

Extração de Cobre em Placas de Circuito Impresso de Celulares empregando um subproduto da indústria de fertilizantes

Copper Extraction from Printed Circuit Boards from Mobile Phones using a By-Product of the Fertilizer Industry

Fabiana A. Lana,^a Ágatha W. F. Silveira,^b Camila F. Pinto,^c Alexandre F. Lima,^d Ana L. T. Fornazari,^e Priscila Pereira Silva,^b David M. Fernandes,^f Marquela A. Tonhela,^c Ana C. Granato,^a Geoffroy R. P. Malpass^{a,*}

^aUniversidade Federal do Triângulo Mineiro, Programa de Mestrado

Profissional em Inovação Tecnológica, CEP 38064-200, Uberaba-MG, Brasil.

^bUniversidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia Química, CEP 38064-200, Uberaba-MG, Brasil.

^cUniversidade Federal do Triângulo Mineiro, Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, CEP 38064-200, Uberaba-MG, Brasil.

^dUniversidade de Uberaba, Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Química, CEP 38010-200, Uberaba-MG, Brasil

^ePontifical Catholic University of Chile, Center for Research in Nanotechnology and Advanced Materials (CIEN-UC), Avenida Vicuña Mackenna, 4860 Santiago, Chile.

^fInstituto Federal de Minas Gerais - Campus Bambuí - CEP 38900-000, Bambuí-MG, Brasil.

*E-mail: geoffroy.malpass@uftm.edu.br

Recebido em: 10 de Março de 2021

Aceito em: 16 de Setembro de 2021

Publicado online: 10 de Fevereiro de 2021

The high concentration of recoverable materials in the printed circuit boards (PCBs) of cell phones makes reuse and recycling economically viable. Hydrometallurgy has been considered the best technology for recycling copper in printed circuit boards. The present work proposes a leaching process for extracting copper from printed circuit boards, with a solution containing fluosilicic acid (H_2SiF_6), which is a by-product of the phosphate fertilizer industry. After a pre-treatment of the PCBs and a complete factorial design, the best condition for the extraction of copper from 5 g of PCB was 4 h of treatment at 25 °C, using 25% v/v H_2SiF_6 in the leaching solution. The electrodeposition performed, with the objective of recovering the largest amount of leached copper, had the best results in the following operational conditions: time of 30 minutes, concentration of 0.25 mol L⁻¹ of Na_2SO_4 (supporting electrolyte) and current of 2.5 A. The X-Ray Diffraction analyzes of the recovered material showed a diffractogram with diffraction patterns corresponding to copper oxides (Cu_2O) according to the JCPDS 78-2076 crystallographic record. In the Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis of the recovered material, two different materials are observed, one structured (dark gray) and the other particulate (light gray), both with different morphologies. By X-ray Dispersive Energy (EDX) analysis, it was found that in the elementary composition of the structured material there is a higher percentage of copper (94.55%).

Keywords: Hydrometallurgy; copper extraction; experimental planning; fluosilicic acid; industrial waste.

1. Introdução

Segundo relatório divulgado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) denominado *Waste Crime – Waste Risks Gaps in Meeting the Global Waste Challenge*, a Universidade das Nações Unidas (UNU) estima que 53,6 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram gerados no ano de 2019, sendo que apenas uma parte desse montante foram legalmente reciclados e valorizados.¹ Publicado pela UNU, o relatório *The Global E-waste Monitor 2020 quantities, flows and the circular economy potential*, estima que nas Américas, no que diz respeito ao volume, a geração total de resíduos eletrônicos foi de 13,1 milhões de toneladas em 2019, sendo que os três principais países da região com a maior geração de lixo eletrônico em quantidades absolutas são: Estados Unidos (7,1t), Brasil (1,4t) e México (1,0t).²

De acordo com o manual denominado: *E-waste – Inventory Assessment Manual*, produzido pela *International Environmental Technology Centre (IETC)* a composição dos resíduos eletroeletrônicos (REEE) é muito diversificada, podendo conter mais de 1.000 substâncias diferentes, as quais são classificadas como perigosas e não perigosas.³ O crescimento mundial acelerado dos REEE já havia sido evidenciado no manual desenvolvido pelo Centro Internacional de Tecnologia Ambiental (IETC), denominado *E-waste Volume I: Inventory Assessment Manual*. Entre as causas desse aumento da quantidade de resíduos eletroeletrônicos encontram-se: desenvolvimento do setor em países subdesenvolvidos, mercado de substituição em países desenvolvidos e elevada taxa de obsolescência.³

A periculosidade agregada ao equipamento eletroeletrônico através da inserção de produtos perigosos em sua fabricação torna a reciclagem um processo difícil, fazendo-se necessário o desenvolvimento de técnicas que diminuam o impacto no meio ambiente e a saúde humana, visto que os resíduos eletroeletrônicos são uma grande fonte de recurso a ser disponibilizada ao setor produtivo ou de remanufatura. Por exemplo, o teor de ouro de resíduo eletrônico em

2014 foi cerca de 300 toneladas, o que representa 11% da produção mundial das minas de ouro em 2013.⁴ Dentre os principais processos de destinação final dos resíduos eletroeletrônicos, no cenário mundial, os mais utilizados são a incineração ou a disposição em aterros, sendo ambas consideradas técnicas inadequadas, podendo causar impactos ambientais como emissão de gases tóxicos e a contaminação, respectivamente.² No Brasil, a questão dos resíduos eletroeletrônicos ganhou força através da Política Nacional de Resíduos Sólidos sancionada no ano de 2010, a qual estabelece a obrigatoriedade dos importadores, fabricantes, distribuidores e comerciantes a implementarem um programa de logística reversa para garantir a inserção dos mesmos em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos.⁵ O valor intrínseco nos resíduos eletroeletrônicos gerados mundialmente em 2014 foi estimado em 48 milhões de euros (aproximadamente 163 milhões de reais), valor esse determinado pelas quantidades de ouro, cobre e plásticos, conforme informações contidas na Tabela 1.²

