



## ELETROREFINO DE COBRE OBTIDO A PARTIR DE TRATAMENTO PIROMETALÚRGICO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCI)

REZENDE, S.L.S.P.<sup>1</sup>; FERREIRA, P.M.<sup>1</sup>; PENCHEL JUNIOR, S.A.<sup>2</sup>; SOUZA, A.D.<sup>2</sup>; CIMINELLI,  
V.S.T.<sup>1,3</sup>; MAJUSTE, D.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de  
Materias, Laboratório de Eletrometalurgia. E-mails: saulorezende@ufmg.br;  
polianaferreira@ufmg.br; daniel.majuste@demet.ufmg.br; virginia.ciminelli@demet.ufmg.br

<sup>2</sup> Nexa Resources S/A., Belo Horizonte-MG.

<sup>3</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (INCT-  
Acqua), Belo Horizonte-MG.

### RESUMO

No presente trabalho, diferentes tipos de anodos de cobre foram avaliados via eletrorefino, visando contribuir para o desenvolvimento de um processo de purificação de anodos oriundos de tratamento pirometalúrgico de PCI. Os efeitos dos tipos de anodos (*i.e.* reciclado e de elevada pureza) e da densidade de corrente (250 A/m<sup>2</sup> e 300 A/m<sup>2</sup>) foram inicialmente avaliados. As concentrações de íons Cu<sup>2+</sup> (45 g/L), de ácido sulfúrico (160 g/L) e a temperatura (60 °C) foram fixadas, de acordo com a prática industrial. Os ensaios foram realizados sob vazão constante (1 L/h) durante 5 horas. Os resultados indicaram que os parâmetros de processo (eficiência de corrente, voltagem e consumo de energia) obtidos usando o anodo reciclado são semelhantes aos obtidos para o anodo de elevada pureza, apesar do primeiro conter maior nível de impurezas. Isto não causou a passivação do anodo nas condições inicialmente avaliadas. Com relação às características dos depósitos de Cu produzidos, nódulos foram observados em todos os depósitos. Efeitos da temperatura, vazão, concentrações de íons Cu<sup>2+</sup> e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tempo de processo estão sendo avaliados, e os resultados serão reportados futuramente. Para melhorar a qualidade do produto final, a distância entre eletrodos e aditivos orgânicos serão avaliados, conforme prática industrial.

**PALAVRAS-CHAVE:** Eletrometalurgia, Eletrorefino, Cobre, PCI, Reciclagem.

### ABSTRACT

In this paper, different copper anodes were evaluated by electrorefining: anode produced from pyrometallurgical treatment of printed circuit boards (PCB) and high grade copper anode. The effect of operating variables such as (i) type of anode (*i.e.* recycled and high grade) and (ii) current density (250 A/m<sup>2</sup> and 300 A/m<sup>2</sup>) were initially evaluated. The concentrations of Cu<sup>2+</sup> ions (45 g/L) and sulfuric acid (160 g/L) in the electrolyte and its temperature (60 °C) were fixed as industry. Fixed flow rate (1 L/h) was also used. In general, the results showed that the main process parameters (*i.e.* current efficiency, voltage and energy consumption) using the recycled anodes were similar to those determined for high purity anodes, despite the presence of impurities in the recycled material. This feature did not lead to the pasivation of the recycled anode under the investigated conditions. The copper deposits produced in this work exhibited irregular surface (*i.e.* nodules). The effect of other variables, such as temperature, flow rate, concentrations of Cu<sup>2+</sup> ions and sulfuric acid, and reaction time are being studied and the findings will be report in future. To improve product quality, the effect of organic additives and electrode spacing will be evaluated.

**KEYWORDS:** Electrometallurgy; Electrorefining; Copper; PCB; Recycling.

## 1. INTRODUÇÃO

O tratamento pirometalúrgico de placas de circuito impresso (PCI) é comercialmente realizado em alguns países devido ao alto teor de metais, principalmente de cobre (*Yamane et al., 2011; Ogunniyi et al., 2009; Cui e Zang, 2008*). O fluxograma típico envolve a fundição do resíduo cominuído em altas temperaturas (cerca de 1200°C), visando à obtenção de um blister, o qual é moldado na forma de anodos e, então, submetido ao refino eletrolítico para obtenção de cobre com alta pureza (>99,99%) (*Wang et al., 2017*). O uso de fontes secundárias de cobre tem sido crescente, pois isto promove a conservação de recursos naturais, minimização dos riscos potenciais de contaminação ambiental decorrentes de uma disposição inadequada e beneficia as comunidades locais por meio da criação de empregos e geração de renda.

