

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tamiris Roxana da Silva

**ELETORRECUPERAÇÃO DE COBRE EM ROTA PROPOSTA PARA A
RECUPERAÇÃO DE METAIS NO CONTEXTO DA MINERAÇÃO URBANA**

Belo Horizonte

2020

Tamiris Roxana da Silva

**ELETORRECUPERAÇÃO DE COBRE EM ROTA PROPOSTA PARA A
RECUPERAÇÃO DE METAIS NO CONTEXTO DA MINERAÇÃO URBANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientador: Prof. Daniel Majuste

Belo Horizonte

2020

S586e Silva, Tamiris Roxana da.
Eletrorrecação de cobre em rota proposta para a recuperação de metais no contexto da mineração urbana [recurso eletrônico] / Tamiris Roxana da Silva. – 2020.
1 recurso online (157 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Daniel Majuste.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

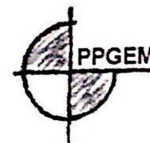
Bibliografia: f.147-156.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Metalurgia extrativa - Teses. 4. Cobre - Teses. 5. Mineração - Teses.
6. Hidrometalurgia - Teses. 7. Metais - Teses. I. Majuste, Daniel.
II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDU:622(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Eletrorrecação de cobre em rota proposta para a recuperação de metais no contexto da mineração urbana**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Tamiris Roxana da Silva**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Daniel Majuste
Orientador - Dr. (UFMG)

Profª Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli
PhD (UFMG)

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Dr. (UFRJ)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 29 de setembro de 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pelas oportunidades ofertadas, pelas pessoas que colocou em meu caminho, pelos valorosos ensinamentos e pelo direcionamento em todas as situações que me trouxeram até aqui.

Agradeço aos meus pais Francisco e Tânia, pelo amor e dedicação e por ensinar-me o caminho no qual devo andar. Obrigada pelos sábios conselhos e até mesmo pelos abraços reconfortantes quando faltam palavras. Vocês são meu porto seguro. Agradeço às minhas irmãs Priscilla e Janine, pelo companheirismo cotidiano e pelo exemplo de vida. É sempre bom poder contar com vocês!

Ao meu namorado Fabiano, um agradecimento especial pelos anos de convivência, de amor e respeito mútuo. Às minhas amigas do CEFET, Evelyn e Priscila, por tornarem a jornada da vida mais prazerosa.

Aos amigos do laboratório de Processamento Aquoso do DEMET-UFMG, grandes pesquisadores, a minha sincera gratidão pelas contribuições ao trabalho e também pelos maravilhosos momentos de descontração. Em especial, agradeço ao Nelson pelo auxílio nos ensaios eletroquímicos.

Agradeço ao meu orientador Daniel Majuste, pela oportunidade em fazer parte de um projeto tão relevante e por outras oportunidades já oferecidas. Obrigada por todo o aprendizado adquirido, pela compreensão em diversos momentos e por acreditar no meu trabalho. À Prof^ª. Virgínia Ciminelli, meu agradecimento pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa e por todos os ensinamentos e contribuições acadêmicas.

Aos demais colaboradores do DEMET e Centro de Microscopia da UFMG, agradeço pelos serviços prestados e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (INCT-Acqua), pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados os efeitos de variáveis operacionais e de composição do eletrólito (concentração de cobre, acidez e presença de impurezas – íons zinco, Zn^{2+} , e peróxido de hidrogênio, H_2O_2) no processo de eletrorrecuperação de cobre. Soluções sintéticas e licor proveniente de processo de lixiviação de pinos conectores de placas de circuito impresso (PCI) de computadores foram utilizados. A abordagem envolveu a realização de ensaios de eletrorrecuperação, medições eletroquímicas, determinação de propriedades físico-químicas do eletrólito e sua análise química e caracterização de depósitos de cobre. Nos ensaios realizados com solução sintética, apenas a temperatura apresentou um impacto significativo no consumo específico de energia elétrica (CEEE) do processo (aumento de até 4%), na faixa avaliada. Por sua vez, a eficiência de corrente (EC) permaneceu em torno de 100% em todos os casos. Na investigação sobre os efeitos da presença de íons Zn^{2+} , não houve impacto relevante na EC do processo. No entanto, constatou-se aumento no CEEE, sendo o efeito mais relevante na concentração de 75 g L^{-1} . Nessa condição e a 250 A m^{-2} , o acréscimo observado foi da ordem de 4%. Em relação à morfologia dos produtos, o efeito combinado da elevada concentração de íons Zn^{2+} no eletrólito e da densidade de corrente de 450 A m^{-2} resultou na formação de depósitos nodulares. Os estudos sobre os efeitos de uma provável concentração residual de H_2O_2 no licor revelaram que esta espécie é muito prejudicial à eletrorrecuperação de cobre, reduzindo a EC do processo para cerca de 70% na concentração de $1,75\text{ g L}^{-1}$ (possivelmente por promover reações secundárias). Consequentemente, houve um efeito no CEEE, que foi 34% maior nessa condição. Em relação ao processamento do licor gerado na lixiviação dos pinos, a eletrorrecuperação direta de cobre mostrou-se bastante promissora, resultando em um processo com elevada produtividade. O uso de DSA (*Dimensionally Stable Anode*) mostrou-se eficaz na redução da voltagem da célula e por consequência no CEEE. Além disso, os depósitos produzidos apresentaram-se macroscopicamente suaves e com pureza de no mínimo 99,9% operando-se a 35 °C , 250 A m^{-2} e mantendo-se reduzidas as concentrações das impurezas deletérias ao processo. O estudo realizado trouxe, portanto, contribuições importantes para o desenvolvimento de uma rota hidro e eletrometalúrgica no contexto da mineração urbana.

Palavras-chave: cobre; eletrorrecuperação; mineração urbana; hidrometalurgia.

ABSTRACT

In this work the effects of operational variables (temperature and current density) and electrolyte composition (copper concentration, acidity and the presence of impurities - zinc ions, Zn^{2+} , and hydrogen peroxide, H_2O_2) on the copper electrowinning were evaluated. Synthetic solutions and liquor from the printed circuit boards (PCB) connector pins leaching process were used. The approach involved conducting electrowinning tests, electrochemical measurements, physical-chemical and chemical analysis of electrolytes and characterization of Cu deposits by using XRD and SEM-EDS analysis. In the tests performed with synthetic solution, only temperature had a significant impact (up to 4% increases) on the specific energy consumption (SEC) of the electrowinning process. All current efficiency (CE) measured were about 100%. There was no relevant impact on CE in the presence of Zn^{2+} ions. However, there was an increase in SEC with remarkable effect at 75 g L^{-1} . At this concentration level and at 250 A m^{-2} , the increase in the SEC was around 4%. Regarding the morphology of the copper deposits, the combined effect of high zinc concentrations and current density at 450 A m^{-2} resulted in the formation of nodular deposits. Studies on the effects on copper recovery under the possible presence of residual H_2O_2 in the sulfate liquor revealed that this species is extremely harmful to the process, reducing CE up to 70% at the concentration of 1.75 g L^{-1} (possibly by promoting secondary cathodic reactions). Consequently, there was a significant impact on the SEC. Regarding to the direct feeding of the leaching liquor in the electrowinning cell, the results were very promising. It was shown that it is possible to recover copper with high productivity level. The use of the *Dimensionally Stable Anode* was effective in reducing cell voltage and SEC as a consequence. In addition, the deposits produced can be smooth and with purity of at least 99.9% by operating the process at $35\text{ }^\circ\text{C}$, 250 A m^{-2} and keeping at low levels the concentrations of harmful impurities. Therefore, the study carried out has brought important contributions to the development of a hydro and electro-metallurgical route in the context of urban mining.

Keywords: copper; electrowinning; urban mining; hydrometallurgy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fotografia (vista superior) de uma típica PCI de computador contendo diversos componentes eletrônicos afixados.....	23
Figura 3.2 - Relação qualitativa entre a fração da densidade de corrente limite e a morfologia dos depósitos formados na eletrorrecuperação de cobre (Adaptado de Nicol, 2008).....	47
Figura 3.3 - Rota hidro e eletrometalúrgica proposta para a recuperação de metais a partir de componentes eletrônicos de PCI de computadores (Majuste, 2016).....	49
Figura 4.1 - Fotografia de peça cilíndrica de aço inoxidável 316L utilizada como substrato nos ensaios de eletrorrecuperação de cobre em batelada e o respectivo embutimento em resina polimérica.....	55
Figura 4.2 - Fotografia do anodo <i>DSA</i> utilizado nos ensaios de eletrorrecuperação de cobre em fluxo contínuo.	56
Figura 4.3 - a) Ilustração do aparato experimental utilizado nos ensaios de eletrorrecuperação de cobre em batelada; b) Vista inferior da tampa de teflon evidenciando a disposição dos eletrodos na célula.....	60
Figura 4.4 - Fotografia da cuba de polipropileno utilizada nos ensaios de eletrorrecuperação em fluxo contínuo, evidenciando os barramentos (1) e os orifícios de alimentação (2) e saída (3) de eletrólito.....	62
Figura 4.5 - Ilustração do aparato experimental utilizado nos ensaios de eletrorrecuperação de cobre em fluxo contínuo.....	63
Figura 5.1 - Efeito das variáveis operacionais (acidez, temperatura, concentração de cobre e densidade de corrente aplicada) na eficiência de corrente (EC) da eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico. Figura 5.1-a: 200 A m ⁻² . Figura 5.1-b: 250 A m ⁻²	69
Figura 5.2 - Efeito das variáveis operacionais (acidez, temperatura, concentração de cobre e densidade de corrente aplicada) no consumo específico de energia elétrica	

(CEEE) da eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico. Figura 5.2-a: 200 A m ⁻² . Figura 5.2-b: 250 A m ⁻²	73
Figura 5.3 - Voltagem da célula na eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico em função do tempo de deposição para a densidade de corrente de 200 A m ⁻² (a) e de 250 A m ⁻² (b). Condição experimental: 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄	76
Figura 5.4 - Voltagem da célula na eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico em função do tempo de deposição para a densidade de corrente de 200 A m ⁻² (a) e de 250 A m ⁻² (b). Condição experimental: 140 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄	77
Figura 5.5 - Voltagem da célula na eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico em função do tempo de deposição para a densidade de corrente de 200 A m ⁻² (a) e de 250 A m ⁻² (b). Condição experimental: 170 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄	78
Figura 5.6 - Efeito da concentração de zinco na eficiência de corrente (EC) e consumo específico de energia elétrica (CEEE) da eletrorrecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0.5) °C; 6 h.....	82
Figura 5.7 - Efeito do aumento da concentração de zinco no eletrólito sobre a voltagem média da célula na eletrorrecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0.5) °C; 6 h.....	85
Figura 5.8 - Efeito do aumento da concentração de zinco sobre a condutividade elétrica do eletrólito sintético de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 25,0 °C.	87
Figura 5.9 - Efeito da concentração de zinco na eficiência de corrente (EC) e consumo específico de energia elétrica (CEEE) da eletrorrecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 450 A m ⁻² ; (35 ± 0.5) °C; 6 h.....	89
Figura 5.10 - Efeito do aumento da concentração de zinco no eletrólito sobre a voltagem média da célula na eletrorrecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 450 A m ⁻² ; (35 ± 0.5) °C; 6 h.....	90

Figura 5.11 - Efeito da concentração de zinco no voltamograma cíclico completo do cobre em meio sulfúrico (a) e na parte catódica da polarização. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; (35 ± 0.5) °C; 1 mV s ⁻¹	92
Figura 5.12 - Voltametria de varredura linear obtida para um eletrólito contendo 30 g L ⁻¹ de Cu ²⁺ , 30 g L ⁻¹ de Zn ²⁺ e 110 g L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a (35 ± 0.5) °C.	95
Figura 5.13 - Voltametria de varredura linear obtida a 500 min ⁻¹ para eletrólitos com diferentes concentrações de íons Zn ²⁺ contendo 30 g L ⁻¹ de Cu ²⁺ e 110 g L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a (35 ± 0.5) °C.	96
Figura 5.14 - Gráfico de Levich obtido a partir de cinco velocidades rotacionais (100-500 min ⁻¹). Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 30 g L ⁻¹ Zn ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; (35 ± 0.5) °C.	97
Figura 5.15 - Micrografias típicas de depósitos de cobre (áreas centrais) produzidas na ausência (a) e na presença de 30 g L ⁻¹ (b), 50 g L ⁻¹ (c) e 75 g L ⁻¹ (d) de íons Zn ²⁺ no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0,5) ° C; 6 h. Aumento: 200 x.	100
Figura 5.16 - Micrografias típicas de depósitos de cobre (bordas) produzidas na ausência (a) e na presença de 75 g L ⁻¹ (b) de íons Zn ²⁺ no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0,5) ° C; 6 h. Aumento: 200 x.	101
Figura 5.17 - Micrografias típicas dos depósitos de cobre produzidos na ausência (a-b) e na presença de 30 g L ⁻¹ (c-d) e 75 g L ⁻¹ (e-f) de íons Zn ²⁺ no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 450 A m ⁻² ; (35 ± 0.5) °C; 6 h. Aumento: 100 x.	102
Figura 5.18 - Micrografias evidenciando interstícios entre nódulos de cobre (a) e mapa químico por EDS pontual da região, identificando os seguintes elementos: Cu (b); Zn (c); S (d); e O (e). Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 30 g L ⁻¹ Zn ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 450 A m ⁻² ; (35 ± 0.5) °C; 6 h. Aumento: 400 x.	104

