta, então, o processo era feito sem

o mesmo. Com um gráfico corrente (mA) vs. tempo (h) (Figura 8 – Curva vermelha), foi observado que a corrente diminuía rapidamente e o cobre não era eletrolixiviado. Avaliando a situação, notou-se que, se não houver vibração no anodo, as partículas de cobre que não estão em contato com a cesta não se oxidam, já as que estão se oxidam, mas perdem o contato com a cesta rapidamente. Com a vibração o material dentro da cesta fica em movimento, o que possibilita às partículas se chocarem com ela, estabelecendo o contato elétrico e possibilitando sua oxidação, dependendo do sobrepotencial imposto. Outra curva com os mesmos parâmetros foi obtida só que, desta vez, com o motor de seção triangular ligado para promover a vibração da cesta e a sua necessidade para que o cobre seja eletrolixiviado.



Figura 8 - Curvas corrente (mA) vs. tempo (h) para comparação do processo realizado com e sem vibração da cesta de aço à tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl) em temperatura ambiente de 25°C.

3.6. Curvas de polarização anódica e análise do efeito da tensão aplicada na célula:

Foram obtidas três voltametrias, a primeira com a cesta sem material, a segunda com a cesta contendo 1,00 g de cobre padrão e a terceira com a cesta com 1,00 g de amostra do tipo A, obtida a partir do processamento das PCIs (Figura 9). As voltametrias foram feitas com a tensão variando de 0,0 a 1,4 V com velocidade de varredura de 30 mV/s.



Figura 9 - Voltametrias de varredura linear comparando a cesta vazia, a cesta com 1,00 g de cobre padrão e a cesta com 1,00 g das PCIs comiuidas e concentradas.

Pela curva referente à cesta vazia (curva 1), observa-se que caso a tensão aplicada seja muito elevada, a cesta de aço começa a corroer. Isso ocorre a aproximadamente 0,9 V vs Ag/AgCl(sat. KCl), então a tensão usada nos ensaios foi de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl) para que não houvesse ruptura da cesta.

Comparando as curvas obtidas com a cesta contendo cobre padrão e com a cesta contendo material processado das PCIs (curvas 3 e 2 respectivamente), pode-se observar que até, aproximadamente, 0,35 V elas tiveram o mesmo comportamento só que, enquanto a curva com o cobre padrão continua a crescer, a curva para o material processado das PCIs atinge um patamar entre 0,35 V e 0,60 V. Isso pode estar atribuído à passivação de metais como chumbo, estanho e ferro e, também, à presença de polímeros e cerâmicos não condutores que dificultam a passagem de corrente elétrica pelo material.

4. Resultados:

4.1. Eficiência da corrente catódica do processo de eletrolixiviação/eletrodeposição:

Uma curva corrente (mA) vs. tempo (h) com duração de 6h30min foi obtida utilizando 1,00 g da amostra de tipo A e está apresentada a seguir (Figura 10). Esse experimento foi realizado com uma tensão aplicada na célula de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl) em temperatura ambiente de 25°C. Utilizando um programa gráfico obteve-se a área sob a curva que foi de 0,359 mA.h.



Figura 10 – Curva corrente (mA) vs. tempo (h) obtida utilizando o material proveniente do processamento das PCIs feita à tensão constante de 0,7 V vs Ag/AgCI(sat. KCI), em temperatura ambiente de 25°C e com duração de 6h30min.

Pela curva da Figura 10, observa-se que, com o decorrer do tempo, a corrente decai indicando a diminuição de massa dos metais, principalmente do cobre, presentes no material que está sendo processado dentro da cesta.

Por meio da lei de Faraday (Eq. 1) é possível obter a massa teórica que deveria ser depositada durante a eletrolixiviação/eletrodeposição e, com esta última, calcular a eficiência de corrente do processo. Sendo a área sob a curva de 0,359 mA.h, a massa teórica depositada seria igual a 0,4260 g enquanto que a massa real depositada foi de 0,4173 g. A eficiência de corrente desse caso foi igual a 98,0%, ou seja, apenas 2,0% de corrente catódica perdida em 6h30min. Esse procedimento experimental foi repetido três vezes e a eficiência média encontrada foi de 98,3% com uma discrepância de 0,6%.