As condições operacionais adotadas em processos industriais de eletrorrefino de Cu (*i.e.* tratamento de anodos com elevada pureza de 98-99% m/m de Cu), são bem definidas (*Davenport et al., 2002*), porém, quando anodos com maior nível de contaminação por diferentes tipos de impurezas são tratados há grandes desafios técnicos a serem superados. As condições a serem adotadas no tratamento de anodos mais impuros são determinantes para o processo de passivação do anodo, o consumo de energia do processo e a produção de um depósito de cobre que atenda as especificações de mercado. Assim, a caracterização do anodo a ser tratado, bem como a avaliação do efeito das variáveis operacionais na eletrooxidação dos anodos de cobre (Eq. 1) e na eletrodeposição do metal nos catodos (Eq. 2) é essencial ao desenvolvimento de um processo técnico, econômico e ambientalmente viável. Neste trabalho, anodos de Cu obtidos a partir de tratamento pirometalúrgico de PCI foram caracterizados e alguns ensaios iniciais de eletrorrefino foram realizados.



## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Anodos

Os anodos de cobre utilizados neste trabalho possuem área útil de cerca de 74 cm<sup>2</sup>. A Tabela 1 apresenta a composição química das amostras. Observa-se menor teor de Cu no anodo reciclado e presença significativa de impurezas, como Sn, Fe e Ni. A Figura 1 apresenta micrografias típicas obtidas para as duas amostras via MEV. Análises por EDS revelaram que o anodo com elevada pureza (EP) possui pequenas inclusões de Pb, Sn e Fe, sendo o percentual da área ocupada por tais inclusões da ordem de 0,3%. No anodo reciclado, a matriz apresentou uma solução sólida contendo Cu, Fe, Ni, Sn, S e O. Algumas inclusões de Fe também foram observadas. O percentual da área ocupada pelas inclusões é da ordem de 6,1%.

Tabela 1. Composição química dos anodos de cobre por meio de análise por ASS e ICP-OES.

Elemento	Anodo reciclado (%m/m)	Anodo com elevada pureza (%m/m)
Cu	94 ± 2	99,9 ± 0,7
Sn	5,9 ± 0,1	0,0062 ± 0,0001
Fe	4,5 ± 0,1	0,0092 ± 0,0005
Ni	2,8 ± 0,1	--
Zn	0,6 ± 0,1	--
S	0,4 ± 0,1	--
Ag	0,2 ± 0,1	--
Pb	0,2 ± 0,1	0,078 ± 0,007
Au	0,030 ± 0,001	--