Figura 5.19 - Efeito da concentração de zinco nos padrões de difração dos depósitos de cobre produzidos a 250 A m ⁻² (a) e a 450 A.m ⁻² (b).	107
Figura 5.20 - Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na eficiência de corrente (EC) e consumo específico de energia elétrica (CEEE) da eletrorrecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0.5) °C; 6 h.....	113
Figura 5.21 - Efeito do aumento da concentração de H ₂ O ₂ no eletrólito sobre a voltagem média da célula na eletrorrecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0.5) °C; 6 h.....	115
Figura 5.22 - Comportamento eletroquímico do peróxido de hidrogênio sob varredura cíclica. Condições experimentais: 142 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ ; 25 °C; 10 mV s ⁻¹	117
Figura 5.23 - Comportamento eletroquímico do eletrólito de suporte. Condições experimentais: 1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ ; 25 °C; 10 mV s ⁻¹	120
Figura 5-24 - Efeito da concentração de H ₂ O ₂ nos padrões de difração dos depósitos de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0.5) °C; 6 h.....	122
Figura 5.25 - Micrografias típicas de depósitos de cobre (áreas centrais) produzidas na ausência (a) e na presença de 0,44 g L ⁻¹ (b), 0,875 g L ⁻¹ (c) e 1,75 g L ⁻¹ (d) de H ₂ O ₂ no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0,5) ° C; 6 h. Aumento: 200 x.....	123
Figura 5.26 - Micrografias típicas de depósitos de cobre (bordas) produzidas na ausência (a) e na presença de 0,44 g L ⁻¹ (b), 0,875 g L ⁻¹ (c) e 1,75 g L ⁻¹ (d) de H ₂ O ₂ no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0,5) ° C; 6 h. Aumento: 200 x.....	125
Figura 5.27 - Micrografias selecionadas de depósitos de cobre produzidos na presença de 0,44 g L ⁻¹ (aumento: 1000 x) (a) e 1,75 g L ⁻¹ (aumento: 40000 x) (b) de H ₂ O ₂ no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: 30 g L ⁻¹ Cu ²⁺ ; 110 g L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 250 A m ⁻² ; (35 ± 0,5) ° C; 6 h.....	126

- Figura 5.28 - Voltagem estabelecida na célula durante a eletrorrecuperação direta de cobre a partir de licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores. Condições experimentais: 35 °C; 0,7 L h⁻¹, 4 h..... 132
- Figura 5.29 - Fotografia dos depósitos de cobre obtidos por eletrorrecuperação direta a partir de licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores em densidades de corrente de 250 A m⁻² (a - teste 1 e b - teste 2) e de 300 A m⁻² (c - teste 1 e d - teste 2). Condições experimentais: 35 °C; 0,7 L h⁻¹, 4 h..... 134
- Figura 5.30 - Micrografias dos depósitos de cobre obtidos por eletrorrecuperação direta a partir de licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores em densidades de corrente de 250 A⁻² ((a) e (b)) e 300 A⁻² ((c) e (d)). As Figuras (a) e (c) mostram regiões centrais dos depósitos, enquanto as Figuras (b) e (d) retratam as regiões periféricas. Condições experimentais: 35 °C; 0,7 L h⁻¹, 4 h. Aumento: 200 x. 135
- Figura 5.31 - Padrão de deposição dos depósitos obtidos na eletrorrecuperação direta de cobre a partir de licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores..... 137

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Principais condições adotadas nos trabalhos de diferentes autores que abordaram a recuperação de cobre a partir de PCI.	29
Tabela 3.2 - Condições operacionais típicas na eletrorrecuperação industrial de cobre.	40
Tabela 3.3 - Teor médio e concentração média dos principais metais contidos na amostra global, no licor de lixiviação e no sólido residual obtido após separação sólido-líquido.	50
Tabela 4.1 - Níveis experimentais definidos para as variáveis operacionais nos ensaios de eletrorrecuperação de cobre a partir de eletrólitos sintéticos.	57
Tabela 4.2 - Níveis experimentais definidos na investigação do efeito da concentração de íons Zn^{2+} na eletrorrecuperação de cobre a partir de eletrólitos sintéticos.	58
Tabela 4.3 - Níveis experimentais definidos na investigação do efeito da concentração de H_2O_2 na eletrorrecuperação de cobre a partir de eletrólitos sintéticos.	59
Tabela 5.1 - Viscosidade cinemática média (ν) e coeficiente de difusão médio (D) para eletrólitos contendo 30 g L^{-1} de Cu^{2+} e 110 g L^{-1} de H_2SO_4 a $35\text{ }^\circ\text{C}$	98
Tabela 5.2 - Análise química dos principais metais contidos na amostra global e no licor de lixiviação dos pinos conectores metálicos de PCI de computadores.	129
Tabela 5.3 - Eficiência de corrente, consumo energético, vazão e temperatura do eletrólito da eletrorrecuperação direta de cobre a partir do licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores.	130
Tabela 5.4 - Concentração dos principais elementos contidos no licor de lixiviação dos pinos conectores de PCI de computadores antes e depois da eletrorrecuperação.	139

LISTA DE SIGLAS, ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

ω : velocidade de agitação

η : viscosidade absoluta

ν : viscosidade cinemática

CEEE: consumo específico de energia elétrica

CFC: clorofluorcarbono

D: coeficiente de difusão

d: densidade ou tamanho de partícula

DEMET-UFMG: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais

DRX: difratometria de raios-X

DSA: *Dimensionally Stable Anodes*

EAA: espectrometria de absorção atômica

EC: eficiência de corrente

EDS: espectrometria de raios-X por dispersão em energia (pontual)

EDX: espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

EEE: equipamentos elétricos e eletrônicos

EPH: eletrodo padrão de hidrogênio

i: densidade de corrente

ICDD: *International Centre for Diffraction Data*

ICP-OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

i_L : densidade de corrente limite

ITP: Instituto de Pesquisas Tecnológicas

MEV: microscopia eletrônica de varredura

PCI: placas de circuito impresso

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

REEE: resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos

S/L: razão sólido/líquido

T: temperatura

t: tempo

UNU: *United Nations University*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE).....	20
3.2 Placas de Circuito Impresso (PCI)	22
3.2.1 Estrutura e composição química	22
3.2.2 Processamento metalúrgico geral de PCI	24
3.3 Cobre: aplicações e aspectos gerais de produção e consumo	26
3.4 Recuperação hidrometalúrgica de cobre a partir de PCI.....	28
3.5 Eletrorrecuperação de cobre.....	35
3.5.1 Aspectos gerais	35
3.5.2 Parâmetros de controle do processo.....	38
3.5.3 Efeito das propriedades do eletrólito	41
3.5.4 Efeito de impurezas	44
3.6 Rota em desenvolvimento no DEMET-UFMG	48
4. METODOLOGIA.....	52
4.1 Soluções eletrolíticas.....	52
4.2 Caracterização de soluções eletrolíticas.....	53
4.2.1 Análise química (EAA e ICP-OES).....	53
4.2.2 Determinação da acidez livre (Tímulometria).....	53
4.2.3 Determinação das propriedades físico-químicas	53
4.3 Eletrodos	54
4.3.1 Catodos	54
4.3.2 Anodos	55

4.4	Ensaio em batelada	56
4.5	Ensaio em fluxo contínuo	61
4.6	Experimentos eletroquímicos.....	63
4.6.1	Voltametria cíclica.....	64
4.6.2	Voltametria linear	65
4.7	Caracterização dos depósitos	66
4.7.1	Análise química (EAA e ICP-OES).....	66
4.7.2	Análise morfológica/análise elementar pontual (MEV-EDS)	67
4.7.3	Análise da estrutura cristalina (DRX).....	67
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	Efeito das variáveis operacionais na eletrorrecuperação de cobre.....	68
5.2	Efeito da concentração de zinco na eletrorrecuperação de cobre	81
5.2.1	Efeito sobre os indicadores de desempenho	81
5.2.2	Efeito sobre a cinética da reação de deposição de cobre	91
5.2.3	Efeito sobre a qualidade dos depósitos	99
5.3	Efeito da concentração de H ₂ O ₂ residual na eletrorrecuperação de cobre	111
5.3.1	Efeito sobre os indicadores de desempenho do processo	111
5.3.2	Efeito sobre a cinética da reação de deposição de cobre	115
5.3.3	Efeito sobre a qualidade dos depósitos	121
5.4	Eletrorrecuperação direta de cobre a partir do licor de lixiviação dos pinos conectores de PCI de computadores	127
6.	CONCLUSÕES.....	141
7.	CONTRIBUIÇÕES ACADÊMICAS RELACIONADAS AO TRABALHO	145
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	146
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

1. INTRODUÇÃO

As constantes inovações em equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) e um maior acesso aos bens de consumo têm impulsionado uma demanda crescente para a aquisição de novos produtos. Telefones celulares, computadores, *tablets*, televisores e quaisquer outros equipamentos que consomem energia elétrica constituem exemplos pertencentes a essa categoria. Como consequência de um alto padrão de consumo e da redução progressiva da vida útil desses objetos, um volume crescente de resíduos de EEE (REEE) tem sido gerado em todo o mundo (Baldé *et al.*, 2017; Kaya, 2016). Em face da quantidade significativa de REEE gerados e do seu elevado potencial poluidor, tornam-se necessárias alternativas de gerenciamento, disposição e tratamento diferenciados para esse tipo de material visando, sobretudo, à preservação do meio ambiente e da saúde humana e à conservação de recursos naturais (Zhang e Xu, 2016).

Associadas a maior parte dos EEE encontram-se as placas de circuito impresso (PCI), estruturas laminadas sobre as quais são afixados e conectados eletricamente os diversos tipos de componentes eletrônicos que conferem funcionalidade e operacionalidade aos equipamentos (Li *et al.*, 2018). As PCI contêm substâncias nocivas como Cd, Pb e compostos orgânicos entre seus constituintes, que podem contaminar o meio ambiente se gerenciadas e dispostas inadequadamente, mas também metais de base (*e.g.*, Cu, Zn e Ni) e preciosos (*e.g.*, Au, Ag e Pd) em teores tipicamente superiores aos observados nas respectivas fontes primárias, tornando o seu processamento bastante atrativo do ponto de vista comercial (Cui e Zhang, 2008; Ghosh *et al.*, 2015).

Considerando a massa de cada metal presente em uma PCI típica e o seu valor como *commodity*, a recuperação de Au (dentre os metais preciosos) e de Cu (dentre os metais de base) a partir deste REEE pode apresentar viabilidade econômica, constituindo, assim, o foco de grande parte dos trabalhos científicos já publicados. A recuperação de Cu tem sido realizada comercialmente por rotas pirometalúrgicas e muito investigada via rotas hidrometalúrgicas, enquanto a recuperação de Au tem sido muito avaliada pela abordagem hidrometalúrgica (Ghosh *et al.*, 2015, Gontijo e Majuste, 2020). Neste último caso, empregam-se soluções contendo cianeto, tioureia ou tiosulfato, espécies

químicas capazes de estabilizar o Au na forma solúvel para posterior recuperação sob a forma metálica. Apesar de ser um processo consolidado industrialmente, a cianetação gera efluentes de elevada toxicidade (Ghosh *et al.*, 2015; Kaya, 2016). Os reagentes tiourea e tiosulfato também apresentam alta toxicidade, além de consumo e custos elevados e facilidade de decomposição durante o processo. Também é importante mencionar os desafios técnicos e econômicos ainda existentes nas etapas de purificação e recuperação do Au quando complexado com essas duas espécies (Adams, 2005).

Uma alternativa de processamento de PCI ainda pouco explorada baseia-se na dissolução seletiva dos substratos metálicos dos diversos tipos de pinos conectores dos componentes eletrônicos, sobre os quais uma camada fina de Au é depositada. Esses substratos são geralmente compostos por cobre ou ligas Cu-Sn e Cu-Sn-Zn (Mesquita *et al.*, 2018), que podem ser lixiviados em condições ácidas e oxidantes, deixando o Au na forma sólida (metal inerte). Assim, evitam-se etapas de purificação do licor para a separação desse elemento de maior valor agregado, reduzindo-se investimentos de capital e custos operacionais. Adicionalmente, as perdas metálicas em relação ao Au são praticamente nulas, tornando o processo bastante atrativo (Gontijo e Majuste, 2020; Barbieri *et al.*, 2010; Alzate *et al.*, 2016). A opção por tratar apenas os pinos metálicos dos componentes eletrônicos presentes em PCI também pode ser justificada pelos seguintes aspectos: (i) tratamento de amostra com teor de Au e Cu muito superior ao teor médio de amostras tratadas após etapas prévias convencionais e (ii) ausência de materiais plásticos, cerâmicos e fibras de vidro no reator de lixiviação, o que favorece o processamento de maior conteúdo metálico, que estará totalmente exposto aos reagentes na etapa de lixiviação (Mesquita *et al.*, 2018).

