

## **RECUPERAÇÃO DO COBRE CONTIDO EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**

**GUIMARÃES, Y.F.<sup>1</sup>, RIBEIRO, P.P.M.<sup>2</sup>, SANTOS, I.D.<sup>3</sup>, DUTRA, A.J.B.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. yfguimaraes@metalmat.ufrj.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. pmedeirosribeiro@poli.ufrj.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. isantos@metalmat.ufrj.br

<sup>4</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro. adutra@metalmat.ufrj.br

### **RESUMO**

Neste trabalho, a obtenção de cobre eletrolítico a partir de placas de circuito impresso (PCBs) previamente cominuídas, classificadas e pré-concentradas pneumáticamente até 49% (m/m) de cobre foi estudada. 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 de cobre da ordem de 98% (m/m). Foi obtido metal de alta pureza com a utilização de poucas operações unitárias. A influência de alguns parâmetros como temperatura, agitação do eletrólito e tensão da célula, foi avaliada. A aplicação desse processo em grande escala parece ser viável, visto que não há gastos energéticos relevantes nem danos significativos ao meio ambiente.

**PALAVRAS-CHAVE:** recuperação; cobre; placas de circuito impresso; eletrolixiviação; eletrodeposição.

### **ABSTRACT**

In this paper, the production of electrolytic copper was made from printed circuit boards (PCBs) previously comminuted, classified and pre-concentrated to 49% (w/w) of copper was studied. The method for obtaining metallic copper was a combination of electroleaching with electrodeposition, in a single cell with an acidic solution of copper sulfate, which allowed copper recoveries around 98% (w/w). A high purity metal was obtained using a small number of unit operations. The influence of some parameters like temperature, electrolyte agitation and cell voltage was evaluated. The application of this process on a large scale seems to be feasible, since there a no large energy expenditures nor significant environment damage.

**KEYWORDS:** recovery; copper; printed circuit boards; electroleaching; electrodeposition.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a produção de eletro-eletrônicos estão crescendo cada vez mais e, com eles, o descarte de equipamentos obsoletos e defeituosos. Um componente importante desses equipamentos são as placas de circuito impresso (PCBs – *Printed Circuit Boards*). As PCBs são constituídas basicamente por materiais poliméricos (~30% m/m), cerâmicos (~30% m/m) e metálicos (~40% m/m). Um dos problemas do descarte inadequado destas no meio ambiente se deve ao seu caráter poluente, uma vez que elas contêm diversos metais pesados em sua composição e sua queima pode gerar dioxinas e furanos (Hagelüken, 2006). Além disso, elas possuem elementos de alto valor econômico, como o ouro, a platina e o cobre, este último sendo o metal em maior quantidade. Assim, o desenvolvimento de meios eficientes para reciclagem das PCBs torna-se necessário (Zhou e Qiu, 2010; Eswaraiah *et al.*, 2008; Zhang e Forssberg, 1997).

No processo de reciclagem, primeiramente, as PCBs devem passar por um desmonte, onde serão removidos capacitores, resistores, baterias, conectores, dissipadores de calor, entre outras peças. Em seguida, as placas são cominuídas para liberação dos metais. Para um granulometria inferior a 2 mm os metais estão quase que completamente liberados dos materiais poliméricos e cerâmicos (Zhang e Forssberg, 1997).

As placas de circuito impresso geralmente, após a cominuição, passam por um processo de pré-concentração mecânica. Nesses processos uma quantidade significativa de material é perdida, principalmente devido à geração de finos (<75µm) que ocorre durante a redução granulométrica (Ogunniyi e Vermaak, 2007). Entretanto esses processos de pré-concentração das PCBs são necessários para aumentar a eficiência das lixiviações (Tuncuk *et al.*, 2012; BÜYÜKBAY *et al.*, 2012; JHA *et al.*, 2012).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade de se recuperar o cobre contido num concentrado (com ~49% (m/m)) de cobre obtido a partir de PCBs cominuídas, por um processo combinado de eletrolixiviação/eletrorrecuperação de forma a se obter cobre eletrolítico de elevada pureza.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Coleta e desmontagem das PCBs

Inicialmente, foram coletadas placas de circuito impresso (PCBs) no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em sua maioria, placas-mães de computadores obsoletos e/ou defeituosos. Essas placas passaram por uma desmontagem manual para remoção de resistores, capacitores, dissipadores de calor, conectores e outros componentes que por ventura possam vir a ser reusados, como mostrado na Figura 1.

