



Desenvolvimento de processo eletroquímico para recuperação seletiva de cobre, zinco e estanho a partir de resíduos de equipamentos eletrônicos

Thais Faria Abreu¹, Haroldo de Araújo Ponte², Maria José Jerônimo de Santana Ponte³

¹Universidade Federal do Paraná (thais.abreu@ufpr.br)

²Universidade Federal do Paraná (hponte@ufpr.br)

³Universidade Federal do Paraná (mponte@ufpr.br)

Resumo

Foi desenvolvido neste trabalho uma metodologia para recuperação de metais abundantes contidos nos resíduos eletroeletrônicos provenientes de placas de circuito impresso que foram previamente cominuídas. O método utilizado para obtenção dos metais foi eletrolixiviação e eletrodeposição. Foi utilizada solução a base de ácido sulfúrico por ser um eletrólito comum na eletrodeposição de Cu, Zn e Sn, e não solubilizar significativamente o Pb. Os parâmetros de tensão aplicada, corrente e composição do eletrólito foram selecionados de forma a possibilitar a remoção seletiva dos elementos. Primeiramente foi realizado o banho para recuperação do estanho devido à boa reação no H_2SO_4 e depósito seletivo; em seguida foi modificado o banho para recuperação de cobre aproveitando o mesmo banho do estanho com adição de um catalisador $CuSO_4$; e por fim foi utilizado um banho específico para o zinco. Considerado em grande escala, este método se mostrou viável devido à seletividade, e gastos energéticos e danos ao meio ambiente são quase nulos.

Palavras-chaves: Placas de circuito impresso. Eletrolixiviação. Recuperação de metais.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

Development of electrochemical process for selective recovery of copper, zinc and tin from electronic equipment residue

Abstract

In this work, a methodology was developed to selectively recover the most abundant metals contained in electronics residues from printed circuit boards previously mechanic treated. The applied methodology considers electrolysis and electrodeposition steps. Sulfuric acid solution was used because is a common electrolyte in electrodeposition of Cu, Zn and Sn metals, didn't significantly solubilize the Pb. The process parameters applied voltage, current and electrolyte composition were selected to allow the selective removal of elements. First, the recovery of the tin was carried out due good reaction in H_2SO_4 and selectivity deposit result; then copper recovery bath was modified using the same tin bath with the addition of $CuSO_4$ catalyst; and finally a zinc specific bath was used. Considering in large scale, this method proved to be viable due selectivity, and energy costs and the damage to environment are almost null.

Keywords: Printed circuit boards. Electrolysis. Metal recovery.

Theme Area: Environmental Technologies.



1 Introdução

As sucatas eletrônicas, como placas de circuito impresso (PCI), são consideradas Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE). Estes componentes necessitam ser dispostos de maneira adequada ou reciclados, para gerar o mínimo de impacto ao meio ambiente bem como um melhor aproveitamento dos materiais envolvidos. Cada vez mais a reciclagem de REEE se mostra importante devido ao grande volume de equipamentos que são descartados com o avanço constante da tecnologia e ao valor intrínseco dos materiais componentes.

Numa distribuição média, as placas de PCIs apresentam 28% de metais sendo: 14% Cu, 2% Zn, 2% Sn além de 6% de Fe, 2% de Ni e 2% de outros (GERBASE; OLIVEIRA, 2012).

Os REEEs, constituídos por diversos metais, apresentam propriedades eletroquímicas distintas possibilitando sua recuperação seletiva pela aplicação de condições específicas como: potencial, pH e eletrólitos. Com a remoção inicial de elementos de maior participação (Cu, Zn, Sn) e menor valor agregado, tem-se o aumento da concentração de metais mais nobres, que se encontram em pequenos teores, como o ouro, a platina, o paládio, entre outros, viabilizando processo de sua remoção posterior.

A recuperação de metais a partir de Placas de Circuito Impresso - PCIs pode, portanto, mitigar potencialmente problemas ambientais fornecendo materiais de vias secundárias (YAZICI *et al.*, 2010).

2 Metodologia

Em cada experimento, foi utilizado 100 gramas de material previamente cominuído conforme representado na Figura 1.