Neste cenário, uma rota hidro e eletrometalúrgica foi proposta (Majuste, 2016) e está sendo desenvolvida no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG desde 2016, visando à recuperação de Au e Cu, principalmente, a partir de componentes eletrônicos contidos em PCI de computadores. Nessa rota, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são utilizados para lixiviar o Cu e outros metais contidos nos pinos conectores metálicos removidos manualmente dos diversos tipos de componentes, enquanto o Au, estável em tal sistema, permanece na forma

metálica. Além de promover uma alta taxa de dissolução de Cu, o uso de H_2SO_4 justifica-se por ser um reagente de baixo custo, de grande disponibilidade no mercado, de baixa toxicidade e corrosividade aos equipamentos industriais e de fácil regeneração nos processos (Ghosh *et al.*, 2015), além de ser compatível com os sistemas práticos de recuperação de Cu, por exemplo, via eletrorrecuperação (Schlesinger *et al.*, 2011).

A presente dissertação é parte complementar da rota em desenvolvimento, sendo o foco na etapa de eletrorrecuperação do Cu contido no licor gerado na etapa de lixiviação, em condições já otimizadas. O processo de eletrorrecuperação é largamente empregado na produção de alguns metais de base e metais preciosos a partir do processamento hidrometalúrgico dos respectivos minérios. Apesar de ser majoritariamente produzido via pirometalurgia/eletrorefino, o desenvolvimento de tecnologias de extração por solvente/eletrorrecuperação propiciou o aumento do processamento dos minerais de Cu via hidrometalurgia. Em 2018, tais rotas foram responsáveis pela produção de aproximadamente 16 % do total de Cu refinado produzido (ICSG, 2019).

Embora a eletrorrecuperação de Cu realizada em meio sulfúrico seja bem estabelecida industrialmente, a eficiência desse processo e a qualidade do depósito metálico podem ser comprometidas quando um eletrólito gerado a partir de fontes secundárias é alimentado na célula de eletrorrecuperação (Ghosh *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2018). Tal fato é devido às características muito distintas desse eletrólito em relação ao eletrólito industrial, tais como: condutividade elétrica e viscosidade, concentração da espécie de interesse (*i.e.*, cobre) e presença de impurezas. Assim, este trabalho tem como propósito analisar a viabilidade técnica da eletrorrecuperação de Cu no contexto da rota hidrometalúrgica que está sendo desenvolvida no DEMET-UFMG. Além da evidente relevância tecnológica (*i.e.*, contribuição ao desenvolvimento de uma tecnologia promissora para o tratamento de REEE), o estudo realizado contribui para a definição de diferentes condições operacionais para a eletrorrecuperação em relação às praticadas industrialmente, tendo como objetivo a produção energeticamente eficiente de cobre de alta pureza.

2. OBJETIVOS

Avaliar a eletrorrecuperação de cobre a partir do licor gerado na etapa de lixiviação de pinos conectores removidos de componentes eletrônicos de PCI de computadores, visando ao estabelecimento de um processo de elevada produtividade, baixo consumo de energia elétrica e que permita a obtenção de depósitos metálicos com pureza compatível com as exigências de mercado. Dentre os objetivos específicos do trabalho, destacam-se:

- Analisar a influência das principais variáveis operacionais da eletrorrecuperação de cobre (*i.e.*, densidade de corrente, temperatura, concentração de cobre e acidez) nos indicadores de desempenho do processo (*i.e.*, eficiência de corrente, voltagem da célula, consumo energético e qualidade dos produtos obtidos), utilizando em um primeiro momento soluções sintéticas;
- Investigar a influência da concentração de íons Zn^{2+} , principal impureza presente no licor de lixiviação, sobre os indicadores de desempenho do processo, também utilizando soluções sintéticas;
- Investigar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio residual, outra possível impureza presente no licor de lixiviação, sobre os indicadores de desempenho do processo, também utilizando soluções sintéticas;
- Avaliar, uma vez cumpridos os objetivos específicos precedentes, a aplicação das condições mais promissoras de eletrorrecuperação utilizando o licor gerado na etapa de lixiviação dos pinos conectores de PCI, monitorando os indicadores de desempenho do processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE)

Os avanços tecnológicos experimentados nas últimas décadas propiciaram benefícios incontestáveis para a sociedade. Particularmente, o desenvolvimento de EEE trouxe maior conforto e praticidade para a vida humana, além de viabilizar, em conjunto com outras tecnologias, a comunicação além de fronteiras físicas, consolidando uma nova era notavelmente pautada na transmissão de informações. Ao mesmo tempo, melhorias nas condições de saúde, educação, distribuição de renda e infraestrutura ocorridas em diversos países possibilitaram a ampliação do acesso populacional aos bens de consumo, crescimento especialmente observado em algumas economias emergentes. Inegavelmente, esses fatores contribuíram para o crescimento acentuado no consumo global de EEE (Baldé *et al.*, 2017).

Se por um lado os fatores citados impulsionaram a aquisição de bens de consumo, facilitando o cotidiano das pessoas, por outro, despertaram uma nova preocupação sob a perspectiva ambiental: a geração de uma quantidade expressiva de resíduos advindos do descarte desses produtos ao final de sua vida útil. As constantes inovações tecnológicas propiciadas pelo desenvolvimento científico, associadas ao intenso marketing realizado por parte dos fabricantes, contribuem ainda mais para o aumento da geração de resíduos dessa natureza, pois tornam rapidamente obsoletos certos tipos de EEE. Assim, diversos produtos acabam sendo trocados por outros mais novos mesmo antes de apresentar algum defeito irreparável. Em países como os Estados Unidos, China e na maioria dos países membros da União Europeia a vida útil de um *smartphone*, por exemplo, raramente ultrapassa dois anos (Baldé *et al.*, 2017). Estima-se que, no caso dos computadores, esse tempo seja de aproximadamente 2 a 5 anos (Kaya, 2016).

O volume de REEE gerados ao longo dos anos tem crescido vertiginosamente. Em 2014, a quantidade global de REEE gerado correspondeu a aproximadamente 41,8 milhões de toneladas (Baldé *et al.*, 2015). Em 2016, esse montante foi de 44,7 Mt (média de 6,1 kg por habitante), crescimento de quase 7 % somente em dois anos.

Considerando uma taxa de crescimento anual de 3 a 4 %, estima-se que a quantidade total de REEE gerada em 2021 será de 52,2 Mt. Os resultados apresentados pela UNU (*United Nations University*) para o Brasil também são preocupantes. Em 2016, o país figurou como o segundo maior gerador de REEE das Américas (1,5 Mt), sendo superado apenas pelos Estados Unidos (6,3 Mt). Equipamentos de pequeno porte advindos de sistemas de informação e telecomunicações (como telefones celulares e computadores) somaram 3,9 milhões de toneladas no ano avaliado, representando quase 9 % em massa do total de REEE gerados no ano considerado (Baldé *et al.*, 2017).

A classe dos REEE compreende uma infinidade de materiais de massa e composição bastante heterogêneos. Em virtude da presença de diversas substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, esses resíduos não podem ser destinados ao tratamento usualmente empregado para os resíduos sólidos comuns (*i.e.*, aterramento sanitário ou incineração). Elementos como chumbo, mercúrio, cádmio, arsênio e antimônio são exemplos que fazem parte da constituição desses resíduos e que podem provocar sérios efeitos à saúde dos seres vivos e estabilidade dos ecossistemas no caso de contaminação dos cursos d'água, solo, lençóis freáticos e ar atmosférico. Ainda, o composto CFC (clorofluorcarbono), conhecido por provocar danos à camada de ozônio, está presente em determinados tipos de EEE (como em sistemas de refrigeração), além de outros compostos orgânicos que são usados para diminuir a inflamabilidade dos materiais plásticos. Esses últimos, quando expostos a temperaturas entre 600 a 800 °C e em condições de processamento não controladas, liberam dioxinas policloradas e polibromadas e furanos na atmosfera, gases extremamente prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (Kaya, 2016).

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS (Lei 12.305 de 2 de Agosto de 2010) prevê o recolhimento dos REEE (artigo 33, inciso VI) através da adoção do conceito de responsabilidade compartilhada, atribuindo aos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de EEE e seus componentes o dever de estimular ações para minimizar o volume de resíduos gerados, assim como para reduzir os impactos provocados à saúde e ao meio ambiente em decorrência do ciclo de vida dos produtos. Para tanto, os responsáveis devem estruturar e implementar sistemas de logística

reversa, assegurando a coleta e a restituição dos EEE ao término de sua vida útil ao setor empresarial, de modo a reaproveitá-los nos próprios (ou outros) ciclos produtivos ou encaminhando-os para outra destinação final ambientalmente adequada (Brasil, 2010).

Embora a PNRS tenha sido instituída há uma década, somente ao final do ano de 2019 houve o firmamento do acordo setorial para implantação do sistema de logística reversa de produtos eletroeletrônicos de uso doméstico e seus componentes. Enquanto não há ações governamentais bem definidas, os REEE gerados no país continuam sendo majoritariamente destinados aos lixões (ainda existentes) e aos aterros sanitários junto aos resíduos domésticos (de Souza *et al.*, 2016). Estima-se que em 2018, do total de resíduos coletados seletivamente pelos municípios brasileiros, somente 3 % em massa correspondeu a resíduos dessa natureza (CEMPRE, 2019).

3.2 Placas de Circuito Impresso (PCI)

3.2.1 Estrutura e composição química

As PCI compreendem um grupo importante dentro da classe dos REEE em virtude de sua valiosa composição química, caracterizando-as como o dispositivo eletrônico mais atrativo à reciclagem dentre os resíduos dessa natureza (Alzate *et al.*, 2017). Tais dispositivos são partes integrantes da maioria dos EEE e constituem de 3 a 5 % do total de REEE gerado anualmente (Kaya, 2016). Embora contenham, como outros REEE, substâncias nocivas à saúde e ao meio ambiente, os teores de metais preciosos (*e.g.*, Au, Ag, Pt e Pd) e metais de base (*e.g.*, Cu, Zn e Ni) presentes são em geral muito maiores do que nas respectivas fontes primárias, colocando-as em posição de destaque no âmbito da chamada “mineração urbana”. Assim, a reciclagem de PCI mediante rotas adequadas apresenta, simultaneamente, benefícios ambientais, econômicos e sociais, gerando empregos e renda e preservando os recursos naturais e a saúde dos seres vivos (Ghosh *et al.*, 2015; Kaya, 2016).

As placas são largamente utilizadas na indústria de elétricos e eletrônicos para suportar mecanicamente e conectar eletricamente os diversos componentes eletrônicos que conferem funcionalidade aos equipamentos produzidos. A Figura 3.1 apresenta uma fotografia de vista superior de uma típica PCI de computador montada com vários componentes eletrônicos.

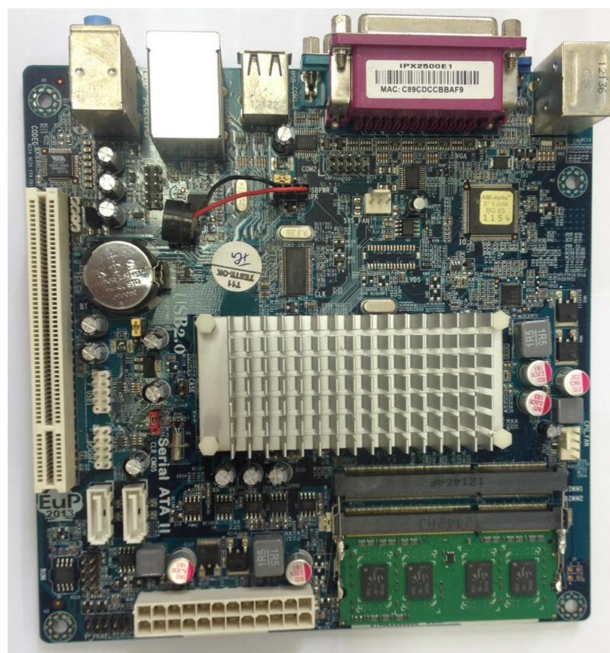


Figura 3.1 - Fotografia (vista superior) de uma típica PCI de computador contendo diversos componentes eletrônicos afixados.

Contabilizando os componentes eletrônicos afixados, o conteúdo metálico das PCI corresponde a aproximadamente 40 % do seu peso. As frações de menor valor comercial (*i.e.*, plásticos e materiais cerâmicos) representam 30 % em peso cada uma (Marques *et al.*, 2013). Em relação à composição química das PCI, a literatura cita a presença de mais de 40 tipos de elementos metálicos (Li *et al.*, 2018), incluindo valores significativos de metais preciosos (*e.g.*, cerca de 0,03 % Au, 0,05 % Ag e 0,01 % Pd) e metais de base (*e.g.*, cerca de 10-20 % Cu, 1-3 % Ni, 1-6% Sn, 1-3 % Fe e 2-7 % Al) (Kaya, 2016). Os teores de metais preciosos, embora totalizem menos de 1% em massa de sua composição, são responsáveis por mais de 70 % do valor agregado dessas sucatas (Cui e Zhang, 2008). Além desses, são encontrados também elementos como Ta, Ga, In, Si, Ge, Se e Te e metais tóxicos como Pb, Hg, Cr e Cd (Kaya, 2016). Os metais

preciosos são usualmente empregados como recobrimento de pinos conectores e cavidades devido às suas ótimas propriedades de condutividade elétrica e estabilidade química (Cui e Zhang, 2008). Estanho está presente tanto em alguns materiais de solda como na composição de pinos conectores de componentes eletrônicos, usualmente formando ligas Cu-Sn ou Cu-Sn-Zn (Li *et al.*, 2018; Mesquita *et al.*, 2018).