4.2. Análise do eletrólito antes e depois do processo:

Três amostras, do tipo A, foram dissolvidas em água-régia e, por análise química de absorção atômica, os teores mássicos médios de cada metal, em relação à massa total das amostras, foram obtidos e estão apresentados na Tabela 4.

Metal	Teor mássico (%m/m)
Cu	49,0%
Zn	7,3%
Ni	0,6%
AI	4,9%
Pb	12,3%
Sn	13,6%
Fe	11.4%

Tabela 4 - Teores mássicos de cada metal, em relação à massa total, para amostras do tipo A.

Com as porcentagens apresentadas na Tabela 4, pôde-se determinar a massa de cada metal inicialmente presente na amostra. Para quantificar a dissolução dos metais no eletrólito, durante o processo, foram feitas análises químicas por absorção atômica do eletrólito antes e depois da eletrolixiviação/eletrodeposição realizada durante 21,00 horas, com 2,00 g de amostra do tipo A e em temperatura ambiente. Com os valores obtidos e com os apresentados na Tabela 4 foi possível determinar a porcentagem mássica que cada metal dissolveu durante esse processo, os resultados estão apresentados na Tabela 5. O teor destes metais apresentados na tabela a seguir, antes do eletrólito ser utilizado, era igual à zero.

Tabela 5 - Porcentagem mássica que cada metal dissolveu durante o processo feito com 2,00 g de amostra do tipo A, em temperatura ambiente de 25°C, à tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl) e com duração de 21 horas.

	Zn	Ni	AI	Pb	Sn	Fe
Massa metálica na amostra	14,6 mg	1,2 mg	9,8 mg	24,6 mg	27,2 mg	22,8 mg
Massa metálica dissolvida	13,6 mg	0,3 mg	9,1 mg	0,6 mg	3,3 mg	0,5 mg
Porcentagem do metal dissolvida	93 %	25 %	92,8 %	2,2 %	12,1 %	2,2 %

O zinco e o alumínio se dissolvem quase que por completo durante o processo, já o chumbo, o estanho e o ferro passivam e, mesmo com um potencial de eletrodo padrão menor que do cobre, sua dissolução é mínima. O níquel, provavelmente, também forma uma camada de passivação, mas não tão estável e, consequentemente, se dissolve parcialmente. Por outro lado, em situações de temperatura elevada, com agitação do eletrólito e aumento de tensão observou-se uma maior dissolução de todos os metais, mesmo os que passivam.

Com o decorrer do processo, o eletrólito vai ficando cada vez mais impuro e, pela análise dos teores de cobre, antes e depois do eletrólito ser utilizado, a concentração de íons cúpricos decai. Dessa forma, seria necessária a regeneração desse eletrólito.

A concentração de cátions de cobre Cu⁺² decai, provavelmente, devido ao balanço de cargas que deve ocorrer na célula. Como a quantidade de carga que lixivia tem de ser igual a que deposita, e como o cobre tem maior susceptibilidade a

depositar, há uma quantidade de cobre que deposita para balancear os outros metais que lixiviam.

4.3. Variação da Temperatura:

Como a condutividade dos eletrólitos cresce com a temperatura, foram obtidas curvas corrente (mA) vs. tempo (h) para três temperaturas, 25°C, 40°C e 50°C com duração de 2 horas cada. Para este estudo foram usadas amostras com 2,00 g de cobre padrão. O gráfico a seguir ilustra os resultados (Figura 11).



Figura 11 – Curvas corrente (mA) vs. tempo (h) feitas com amostras de cobre padrão variando-se a temperatura a uma tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl).

A corrente que passa pela célula está diretamente relacionada à velocidade de deposição do cobre. O aumento da temperatura aumentou a velocidade de deposição e, dessa forma, diminuiu o tempo gasto no processo.

Como 2 horas mostrou ser um tempo curto para avaliação do processo e para evidenciar o efeito da temperatura sobre as amostras das PCIs, outras curvas corrente (mA) vs. tempo (h) foram feitas, agora com duração de 22 horas. Esses experimentos foram feitos a 25°C e a 40°C com 2,00 g de amostras do tipo A em cada teste (Figura 12).