É possível perceber que a quantidade de cobre presente nos resíduos eletroeletrônicos é cerca de 1.900 quilotoneladas, o que representa 10.600 milhões de euros, além de vários outros metais, metais preciosos e plásticos encontrados nesses resíduos, com alto valor agregado. Devido a esse grande valor econômico presente nos REEE, estima-se que apenas 6,5 toneladas dos resíduos gerados no ano de 2014 foram destinadas corretamente.² A presença de componentes de alto valor agregado e o potencial de reciclagem atraindo o setor informal, o qual não gerencia os REEEs de forma correta, acarretando riscos de contaminação ao meio ambiente.³

A placa de circuito impresso (PCI) é um componente básico dos equipamentos eletroeletrônicos, constitui-se basicamente de uma plataforma que se comporta como um isolante dielétrico. Nesta plataforma são impressas ou depositadas trilhas de cobre que têm a função de conectar eletricamente os diversos componentes e as funções que representam como: resistores, capacitores, circuitos integrados, transistores, diodos e componentes magnéticos.⁶ Essas placas correspondem a 4% dos REEE, sendo considerado dentro da classe: complexo, perigoso e de alto valor agregado.⁷ A sua composição é basicamente formada por 30% polímeros, 30% de cerâmica e 40% de metais, sendo a fração metálica constituída de 20 a 30% de cobre.⁸

Devido às propriedades físicas e químicas do cobre como: altamente dúctil, condutor térmico e elétrico e resistência à corrosão, ele é amplamente utilizado na indústria elétrica, construção civil entre outras, as quais são fomentadas pelo crescimento populacional, inovação de produtos e desenvolvimento econômico, garantindo assim a demanda por cobre e preços elevados.⁹

Entre os métodos de reciclagem de PCI, a hidrometalurgia é considerada a melhor tecnologia para a recuperação de metais preciosos, pois oferece altas taxas de recuperação de metais a um custo relativamente baixo.^{9,10} Nesse processo de reciclagem os resíduos de PCI são, inicialmente, lixiviados por ácido ou sal (agentes de lixiviação) e, posteriormente, separados por uma variedade de métodos para obter metais purificados na solução resultante.¹⁰ Entre os agentes de lixiviação mais comuns utilizados para recuperação de metais preciosos de PCI encontrados na literatura estão: ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, ácido nítrico e clorídrico, cianeto, tiourea, haleto e tiosulfato.¹¹ Como demonstrado na literatura, a lixiviação utilizando ácido sulfúrico auxiliada por um forte oxidante é uma escolha adequada para lixiviação de cobre.¹² O peróxido de hidrogênio possui forte capacidade de oxidação, conforme descrito por seu potencial redox em meio ácido igual a 1,77 V, e também é considerado um reagente seguro para o meio ambiente.^{13,14} Comparando-se com o uso de métodos pirometalúrgicos, a hidrometalurgia oferece muitas vantagens, tais como: baixos/nenhum gases tóxicos liberados, pouca/nenhuma poeira gerada, baixo consumo de energia, alta recuperação, condições de trabalho simples e uso de equipamentos de baixo custo.^{10,15}

Os desafios desse método são a escolha e o uso de agentes de lixiviação eficientes e seguros. Sendo assim, a utilização de um subproduto industrial como agente de lixiviação se torna uma alternativa interessante, já que o ácido fluossilícico possui pouco valor comercial, tem grande parte da sua produção descartada e possui alto potencial hidrogeniônico, sendo um bom substituto ao ácido sulfúrico. A utilização inovadora desse ácido agrega valor ao processo, pois oferece uma rota alternativa de uso ao que seria descartado, contribuindo assim de forma significativa ao meio ambiente. Neste sentido, o ácido fluossilícico (H_2SiF_6) é um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados e usado como agente químico na

Tabela 1. Materiais contidos nos resíduos eletroeletrônicos de maior valor econômico ²

	Peso em Kilotoneladas	Milhões de Euros
Ferro, Aço (Fe)	16.500	900
Cobre (Cu)	1.900	3.200
Alumínio (Al)	220	3.200
Metais Preciosos		
Ouro (Au)	0,3	10.400
Prata (Ag)	1,0	580
Paládio (Pd)	0,1	1.800
Plásticos		
PP, ABS, PC, PS	8.600	12.300

etapa de fluoretação nas estações de tratamento de água.¹⁶ Estudos feitos neste laboratório mostram, ainda, que H_2SiF_6 pode ser usado no processo de geração de hidrogênio a partir de resíduos de ferro.¹⁷

Além disso, a recuperação de cobre lixiviado pode ser realizada através do processo de eletrodeposição, o qual consiste na deposição do metal sobre determinada superfície, que ocorre através da redução eletroquímica dos íons metálicos de um eletrólito.¹⁸ O processo de eletrodeposição é constituído basicamente por uma célula eletrolítica formada por dois eletrodos: o cátodo, onde ocorre a redução e o ânodo onde ocorre a oxidação. Ambos são conectados a uma fonte de alimentação externa para tornar possível o fluxo de corrente, forçando a ocorrência de uma reação química não espontânea. O eletrodo a ser revestido (o cátodo) é ligado ao terminal negativo da fonte de alimentação, de tal modo que os íons metálicos em solução são reduzidos à forma metálica.¹⁹ Comparado com outros métodos de recuperação de metais, a eletrodeposição oferece maior seletividade, alta pureza no produto, não é necessário adicionar reagentes químicos e é o método mais utilizado na indústria. Neste método, o aparelho eletrolítico é considerado o aspecto mais importante do processo.¹⁰