De maneira geral, as PCI integrantes de EEE de maior valor agregado (*i.e.*, telefones celulares e computadores) são fabricadas com um substrato de material compósito (resina epóxi reforçada com fibras de vidro) recoberto por lâminas de cobre metálico (em um ou dois lados ou ainda em multicamadas intercaladas), elemento utilizado como material condutor no circuito. Sobre essa estrutura encontram-se os diversos componentes eletrônicos, conectados por meio de soldagem, parafusagem ou rebitagem (Li *et al.*, 2018). Em relação ao material de solda, a liga de composição eutética (63 % Sn e 37 % Pb) é a mais antiga e utilizada, porém a elevada toxicidade do chumbo levou à proposição de outras composições alternativas “livres de Pb” (estanho ligado à prata, zinco, cobre, bismuto e/ou índio) (Marques *et al.*, 2013). Ao substrato também são adicionados compostos bromados com a finalidade de retardar a propagação de chamas em caso de curtos-circuitos, o que pode levar a contaminações de solo e recursos d'água se dispostos inadequadamente (Li *et al.*, 2018).

3.2.2 Processamento metalúrgico geral de PCI

As rotas metalúrgicas propostas até o momento para o tratamento das PCI e recuperação dos metais de maior valor agregado seguem usualmente uma sequência de três etapas, a saber:

- i. Desmantelamento manual, automático ou semiautomático, visando à remoção de alguns componentes eletrônicos que contêm elementos deletérios às etapas subsequentes ou elementos valiosos que podem ser recuperados com maior eficiência separadamente (Cui e Zhang, 2008);
- ii. Processamento físico-mecânico, no qual as placas são cominuídas para promover a liberação de seus constituintes e então submetidas a operações de

separação física (*e.g.*, separação eletrostática, magnética e/ou gravimétrica), a fim de separar a fração metálica (de maior interesse econômico) dos materiais plásticos e cerâmicos (Cui e Forssberg, 2003) e;

- iii. Processamento metalúrgico, no qual são empregados métodos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e/ou biometalúrgicos que permitem a extração dos metais de interesse e a sua recuperação na forma elementar ou sais inorgânicos (Cui e Zhang, 2008).

Dentre as alternativas de processamento metalúrgico de PCI a abordagem pirometalúrgica tem sido a mais praticada (inclusive comercialmente) e envolve a utilização de altas temperaturas ($>1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) para promover a fusão da sucata (principalmente do cobre) e tratamento eletrolítico final para a produção de metal com valor comercial. As técnicas mais utilizadas incluem fundições (*smelters*) e o coprocessamento das placas em refinarias produtoras de cobre. As rotas hidrometalúrgicas, por sua vez, envolvem a dissolução dos metais de interesse por meio da adição de agentes lixiviantes ao sistema, seguida da purificação do licor gerado por métodos como cementação, adsorção, precipitação, troca iônica e/ou extração por solventes visando a concentrá-los. Na sequência, esses metais são recuperados por eletrodeposição ou cristalização, sob a forma metálica (ou ligas metálicas) ou sob a forma de sais, respectivamente (Cui e Zhang, 2008). Dentre as vantagens desse tipo de processamento destacam-se a maior seletividade na separação entre metais e a maior flexibilidade operacional (Kaya, 2016).

Para minimizar a extração concomitante de impurezas e evitar o consumo excessivo de reagentes, o tratamento de PCI por rotas hidrometalúrgicas é preferencialmente realizado em etapas, utilizando diferentes compostos, como ácidos inorgânicos (*e.g.*, ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico), ácidos orgânicos (*e.g.*, ácido cítrico, ácido oxálico) ou soluções de caráter básico (*e.g.*, hidróxido de sódio, meio amoniacal). O objetivo principal desta primeira etapa é alcançar extração máxima dos metais de base. Os sólidos não reagidos são posteriormente lixiviados em uma segunda etapa por agentes químicos como cianeto, tiossulfato, tioureia ou haletos, com foco na dissolução dos metais preciosos (Birloaga *et al.*, 2014). Metais de base como Zn, Sn, Fe e Al são

facilmente dissolvidos por ácidos inorgânicos diluídos, porém metais que possuem potenciais de redução elevados como o Cu, Au e Pd somente alcançam dissolução significativa em condições bastante oxidantes, como na presença de ar/oxigênio, peróxido de hidrogênio, gás cloro, íons Cu^{2+} ou Fe^{3+} , ácido nítrico concentrado, dentre outros (Li *et al.*, 2018).

A maior parte dos estudos que optam por rotas hidrometalúrgicas para a recuperação de Au pretende, como pôde ser verificado, lixiviá-lo para posteriormente recuperá-lo sob a forma metálica. Poucos estudos são descritos visando à sua recuperação na forma sólida diretamente, o que pode ser atingido empregando-se reagentes que oxidam seletivamente o substrato metálico sobre o qual uma fina camada de Au encontra-se depositada (Barbieri *et al.*, 2010; Alzate *et al.*, 2016). Essa abordagem foi empregada no tratamento dos componentes eletrônicos de PCI de computadores na rota em desenvolvimento no DEMET-UFMG, a qual será abordada adiante neste documento.

3.3 Cobre: aplicações e aspectos gerais de produção e consumo

O cobre é um elemento metálico de abundância relativamente baixa na crosta terrestre (apenas 0,006 % da massa superficial) (Lide, 2005), porém suas excelentes propriedades físico-químicas e estéticas tornam-no requisitado para as mais diversas aplicações, colocando-o como terceiro metal mais consumido no mundo (ferro e alumínio constituem, respectivamente, o primeiro e o segundo lugares nesse *ranking*) (USGS, 2018).

Em virtude de sua excelente capacidade em conduzir eletricidade, grande parte do cobre refinado produzido globalmente é destinado a aplicações elétricas, como na geração e transmissão de energia, em sistemas de telecomunicações e na fabricação de EEE, uso que corresponde a aproximadamente 3/4 do total de Cu consumido no mundo (USGS, 2018). A ductilidade, a resistência mecânica e a resistência à corrosão do metal também fazem dele a escolha mais segura de material condutor em instalações elétricas para comércios e domicílios. Geradores, motores, transformadores e sistemas de produção de energia renovável, bem como alguns dispositivos que operam com rápida transmissão

de dados (*e.g.*, microprocessadores), têm sua eficiência energética aumentada graças ao uso do cobre. Outras aplicações para o metal podem ser mencionadas, como fabricação de equipamentos industriais (*e.g.*, trocadores de calor, tanques, reatores), embarcações, veículos e na produção de diferentes tipos de ligas comerciais, como o latão (liga Cu-Zn) e o bronze (liga Cu-Sn) (ICSG, 2019).

O metal é produzido primordialmente via pirometalurgia (quase 80 %) a partir de minerais sulfetados (teor aproximado de 0,5 % em minas a céu aberto e de 1 a 2 % em minas subterrâneas). Os minerais oxidados (teor aproximado de 0,5 %) são processados via rotas hidrometalúrgicas (Schlesinger *et al.*, 2011). Com os avanços das tecnologias de extração por solventes e eletrorecuperação a parcela de cobre refinado produzido via hidrometalurgia cresceu gradativamente ao longo das últimas décadas, saltando de menos de 1 % da produção mundial ao final da década de 1960 para 16 % do total produzido em 2018 (ICSG, 2019).

A reciclagem de cobre representa a terceira fonte de obtenção do metal e é importante no cenário mundial por atender, complementarmente, à produção via exploração mineral e às demandas crescentes por cobre. Além disso, a reciclagem também tem impactos benéficos para o meio ambiente, estendendo a vida útil dos depósitos, reduzindo riscos potenciais de contaminação e minimizando o consumo de energia. As sucatas de cobre destinadas à reciclagem geralmente têm origem na produção de materiais semiacabados (*e.g.*, tubos, fios, lingotes) e acabados, além dos objetos e equipamentos descartados ao término de sua vida útil, como os EEE. Segundo estimativa da ICSG, 33 % do cobre consumido em 2017 foi produzido através da reciclagem do metal (ICSG, 2019).

O principal produtor mundial de concentrado de cobre é o Chile (cerca de 5,8 milhões de toneladas em 2018) e o principal produtor mundial de cobre refinado é a China (mais de nove milhões de toneladas em 2018) (ICSG, 2019). No Brasil, as produções de concentrado e cobre refinado são pouco relevantes, muito em virtude da baixa ocorrência geológica desse tipo de recurso mineral. Em 2016, a produção de concentrado no país foi de cerca de 339 mil toneladas, distribuída majoritariamente

entre os estados do Pará, Goiás e Bahia, os quais foram responsáveis, nesta ordem, por 82,7 %, 15,9 % e 1,4 % do total produzido. A produção nacional de cobre refinado foi de aproximadamente 264 mil toneladas em 2016. Estima-se que a produção de cobre refinado advinda da reciclagem de sucatas (produção secundária) tenha atingido cerca 38,5 mil toneladas. Em relação à demanda interna do metal, o mesmo levantamento apontou um consumo aparente de 292.593 t de cobre, correspondendo a um consumo per capita de 1,4 kg. Os setores que mais consomem cobre refinado no país são o automotivo, o de máquinas e equipamentos e a construção civil (ANM, 2019).

Com base nos dados apresentados em relação à produção e ao consumo interno do metal, percebe-se que a produção nacional não atende sozinha à demanda do país, sendo a diferença complementada pelas importações dessa *commodity*. De fato, cerca de 33 % dos valores em importações brasileiras de commodities metálicas no ano de 2016 corresponderam aos produtos de cobre (*i.e.*, bens primários, semimanufaturados, manufaturados e produtos químicos), advindos principalmente de países como Chile e Peru (DNPM, 2018; ABCOBRE, 2018). Assim, o desenvolvimento de tecnologias que explorem fontes secundárias do metal, como a que será abordada neste trabalho, são também importantes no cenário nacional, podendo contribuir para o suprimento da demanda do país pelo metal.

3.4 Recuperação hidrometalúrgica de cobre a partir de PCI

Diversas rotas de processamento hidrometalúrgico têm sido propostas na literatura para a recuperação de cobre. Alguns sistemas envolvem a lixiviação do metal em condições ácidas e oxidantes (Mecucci e Scott, 2002; Veit *et al.*, 2006, Yang *et al.*, 2011; Le *et al.*, 2011; Fogarasi *et al.*, 2014). Em outros trabalhos, soluções contendo amônia são utilizadas para complexar o cobre (Oishi *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2012). A literatura ainda relata o uso de sistemas eletroquímicos para dissolver o Cu contido nas placas (Guimarães *et al.*, 2014). A recuperação do metal é em geral feita via eletrorrecuperação direta ou do licor purificado ou ainda por cristalização e obtenção de sais de cobre. A Tabela 3.1 resume as principais variáveis adotadas por autores que desenvolveram rota hidrometalúrgica para a recuperação de cobre a partir de PCI.

Tabela 3.1 - Principais condições adotadas nos trabalhos de diferentes autores que abordaram a recuperação de cobre a partir de PCI.