Figura 12 - Curvas corrente (mA) vs. tempo (h) do material proveniente das PCIs feitas com tensão de 0,7 V vs Ag/AgCI(sat. KCI), com 2,00 g de amostras do tipo A e em temperaturas de 25°C e 40°C.

A partir das curvas da Figura 12 e da lei de Faraday, como já explicado anteriormente, foi possível montar gráficos da recuperação do processo em função do tempo (Figura 13).



Figura 13 - Recuperação catódica do cobre em função do tempo do processo feito com tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl), com 2,00 g de amostras do tipo A e em temperaturas de 25°C e 40°C.

Observa-se, pela Figura 13, que o aumento da temperatura acelera o processo de eletrolixiviação/eletrodeposição, ou seja, aumenta a recuperação catódica do cobre em relação ao tempo.

4.4. Variação da Agitação do Eletrólito:

Uma curva corrente (mA) vs. tempo (h) foi obtida com o eletrólito sendo agitado por meio de um bastão magnético de 2,5 cm de comprimento e 0,7 cm de diâmetro a 415 rpm, utilizando novamente amostras do tipo A (Figura 14). Outro gráfico da recuperação catódica do cobre em função do tempo (Figura 15) foi construído para comparação do resultado obtido com e sem agitação do eletrólito.



Figura 14 - Curvas corrente (mA) vs. tempo (h) do material proveniente das PCIs, com e sem agitação do eletrólito; à tensão de 0,7 V vs Ag/AgCI(sat. KCI), em temperatura ambiente de 25°C e com 2,00 g de amostras do tipo A.



Figura 15 - Recuperação catódica do cobre em função do tempo do processo feito em 25°C e 40°C sem agitação e em 25°C com agitação a tensão de 0,7 V vs Ag/AgCI(sat. KCI) e com 2,00 g de amostras do tipo A.

É possível observar que a taxa de recuperação e o valor da recuperação atingidos quando o eletrólito está sob agitação foram ainda maiores do que os obtidos elevando a temperatura do sistema a 40°C. A agitação do eletrólito favorece em muito o transporte de massa dentro da célula e acelera o processo de recuperação do metal.

A temperatura e a agitação do eletrólito são variáveis do processo que podem ser alteradas simultaneamente, a tendência é que quanto maiores elas forem maior será a recuperação catódica do cobre e, consequentemente, o joelho da curva será deslocado para cima e para esquerda.

4.5. Variação da Tensão Aplicada:

O mesmo procedimento experimental utilizado para analisar o efeito da temperatura e da agitação do eletrólito foi feito variando-se a tensão aplicada na célula. Nesse processo foram utilizadas 2,00 g de amostras do tipo C, com granulometria de 0,400 < d < 0,600 mm e um teor de cobre de 36,64%m/m. Os resultados estão apresentados nas Figuras 16 e 17. Foram utilizadas as tensões de 0,6 V, 0,7 V e 0,8 V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCI(sat. KCI).



Figura 16 - Curvas corrente (mA) vs. tempo (h) do material proveniente das PCIs com três tensões diferentes, 0,6 V; 0,7 V e 0,8 V vs Ag/AgCl(sat. KCI) feitas com 2,00 g de amostras tipo C e temperatura ambiente de 25ºC.



Figura 17 - Recuperação catódica do cobre em função do tempo do processo com três tensões diferentes, 0,6 V; 0,7 V e 0,8 V vs Ag/AgCl(sat. KCl) feitas com 2,00 g de amostras tipo C e em temperatura ambiente de 25ºC.

Os resultados da variação da tensão mostraram um efeito semelhante às variações de temperatura e de agitação do eletrólito. Quanto maior a tensão, mais rápido é o processo e valores de recuperação mais elevados são atingidos em menos tempo. Entretanto, aumentar a tensão pode ocasionar a lixiviação de outros metais e da cesta de aço que em condições normais não se oxidariam.