Assim, neste trabalho foi desenvolvido um processo de extração de cobre presente em PCI de telefones celulares, utilizando-se o processo de hidrometalurgia, com solução de lixiviamento contendo o ácido fluossilícico (H_2SiF_6), subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para extrair o cobre presente nas PCI, foi realizado um planejamento fatorial para definir quais as melhores proporções de H_2SiF_6 , H_2SO_4 e H_2O_2 na solução de lixiviamento, em diferentes condições de temperatura e tempo, que otimizasse a quantidade de cobre lixiviado. Além disso, foi também realizado a recuperação de cobre *via* eletrodeposição, sendo que por este método obteve-se a maior quantidade de Cu(II) lixiviado.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados sem purificação prévia: H_2O_2 50 volumes (Vetec), H_2SO_4 P.A. (Synth) e ácido fluossilícico (H_2SiF_6), obtido de uma indústria de fertilizante, localizado no município de Uberaba-MG. A Tabela 2 apresenta as características físico-químicas do H_2SiF_6 utilizado, que foram fornecidos pela indústria.

Tabela 2. Características físico-químicas do ácido fluossilícico (H_2SiF_6)

Parâmetros	Unidade	Teores
Concentração	%	26,31
P_2O_5	mg L ⁻¹	263
Densidade (20 °C)	g L ⁻¹	1233

2.2. Pré-tratamento das placas de circuito impresso de celulares

Para a realização dos experimentos foram utilizadas aproximadamente 340 g de placas de PCI, obsoletas ou apresentando defeitos. Inicialmente, foi realizado o pré-tratamento das PCI com objetivo de remover alguns componentes eletrônicos. A remoção dos componentes se fez necessária, pois o cobre está localizado na área superficial da placa, onde os componentes como capacitores, resistores, entre outros, encontram-se soldados. Para a remoção, foi necessário a utilização de um soprador térmico ($T > 300$ °C), pois a solda quando exposta ao calor do soprador funde-se, facilitando a retirada dos componentes. Para a redução do tamanho das placas, estas foram cortadas manualmente com um alicate de corte horizontal até obter uma granulometria menor que 2,36 mm. Posteriormente, esse material foi classificado por peneiramento.

2.3. Lixiviação para extração do cobre

A massa de placas de circuito interno (PCI) utilizada em cada experimento foi de 5 gramas, e o volume da solução de lixiviamento seguiu o planejamento estatístico, sendo formado por H_2SiF_6 , H_2SO_4 e H_2O_2 . Estudos indicam que a utilização em conjunto do ácido e do peróxido de hidrogênio aumenta a eficiência da extração dos metais presentes nas PCI.⁹ O volume total de solução de lixiviamento utilizada em cada experimento foi de 50 mL. Assim, o volume da solução de H_2SiF_6 utilizado é a relação v/v %, logo 50% de H_2SiF_6 resulta em 25 mL da solução. O volume de H_2SO_4 foi sempre 20% da quantidade utilizada de H_2SiF_6 . Além disso, o volume da solução de H_2O_2 utilizado, em todos os casos, foi o necessário para completar o volume total (50 mL) da solução de lixiviamento. Por exemplo, no ponto médio do planejamento fatorial foi utilizado 25 mL de H_2SiF_6 , 5 mL de H_2SO_4 e 20 mL de H_2O_2 .

Os experimentos de lixiviação do cobre foram executados de acordo com um planejamento fatorial 3³, gerado pelo software Statistica[®]10, em que a variável-resposta utilizada foi a concentração de íons cobre(II) na solução lixiviada. Neste planejamento, três fatores foram estudados, em três níveis: tempo (1, 2 e 3 h), temperatura (25, 40 e 55 °C) e porcentagem de ácido fluossilícico (H_2SiF_6) (25, 50 e 75%). O planejamento gerou 27 experimentos, que foram executados aleatoriamente para evitar interferências de erros sistemáticos, e com réplicas, totalizando 54 ensaios. O fator tempo e temperatura foram estudados, pois são variáveis significativas no processo de lixiviação de cobre de PCI em estudos descritos na literatura.²⁰ Todos os experimentos foram realizados em capela, utilizando-se materiais plásticos de polipropileno (PP) autoclavável, para evitar a corrosão do material durante o processo pelo H_2SiF_6 . Após a mistura dos ácidos e do peróxido com as placas nas quantidades indicadas, a solução foi levada para um banho termostático, permitindo o controle da temperatura durante todo o

processo. Ao término do tempo de lixiviação, as soluções foram filtradas utilizando papel de filtro com porosidade de 28 μm (Quanty[®]) e encaminhadas para um banho de gelo modelo CRYO-40EN, da marca HEXICRYO, com o objetivo de reduzir a velocidade da reação de lixiviação.