Referência	Condições operacionais da lixiviação	Condições operacionais da recuperação	Observações
Mecucci e Scott (2002)	HNO ₃ 1-6 mol L ⁻¹ ; T = 23 e 80 °C; S/L = 1:3 g mL ⁻¹ ; t = 360 min.	<i>Sistema 1:</i> Eletrólito: Cu(NO ₃) ₂ 0,01 mol L ⁻¹ + HNO ₃ 0,5-5 mol L ⁻¹ ; catodo: aço inox (4 cm ²); anodo: Ti platinizado (18 cm ²); t = 120 min; i = 8-20 mA cm ⁻² ; <i>Sistema 2:</i> Cu(NO ₃) ₂ 0,1 mol L ⁻¹ e Pb(NO ₃) ₂ 0,025 mol L ⁻¹ + HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ ; catodo: cilindro rotativo de aço inox (ω = 1000 rpm); anodo: malha de Ti platinizado.	Recuperação de Cu, Pb e Sn; utilização de PCI cominuídas (\approx 2,5 mm ²).
Veit <i>et al.</i> (2006)	<i>Sistema 1:</i> dissolução em água régia 20 %v/v; <i>Sistema 2:</i> dissolução em H ₂ SO ₄ 20 %v/v.	Catodo: placa de cobre (5 x 4 cm); anodo: placa de platina (5 x 2,5 cm); distância catodo-anodo: 4 cm; T \approx 20 °C; i = 40 mA cm ⁻² ; t = 30-120 min; eletrólito: solução gerada na dissolução da fração mais fina nos dois sistemas.	Tratamento separado de PCI inteiras e componentes eletrônicos; cominuição (d < 1 mm) e separação magnética e eletrostática para obtenção das respectivas frações metálicas.
Oishi <i>et al.</i> (2007)	<i>Sistema 1:</i> NH ₃ 5 mol L ⁻¹ + Cu ²⁺ 0,5 mol L ⁻¹ + (NH ₄) ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ ; <i>Sistema 2:</i> NH ₃ 5 mol L ⁻¹ + Cu ²⁺ 0,5 mol L ⁻¹ + NH ₄ Cl 4 mol L ⁻¹ ; pH \approx 10; T = 25 °C; ω = 500 rpm; t = 24 h com borbulhamento de N ₂ .	Catodo: placa de platina (20 x 20 mm); anodo: placa de platina (45 x 50 mm); T = 25 °C; t = 22 h; i = 250 A m ⁻² ; católito: licor purificado; anólito: eletrólito de suporte (NH ₃ 5 mol L ⁻¹ /(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ ou NH ₄ Cl 4 mol L ⁻¹).	Utilização de placas cominuídas (0,5 < d < 3 mm); remoção das impurezas do licor com extratante orgânico LIX 26.
Yang <i>et al.</i> (2011)	H ₂ SO ₄ 0-35 % m/m; H ₂ O ₂ (30 %) 0-25 mL; 10 g amostra; Cu ²⁺ inicial 0-25 g L ⁻¹ ; S/L: 1/5-1/30; T = 23-50 °C; t = 0-240 min.	Cristalização do licor para recuperação de CuSO ₄ .5H ₂ O; utilização da solução exaurida em cobre para novos ciclos de lixiviação-cristalização.	Remoção da solda por imersão em HNO ₃ diluído; resfriamento para facilitar a cominuição (d < 1 mm).

Tabela 3.1 - Principais condições adotadas nos trabalhos de diferentes autores que abordaram a recuperação de cobre a partir de PCI.

Referência	Condições operacionais da lixiviação	Condições operacionais da recuperação	Observações
Le <i>et al.</i> (2011)	HNO ₃ 1,25-7 mol L ⁻¹ ; T = 30-60 °C; t = 60 min; S/L = 20-160 g L ⁻¹ ; ω = 300 rpm; 8 g de amostra.	Não realizada. Sugere-se eletrólise ou redução por hidrogênio.	Cominuição (63 < d < 1000 μm) e separação gravítica (separador de ar); purificação do licor com extratante orgânico LIX 984N.
Yang <i>et al.</i> (2012)	NH ₃ 0-4 mol L ⁻¹ ; (NH ₄) ₂ SO ₄ 0-4 mol L ⁻¹ ; T = 5-35 °C; t = 1-3 h; ω = 200-800 rpm; S/L = 1:5-1:25; vazão de injeção de ar = 8 ou 12 m ³ h ⁻¹ .	Mistura da solução contendo cobre com 0,5 mol L ⁻¹ ácido oleico; 30 min de mistura; pH 12. Redução do licor purificado com NaH ₂ PO ₄ para produção de pó fino.	Cominuição, separação eletrostática, gravítica e magnética; purificação do licor com extratante orgânico LIX 84.
Guimarães <i>et al.</i> (2014)	Eletrodos de aço inoxidável 304 (anodo: cesto; catodo: placa ≈ 10cm ² área exposta); 2g amostra; H ₂ SO ₄ 180 g L ⁻¹ ; CuSO ₄ 40 g L ⁻¹ ; E _{anódico} = 0,7 V Ag/AgCl/KCl _{sat} ; T = 25 ou 40 °C; t = 6,5 h; ω = 0 ou 415 rpm, com e sem agitação mecânica do cesto.		Cominuição (0,2 < d < 0,4 mm) e concentração por separador de ar.
Fogarasi <i>et al.</i> (2014)	HCl 0,3 mol L ⁻¹ ; FeCl ₃ 0,1-0,64 mol L ⁻¹ ; S/L = 1:8 g mL ⁻¹ , vazão do eletrólito = 20 mL min ⁻¹ , ω = 30 rpm.	Eletrodos: placas de grafite (90 cm ² por eletrodo); T = ambiente (não especificada); i = 4-12 mA cm ⁻² ; t = 240 min (12 h para o ensaio em escala maior).	Sem pré-tratamento mecânico. Reator químico conectado em série com célula eletroquímica.

Meccuci e Scott (2002) obtiveram percentuais elevados de lixiviação de Cu usando HNO_3 como agente lixiviante, atingindo dissolução completa para a condição de 6 mol L^{-1} após 360 min. A extração foi mais rápida na temperatura de 80 °C, o que foi explicado pela degradação das resinas poliméricas que recobrem as placas, permitindo o maior contato das camadas internas da estrutura laminada com a solução. Para testar a possibilidade de recuperação do Cu remanescente na solução por eletrodeposição, os autores prepararam uma solução sintética contendo apenas os elementos de interesse. Foi observado que a eficiência de corrente aumentou com a densidade de corrente aplicada e diminuiu com a concentração de HNO_3 . Em virtude dos fenômenos de redissolução dos depósitos e evolução de hidrogênio, a eficiência de deposição de Cu foi baixa, sendo que na melhor condição avaliada (HNO_3 0,5 mol L^{-1} e 20 mA cm^{-2}), o valor atingido foi de 43 %. Alternativamente, os autores investigaram a possibilidade de recuperação simultânea de cobre no catodo e chumbo (como PbO_2) no anodo. Os estudos preliminares demonstraram ser possível obter Cu no catodo e PbO_2 no anodo com 98 % e 99,8 % de eficiência de corrente, respectivamente, para uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} .

Veit *et al.* (2006) também investigaram a recuperação de Cu em rota que envolve lixiviação e eletrorrecuperação. Os autores utilizaram tanto PCI inteiras obtidas de diversos EEE como apenas os componentes eletrônicos, porém essas matérias-primas foram tratadas separadamente. A fração mais fina ($0,50 < d < 1,00$ mm) foi dissolvida em solução de água régia ou H_2SO_4 e submetida à eletrorrecuperação. A lixiviação em ambos os sistemas e para os dois tipos de amostras resultou em eletrólito contendo cerca de 5 g L^{-1} de Cu. Embora a concentração média de cobre em solução tenha sido baixa, o que implicou baixas eficiências de corrente ($\text{EC}\%_{\text{média}} = 30,5$ % no sistema 1 e 41 % no sistema 2), os resultados mostraram ser possível recuperar praticamente todo o cobre contido em aproximadamente 120 min de processo em ambos os sistemas. No sistema 1, a EC foi menor, possivelmente em virtude da presença de NO_3 que atuou como agente oxidante no meio, promovendo a dissolução do depósito recém formado. No caso da amostra de PCI inteiras, o melhor resultado foi para o sistema 2 e com 60 min de eletrorrecuperação, resultando em um depósito com pureza de 99,5 %. Para a

amostra de componentes eletrônicos, a melhor condição foi no sistema 1 e com 30 min de eletrorrecuperação, resultando em um depósito pureza de 99,3 %.

Oishi *et al.* (2007) investigaram a recuperação de Cu a partir de PCI em rota que envolve lixiviação em sistemas amoniacais contendo sulfato ou cloreto, seguida por extração por solventes e eletrorrecuperação. Nos sistemas propostos, Cu^{2+} foi utilizado como agente oxidante, permitindo a lixiviação seletiva para os metais que formam complexos solúveis estáveis em meio amoniacal (*i.e.*, Cu, Zn, Pb e Mn). Outros metais como Ni, Fe, Sn e Al não foram lixiviados em quantidades significativas em razão da formação de camada passiva de óxido em $\text{pH} = 10$. O percentual de lixiviação de cobre foi de 21 e 12 % para os sistemas contendo sulfatos e cloretos, respectivamente. A etapa de extração por solventes foi eficaz na remoção da maior parte das impurezas lixiviadas, deixando o complexo amoniacal com Cu (I) para posterior eletrorrecuperação. Nesta última etapa, de acordo com os autores, foi possível obter depósitos de cobre com poucas impurezas associadas (24 e 1,1 mg kg^{-1}) e com consumo específico de energia elétrica mais baixo em relação ao praticado industrialmente (1300 kWh t^{-1} e 500 kWh t^{-1}), para o sistema contendo sulfato e cloreto, respectivamente.

O processo desenvolvido por Yang *et al.* (2011) envolveu a lixiviação das partículas em sistema $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ e recuperação de Cu na forma de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Na lixiviação, foram investigados: concentração de H_2SO_4 , adição de H_2O_2 30 %, temperatura inicial, tempo de lixiviação, razão sólido-líquido e efeito do tamanho das partículas. Os autores concluíram que tanto a adição de ácido quanto a de H_2O_2 aumenta o percentual de recuperação de cobre até um valor limite, nesse caso, 100 mL de H_2SO_4 15 %m/m e 10 mL de H_2O_2 30 % (para 10 g de amostra). A melhor condição para a razão S/L foi de 1/10 e o processo pôde ser eficientemente conduzido à temperatura inicial ambiente (≈ 23 °C) e no tempo de reação de 3 h. A concentração inicial de Cu^{2+} não influenciou significativamente a recuperação de cobre até 13 g L^{-1} . Nas condições ótimas, o percentual de lixiviação de cobre foi de aproximadamente 90 %. O trabalho cita que é possível recuperar Cu do licor como sulfato a partir de concentração e cristalização e que a solução final pode ser utilizada como agente lixiviante de novas amostras, obtendo-se percentuais de recuperação acima de 90 % nos cinco ciclos avaliados.

Le *et al.* (2011) propuseram a recuperação de Cu de PCI de computadores por meio de lixiviação e eletrorrecuperação ou redução com H₂. Na lixiviação, foi investigada a influência da concentração de HNO₃, a densidade da polpa e a temperatura de reação no percentual de cobre lixiviado. Os resultados indicaram que o aumento da concentração de ácido favoreceu a extração do metal. Na maior condição testada (*i.e.*, 7,5 mol L⁻¹) foi possível obter ≈ 99% de lixiviação em apenas 10 min de reação. Entretanto, os autores sugerem que a concentração ideal seja de 3,5 mol L⁻¹ em virtude da etapa posterior que necessita de pH ajustado em 1,5. As outras condições ideais para o processo foram: temperatura de 50 °C e densidade de polpa de 120 g L⁻¹. Após purificação do licor com extrator específico para o Cu²⁺, a solução resultante continha 86,05 g L⁻¹ de Cu. Segundo os autores, ela pode ser submetida à eletrorrecuperação para a produção de catodos ou à redução com H₂ para a produção de pó metálico. Ambos os processos, no entanto, não foram abordados no trabalho, sendo somente sugeridos ao leitor.

Yang *et al.* (2012) também avaliaram o efeito de diversas variáveis na lixiviação de Cu a partir de PCI com o objetivo de recuperar o metal na forma de pó. As amostras com d < 2 mm foram submetidas à lixiviação amoniacal. As melhores condições de processo obtidas para essa etapa foram: 2 mol L⁻¹ de amônia, 2 mol L⁻¹ de sulfato de amônio, taxa de agitação de 400 rpm, tempo de lixiviação de 2 h, razão S/L de 1:10 g cm⁻³, temperatura de 35 °C e vazão de ar injetado de 12 m³ h⁻¹. Nessas condições, os autores obtiveram um percentual de lixiviação de Cu de 96,7 %, resultando em um licor contendo 22,18 g L⁻¹ de Cu²⁺. Após purificação do licor com extrator específico para o Cu²⁺, a solução resultante continha 39,25 g L⁻¹ de Cu²⁺ e baixa concentração de impurezas (menos de 0,05 g L⁻¹). O cobre foi então recuperado sob a forma esférica e particulada (d_{médio} = 1,5 μm) e com pureza elevada (99,99 %) através da redução com NaH₂PO₂.

Guimarães *et al.* (2014) utilizaram em seus experimentos uma célula na qual o Cu contido na amostra foi eletroquimicamente lixiviado no anodo e simultaneamente recuperado no catodo via eletrodeposição. Os autores avaliaram a influência de diversos fatores na cinética da reação eletroquímica e na recuperação aparente de cobre, como temperatura, agitação mecânica do cesto anódico e agitação magnética do eletrólito. Foi

verificado que a agitação do cesto favoreceu a dissolução do conteúdo metálico das amostras, sendo observados maiores valores de corrente anódica e durante um intervalo de tempo maior. Essa agitação melhorou o contato elétrico entre as partículas metálicas (que tende a diminuir conforme a dissolução se processa) e também facilitou o transporte de massa na região anódica, favorecendo a cinética da reação. Tanto a agitação magnética do eletrólito quanto o aumento de temperatura favoreceram a dissolução anódica e a recuperação aparente de Cu no catodo, porém a agitação do eletrólito foi ainda mais efetiva nesse sentido. A 25 °C e 415 rpm, a recuperação de Cu foi de 96 % após 15 h, enquanto a 40 °C e sem agitação, a recuperação foi de 90 % no mesmo período. Os autores concluíram que foi possível depositar Cu de alta pureza no catodo e que cerca de 50 % da massa depositada adveio da eletrodissolução das partículas de PCI (após 21 h de experimento, a 25 °C e agitação somente do cesto).