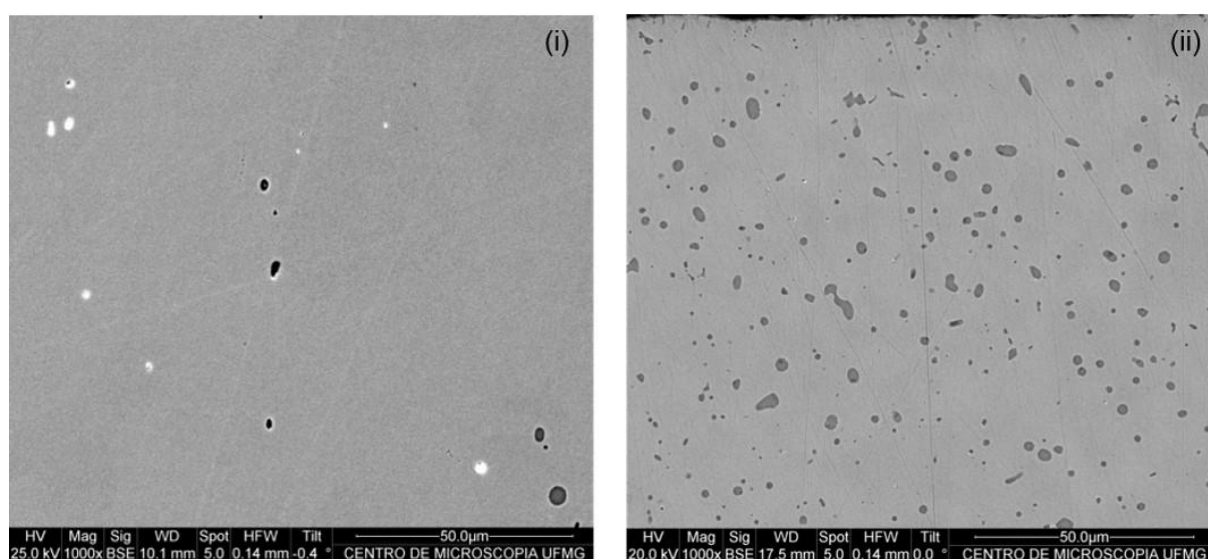


Figura 1. Imagens de BSE dos dois tipos de anodos: (i) anodo EP; e (ii) anodo reciclado.

## 2.2 Catodo de aço inoxidável

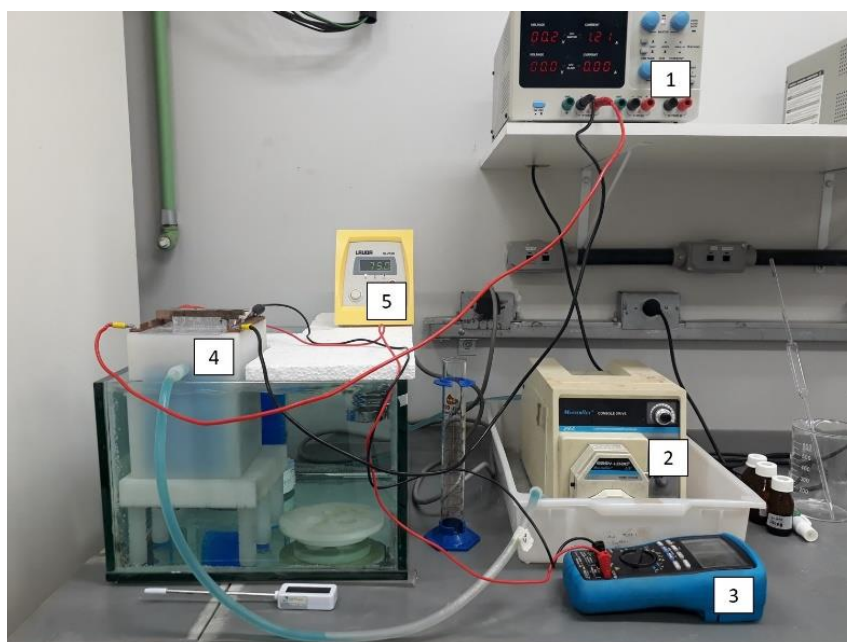
Um catodo de aço inoxidável 316L, com área útil para deposição de cerca de 48,8 cm<sup>2</sup> foi utilizado nos ensaios, conforme prática industrial. Antes da realização de cada ensaio, os catodos foram lixados mecanicamente a úmido (lixas #320 e P800) e, então, lavados com água deionizada (Millipore Milli-Q<sup>®</sup>). A área útil de deposição foi delimitada com uma fita isolante Scotch (1,25 mm).

## 2.3 Eletrólito

O eletrólito utilizado nos ensaios consiste de uma solução sintética de ácido sulfúrico (98% P.A. – Química Moderna Gold<sup>®</sup>) e íons cobre(II) (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, 24% m/m de Cu, Nexa Resources S/A), nas concentrações de 160 g/L e 45 g/L, respectivamente. A solução eletrolítica utilizada em todos os ensaios foi preparada em um único lote, com a finalidade de diminuir possíveis variações na concentração dos elementos presentes nos reagentes.

## 2.4 Ensaio de eletrorefino

Ensaio contínuo de eletrorefino foram realizados em célula de polipropileno (170 mm x 127 mm x 95 mm) sob vazão constante (1L/h), usando uma bomba peristáltica (Masterflex L/S 7521-40) e mangueiras (MasterflexTygon 06475-17). Por transbordo, a solução eletrolítica retornou para o tanque de alimentação. Devido à temperatura adotada nos ensaios (60°C), 40 mL de água deionizada foram repostos no tanque de alimentação a cada hora, para compensar as perdas de solução por evaporação (40 mL/h) e, assim, evitar alterações nas concentrações do eletrólito. O eletrólito foi aquecido usando um termostato de laboratório (Lauda E100 Alpha). A Figura 2 apresenta a montagem utilizada nos ensaios de eletrorefino. Os eletrodos foram suspensos em barramento de cobre eletrolítico fixado na célula e alimentados por meio de cabos elétricos conectados ao barramento e a uma fonte de corrente contínua (Minipa MPL-3305M). A densidade de corrente (catódica) adotada nos ensaios foi de 250 A/m<sup>2</sup> e 300 A/m<sup>2</sup>. Os ensaios tiveram uma duração de 5 h.