2.4. Análise de cobre

A concentração de íons cobre(II) nas soluções lixiviadas foi escolhida como variável resposta do planejamento fatorial. Para sua quantificação utilizou-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (AA) nas amostras finais de cada experimento. As amostras foram diluídas 1000 vezes antes de serem analisadas. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica com chama Varian modelo Spectr AA 110. Para a medida empregou-se uma lâmpada de cátodo oco de cobre (unielementar) com corrente (I) ajustada em 10 mA e o comprimento de onda (λ) de 324,8 nm. As leituras foram realizadas em triplicata com tempo de integração de sinal de 2 segundos por medida.

2.5. Eletrodeposição para recuperação do cobre metálico

Após encontrar a melhor condição para a lixiviação das PCI, em relação à extração de cobre, foram realizados testes preliminares para a recuperação eletroquímica do cobre. Estes testes foram utilizados para entender o processo eletroquímico e facilitar a escolha dos valores de cada variável para a montagem de um novo planejamento fatorial, para assim encontrar a melhor condição do tratamento eletroquímico.

A célula eletroquímica (Figura 1) preparada para realização dos ensaios possui dois eletrodos, sendo o cátodo uma malha de titânio (Ti) e o ânodo, duas placas maciças de platina (2,5 x 2,5 cm), ligados aos terminais de uma fonte de corrente contínua (Minipa MPL-1305M).

De acordo com os resultados obtidos nos testes preliminares, em que os experimentos que utilizaram os

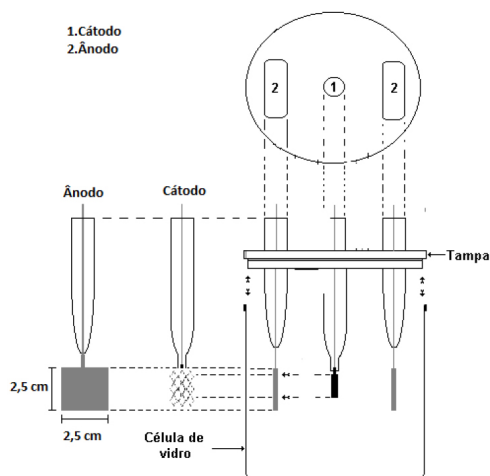


Figura 1. Célula eletroquímica utilizada para a recuperação de cobre

maiores valores para as variáveis resultaram em maior recuperação de cobre, optou-se por realizar um planejamento fatorial completo 2^2 , com réplicas, gerado pelo software Statistica[®] 10. O planejamento gerou 4 experimentos que foram executados aleatoriamente para evitar interferências de erros sistemáticos e em duplicata, totalizando 8 ensaios. Para este planejamento, foi fixado o tempo do tratamento eletroquímico em 30 min. Esse tempo foi determinado para garantir que correntes mais baixas alcançassem melhores resultados.

Após obter a melhor condição para a recuperação eletroquímica de cobre, o material obtido foi analisado por MEV, EDX e DRX para analisar a sua composição e morfologia. As análises de EDX foram realizadas em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm² quadrado, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA. A área da amostra analisada foi de 320x320 μm .

As fotomicrografias de MEV foram realizadas em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker, modelo D2 PHASER, tubo de Cu com comprimento de onda de 1,54056 Å. A velocidade de varredura foi de 0,02° min⁻¹ em um intervalo de 2 s.

3. Resultados e Discussões

3.1. Análise do planejamento fatorial para lixiviação

Para analisar o efeito das variáveis e a interação entre elas, foi utilizado um intervalo de confiança de 95%. De acordo com o Gráfico de Pareto (Figura 2-A), que indica os efeitos estimados das variáveis mais significativas, é possível perceber que apenas o efeito linear da temperatura não se mostrou significativo ($p < 0,05$). Além disso, os efeitos linear e quadrático da concentração de ácido fluossilícico apresentaram grande significância no processo, seguido pelo efeito quadrático da temperatura, pelo efeito linear do tempo e, finalmente, pelo efeito quadrático do tempo. A Figura 2-B mostra a superfície de resposta obtida para as variáveis tempo e concentração de H_2SiF_6 . Pode-se observar que a variável concentração de H_2SiF_6 influencia mais na resposta (concentração de cobre lixiviado), do que a variável tempo. Além disso, é possível notar que em menores porcentagens de ácido fluossilícico existe um aumento na quantidade de Cu lixiviado. O Gráfico de contorno (Figura 2-C) permite observar a influência do tempo e da concentração de H_2SiF_6

na variável resposta, concentração de cobre lixiviado, em duas dimensões. Assim, é possível observar que na área em vermelho escuro se encontra a região ótima para concentração de H_2SiF_6 e tempo. Logo, o valor ideal para concentração de H_2SiF_6 está entre 25 e 50%, em um tempo entre 2, 6 e 3 horas, nos intervalos estudados.

De acordo com os resultados obtidos no planejamento fatorial completo 3^3 , foi possível encontrar a melhor condição de trabalho, ou seja, concentração de H_2SiF_6 entre 25 e 50%. Então, fixou-se a temperatura em 25 °C, pois não foi uma variável significativa, e experimentos adicionais foram realizados para avaliar a influência do aumento do tempo de processo em todas as proporções de ácidos testadas, além de acrescentar o ponto médio de tempo e concentração de ácido (3,5 h e 37,5% de H_2SiF_6). Esses experimentos foram realizados com objetivo de se aproximar da região ótima de trabalho. Os resultados dos experimentos podem ser observados na Tabela 3. Adicionando os valores desses novos experimentos ao planejamento fatorial completo 3^3 realizado anteriormente, gerou-se, novamente, o gráfico de contorno (Figura 2-D).