Fogarasi *et al.* (2014) desenvolveram um processo para recuperar Cu a partir de PCI sem nenhum tratamento mecânico prévio. O método baseia-se na oxidação de metais contidos na amostra por íons Fe^{3+} (reator químico), deposição principalmente de Cu no catodo e regeneração de íons Fe^{3+} no anodo (célula eletroquímica). Para o sistema proposto, os autores investigaram a influência da concentração inicial de FeCl_3 e a densidade de corrente aplicada na célula eletroquímica principalmente sobre os parâmetros de eficiência de dissolução e eficiência de corrente catódica. Para o processo global, os autores concluíram que os melhores resultados foram para a concentração inicial de FeCl_3 de $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de 4 mA cm^{-2} , que resultou em eficiências de dissolução e de deposição de quase 80 % e 35 %, respectivamente, além de um depósito com teor de Cu de aproximadamente 92 %m/m. A reprodução dessas condições em uma maior escala (1:10) e em 12 h apresentou eficiências de dissolução e de deposição de 90 % e 63 %, respectivamente, com teor de Cu depositado de 99 % m/m. A análise do sólido residual indicou que este é constituído por uma mistura de Cu, Sn e Au não-dissolvido, bem como por AgCl , PbCl_2 e não-metálicos. Os autores afirmaram ainda que os teores de Au e Ag são 25 e 20 vezes maior que a amostra inicial, respectivamente, mas que o alto teor remanescente de Cu ($\approx 50\%$) pode comprometer a lixiviação de Au presente nesse material, devido ao possível consumo

elevado de reagentes. Desse modo, é necessário aumentar o tempo de processamento das placas no reator para reduzir a concentração de cobre no resíduo gerado.

A análise dos trabalhos apresentados permite concluir que a maior parte utiliza as placas sem os componentes eletrônicos e realiza algum tipo de pré-tratamento (cominuição, separação magnética, elétrica e/ou gravítica) para aumentar o grau de liberação dos constituintes e concentrar a fração metálica. Os estudos aprofundam muito mais nas etapas de lixiviação e purificação do licor do que na etapa de recuperação do metal. Portanto, um estudo sistemático das variáveis que influenciam a recuperação de cobre a partir de licor gerado no contexto do tratamento de PCI pode contribuir significativamente para o desenvolvimento de uma tecnologia eficiente, justificando a relevância do presente trabalho. É importante mencionar ainda que processos de eletrorrecuperação de metais em meio clorídrico, nítrico e amoniacal podem apresentar baixa viabilidade econômica em função de custos elevados, ocorrência de reações secundárias com produção de espécies tóxicas e degradação de materiais.

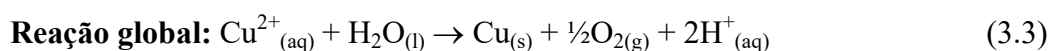
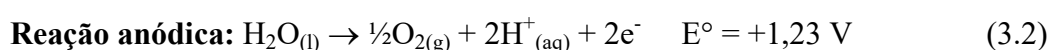
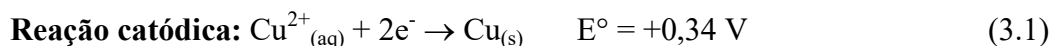
3.5 Eletrorrecuperação de cobre

Industrialmente, o processamento hidrometalúrgico dos minerais de cobre envolve as etapas de lixiviação, extração por solventes e eletrorrecuperação (Schlesinger *et al.*, 2011). A última etapa para a obtenção de cobre metálico de elevada pureza é, portanto, a eletrorrecuperação, processo no qual os íons Cu^{2+} presentes na solução de alimentação das cubas difundem e migram para a superfície dos catodos, onde são reduzidos à forma metálica. As particularidades da eletrorrecuperação de cobre serão abordadas a seguir.

3.5.1 Aspectos gerais

A eletrorrecuperação é o método mais empregado para a obtenção de metais de alta pureza a partir de soluções aquosas purificadas, sendo extensamente usada na produção industrial de Au, Cu, Ni, Zn, dentre outros metais. O processo baseia-se no fornecimento de corrente elétrica contínua ao sistema de modo a favorecer as reações eletroquímicas de interesse (*i.e.*, redução do íon metálico ou molécula contendo este íon

no catodo e oxidação de moléculas de água e outras espécies no anodo). No contexto do processamento hidrometalúrgico do cobre, a semirreação catódica envolve a redução dos íons Cu^{2+} presentes no eletrólito a cobre metálico, enquanto a semirreação anódica caracteriza-se pela oxidação das moléculas de água a $\text{O}_{2(\text{g})}$ e H^+ , conforme representado nas equações 3.1 a 3.3 (Free, 2013):



Do ponto de vista termodinâmico, a aplicação de um potencial externo de 0,9 V a um sistema em condições-padrão (*i.e.*, atividade unitária das espécies aquosas e pressão parcial de $\text{O}_{2(\text{g})}$ igual a 1 bar) é necessária para que a reação representada pela equação 3.3 ocorra. Contudo, em virtude da cinética eletroquímica dessas reações e de fatores relacionados às resistências da solução e dos condutores metálicos (contatos) à passagem da corrente elétrica, a tensão necessária para que o processo ocorra é significativamente superior (1,5-2,5 V). Assim, a tensão medida em uma célula eletrolítica pode ser expressa como uma contribuição de vários termos, de acordo com a equação 3.4 (Gupta e Mukherjee, 1990; Free, 2013).

$$\Delta V = \Delta V_{\text{teórico}} + \eta_{\text{anódico}} + \eta_{\text{catódico}} + \text{IR}_{\text{solução}} + \text{IR}_{\text{barramento}} \quad (3.4)$$

Onde $\Delta V_{\text{teórico}}$ representa a diferença de potencial entre as semirreações (contribuição termodinâmica), η os sobrepotenciais (contribuição cinética) e $\text{IR}_{\text{solução}}$ e $\text{IR}_{\text{barramento}}$ as contribuições das quedas ôhmicas originadas pela resistência à passagem da corrente elétrica no eletrólito e nos contatos eletrodos-barramentos da célula, respectivamente. O sobrepotencial de evolução de oxigênio ($\eta_{\text{anódico}}$) é, sem dúvida, o termo de maior contribuição do potencial aplicado na célula, correspondendo a aproximadamente metade de seu valor (Gupta e Mukherjee, 1990). Consequentemente, grande parte do consumo energético do processo decorre da reação anódica, o que justifica o grande

interesse da comunidade científica no desenvolvimento de anodos especiais que aumentem a atividade eletrocatalítica da água, reduzindo o sobrepotencial anódico e o consumo de energia associado (Nikoloski e Nicol, 2009).

De maneira geral, a eletrorrecuperação de cobre é praticada industrialmente utilizando catodos de aço inoxidável 316L (chamados de catodos permanentes) e, em algumas unidades mais antigas, placas de partida de cobre (*starter sheets*). Os anodos mais comuns são feitos de Pb contendo Ca (0,07-0,08 %m/m) e Sn ($\approx 1,35$ %m/m) como elementos de liga. A função do estanho nessa composição é de aumentar a resistência mecânica e a resistência à corrosão do anodo. O cálcio também é adicionado para reforçar a resistência mecânica da placa. As células (ou cubas) eletrolíticas são geralmente construídas em concreto polimérico, cujas dimensões típicas variam entre 6,5 a 8 m de comprimento, aproximadamente 1,2 m de largura e 1,5 m de profundidade. Catodos e anodos são dispostos de maneira intercalada dentro desses tanques, mantendo-se constante as distâncias entre eles (cerca de 5 cm). Uma unidade industrial contém diversas células, as quais possuem muitos eletrodos (tipicamente 60-84 catodos e um anodo a mais em relação ao número de catodos). Os eletrodos são conectados em paralelo entre si, porém as células existentes em um circuito são conectadas em série. A energia elétrica advinda das linhas de transmissão da concessionária é adequada aos requisitos de operação por meio de equipamentos de redução de tensão (transformadores) e de conversão para corrente contínua (retificadores) (Schlesinger *et al.*, 2011).

Nas unidades industriais, o eletrólito purificado na etapa de extração por solventes flui continuamente a partir de um reservatório para as cubas eletrolíticas, alimentando-as por tubulações posicionadas geralmente na base dos tanques. O eletrólito é alimentado nas células a uma vazão de aproximadamente $0,08 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ por m^2 de área catódica e a sua saída ocorre por transbordo. Cada catodo permanece dentro da cuba por um período de 4 a 7 dias, ao final do qual é retirado e direcionado à etapa de extração (industrialmente denominada “estripamento”), onde o depósito metálico obtido é lavado e removido do substrato (no caso do catodo permanente). É comum realizar periodicamente a limpeza da superfície útil do catodo antes de iniciar um novo ciclo de deposição, objetivando a

eliminação de metais residuais que permanecem aderidos nos catodos e pites de corrosão, normalmente causados pela presença de cloreto no eletrólito. O método mais comum para isto é a escovação da superfície com escova de aço rotativa (Schlesinger *et al.*, 2011).

Algumas implicações práticas da eletrorrecuperação de cobre devem ser destacadas. Ao longo de seu percurso dentro das células, o eletrólito torna-se cada vez mais ácido em decorrência do processo de oxidação da água (equação 3.2). Por esse motivo, parte da solução exaurida é reutilizada na etapa de extração por solventes para transferir o cobre para a fase aquosa. Além disso, as bolhas de oxigênio formadas no anodo tendem a coalescer entre si formando bolhas maiores, as quais ascendem para a superfície e colapsam na interface eletrólito-ar. A ruptura constante dessas bolhas espalha gotículas de solução ácida contendo metais para o ambiente, provocando danos aos equipamentos industriais e representando risco à saúde dos trabalhadores da área. Esse fenômeno, conhecido como “névoa ácida”, é minimizado na prática pelo uso de esferas de plástico que flutuam sobre o eletrólito, atuando como uma barreira física para a projeção das microbolhas de eletrólito para o ar. Algumas unidades também operam com a adição de surfactante como agente químico supressor para reduzir a tensão superficial das bolhas. Ainda, boas condições de ventilação do ambiente e sistemas de captura sobre as células são métodos adotados por algumas indústrias para reduzir os impactos diretos associados à névoa ácida (Schlesinger *et al.*, 2011; Shakarji *et al.*, 2013).

3.5.2 Parâmetros de controle do processo

O desempenho da eletrorrecuperação é avaliado principalmente por três indicadores: a produtividade industrial, o consumo específico de energia elétrica (CEEE) e a qualidade dos depósitos metálicos produzidos (Aqueveque *et al.*, 2015). O nível de produtividade está intimamente relacionado com o parâmetro de eficiência de corrente (EC) da célula. Idealmente, toda a corrente elétrica fornecida ao sistema é usada na redução dos íons Cu^{2+} nos catodos. Contudo, perdas de corrente ocorrem na prática, tornando a EC inferior a 100 %. Mau contato nas conexões elétricas, circulação insuficiente do eletrólito, pontos de curto-circuito e ocorrência de reações secundárias indesejáveis são

alguns fatores que contribuem para essas perdas (Gupta e Mukherjee, 1990; Wiechmann *et al.*, 2010). A EC é determinada na prática pela razão entre a massa do depósito obtido e a massa teórica prevista pela lei de Faraday, segundo a qual um equivalente-grama de metal deposita-se no catodo pela passagem de um equivalente de elétrons na interface eletrólito-eletrodo (equação 3.5) (Free, 2013).

$$m_{\text{(teórica)}} = \frac{M i t}{n F} \quad (3.5)$$

Onde M é a massa atômica do elemento, i é a corrente elétrica total fornecida, t é o tempo de deposição, n é o número de elétrons envolvidos na reação global e F a constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹). Assim, a EC pode ser calculada de acordo com a equação 3.6 (Free, 2013).

$$EC (\%) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Cu teórica})} = \frac{m(\text{Cu}) n F}{M i t} 100 \quad (3.6)$$

O processo de eletrorrecuperação envolve gastos energéticos substanciais que impactam diretamente nos custos de produção. Por isso, um dos indicativos de desempenho de uma unidade industrial é a avaliação do consumo de energia elétrica em relação à quantidade de massa de metal depositado. É comum avaliar esse parâmetro em termos do CEEE em kWh por tonelada de metal produzido, como expresso pela equação 3.7 (Free, 2013).

$$CEEE (\text{kWh.t}^{-1}) = \frac{n F |V|}{3,6 M (EC)} \quad (3.7)$$

Onde V representa a diferença de potencial da célula que, neste trabalho, será referida como voltagem. Na prática industrial, a eficiência de corrente na eletrorrecuperação de cobre varia dependendo da eficácia da etapa de purificação do licor (vide tabela 3.2). O uso de anodos especiais como os *DSA* (*Dimensionally Stable Anodes*) – malhas de Ti recobertas com óxidos de Ta, Ir ou Ru – pode reduzir o sobrepotencial anódico em até 500 mV, contribuindo para a redução dos custos associados ao consumo de energia

elétrica (Loutfy e Leroy, 1978). Moats (2008) indicou que a substituição dos anodos convencionais de PbSnCa por *DSA* na eletrorrecuperação de cobre pode gerar uma economia anual de US\$ 174 (para uma densidade de corrente aplicada de 350 A m^{-2} e preço do kWh de US\$ 0,15).