Figura 1 – Material de REEE cominuído



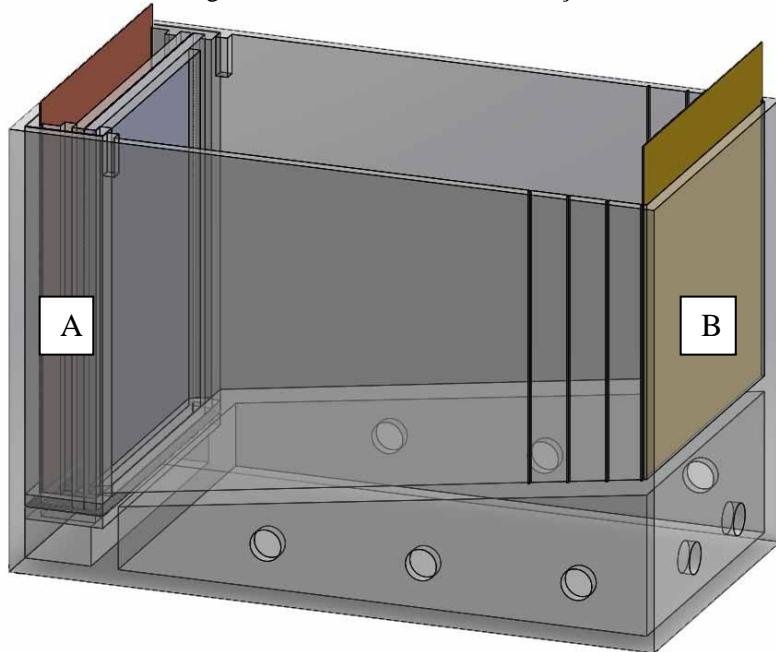
Na célula de eletroremediação (Figura 2) o eletrodo auxiliar utilizado foi uma placa de Titânio platinizado (DSA®). Este eletrodo estava em contato com o material cominuído funcionando como um alimentador de corrente elétrica. Ambos os materiais, placa de Ti-Platinizado e material cominuído, estavam em um cesto (A) contido por uma tela de material polimérico. O eletrodo de trabalho utilizado como catodo foi uma placa de latão (B). O eletrodo de referência para medida dos potenciais indicados foi um Hg/Hg₂Cl₂ (sat. KCl). A temperatura dos banhos foi mantida em 25°C.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 2 – Célula de Eletroremediação



Para aplicação de tensão à célula de trabalho foi utilizado uma fonte de potencial constante, Voltalab, e este acoplado ao *booster* de potência.

Numa primeira etapa, foi utilizado um banho para remoção seletiva do estanho. Este banho foi composto, basicamente, por H_2SO_4 1 M, onde a remoção do estanho apresentou uma boa seletividade. Foi mantido um potencial de -430 mV na superfície do catodo.

Posteriormente, passou-se para a etapa de adequação do banho para remoção de cobre. Nesta etapa foi aplicado um potencial de -100 mV e utilizado o mesmo banho para remoção do estanho com adição de um catalisador: H_2SO_4 1 M com 0,25 M de $CuSO_4$. A presença do catalisador a base de $CuSO_4$ contribuiu para a reação seletiva de redução do cobre.

Por fim, foi utilizado outro banho específico para a remoção de zinco contendo: $ZnSO_4$, $ZnCl_3$ e H_3BO_3 segundo Geduld (1988), aplicado um potencial de -1050 mV e monitorado o pH da solução mantendo-o em 4.

A técnica utilizada em todas as etapas foi a de controle por potencial com registro da variação da corrente de reação com o tempo chamado Cronoamperometria.

Os depósitos obtidos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e tiveram sua composição estimada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

O tempo de duração dos testes somaram um total de 72 horas para cada material desejado, sendo interrompidos a cada 24 horas para verificar o aspecto da solução, do depósito e do eletrodo auxiliar.