Com a finalidade de obtenção do ponto ótimo, observou-se que há uma tendência a um ponto de máximo sobre a concentração de Cu, para concentrações de H_2SiF_6 (entre 25 e 50%) e tempo (entre 2,6 e 3 h). No entanto, após realizar novas análises não foi possível obter uma superfície de resposta com ponto ótimo (Figura 2-D). Desse modo, foi

Tabela 3. Concentração de cobre obtida nos ensaios adicionais para encontrar a melhor condição do processo de lixiviação para extração de cobre

Ensaio	t (h)	H_2SiF_6 (%)	C_{Cu} (g L ⁻¹)
1	4	25	13,49 ± 0,6745
2	4	25	15,58 ± 0,779
1	4	50	12,47 ± 0,6235
2	4	50	12,4 ± 0,620
1	4	75	9,94 ± 0,497
2	4	75	10,03 ± 0,5015
1	3,5	37,5	14,63 ± 0,7315
2	3,5	37,5	14,01 ± 0,7005

realizada uma análise crítica e química, considerando o tempo de reação e a concentração do reagente utilizado.

Considerando as condições dos ensaios 1 e 2 (tempo de reação de 4 h e a concentração do reagente de 25%) da Tabela 3, foram escolhidos como melhor condição, visto que foram os valores que propiciaram uma lixiviação satisfatória, de aproximadamente 15,58 g L⁻¹ de cobre lixiviado. Esse resultado indica que a utilização do H_2SiF_6 é capaz de promover a lixiviação do cobre e substituir em grande parte a utilização do ácido sulfúrico, e que essa lixiviação é melhorada com a adição de H_2O_2 . Assim como foi observado no trabalho de He *et al.*²¹ em que foi realizada uma investigação comparativa sobre a eficiência de

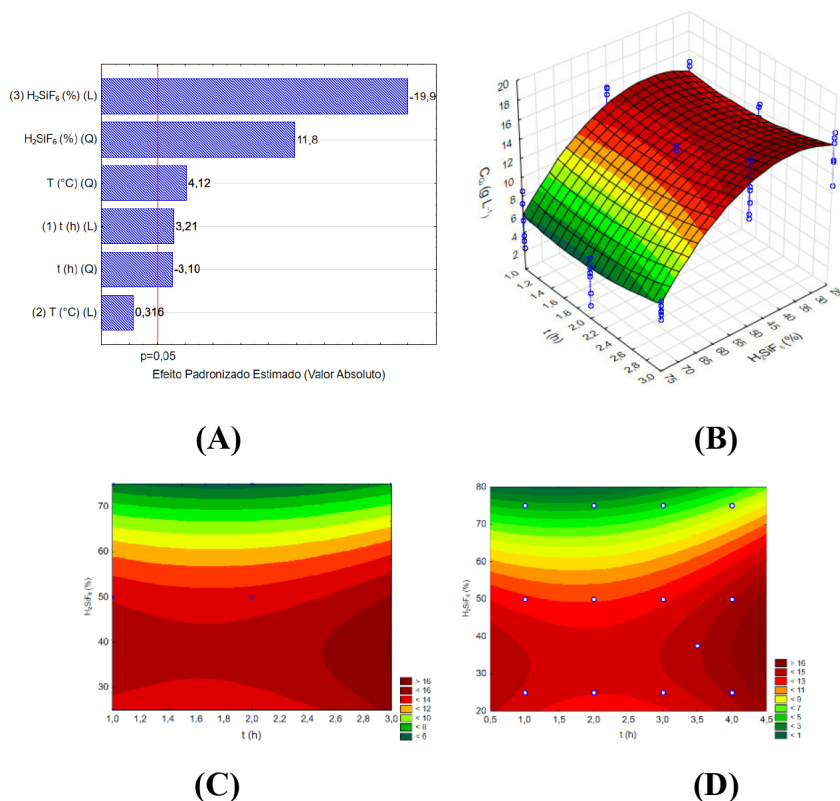
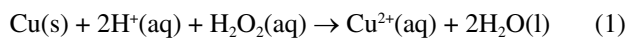


Figura 2. A - Gráfico de Pareto para variável resposta, concentração de cobre, no processo de lixiviação das placas de circuito impresso de celulares; B - Superfície resposta do planejamento fatorial do processo de lixiviação para extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares; C - Gráfico de contorno do planejamento fatorial do processo de lixiviação para extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares; D - Gráfico de contorno das variáveis otimizadas para extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares

lixiviação de cobre de resíduos de telefones celulares usando vários tipos de líquidos iônicos, no qual as eficiências de lixiviação de cobre foram melhoradas gradativamente com a adição do agente oxidante (H₂O₂), pois o peróxido de hidrogênio pode ser rapidamente decomposto em H₂O e O₂ na reação de lixiviação, propiciando a formação do composto (Cu₂O), e enquanto isso, a decomposição do peróxido de hidrogênio precisa da catálise de cobre. Assim, há a liberação de íons Cu²⁺ na solução de lixiviação, conforme a reação resumida na equação 1:



3.2. Eletrodeposição para recuperação do cobre metálico

A Tabela 4 indica os resultados obtidos para recuperação de cobre *via* eletrodeposição, pela execução do planejamento fatorial 2². Pode-se observar a aleatoriedade dos ensaios, os valores das variáveis estudadas e da concentração de cobre recuperado em porcentagem. Além disso, os maiores valores de concentração de cobre(II) recuperado foram obtidos com os experimentos realizados com a maior corrente e menor concentração de sulfato de sódio (2,5 A e 0,25 mol L⁻¹, respectivamente).