4.6. Variação da faixa granulométrica:

4.6.1. Efeito da faixa granulométrica do material proveniente das PCIs:

Variando a granulometria das amostras e repetindo o mesmo procedimento comparativo que foi realizado para avaliação dos outros parâmetros, é possível determinar a faixa granulométrica que proporciona uma melhor recuperação. Então, inicialmente, foram feitas três curvas corrente (mA) vs. tempo (h) com amostras dos tipos D, C e E que apresentavam as respectivas faixas granulométricas: 0,200 < d <

0,400; 0,400 < d < 0,600 e 0,600 < d < 0,850 mm. Foram usadas 2,00 g de cada amostra e, por análise química, essas amostras tinham, aproximadamente, a mesma concentração de cobre de 36%m/m. Os parâmetros usados foram os mesmos dos experimentos anteriores, 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl) e temperatura ambiente de 25°C. Os gráficos obtidos estão apresentados a seguir (Figuras 18 e 19):



Figura 18 - Curvas corrente (mA) vs. tempo (h) do material proveniente das PCIs feitas com três amostras de faixas granulométricas diferentes, 0,200 – 0,400; 0,400 – 0,600 e 0,600 – 0,850 mm com uma tensão aplicada de 0,7 V vs Ag/AgCI(sat. KCI) e temperatura ambiente de 25°C.



Figura 19 - Recuperação catódica do cobre em função do tempo do processo feito com três amostras de faixas granulométricas diferentes, 0,200 – 0,400; 0,400 – 0,600 e 0,600 – 0,850 mm com uma tensão aplicada de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl) e temperatura ambiente de 25°C.

Observando o gráfico da Figura 18 é difícil chegar a uma conclusão, por outro lado, pelo gráfico da Figura 19 pôde-se observar que, no início do experimento, a velocidade da recuperação foi igual para faixas granulométricas diferentes. Já, no decorrer do processo, as amostras maiores atingiram um valor de recuperação maior. A explicação para o ocorrido, provavelmente, é um dos problemas apresentados no processo, perda de material através dos poros da cesta. No decorrer da eletrolixiviação as partículas de cobre vão oxidando e quando atingem uma granulometria menor que a cesta, elas passam e depositam no fundo do recipiente de acrílico. Esse problema, em grande escala, poderia ser resolvido com a construção de cestas com fundo maciço. Outro agravante pode ser o contato elétrico entre as partículas e a cesta ser favorecido para partículas grandes.

4.6.2. Análise da liberação das partículas metálicas:

Pelo gráfico da Figura 19, também é possível observar que a moagem até granulometria muito fina não é necessária para que o processo atinja altas recuperações catódicas, pois mesmo em granulometrias na faixa de 0,600 a 0,850 mm as partículas de cobre não estão completamente aprisionadas e podem ser eletrolixiviadas com essa técnica, mas para granulometrias maiores que das amostras utilizadas (d > 0,850 mm), é possível que as partículas de cobre e de outros metais fiquem aprisionadas pelos polímeros e cerâmicos e não sejam lixiviadas.

Para avaliar se as partículas metálicas estão liberadas em tamanhos maiores que 0,850 mm, o procedimento foi repetido com 2,00 g de uma amostra do tipo F, com aproximadamente 36%m/m de cobre e com faixa granulométrica de 0,850 a 1,00 mm. Essa amostra foi comparada a de 0,600 < d < 0,850 (tipo E), que foi a amostra com maior recuperação catódica, e os resultados estão ilustrados nas Figuras 20 e 21.



Figura 20 - Curvas corrente (mA) vs. tempo (h) do material proveniente das PCIs de duas amostras de faixas granulométricas diferentes, 0,600 – 0,850 e 0,850 – 1,000 mm a uma tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl); temperatura ambiente de 25°C.



Figura 21 - Recuperação catódica do cobre em função do tempo com três amostras de faixas granulométricas diferentes, 0,600 – 0,850 e 0,850 – 1,000 mm a uma tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCI); temperatura ambiente de 25°C.

Pelo gráfico acima, foi possível observar a queda da recuperação para o material com tamanho acima de 0,850 mm. Então, é provável que as partículas de cobre fiquem aprisionadas para faixas granulométricas grandes.