3 Resultados

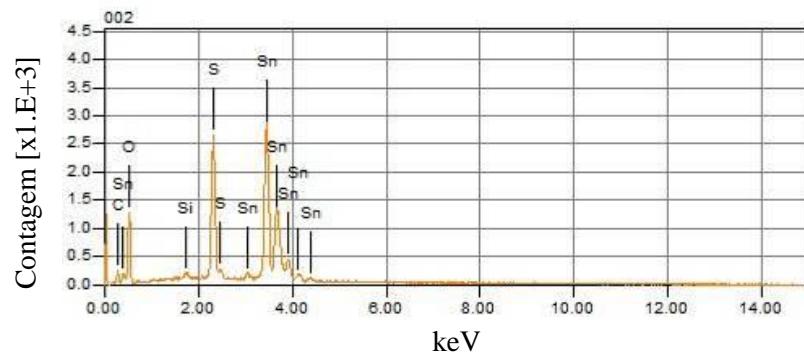
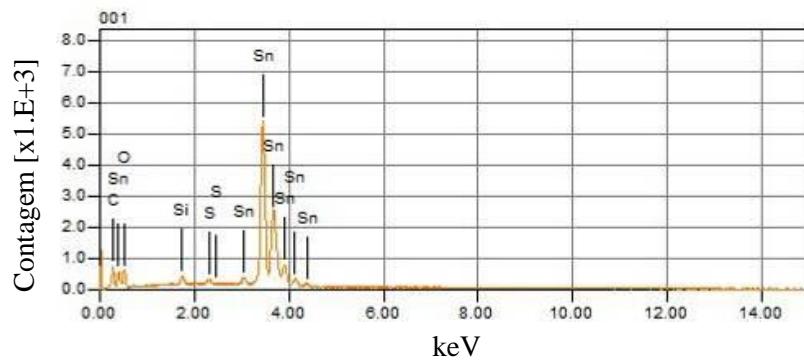
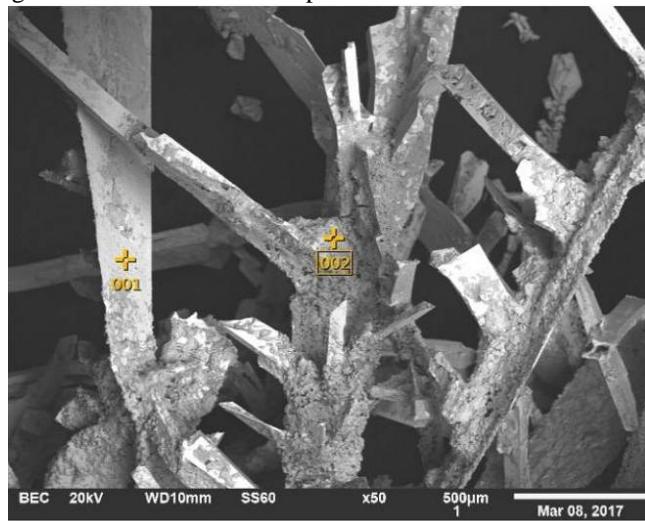
Os resultados obtidos da aplicação do processo de recuperação inicial de estanho indicaram alto grau de pureza no depósito. Foi obtido um depósito com estrutura dendrítica sem presença de cobre nem de zinco conforme apresenta a Figura 3. Nota-se que o resultado obtido está sem presença de outros componentes facilmente encontrados como chumbo, ferro, alumínio entre outros.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 3 – MEV e EDS do depósito obtido no banho de estanho