Pelo Gráfico de Pareto (Figura 3-A), é possível perceber que a corrente elétrica possui o maior efeito significativo na

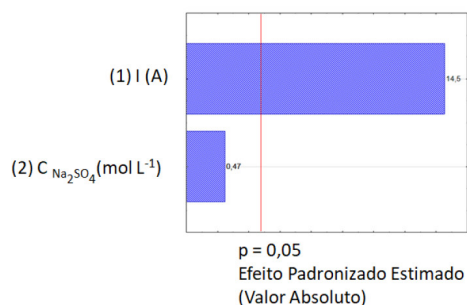
resposta (concentração de cobre recuperado), como seria esperado pela maior quantidade de elétrons sendo passados em correntes mais altas. Por outro lado, a concentração de sulfato de sódio não apresentou efeito significativo. Atchison *et al.*,²² estudaram o efeito da adição de sulfato de sódio como eletrólito suporte em diferentes concentrações e observaram que este propiciou variações morfológicas nos óxidos de cobre formados e não em suas concentrações. A Figura 3-B representa a superfície de resposta obtida relacionando corrente elétrica e concentração de sulfato de sódio, na resposta concentração de cobre recuperado. É possível notar que quanto maior a corrente elétrica maior a recuperação de cobre, enquanto que variações na concentração de sulfato de sódio não alteram significativamente na resposta. Logo, dentro dos parâmetros estudados, a condição ótima para o processo foi fixada em corrente elétrica igual a 2,5 A e concentração de sulfato de sódio igual a 0,25 mol L⁻¹.

3.3. Caracterizações do material recuperado após o tratamento eletroquímico

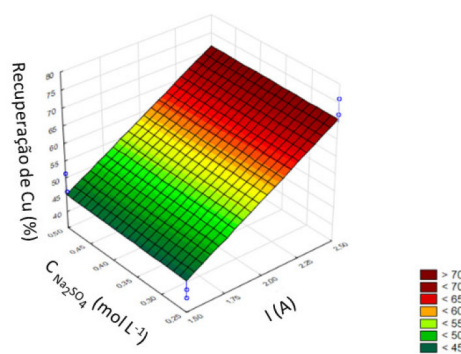
Todas as amostras resultantes do processo de tratamento eletroquímico (eletrodeposição) foram analisadas e apresentaram resultados semelhantes. Em virtude desse fato, os resultados demonstrados a seguir referem-se à amostra com melhor resultado de recuperação de Cu (%).

Tabela 4. Resultados dos experimentos do planejamento fatorial 2² para a recuperação eletroquímica do cobre

Ensaio	I (A)	[Na ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	Recuperação EQ do Cu (%)
1	1,5	0,25	39,4
6	1,5	0,25	41,7
8	2,5	0,25	71,7
7	2,5	0,25	76,1
2	2,5	0,5	67,6
4	2,5	0,5	67,5
3	1,5	0,5	51,2
5	1,5	0,5	46,0
Erro Padrão (%)			2,5



(A)



(B)

Figura 3. A - Gráfico de Pareto para variável resposta, concentração de cobre recuperado, no processo de eletrodeposição de cobre metálico; **B** - Superfície resposta do planejamento fatorial do processo de eletrodeposição para recuperação de cobre metálico

Análises de Difração de Raios X (DRX) - A Figura 4 apresenta os difratogramas obtidos do material recuperado das PCI utilizadas após o processo de eletrodeposição para recuperação de cobre. É possível notar padrões de difração característicos da fase do óxido de cobre (Cu_2O), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 78-2076, comprovando que o processo é capaz de recuperar o cobre lixiviado das PCIs. Alguns padrões de difração não puderam ser identificados, estes podem ser resultado de componentes presentes nas PCIs, que foram lixiviados e subsequentemente co-depositados ou outras fases de compostos de cobre, como, por exemplo hidróxido.²²

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - A imagem obtida com aumento de 20.000 vezes pode ser observada na Figura 5-A. Nesta imagem observa-se dois materiais diferentes, um material estruturado (cinza escuro) e outro material particulado (cinza claro) com morfologias diferentes. A diferença de morfologia deve-se, provavelmente, à distribuição de corrente não uniforme no processo de deposição que pode resultar na deposição de