### 2.2. Cominuição e pré-concentração de metais

As placas foram picotadas e em seguida, moídas em um moinho de facas tipo Wyllie até se obter uma granulometria inferior a 1 mm. Esse material foi peneirado e a fração compreendida entre 0,200 e 0,400 mm foi submetida a um processo de concentração pneumática em um classificador tipo Zig-Zag que possibilitou o aumento da concentração dos metais de 39,5% m/m para 89,0% m/m e a concentração de cobre de 14% m/m para 49% m/m.

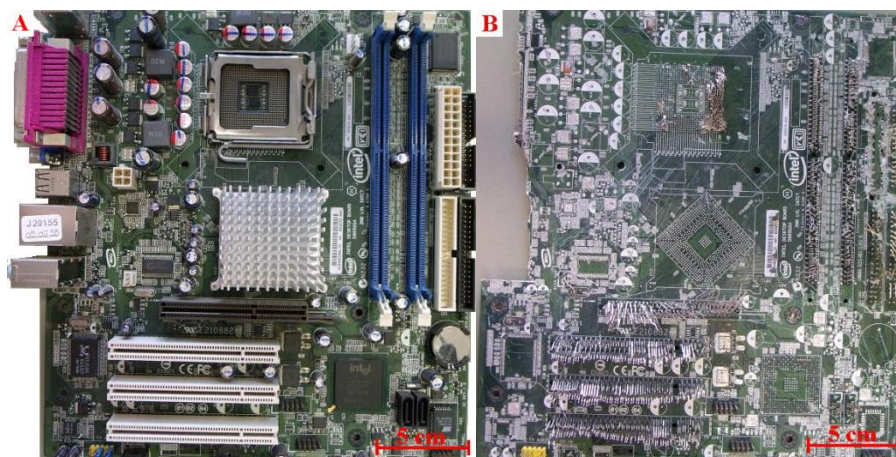


Figura 1. Placa mãe de computador antes (A) e depois (B) do processo de desmontagem manual.

### 2.3. Eletrolixiviação/eletrodeposição do cobre

Foi montado um sistema composto por uma cesta, feita com uma tela de aço AISI 304 com malha de 0,1 mm (anodo), uma chapa de aço AISI 304 (catodo), uma célula de acrílico e um motor de corrente alternada monofásico, como ilustrado na Figura 2. A cesta, carregada com o concentrado de placas de circuito impresso cominuídas, fica apoiada numa alça, de forma que o motor em funcionamento proporcione agitação para na cesta e na solução.

Além desses componentes foram usadas uma fonte ICEL manaus OS-6100, para aplicação de certa tensão entre a cesta (anodo) e a placa (catodo), e uma chapa aquecedora CORNING PC-420D, para variações de temperatura e agitação da solução. Foram feitas voltametrias e cronoamperometrias com um potenciostato EG&G 273A. Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL – JSM 6460 foi utilizado para análises qualitativas e obtenção de micrografias.

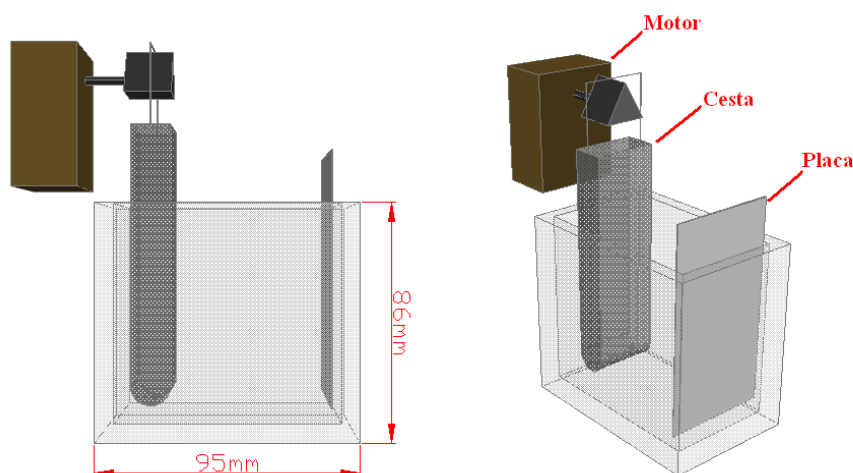


Figura 2. Célula eletrolítica usada na eletrolixiviação/eletrorrecuperação de cobre.