**Figura 2. Aparato experimental utilizado nos ensaios de eletrorefino. (1) Fonte CC. (2) Bomba peristáltica. (3) Multímetro digital. (4) Célula de polipropileno. (5) Termostato.**

Durante a realização dos ensaios, um multímetro (Minipa ET-2615A) foi fixado no par de eletrodos para medir a voltagem, registrando-a em função do tempo. Após a realização dos ensaios, os eletrodos foram removidos da célula, lavados com água deionizada e então secados em estufa a 50°C por 120 min. O depósito de cobre foi manualmente removido do cátodo utilizando uma lâmina fina, sendo sua massa determinada em balança analítica de precisão (Mettler AE200). Os depósitos foram armazenados em dessecador de vidro. A massa do anodo também foi registrada. A lavagem do anodo foi realizada de forma minuciosa, sendo a água de lavagem filtrada (filtro de papel, faixa branca, Quaty JP49, 25 µm) para obtenção do material retido (lama anódica) para caracterização e processamento futuro. Com os dados obtidos no ensaio, a eficiência de corrente (EC) e o consumo específico de energia (CEE) do processo foram calculados.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Parâmetros do eletrorefino de cobre

A Figura 3 apresenta os valores de EC obtidos nos diferentes ensaios realizados. Os valores obtidos ( $98,7\% \leq EC \leq 99,2\%$ ), estatisticamente semelhantes, correspondem ao que é observado na prática industrial. Assim, o anodo reciclado, mesmo contendo um maior teor de impurezas que podem afetar negativamente a deposição de cobre, se comportou de forma semelhante ao anodo EP, independente da densidade de corrente aplicada. A presença de ferro no anodo reciclado, por exemplo, leva a oxidação desse metal no processo e possível redução parcial no catodo da célula (Eq. 3), diminuindo a eficiência de corrente. A vazão adotada nos ensaios pode ter influenciado os resultados obtidos, uma vez que em alto valor (2/3 do volume da célula por hora) evita que os íons de ferro se concentrem no eletrólito em função do tempo.

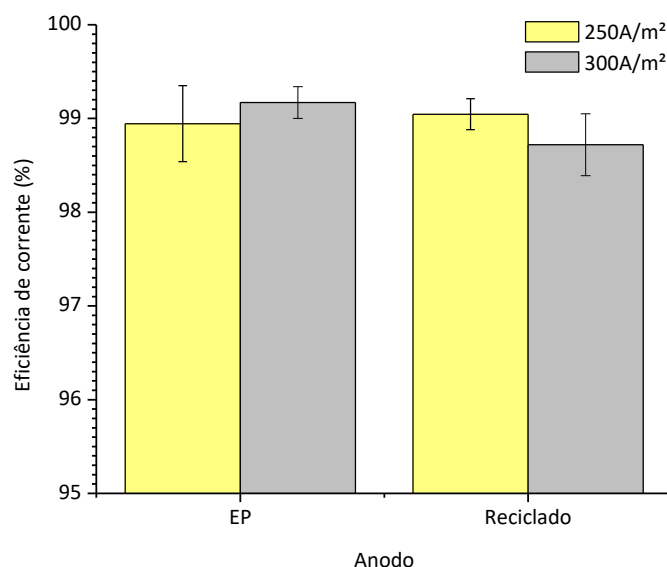


Figura 3. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente do processo de eletrorefino dos dois tipos de anodos.

Como esperado, a elevação da densidade de corrente causou um pequeno aumento na voltagem do sistema (figura 5) e no CEE (figura 4), devido aos efeitos de queda ôhmica no eletrólito e aumento de sobrepotenciais eletroquímicos. Os valores calculados (entre 140 kWh/t e 167 kWh/t) são menores que o observado na indústria, em função do método de aquisição dos dados de. Ainda é possível concluir que o consumo específico de energia do anodo reciclado é inferior ao do anodo EP. Tais observações implicam na provável viabilidade do processamento deste tipo de material via eletrorefino.