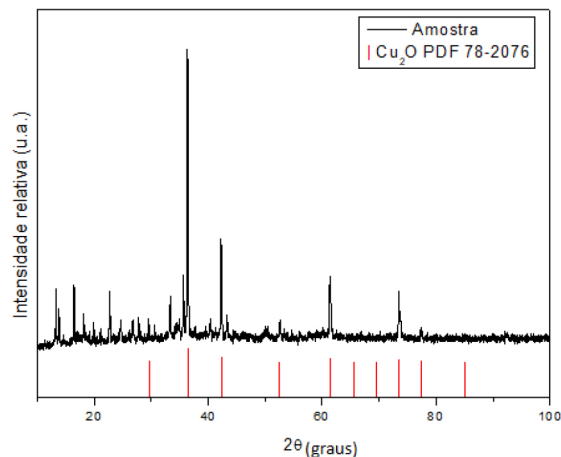
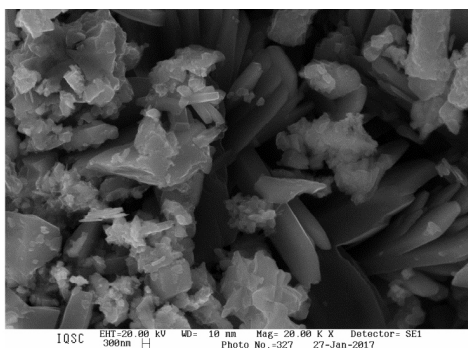
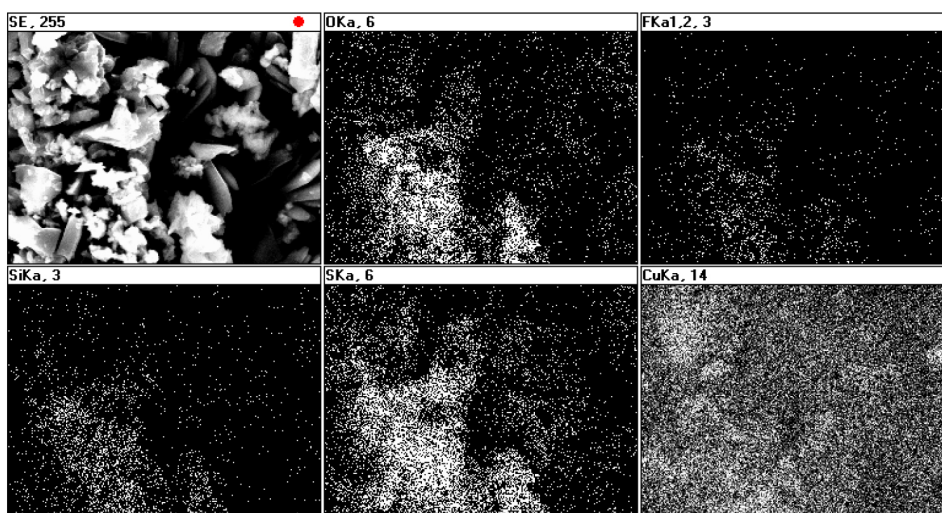


Figura 4. Comparação entre os difratogramas de raios X do material obtido (—) e de óxidos de cobre (—) (JCPDS78-2076). Fonte: Elaborado pelos Autores, 2021

metais ou de diferentes óxidos.^{19,22} A Figura 5-B mostra o mapeamento químico da estrutura vista na micrografia com os elementos detectados com a técnica de EDX. Esse



(A)



(B)

Figura 5. A - Micrografia do material obtido na melhor condição de tratamento eletroquímico (2,5 A e 0,25 mol L⁻¹ de sulfato de sódio) para a recuperação de cobre das placas de circuito impresso de celulares, com ampliação de 20.000x; **B** - Mapeamento da estrutura vista na micrografia com os elementos detectados com a técnica de EDX

Tabela 5. Composição nominal do material obtido na melhor condição de tratamento eletroquímico (2,5 A e 0,25 mol L⁻¹ de sulfato de sódio) para a recuperação de cobre das PCI estudadas

	(% atômica)				
	Cu	O	S	F	Si
Estruturado	94,55	4,13	0,72	0,43	0,17
Material particulado	77,44	14,45	2,59	1,36	1,16

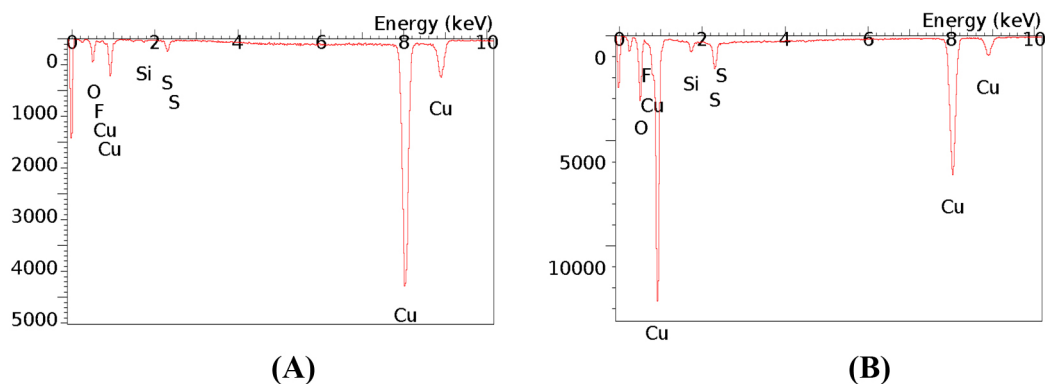


Figura 6. EDX do material eletrodepositado estruturado (A) e particulado (B)

mapeamento foi realizado para verificar a presença de cobre estruturado e particulado nos dois materiais. Atchison *et al.*²² observaram a formação de depósitos de cobre e propuseram que depósitos iniciais de hidróxido de Cu(II) são transformados em óxido de Cu(II) ao longo do processo de deposição.

Análises por energia Dispersiva de Raios X (EDX) -

A análise de EDX foi realizada para verificar a composição elementar percentual do material recuperado e tentar identificar a diferença entre o material estruturado e do particulado. A Figura 6 mostra o resultado obtido, comprovando-se a alta concentração de cobre em ambas as estruturas. Porém, como descrito na Tabela 5, encontra-se uma porcentagem maior de cobre no material estruturado (94,55%) do que no particulado (77,44%). Os picos de enxofre, silício e flúor são provenientes de resíduos do tratamento para a extração de metais, o qual se utilizou da mistura contendo ácido sulfúrico e ácido fluossilícico (H₂SiF₆).