### 2.4. Procedimento experimental

O material com 49% de cobre e granulometria entre 0,200 e 0,400 mm foi adicionado na cesta de aço que era agitada pelo motor. No recipiente de acrílico foram adicionados 200 mL de solução contendo 40 g/L de cobre, como sulfato de cobre, e 180 g/L de ácido sulfúrico, concentrações

geralmente usadas em eletrólitos para eletrodeposição de cobre. A cesta e o material rico em cobre funcionavam como o anodo e a placa de aço como catodo. É necessário que as partículas de cobre entrem em contato com a cesta. Se não houver agitação as partículas que não estão em contato com a cesta não oxidam e as que estão, oxidam, mas perdem o contato rapidamente. Com a agitação o material dentro da cesta fica em movimento, o que possibilita às partículas se chocarem com a cesta, estabelecendo o contato.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Efeito da variação do potencial anódico

As curvas voltamétricas da cesta sem material, da cesta contendo 1,00 g de cobre puro, usado como padrão e da cesta com 1,00 g do material obtido a partir do processamento das PCBs são apresentadas na Figura 3. O cobre padrão utilizado possui granulometria em torno de 0,200 mm e, aproximadamente 99,8% de cobre. As voltametrias foram feitas com o potencial do eletrodo de trabalho variando de 0 a 1400 mV contra referência de Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 30 mV/s. Pode ser observado que para a cesta vazia nenhuma reação ocorre em potenciais inferiores a cerca de 1100 mV, quando se inicia a geração de oxigênio e corrosão da cesta de aço inoxidável. As curvas com cobre puro e com concentrado de PCBs são bastante semelhantes até cerca de 400 mV, quando o efeito dos materiais não-metálicos e de outros metais passa a ser notado. Desta forma, nos testes de recuperação do cobre, optou-se por uma tensão de 700 mV, suficiente para dissolver o cobre e insuficiente para dissolver a cesta de aço inoxidável.

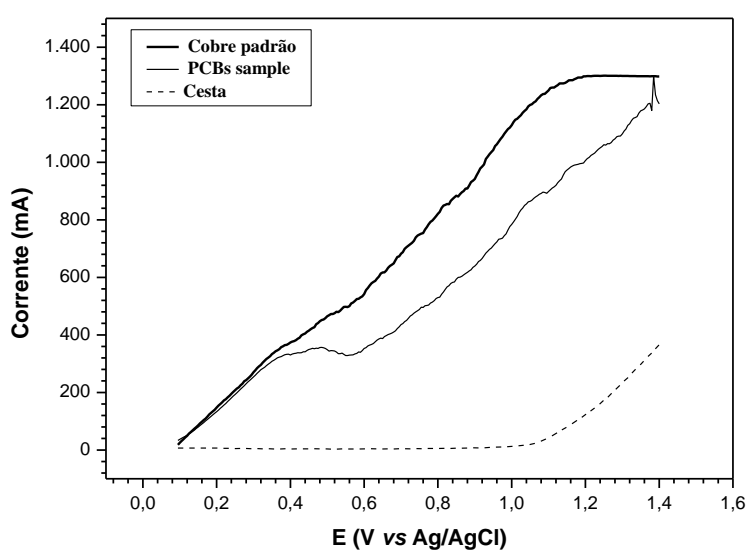


Figura 3. Voltametrias de varredura linear em solução ácida de sulfato de cobre para cesta de aço inoxidável AISI304 vazia, cesta com 1,00 g de cobre padrão e cesta com 1,00 g de PCBs cominuídas e pré-concentradas, até cerca de 49% de cobre.

#### 3.2. Efeito da variação da temperatura

O efeito da temperatura na corrente obtida em testes cronoamperométricos de 22 horas de duração com 2,0 g de concentrado de cobre é mostrado na Figura 4. Pode ser observado que o aumento da temperatura leva a uma corrente mais elevada nas primeiras sete horas do experimento, pois ela causa um aumento da condutividade do eletrólito, além de aumentar as taxas de dissolução e de eletrodeposição do cobre. Depois disso, o esgotamento de cobre na amostra faz com que as duas curvas fiquem praticamente sobrepostas.