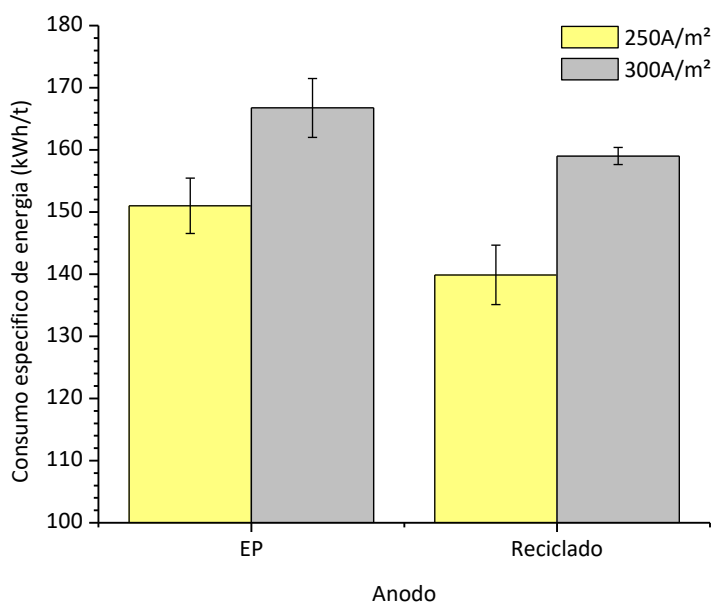


Figura 4. Efeito da densidade de corrente no consumo específico de energia do processo.

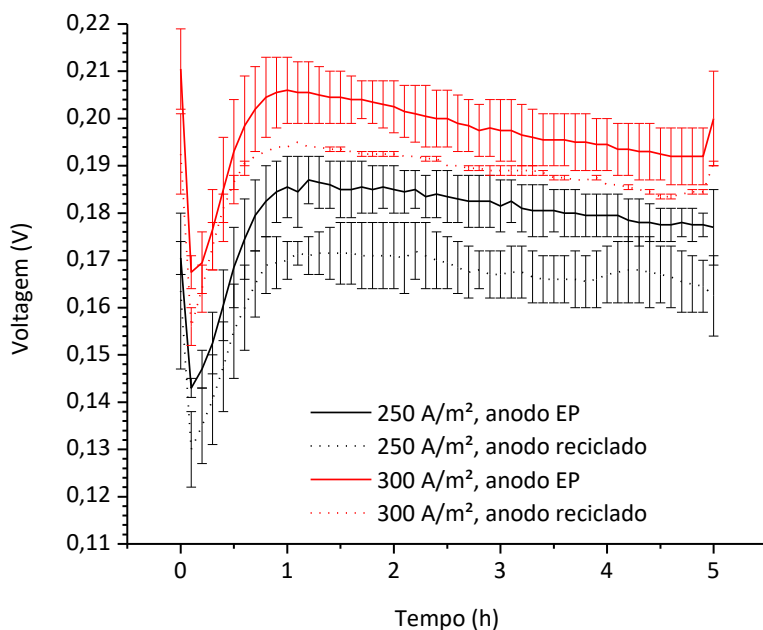


Figura 5. Efeito da densidade de corrente na voltagem do processo.

A quantidade de lama anódica formada na superfície dos dois anodos testados foi significativamente diferente. A Tabela 2 indica que para a maior densidade de corrente uma maior massa de material foi oxidada e uma maior massa de lama foi gerada. Para o anodo reciclado, uma maior quantidade de lama foi gerada em função da grande quantidade de impurezas no mesmo. O anodo EP gerou uma quantidade de lama muito pequena, a qual não pôde ser determinada. Este subproduto apresentou uma cor preta para o anodo reciclado e cor de cobre metálico para o anodo EP. As lamas serão caracterizadas futuramente.

Tabela 2. Efeito da densidade de corrente na quantidade de lama gerada (anodo reciclado).