A Tabela 3.2 apresenta alguns valores típicos de condições operacionais praticadas e indicadores de desempenho para a eletrorrecuperação de cobre fornecidos por diferentes unidades industriais do mundo (EUA, Chile, Peru, Europa e África) (Robinson *et al.*, 2013; Schlesinger *et al.*, 2011).

Tabela 3.2 - Condições operacionais típicas na eletrorrecuperação industrial de cobre.

[Cu] (g L^{-1})	35-70	Densidade de corrente (A m^{-2})	189-291
[H ₂ SO ₄] (g L^{-1})	42-180	EC (%)	81,9-93,0
[Fe] (g L^{-1})	0,5-3,7	CEEE (kWh t^{-1})	1800-2200
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	38-60	Vazão ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	15-27

É importante considerar, ainda, a qualidade dos depósitos produzidos na operação. A pureza do metal depositado deve ser compatível com as exigências de mercado. Nesse sentido, o nível de impurezas codepositadas ou incorporadas deve ser mínimo a fim de não comprometer as propriedades do cobre requeridas para as diversas aplicações. Além disso, os depósitos devem possuir propriedades mecânicas adequadas para resistir aos esforços aplicados pelas máquinas de extração (Majuste, 2018).

Diversos fatores influenciam esses três indicadores críticos de processo, como propriedades físico-químicas do eletrólito e impurezas associadas, densidade de corrente fornecida, temperatura, distância entre os eletrodos, entre outros. Assim, o ajuste e monitoramento constante desses fatores são imprescindíveis para a manutenção do desempenho adequado da unidade (Aqueveque *et al.*, 2015).

3.5.3 Efeito das propriedades do eletrólito

Propriedades como densidade, viscosidade e condutividade elétrica dos eletrólitos impactam significativamente no consumo de energia e na qualidade dos depósitos obtidos por eletrorecuperação. A condutividade elétrica tem influência direta nesse consumo: soluções mais condutoras demandam menor gasto energético em razão da melhor eficiência no transporte de cargas. Por sua vez, a densidade e a viscosidade das soluções afetam os fenômenos de transferência de calor e massa (Subbaiah e Das, 1989). Os eletrólitos mais densos e viscosos também dificultam a sedimentação de impurezas particuladas presentes (*e.g.*, PbO₂ desprendido do anodo), aumentando, assim, a possibilidade de ocorrer contaminação e nodulação dos depósitos metálicos em formação (Schlesinger *et al.*, 2011).

No contexto dos eletrólitos típicos da eletrorecuperação de cobre, observa-se que o acréscimo da concentração de cobre ou da concentração de ácido no sistema resulta no aumento da densidade e viscosidade da solução. Price e Davenport (1980) utilizaram soluções sintéticas com concentrações de H₂SO₄ e de Cu compatíveis com as praticadas industrialmente para avaliar o efeito sobre essas propriedades. Os autores verificaram que a densidade e a viscosidade da solução aumentaram quase 6 % e 27 %, respectivamente, quando a concentração de Cu²⁺ foi elevada de 10 g L⁻¹ para 35 g L⁻¹ (parâmetros fixos: H₂SO₄ 47,80 g L⁻¹ e 40 °C). Semelhantemente, ao elevar a concentração de H₂SO₄ de 47,80 g L⁻¹ para 191,20 g L⁻¹, a densidade e a viscosidade da solução aumentaram, nesta ordem, cerca de 7 % e 30 % (parâmetros fixos: Cu²⁺ 35 g L⁻¹ e 40 °C). Os autores formularam as seguintes equações empíricas que descrevem a influência da concentração de cobre, acidez e temperatura nos parâmetros de densidade e viscosidade do eletrólito, respectivamente (equações 3.8 e 3.9).

$$d \pm 0,005 \text{ g L}^{-1} = 1,01856 + 0,00238[\text{Cu}] + 0,00054[\text{H}_2\text{SO}_4] - 0,00059T \quad (3.8)$$

Onde [Cu] e [H₂SO₄] são as concentrações de Cu e H₂SO₄ em g L⁻¹ e T a temperatura em °C.

$$\eta = 10^{-6}(1592 + 0,0108[\text{H}_2\text{SO}_4]^2 + 2,373[\text{H}_2\text{SO}_4] + 29,93[\text{Cu}] + 76,48[\text{Cu}]^{1/2})\exp\left(\frac{1890}{T(\text{K})}\right) \quad (3.9)$$

Com $\eta \pm 0,1$ cP para as temperaturas até 50 °C e $\eta \pm 0,04$ cP para temperaturas entre 50 e 70 °C.

Subbaiah e Das (1989) também realizaram medidas de densidade e viscosidade de eletrólitos de cobre sintéticos e o mesmo efeito foi observado. Ao elevar a concentração de Cu^{2+} de 1,04 g L⁻¹ para 43,5 g L⁻¹, a densidade e a viscosidade da solução aumentaram, nesta ordem, cerca de 3 % e 41 % (parâmetros fixos: H_2SO_4 151,3 g L⁻¹ e 30 °C). Em relação ao efeito da acidez, observou-se que o aumento da concentração de H_2SO_4 de 46,8 g L⁻¹ para 141 g L⁻¹ resultou em aumentos de densidade e de viscosidade da ordem de 5 % e 18 %, respectivamente (parâmetros fixos: Cu^{2+} 4,89 g L⁻¹ e 30 °C).

Ambos os estudos citados anteriormente também investigaram o efeito das concentrações de H_2SO_4 e de Cu^{2+} na condutividade das soluções. Os resultados demonstraram o efeito preponderante da concentração de H_2SO_4 sobre a condutividade do eletrólito, sendo que as soluções mais ácidas exibiram condutividades mais elevadas. Por exemplo, Price e Davenport (1980) verificaram que a condutividade da solução aumentou quase três vezes quando a concentração de H_2SO_4 foi elevada de 47,80 g L⁻¹ para 191,2 g L⁻¹ (parâmetros fixos: Cu^{2+} 35 g L⁻¹ e 40 °C). Essa tendência positiva pode ser explicada pela maior mobilidade dos íons H^+ que facilitam a condução elétrica no meio. Este efeito leva a uma redução da voltagem da célula de eletrorecuperação e do consumo de energia (Free, 2013). Já a concentração de Cu^{2+} teve efeito contrário na condutividade do eletrólito: sua elevação de 10 g L⁻¹ para 35 g L⁻¹ causou redução na propriedade de aproximadamente 9 % (parâmetros fixos: H_2SO_4 47,80 g L⁻¹ e 40 °C).

Outra importante variável de processo analisada nos experimentos de Price e Davenport (1980) e Subbaiah e Das (1989) é a temperatura do eletrólito. Nos dois trabalhos, a influência da temperatura na densidade foi mínima, podendo ser observado um ligeiro decréscimo em seu valor à medida que a temperatura foi elevada. Entretanto, os reflexos na viscosidade e na condutividade das soluções foram mais relevantes: o aumento da

temperatura causou a redução significativa na viscosidade e aumento considerável da condutividade. Por exemplo, Price e Davenport (1980) registraram uma diminuição na viscosidade absoluta de 38 % quando a temperatura foi elevada de 20 °C para 40 °C (parâmetros fixos: Cu^{2+} 35 g L⁻¹ e H_2SO_4 143 g L⁻¹). Em tais condições, a condutividade registrada aumentou 23 %.

O trabalho de Subbaiah e Das (1989) ainda avaliou o efeito das propriedades do eletrólito sobre a difusividade dos íons Cu^{2+} . Os resultados mostraram que tanto o aumento da concentração de cobre quanto de ácido resultou na redução do coeficiente de difusão dos íons Cu^{2+} no meio, o que pode ser atribuído às forças de interação entre as espécies, aos fenômenos de hidratação dos íons e ao aumento da viscosidade da solução. Nesse caso, a temperatura também influencia na difusividade das espécies, pois modifica a viscosidade do eletrólito. O valor de difusividade reduziu 28 % quando a concentração de Cu^{2+} foi elevada de 1,04 g L⁻¹ para 43,5 g L⁻¹. A seguinte equação empírica foi desenvolvida para correlacionar as variáveis de concentração de cobre, acidez e temperatura sobre a difusividade dos íons Cu^{2+} (equação 3.10).

$$D \times 10^5 \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} = -0,570 - 0,00164 [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0,00175 [\text{Cu}] + 0,0607T \quad (3.10)$$

Onde [Cu] e $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ são as concentrações de Cu e H_2SO_4 em g L⁻¹ e T a temperatura em °C.

O coeficiente de difusão é uma importante propriedade físico-química em virtude de sua relação com a densidade de corrente praticada na eletrorecuperação. Em teoria, quanto maior a densidade de corrente praticada, maior a taxa de deposição catódica e, assim, maior a produtividade da unidade. Contudo, a partir de um determinado valor de polarização do sistema, a taxa de reação eletroquímica atinge um valor máximo visto que o processo torna-se controlado pela difusão dos íons Cu^{2+} na camada de líquido estagnado existente na superfície do catodo. Esse valor de densidade de corrente máxima é denominado “densidade de corrente limite” e pode ser matematicamente expresso pela equação 3.11 (desprezando-se efeitos de migração) (Free, 2013).

$$i_L = - \frac{n F D C_b}{\delta} \quad (3.11)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, D o coeficiente de difusão dos íons Cu^{2+} no meio, C_b a concentração de cobre no seio da solução e δ a espessura da camada de líquido estagnado. O sinal negativo da equação é utilizado para especificar que se trata de um processo catódico. Percebe-se, desse modo, que a redução da difusividade dos íons Cu^{2+} causada pelo aumento das concentrações de cobre e ácido no eletrólito resulta em uma menor densidade de corrente limite e, portanto, em uma menor produtividade possível para uma unidade. Vale ressaltar, no entanto, que as unidades de eletrorecuperação operam com densidades de corrente bem abaixo da corrente limite em virtude de seu efeito sobre as características estruturais dos depósitos formados. Densidades de corrente superiores a 50 % do valor da corrente limite estão associadas a depósitos nodulares, cuja formação pode resultar em pontos de curto-circuito durante o processo, além de possibilitar a oclusão de eletrólito nos depósitos, reduzindo a sua pureza (Schlesinger *et al.*, 2011; Free, 2013).

3.5.4 Efeito de impurezas

Analogamente ao que foi exposto sobre as concentrações de ácido e de cobre em solução, impurezas metálicas advindas do processamento hidrometalúrgico de diversas fontes de cobre também podem modificar as propriedades físico-químicas do eletrólito. Subbaiah e Das (1989) avaliaram a influência das seguintes impurezas comuns à maioria dos licores produzidos: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . Os autores verificaram que o aumento da concentração de qualquer uma dessas impurezas refletiu no aumento da viscosidade e da densidade do eletrólito. Por exemplo, a variação da concentração de Fe^{3+} de $0,779 \text{ g L}^{-1}$ para $15,80 \text{ g L}^{-1}$ resultou em aumento da densidade de aproximadamente 3 % e da viscosidade absoluta de quase 21 % (parâmetros fixados: Cu^{2+} $41,6 \text{ g L}^{-1}$, H_2SO_4 $163,5 \text{ g L}^{-1}$ e $30 \text{ }^\circ\text{C}$). O efeito sobre a condutividade da solução foi similar ao que foi observado para o cobre, isto é, a presença das impurezas investigadas resultou na redução da condutividade da solução. Na condição de Cu^{2+} $41,6 \text{ g L}^{-1}$, H_2SO_4 $163,5 \text{ g L}^{-1}$ e a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ houve uma redução de 11,5 % com a elevação da concentração de Fe^{3+} de $0,779 \text{ g L}^{-1}$ para $15,80 \text{ g L}^{-1}$. A queda na condutividade

elétrica impacta diretamente no consumo de energia elétrica e, assim, os níveis de impurezas contidas no eletrólito devem ser mantidos baixos. Para o Fe^{3+} , indica-se que sua concentração seja mantida abaixo de 2 g L^{-1} (Schlesinger *et al.*, 2011).

A presença de íons Fe^{3+} é conhecidamente prejudicial ao processo de eletrorecuperação de cobre por consumir os elétrons destinados à redução dos íons Cu^{2+} , reduzindo a eficiência de corrente do processo, conforme equação 3.12 (Free, 2013).



A literatura indica que a cada 1 g L^{-1} de Fe^{3+} em solução, a eficiência de corrente reduz-se em aproximadamente 2,5 % (Schlesinger *et al.*, 2011). Das e Krishna (1996) testaram concentrações de íons férricos entre $0,5$ a 6 g L^{-1} e confirmaram esse efeito deletério na eficiência de corrente da célula. Nas concentrações superiores a 1 g L^{-1} , a eficiência de corrente foi reduzida para valores inferiores a 90 %, atingindo a marca de 75% em uma dada condição de processo (fluxo de circulação do eletrólito de $0,16 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e 6 g L^{-1} de Fe^{3+}).