No teste a 25°C foram depositados 0,771 g de cobre o que equivale a uma recuperação de 78,6% no final das 22 horas. Já no teste a 40 °C, 0,948 g de cobre foram depositados, sendo a recuperação de 96,7%. A partir desses gráficos e da lei de Faraday foi possível plotar gráficos da recuperação do cobre em função do tempo, como mostra a Figura 5.

### 3.3. Efeito da agitação do eletrólito

O efeito da agitação do eletrólito com barra magnética de 2,5 cm de comprimento e 0,7 cm de diâmetro a 415 rpm nos cronoamperogramas obtidos é mostrado na Figura 6. Pode ser observado que o aumento da agitação apresenta efeito semelhante ao do aumento da temperatura nas primeiras sete horas de teste, levando a uma corrente mais elevada. Com a exaustão do cobre contido na cesta a corrente se estabiliza num nível próximo de 5,0 mA. Os efeitos da temperatura e agitação do eletrólito na recuperação do cobre são mostrados na Figura 7. Pode ser observado que o efeito da agitação é ligeiramente mais benéfico que o do aumento da temperatura na recuperação do cobre, e ainda que as maiores taxas de recuperação ocorram durante as cinco primeiras horas da eletrólise, quando o teor de cobre do concentrado é mais elevado. O aspecto do concentrado metálico antes e depois do processo de eletrolixiviação/eletrorecuperação é apresentado na Figura 8. Pode ser observado que após o processo de eletrolixiviação/eletrorecuperação o concentrado se torna visivelmente mais rico em materiais não-metálicos e de metais pouco solúveis em meio de ácido sulfúrico, como é o caso do chumbo.

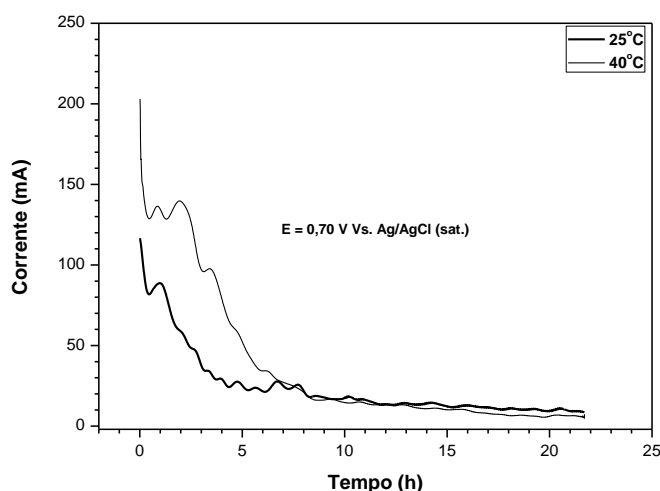


Figura 4. Cronoamperometrias do material proveniente das PCBs em 25°C e 40°C.

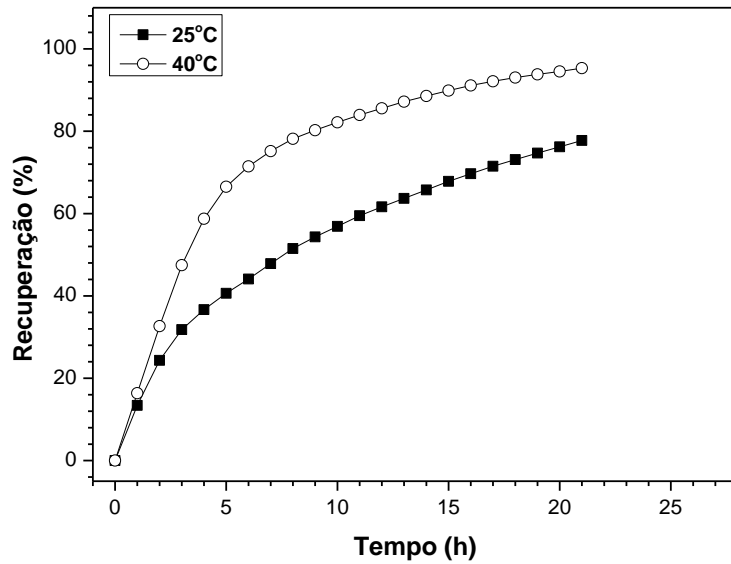


Figura 5. Recuperação catódica do cobre em função do tempo para o processo feito em 25°C e 40°C.