4.6.3. Opção para a cominuição do material:

A cominuição é a etapa mais custosa do processo e ela fica cada vez mais cara para um material cada vez mais fino. Talvez uma opção para a cominuição até granulometrias muito pequenas seja realizar a eletrolixiviação/eletrodeposição com aumento de temperatura, de agitação do eletrólito e de tensão aplicada na célula, parâmetros esses que podem elevar muito a recuperação atingida e mesmo em materiais que não estejam completamente liberados atingir recuperações favoráveis economicamente e ambientalmente. Para evidenciar essa possibilidade o procedimento foi repetido com 2,00 g de uma amostra do tipo F adicionando-se agitação ao eletrólito. Os resultados estão apresentados nas Figuras 22 e 23.



Figura 22 - Curvas corrente (mA) vs. tempo (h) do material proveniente das PCIs feitas com amostras de faixa granulométrica entre 0,850 e 1,000 mm, com e sem agitação do eletrólito a uma tensão de 0,7 V vs Ag/AgCI(sat. KCI); temperatura ambiente de 25°C.



Figura 23 - Recuperação catódica do cobre em função do tempo com as quatro amostras de faixas granulométricas diferentes (0,200 – 0,400; 0,400 – 0,600; 0,600 – 0,850 e 0,850 – 1,000 mm) sem agitação do eletrólito e com uma amostra de 0,850 – 1,000 mm e agitação do eletrólito; tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl) e temperatura ambiente de 25°C.

Observando o gráfico da Figura 23, pôde-se concluir que, com o aumento de agitação do eletrólito, é possível aumentar os níveis de recuperação mesmo em amostras com granulometrias superiores a 0,850 mm. Esse mesmo efeito que ocorre com a agitação do eletrólito também ocorreria com o aumento da temperatura e da tensão da célula. Uma avaliação mais aprofundada seria necessária para determinar até que faixa granulométrica se deve cominuir o material e o quanto se devem mudar os parâmetros do processo de eletrolixiviação/eletrodeposição (temperatura, agitação do eletrólito e tensão aplicada) para haver maior ganho econômico e/ou ambiental.

4.7. Análise da etapa de pré-concentração feita com o Zig-Zag:

Até então, o processo de eletrolixiviação/eletrodeposição para a recuperação do cobre funciona com materiais com baixa concentração de cobre, então, visando analisar se a pré-concentração pelo concentrador Zig-Zag é vantajosa, duas amostras diferentes foram submetidas ao processo. As amostras utilizadas tinham 2,00 g, foram do tipo A e do tipo B de faixas granulométricas de 0,200 < d < 0,400 mm e com 49%m/m e 30%m/m de cobre respectivamente. Os resultados são apresentados nas Figuras 24 e 25.



Figura 24 - Curvas corrente (mA) vs. tempo (h) das amostras proveniente das PCIs com 49 e 30 %m/mCu feitas; tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl) e temperatura ambiente de 25°C.



Figura 25 - Recuperação catódica do cobre em função do tempo para amostras proveniente das PCIs com 49 e 30 %m/mCu;a tensão de 0,7 V vs Ag/AgCI(sat. KCI) e temperatura ambiente de 25°C.

Fica claro que a presença dos polímeros e cerâmicos diminui a condutividade do material e o contato das partículas de cobre com a cesta é reduzido, ocasionando valores de recuperação menores. Para conseguir a mesma recuperação atingida pelo processo feito com o material de 49%m/mCu pelo processo feito com o material com 30%m/mCu seria necessário um longo período de tempo. Entretanto com o aumento de agitação e da temperatura do eletrólito, valores de recuperação mais elevados podem ser atingidos em menos tempo, como já foi mostrado. Então, uma opção para substituir a etapa de pré-concentração seria fazer a eletrolixiviação/eletrodeposição com o eletrólito sendo agitado e em temperaturas mais elevadas para se conseguir a recuperação desejada. Para descobrir a opção mais vantajosa seria necessário um estudo de custo para cada caso.

4.8. Análise do material antes e depois do processo de eletrolixiviação/eletrodeposição:

Foram feitas micrografias do material antes e depois do processo de eletrolixiviação/eletrodeposição feito com 2,00 g de amostra do tipo A com uma tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl), em temperatura ambiente de 25°C e com duração de 6,5 horas (Figura 26).