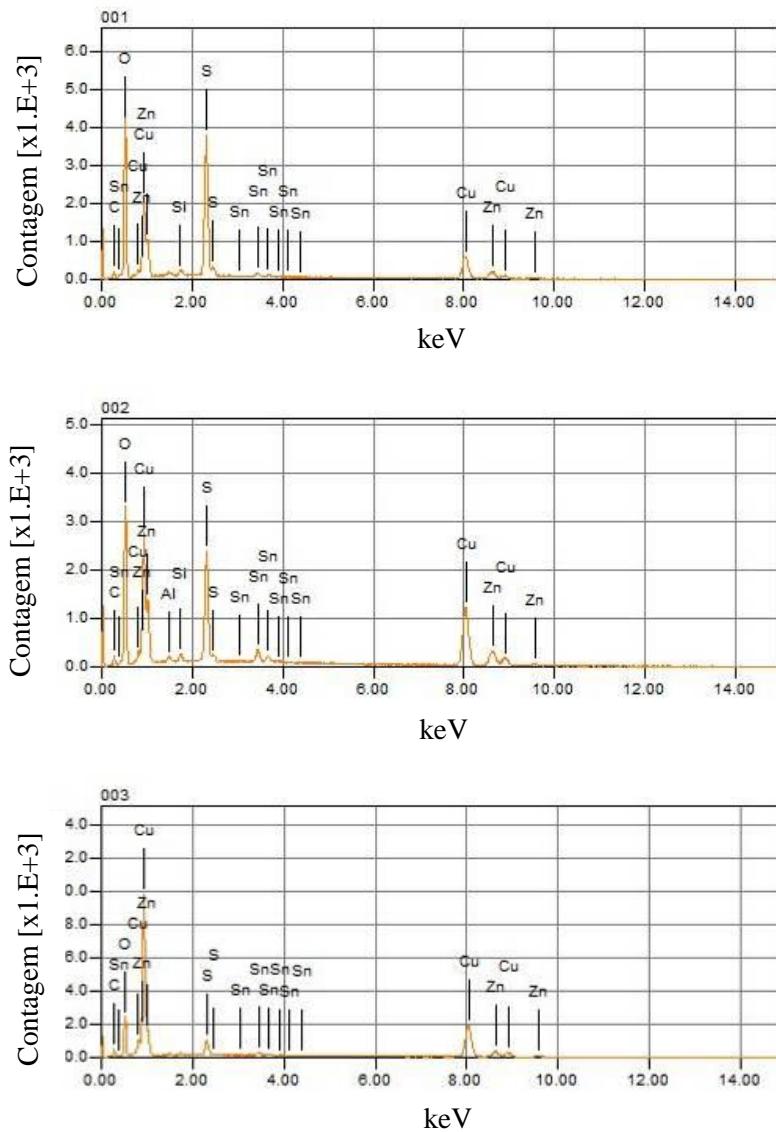
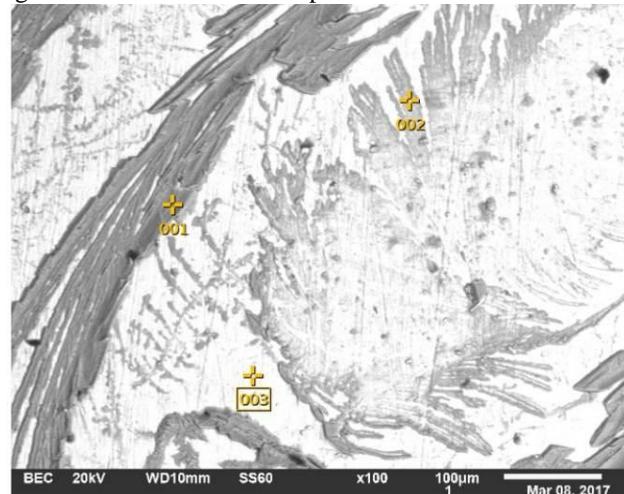
Para a recuperação de cobre, utilizou-se a mesma solução do banho de estanho com adição inicial de 0,25 M de CuSO₄. A Figura 4 apresenta a análise da composição do depósito onde este indicou presença de pequenos teores de estanho e zinco. Nota-se também que houve depósito de cobre representado pelas áreas mais escuras, como pode-se observar onde está o ponto 001.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 4 – MEV e EDS do depósito obtido no banho de cobre



Considera-se, entretanto, que, no caso de se esgotar a reserva de estanho do REEE durante a primeira etapa, não haveria contaminação significativa deste elemento no depósito de cobre. Já com relação ao teor de zinco observado, pode ser considerado como contribuição