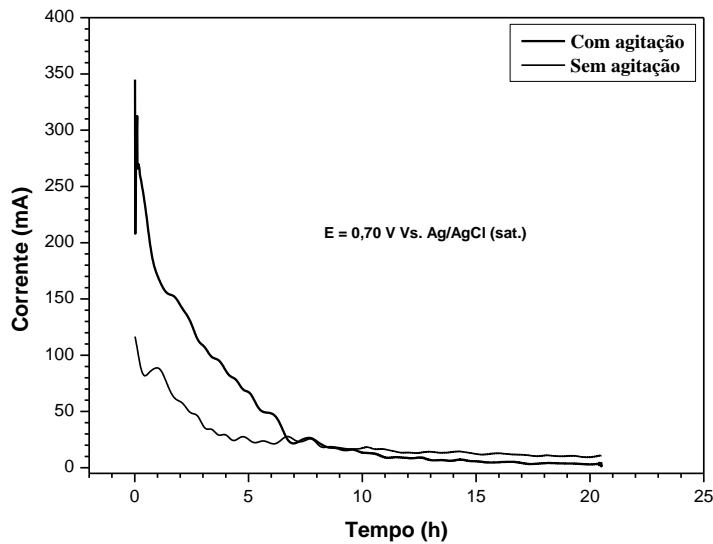


Figura 6. Cronoamperometria do material proveniente das PCBs com e sem agitação do eletrólito.

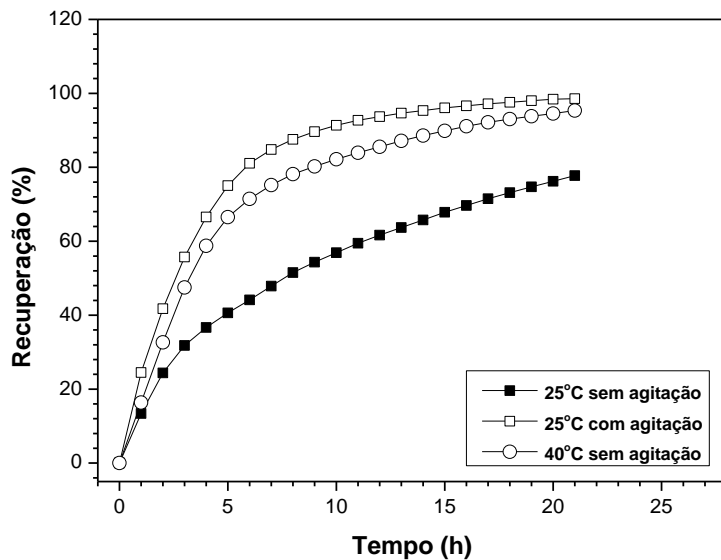


Figura 7. Recuperação catódica do cobre em função do tempo do processo feito em 25°C e 40°C sem agitação e em 25°C com agitação.