4. Conclusão

O presente trabalho mostrou que a melhor condição para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares foi de 4 h de tratamento à 25°C, utilizando 25% (v/v) de H₂SiF₆ na composição da solução. Já no processo de eletrodeposição para recuperação de cobre propôs-se a fixação do tempo em 30 min e os melhores resultados de recuperação de cobre foram obtidos com os experimentos realizados com a maior corrente elétrica e a menor concentração de sulfato de sódio (2,5 A e 0,25 mol L⁻¹, respectivamente). As análises de difração de raios X do material recuperado pelo processo de eletrodeposição

comprovam a recuperação de cobre através da apresentação de um difratograma com picos correspondentes a óxidos de cobre (Cu₂O). E a composição elementar percentual do material recuperado identificou dois materiais com morfologias diferentes, um material estruturado (cinza escuro, 94,55% de Cu(II)) e outro material particulado (cinza claro, 77,44% de Cu(II)).

A possibilidade de extrair outros metais presentes em placas de circuito impresso deverá ser explorado em trabalho futuro, aumentando ainda mais as possíveis aplicações de H₂SiF₆ nesta área.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Empresa Labfert Análises LTDA, pelas medidas do teor de cobre nos extratos líquidos e as agências de fomento CAPES (Código de Financiamento 001), CNPq e FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

1. United Nations Environment Programme (UNEP). Waste Crime – Waste Risks Gaps in Meeting the Global Waste Challenge. **2015**. Disponível em: [Link]. Acesso em: 21 janeiro 2021.
2. United Nations University (UNU). *The Global E-waste Monitor 2020 quantities, flows and the circular economy potential*. Germany. **2020**. [Link]. Acesso em: 18 fevereiro 2021.
3. International Environmental Technology Centre (IETC). *E-waste–Inventory Assessment Manual*, Japão, **2007**, 1. [Link]. Acesso em: 21 janeiro 2021.
4. BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. [Link]. Acesso em: 21 janeiro 2021.

5. United Nations University (UNU). *The Global E-waste Monitor 2014 quantities, flows and resources*. Germany. **2014**. [[Link](#)]. Acesso em: 21 maio 2021.
6. Melo, P. R. S.; Gutierrez, R. M. V.; Rosa, S. E. S.; Em *Complexo eletrônico: o segmento de placas de circuito impresso*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, **1998**, 7, 93. [[Link](#)]. Acesso em: 21 janeiro 2021.
7. Jianbo, W.; Jie, G.; Zhenming, X.; An environmentally friendly technology of disassembling electronic components from waste printed circuit boards. *Waste Management* **2016**, 53, 218. [[Crossref](#)]
8. Chu, Y.; Chen M.; Chen S.; Fu, B.W.K.; Chen H.; Micro-copper powders recovered from waste printed circuit boards by electrolysis. *Hydrometallurgy* **2015**, 156, 152. [[Crossref](#)]
9. Xu, Y.; Li, J.; Liu, L.; Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences* **2016**, 31, 162. [[Crossref](#)]
10. Wu, Z.; Yuan, W.; Li, J.; Wang, X.; Liu, L.; Wang, J.; A critical review on the recycling of copper and precious metals from waste printed circuit boards using hydrometallurgy. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **2017**, 11, 8. [[Crossref](#)]
11. Birloaga, I.; De Michelis, I.; Ferella, F.; Buzatu, M.; Vegliò, F.; Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management* **2013**, 33, 935. [[Crossref](#)]
12. Janin, A.; Coudert, L.; Mercier, G.; Blais, J.F.; Copper extraction and recovery from alkaline copper quaternary and copper azole treated wood using sulfuric acid leaching and ion exchange or electrodeposition. *Journal of Cleaner Production* **2021**, 279, 123687. [[Crossref](#)]
13. Dong, Z.; Jiang, T.; Xu, B.; Yang, J.; Chen, Y.; Li, Q.; Yang, Y.; Comprehensive recoveries of selenium, copper, gold, silver and lead from a copper anode slime with a clean and economical hydrometallurgical process. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 393, 124762. [[Crossref](#)]
14. Aydogan, S.; Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chemical Engineering Journal* **2006**, 123, 65. [[Crossref](#)]
15. Hao, J.; Wang, Y.; Wu, Y.; Fu G.; Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives. *Resources, Conservation and Recycling* **2020**, 157, 104787. [[Crossref](#)]
16. Brasil. Fundação Nacional de Saúde. *Manual de fluoretação da água para consumo humano*. Fundação Nacional de Saúde. Brasília: Funasa, **2012**. Disponível em: [[Link](#)] Acesso em: 27 maio 2021.
17. Maeda, T.C.; Teixeira, L.; Caixeta, L.C.; Antonelli, R.; Pinto, C.F.; Dantas, S.C.; Silva, P.P.; Granato, A.C.; Fernandes, D.M.; Malpass, G.R.P. Feasibility of H₂ production by acid corrosion using H₂SiF₆ and waste Fe sources. *Química Nova* **2021**, 44, 1226. [[Crossref](#)]
18. Gamburg, Y. D.; Zangari, G.; *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York: Springer, 2011. [[Crossref](#)]
19. Pletcher, D.; Walsh, F.C.; *Industrial Electrochemistry*, 2a ed., Springer Science & Business, 1993. [[Crossref](#)]
20. Yang, H.; Liu, J.; Yang, J.; Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 187, 393. [[Crossref](#)]
21. He, J.; Yang, J.; Tariq, M. S.; Duan, C.; Zhao, Y.; Comparative investigation on copper leaching efficiency from waste mobile phones using various types of ionic liquids. *Journal of Cleaner Production* **2020**, 256, 120368. [[Crossref](#)]
22. Atchison, S. N.; Burford, R. P.; Whitby, C. P.; Hibbert, D. B.; Electrodeposition of copper in quasi-two dimensions from solutions containing sodium sulfate. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 399, 71. [[Crossref](#)]