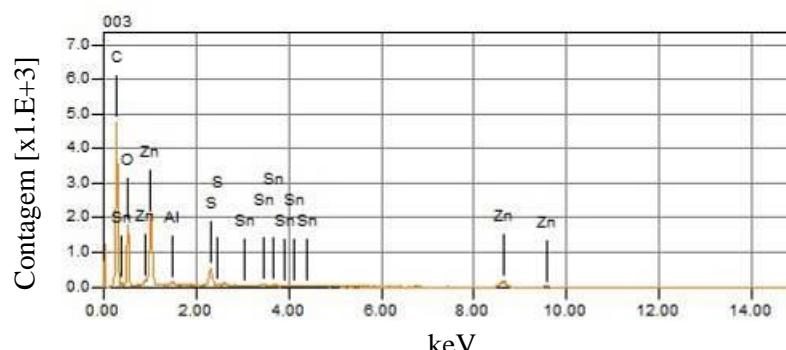
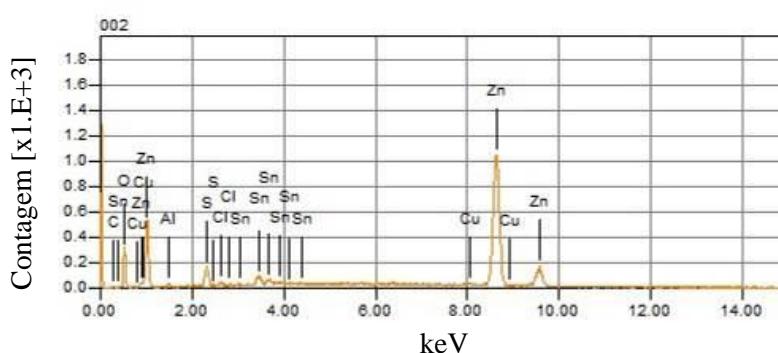
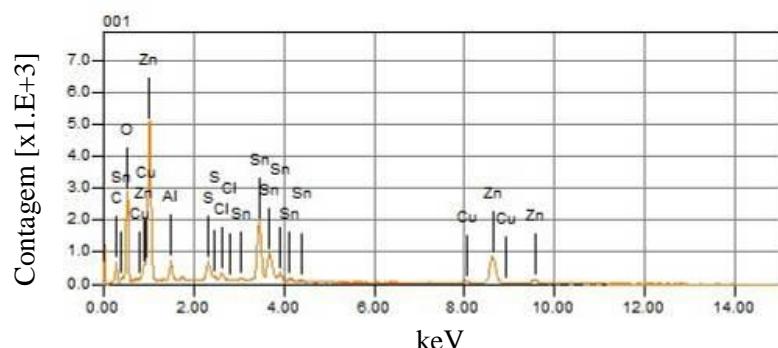
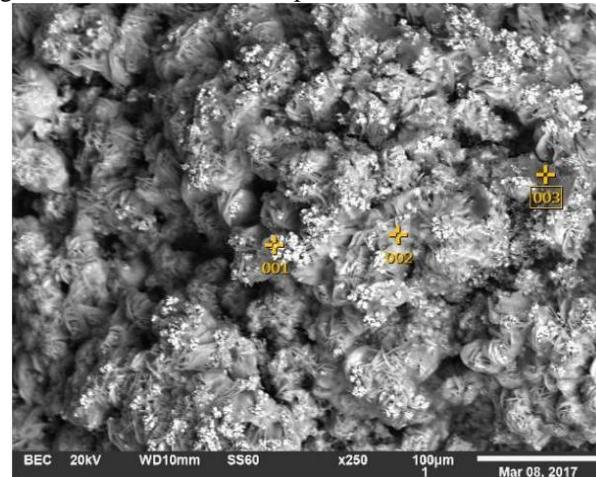
6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

da placa de latão que foi utilizada como catodo. Desta forma, mantendo-se a sequência adotada, poderia ser removido o estanho e o cobre de forma seletiva.

Na terceira etapa, foi feita a remoção do zinco e a análise do depósito indicou zinco com estrutura dendrítica com pequenos teores de contaminação de estanho e cobre conforme segue na Figura 5.

Figura 5 – MEV e EDS do depósito obtido no banho de zinco





6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Novamente, considera-se que no caso da remoção prévia dos elementos Estanho e Cobre, não haveria contaminação significativa no depósito de zinco. Em todos os depósitos não foi observada presença de chumbo, níquel nem de ferro. Estes elementos estão presentes nos PCIs, em média, na faixa de 6, 2 e 1,2%, respectivamente.

4 Conclusões

A utilização de banhos com ácido sulfúrico para recuperação de metais seletivamente é possível e viável conforme resultados obtidos nas análises realizadas.

Cada material possui uma faixa de potencial em que é possível trabalhar com maior seletividade de eletrodeposição. As técnicas utilizadas favoreceram a implementação destas faixas de potencial de trabalho, bem como todo equipamento envolvido para observar as variações e controle do processo de recuperação de metais de REEE.

Conforme obtido nos EDS, foi comprovada a eficácia dos procedimentos adotados para cada recuperação seletiva dos metais propostos. Porém mesmo havendo certo grau de contaminação na amostra, há a possibilidade de sua purificação posterior em processo típico de eletrorefino. Existe a possibilidade de adicionar outras etapas de separação para purificação do cobre, o zinco e o estanho.

Referências

- GEDULD, H. **Zinc Plating**. Universidade de Michigan. Editora Finishing Publications. p. 110 – 131, 1988.
- GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. **Química Nova [online]**. Porto Alegre, Brasil, v. 35, n. 7, p. 1486 – 1492, 2012.
- YAZICI, E. et al. Characterization of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies, IN: XXV INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS. v. 25, 2010, Brisbane, Australia. **Anais...Brisbane, Australia, 2010.** p. 4009-4015.