Figura 26 – Micrografias do material antes (A) e depois (B) do processo de eletrolixiviação/eletrodeposição feito com 2,00 g de amostra do tipo A, à tensão de 0,7 V vs Ag/AgCl(sat. KCl), em temperatura ambiente de 25°C e com duração de 6h30min horas.

O cobre obtido no processo deve ter alta pureza, visto que é o único metal a depositar nas condições experimentais utilizadas e sua pureza pode ser melhorada ajustando as variáveis envolvidas, assim como é feito em eletrorefinarias. Para melhor ilustrar o depósito de cobre na chapa de aço um espectro de EDS foi obtido e está apresentado abaixo (Figura 27).



Figura 27 - – Espectro de EDS do depósito de cobre oriundo das PCIs para o processo de eletrolixiviação/eletrodeposição feito com 2,00 g de amostra do tipo A com uma tensão de 0,7 V vs Ag/AgCI(sat. KCI) e temperatura ambiente de 25°C.

5. Conclusões:

Mesmo para os metais que passivam há uma parcela de sua massa que se dissolve no eletrólito, tornando-o cada vez mais impuro e faz necessária uma etapa para sua purificação. Existe a possibilidade de adicionar outras etapas de separação no fluxograma apresentado para recuperar o cobre, como, por exemplo, uma separação magnética que iria separar as partículas de ferro e de níquel aumentando a vida útil do eletrólito.

A eficiência de corrente catódica calculada ficou em torno de 98%, entretanto as outras reações que ocorrem no processo não foram consideradas para esse cálculo. O processo de eletrolixiviação/eletrodeposição desenvolvido não é tão simples, envolve diversas reações, como as reações de oxidação dos outros metais presentes nas PCIs, e, para obter um valor de eficiência de corrente catódica mais próximo ao real, essas reações deveriam ser consideradas.

Com adição de agitação ao eletrólito, recuperações catódicas de aproximadamente 96% foram atingidas em 15 horas. O aumento da temperatura, da agitação do eletrólito e da tensão aplicada na célula mostrou aumentar consideravelmente a eficiência do processo e o ajuste desses parâmetros pode diminuir o custo do processo diminuindo a necessidade de moagem e da etapa de pré-concentração. Estudos mais aprofundados podem ser feitos para análise desses fatores e escolha de parâmetros que resultam em um processo mais barato, ambientalmente favorável e com altos níveis de recuperação.

A vibração da cesta mostrou ser necessária para o sucesso do processo de eletrolixiviação/eletrodeposição por aumentar muito sua velocidade. Em escala industrial, um sistema mecânico poderia ser montado para, ao mesmo tempo, fornecer vibração à cesta e agitação ao eletrólito visando uma maior eficiência. Outros meios de fornecer vibração ao material processado das PCIs também seriam possíveis como, por exemplo, um agitador ultrassônico.

O processo de eletrolixiviação/eletrodeposição para recuperação de cobre, aparentemente, não tem custo elevado e não gera poluentes gasosos, mostrando ser uma futura opção para obtenção de cobre metálico de alta pureza em uma única etapa e a partir de um material cominuido de placas de circuito impresso (PCIs). Além disso, o resíduo sólido gerado tem uma alta concentração de chumbo e estanho podendo ser tratado para obtenção de ligas de solda.