Anodo/DC (A/m <sup>2</sup> )	Massa da lama (g) (média)
Reciclado (250 A/m <sup>2</sup> )	0,22 ± 0,02
Reciclado (300 A/m <sup>2</sup> )	0,27 ± 0,04

### 3.3 Características visuais dos depósitos

Os depósitos de cobre obtidos nos ensaios apresentaram características visuais semelhantes para todas as condições testadas (Figura 5). A formação de nódulos distribuídos de forma colunar e paralela foi observada. Como tal aspecto nodular foi observado para os dois tipos de anodos processados, é possível que tal morfologia esteja associada a questões difusionais na superfície dos depósitos em crescimento, e não à incorporação física de partículas sólidas ou coloidais de contaminantes, outra causa comum para a formação de nódulos. A adição de compostos orgânicos à solução e aumento do espaçamento entre os eletrodos serão avaliados na tentativa de obtenção de depósitos com superfície regular e de alta pureza.

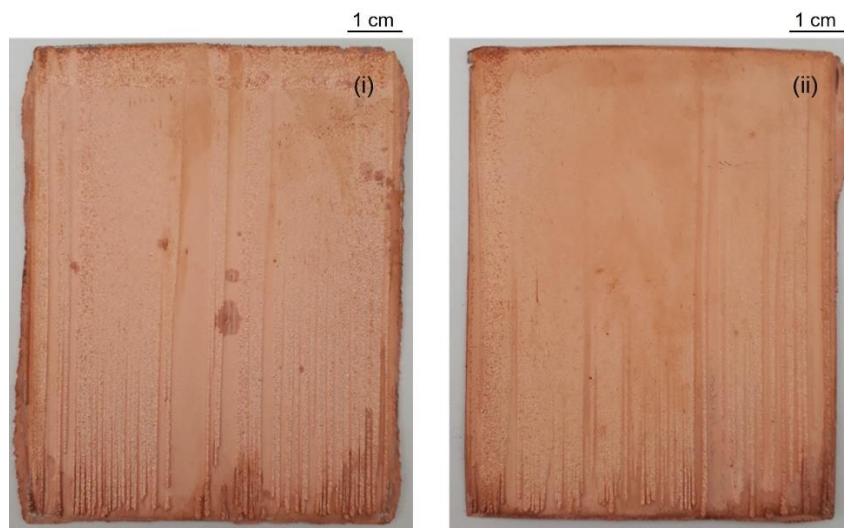


Figura 6. Fotografia dos depósitos. (i) Anodo EP, 300A/m<sup>2</sup>. (ii) Anodo reciclado, 300A/m<sup>2</sup>.

## 4. CONCLUSÕES

O processo de eletrorrefino de cobre utilizando anodos obtidos a partir de tratamento pirometalúrgico de PCI apresentou características semelhantes ao uso de anodos EP para as condições experimentais inicialmente avaliadas. As impurezas presentes no anodo reciclado não contribuíram de forma significativa para alteração dos parâmetros de processo. A lama anódica formada na superfície do mesmo não levou à sua passivação e a mesma contém massa superior à observada no anodo EP, além de aspecto visual diferente. Os depósitos de Cu obtidos nos ensaios apresentaram características visuais semelhantes para todas as condições iniciais testadas, isto é, formação de nódulos distribuídos de forma colunar e paralela ao longo da superfície do depósito.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Microscopia (UFMG) pelas análises realizadas, e a Nexa Resources S/A pelo suporte financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS

Devenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K. "Electrolytic Refinig". In: devenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K. *Extractive Metallurgy of Copper*. 4. ed. Oxford: Pergamon, 2002.p. 265-288.

Wang, H., Zhang, S., Li, B., Pan, D., Wu, Y., Zuo, T. "Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review. *Resources, Conservation&Recycling*", vol. 126, p. 209-218, 2017.

Yamane, Luciana Harue; de Moraes, Viviane Tavares; Espinosa, Denise Croce Romano; Tenório Jorge Alberto Soares. "Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers". Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP 05508-030, Brasil. 2011. *Waste Management*, 31(2011) 2553-2558

Jirang Cui, Lifeng Zhang. "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review". Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Alfred Gets vei 2, N-7491 Trondheim, Norway. ScienceDirect, *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 228-256.

I.O. Ogunniyi, M.K.G. Vermaak. "Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines". Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Pretoria, Pretoria, 0002, South Africa. 2009. *Minerals Engineering* 22 (2009) 378-385.