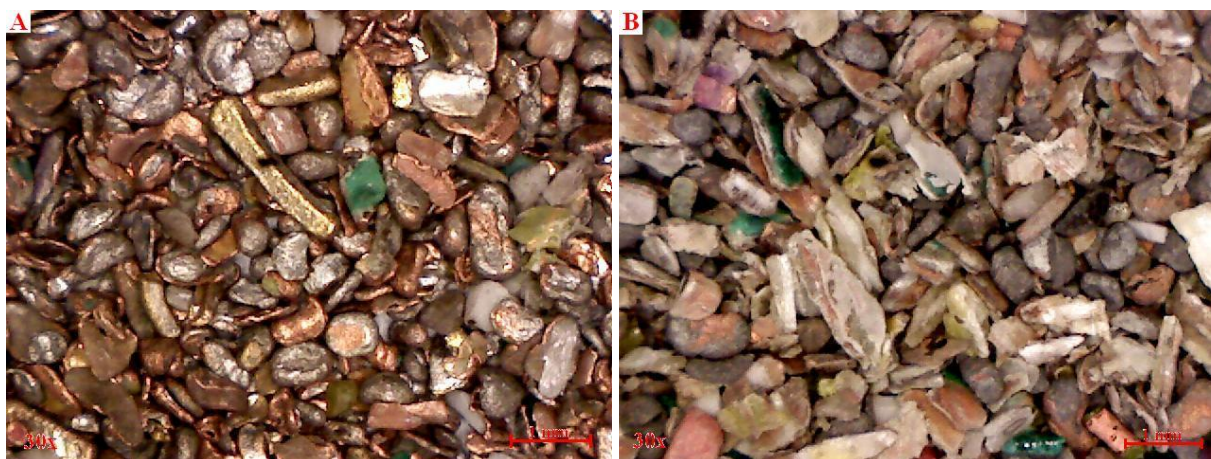


Figura 8 - Micrografias do concentrado de PCB antes (A) e depois (B) do processo de eletrolixiviação/eletrodeposição.

### 3.4. Qualidade do depósito de cobre

O depósito foi levado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (figura 9), onde foi analisado e o resultado mostrou no mínimo uma pureza de 99%. Acredita-se que a pureza do depósito seja alta, visto que, sob as condições usadas, o cobre é o único metal a depositar.

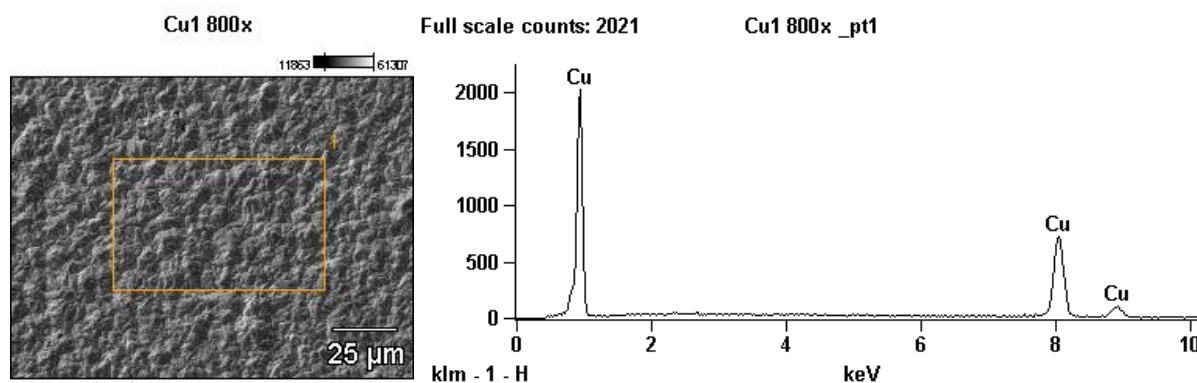


Figura 9. Espectro de EDS do depósito de cobre oriundo das PCIs.

## 4. CONCLUSÕES

O processo de eletrodissolução/eletrodeposição se mostrou tecnicamente viável para a obtenção de cobre eletrolítico diretamente a partir de um concentrado de placas de circuito impresso cominuídas e concentradas na fase metálica.

O processo pode ser atrativo devido ao elevado teor de cobre nas placas de circuito impresso e seu custo relativamente elevado.

A agitação do eletrólito e o aumento de temperatura mostraram aumentar consideravelmente a recuperação catódica do cobre, entretanto outros metais começam a ser lixiviados em condições de recuperação elevada. Sob condições favoráveis, recuperações de cobre da ordem de 95% ou mais podem ser obtidas.



## 5. REFERÊNCIAS

ESWARAIAH, C., KAVITHA, *et al.* Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier. *Chem. Eng. Proces.*, v. 47, p. 565-676, 2008.

HAGELÜKEN, C. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling – a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining. IN; *IEEE International Symposium on Eletronics & the Environment*, p. 218-233, 2006.

OGUNNIYI, I.O., VERMAAK, M.K.G. Improving printed circuit board physical processing – an overview. *Proceedings of European Metallurgical Conference*, p. 1645-1656, 2007.

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, p. 28-37, 2012.

ZHANG, S., FORSSBERG, E. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 21, p. 247-269, 1997.

ZHOU, Y., QIU, K. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 823–828, 2010.

BÜYÜKBAY, B, CILIZ, N, *et al.* Cleaner production application as a sustainable production strategy, in a Turkish Printed Circuit Board Plant. *Resources, Conservation and Recycling*, v 54, p. 744-751, 2010;

JHA, M.K. *et al.* Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs). *Hydrometallurgy*, v. 121-124, p. 28–34, 2012.