6. Referências:

- [1] CUI, J., FORSSBERG, E., "Mechanical Recycling of Waste Electric and Eletronic Equipment: A Review", **Journal of Hazardous Materials** v. 99, pp. 243-263, 2003.
- [2] MURUGAN, R., "Milling and Separation of the Multi-Component Printed Circuit Board Materials and the Analysis of Elutriation Based on Single Particle Model", Journal of Powder Technology v. 183, pp. 169-176, 2008.
- [3] 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, pp. 399-408, 2008.
- [4] ZENG, X., ZHENG, L., XIE, H., LU, B., XIA, K., CHAO, K., LI, W., YANG, J., LIN, S., LI, J., "Current Status and Future Perspective of waste Printed Circuit Boards Recycling", Procedia Environmental Sciences v. 16, pp. 590-597, 2012.
- [5] LI, J., LU, H., GUO, J., XU, Z., ZHOU, Y., "Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards", Environmental Science & Technology v. 41, n. 6, pp. 1995-2000, 2007.
- [6] TUNCUK, A., STAZI, V., AKCIL, A., YAZICI, E. Y., DEVECI, H., "Aqueous Metal Recovery Techniques from E-scrap: Hydrometallurgy in Recycling", Minerals Engineering v. 25, pp. 28-37, 2012.
- [7] PING, Z., ZEYUN, F., JIE, L., QIANG, L., GUANGREN, Q., MING, Z., "Enhancement of Leaching Copper by Electro-oxidation from Metal Powders of Waste Printed Circuit Board", Journal of Hazardous Materials v. 166, pp. 746-750, 2009.
- [8] SUM, E. Y. L., "The Recovery of Metals from Eletronic Scrap", Journal of the Minerals, Metals and Materials v. 43, pp. 53-61, 1991.
- [9] MENAD, N., BJORKMAN, B., ALLAIN, E. G., "Combustion of Plastics Contained in Eletric and Eletronic Scrap", Journal of Resources Conservation and Recycling v. 24, pp. 65-85, 1998.

- [10] ZHANG, S., FORSSBERG, E., "Mechanical Separation-Oriented Characterization of Electronic Scrap", Journal of Resources Conservation and Recycling v. 21, pp. 247-269, 1997.
- [11] OGUNNIYI, I. O., VERMAAK, M. K. G., "Improving Printed Circuit Board Physical Processing – An Overview", In: Proceedings of European Metallurgical Conference, pp. 1645-1656, 2007.
- [12] HAGELÜKEN, C., "Improving Metal Returns and Eco-efficiency in Eletronics Recycling – A Holistic Approach for Interface Optimization Between Preprocessing and Integrated Metals Smelting and Refining", In: International Symposium on Eletronics & the Environment, pp. 218-233, 2006.
- [13] DAVENPORT, W. G., KING, M., SCHLESINGER, M., BISWAS, A.K., Extractive Metallurgy of Copper. 4 ed. Kidlington, Elsevier Science, 2002.
- [14] Cotação Copper Futures. Disponível em: http://br.advfn.com/bolsa-devalores/comex/HG%5CX13/grafico/tempo-real#. Acesso em: 24 Nov. 2013, 13:36.
- [15] YAZIZI, E. Y., DEVECI, H., ALP, I., AKCIL, A., YAZICI, R., "Characterization of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies", In: International Mineral Processing Congress v. 25, pp. 4009-4015, Brisbane, Australia, 2010.
- [16] MARQUES, A. C., CABRERA, J. M., MALFATTI, C. F., "Printed Circuit Boards: A Review on the Perspective of Sustainability", Journal of Environmental Management v. 131, pp. 298-306, 2013.
- [17] YAZICI, E. Y., DEVECI, H., "Recovery of Metals from E-wastes", Journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey v. 48, n. 3, pp. 3-18, 2009.
- [18] RIBEIRO, P. P. M., GUIMARÃES, Y. F., SANTOS, I. D., DUTRA, A. J. B.,
 "Concentração de Metais Contidos em Placas de Circuito Impresso". 67TH Abm
 International Congress, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

- [19] GUO, J., RAO, Q., XU, Z., "Application of Glass-nonmetals of Waste Printed Circuit Boards to Produce Phenolic Moulding Compound", Journal of Hazardous Materials v.153, pp. 728-734, 2008.
- [20] GUO, J., LI, J., RAO, Q., XU, Z., "Phenolic Molding Compound Filled with Nonmetallic Materials of Waste PCBs", Environmental Science & Technology v. 42, pp. 624-628, 2008.
- [21] LEE, M. S., AHN, J. G., AHN, J. W., "Recovery of Copper, Tin and Lead from the Spent Nitric Etching Solutions of Printed Circuit Board and Regeneration of the Etching Solution", Hidrometallurgy v. 70, pp. 23-29, 2003.