Embora as impurezas mencionadas sejam as mais frequentes nesses eletrólitos, outros cátions metálicos têm sido detectados em solução com o advento do processamento de fontes secundárias de cobre. O presente trabalho abordará particularmente o efeito do zinco na etapa de eletrorecuperação, uma vez que esta é a impureza predominante no eletrólito produzido, no contexto das características da matéria-prima preparada e rota em desenvolvimento no DEMET-UFMG (ver item 3.6).

Apesar de não constituir em uma espécie eletroativa no sistema dada à ampla diferença entre o seu potencial de redução em relação ao cobre ($E^{\circ}_{\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$ e $E^{\circ}_{\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$), a presença de zinco pode ter efeitos significativos na cinética de deposição do metal e na qualidade do depósito metálico. Até o presente momento, essa influência não é bem compreendida cientificamente e o único trabalho encontrado na literatura é o de Muresan *et al.* (1999). Nesse estudo, os autores investigaram o efeito do zinco em concentrações na faixa de 10 a 500 mg L^{-1} em um eletrólito contendo 30 g L^{-1} de Cu^{2+} e

100 g L⁻¹ de H₂SO₄. Os depósitos produzidos para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidos utilizando célula com catodo de latão (área total = 2,25 cm²) entre dois anodos de chumbo, na maioria dos casos utilizando densidade de corrente de 250 A m⁻² por 180 min. Os ensaios de voltametria cíclica e voltametria linear foram realizados em uma taxa de varredura de 20 mV s⁻¹ e em uma faixa de potencial de 0,75 e -0,75 V para a voltametria cíclica e 0 a -0,7 V para a voltametria linear, ambos medidos em relação ao eletrodo de referência de calomelano. Ainda, utilizou-se catodo de cobre (disco) o qual foi rotacionado entre 300 e 1300 rpm em alguns experimentos ou mantido imóvel em outros ensaios.

A partir dos resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas e pela análise das micrografias, os autores concluíram que os íons Zn²⁺ podem ser eletroadsorvidos na interface eletrodo-eletrólito, provocando rugosidades microscópicas nos depósitos, consequentemente aumentando sua superfície ativa de crescimento. Na prática, essa influência na cinética de deposição de cobre foi observada pela modificação na morfologia dos depósitos.

Aspectos não abordados no trabalho de Muresan *et al.* (1999) são o efeito de maiores concentrações de zinco (> 0,5 g L⁻¹) e a influência dessa impureza nas propriedades físico-químicas da solução e nos parâmetros de controle do processo, como a EC e o CEEE. Em relação ao efeito sobre as propriedades do eletrólito, é possível que a presença de zinco no sistema tenha efeito similar ao que foi observado para outros metais no estudo realizado por Subbaiah e Das (1989). Nesse caso, o aumento da concentração de íons Zn²⁺ (na forma de sulfato) causaria a diminuição da condutividade da solução, resultando em maiores voltagens e consumo energético. Ainda, maiores concentrações de Zn²⁺ implicariam o aumento da densidade e da viscosidade do eletrólito, reduzindo a difusividade dos íons Cu²⁺ no meio. Como consequência, a densidade de corrente limite seria reduzida.

Se a densidade de corrente praticada na unidade não for alterada, a fração correspondente à corrente limite (*i.e.*, i/i_L) torna-se maior. Assim, depósitos com morfologia não desejada podem ser formados (como nódulos e dendritas), causando

problemas relacionados a curtos-circuitos e contaminação dos depósitos (Majuste, 2018). Esse efeito na morfologia dos depósitos em relação à fração da densidade de corrente limite na eletrorrecuperação de cobre é ilustrado na Figura 3.2.

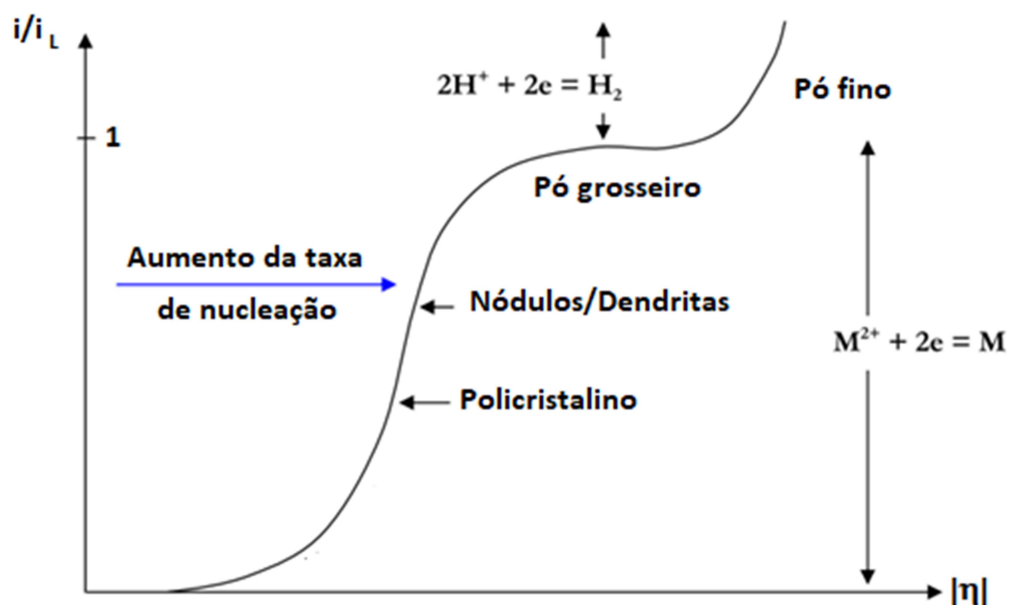


Figura 3.2 - Relação qualitativa entre a fração da densidade de corrente limite e a morfologia dos depósitos formados na eletrorrecuperação de cobre (Adaptado de Nicol, 2008).

A análise da Figura 3.2 permite concluir que a melhor condição de densidade de corrente a ser aplicada corresponde aproximadamente entre 30 e 40 % da corrente limite, na qual se obtém depósitos com morfologia adequada. Outra implicação de se trabalhar com densidades de corrente muito próximas à corrente limite é a modificação microestrutural dos depósitos. Quanto maior é esse valor, maior a taxa de nucleação de cobre metálico no substrato. Taxas de nucleação superiores em relação às taxas de crescimento resultam em depósitos com tamanho de grão menor, o que reflete nas propriedades mecânicas do metal produzido (Nicol, 2008).

3.6 Rota em desenvolvimento no DEMET-UFMG

A rota em desenvolvimento no DEMET-UFMG tem por objetivos principais: (i) a recuperação direta do ouro metálico que recobre os pinos conectores dos componentes eletrônicos de PCI de computadores; (ii) a recuperação eletrolítica de cobre, a partir do licor gerado na lixiviação dessa matéria-prima; e (iii) a possível recuperação de outros elementos metálicos presentes, tal como zinco, estanho e chumbo, seja na forma metálica ou sal inorgânico.

A Figura 3.3 sumariza de forma esquemática as principais operações e processos envolvidos na abordagem em desenvolvimento. No fluxograma proposto, os conectores são separados do restante dos componentes da placa de modo a tratar somente a fração metálica (cerca de 7-9 % em massa para uma PCI típica) (Pimenta *et al.*, 2019), cujo valor econômico é mais atrativo. O desmantelamento dos componentes eletrônicos é realizado utilizando-se soprador térmico para fundir a solda e facilitar a remoção. Em seguida, eles são separados das partes cerâmicas e plásticas utilizando-se pinças e alicates. Todo esse trabalho é feito manualmente, conforme detalhado em Mesquita *et al.* (2018). Sugere-se que os materiais plásticos, cerâmicos, carcaças metálicas, fios de cobre e solda residual – denominados de “materiais diversos” – possam ser diretamente encaminhadas para reciclagem por terceiros.

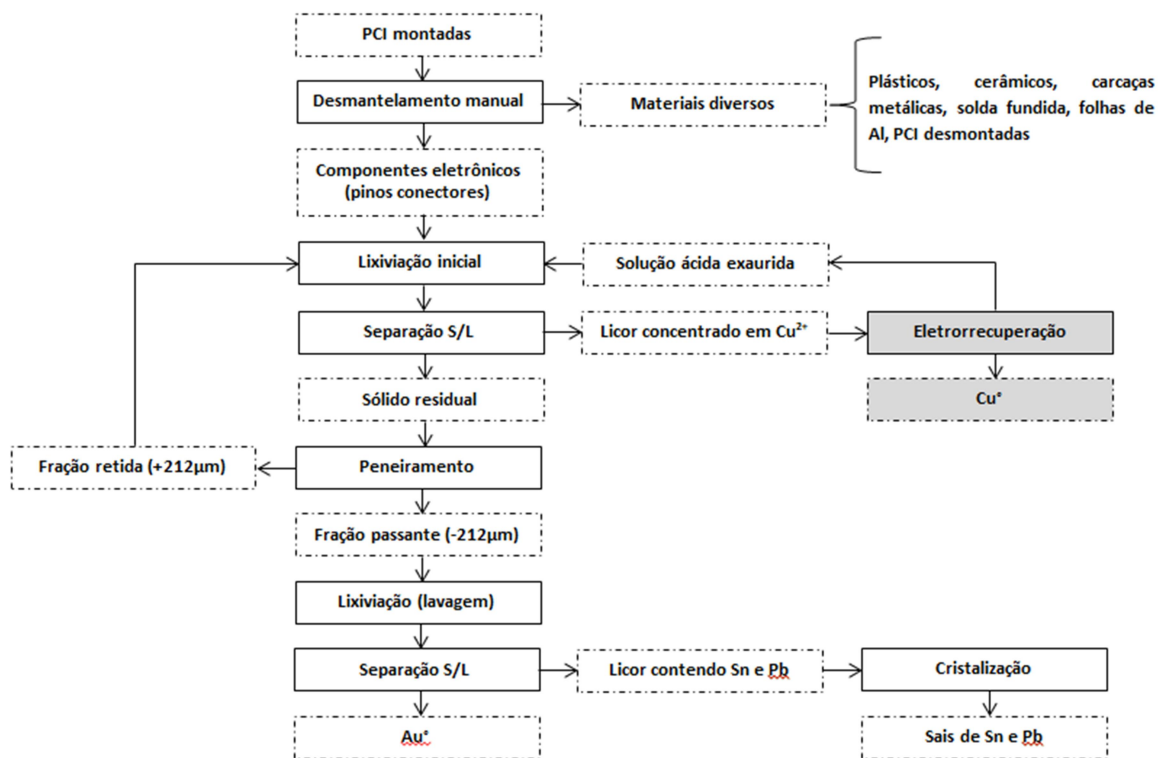


Figura 3.3 - Rota hidro e eletrometalúrgica proposta para a recuperação de metais a partir de componentes eletrônicos de PCI de computadores (Majuste, 2016).

Após a caracterização química individual dos conectores metálicos removidos dos diferentes tipos de componentes, uma amostra global é preparada via mistura, homogeneização e quarteamento para ser lixiviada. A Tabela 3.3 apresenta resultados da análise química quantitativa por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) dos principais metais contidos na amostra global, bem como os respectivos teores no licor de lixiviação gerado nas condições otimizadas e no sólido residual obtido após filtração e peneiramento (fração passante em 212 µm). Observa-se que a amostra global contém teores significativos de Au e Cu, tornando a recuperação desses materiais bastante promissora. Ainda, o teor de Fe contido é bastante reduzido, contribuindo para uma boa eficiência na etapa de recuperação de cobre proposta (*i.e.*, eletrorrecuperação), como será mais bem discutido adiante. O teor de ferro foi minimizado devido à remoção manual de carcaças metálicas presentes nas PCI.

Tabela 3.3 - Teor médio e concentração média dos principais metais contidos na amostra global, no licor de lixiviação e no sólido residual obtido após separação sólido-líquido.

Elemento	Amostra global Teor (% m/m)	Licor de lixiviação Concentração (g L⁻¹)	Sólido residual Teor (% m/m)
Cu	73	30	10
Zn	22	10	0,32
Sn	4,6	0,7	57
Pb	1,5	0,064	5,92
Ni	1,1	0,5	3
Au	0,017	0	8,2
Ag	0,002	0,003	0,07
Pd	0,009	0,004	0,003
Fe	0,010	0,005	0,09

As condições ótimas de lixiviação permitiram a dissolução seletiva do substrato dos conectores (majoritariamente compostos por Cu, Sn e Zn) frente ao recobrimento de ouro, o qual pode ser recuperado diretamente após lixiviação do SnO₂ formado no ambiente oxidante do sistema. O licor gerado na lixiviação apresentou concentração de cobre significativa, comparável à concentração desse metal em eletrólitos industriais. Isso possibilita a sua obtenção na forma metálica através do processo de eletrorrecuperação. O enfoque do presente trabalho é pautado na determinação das condições ótimas para que o cobre seja recuperado de forma eficiente e com menor consumo energético associado, motivo pelo qual a etapa de eletrorrecuperação está destacada no fluxograma apresentado.

A análise da Tabela 3.3 também revela que a concentração de impurezas no licor gerado é bastante reduzida. Elementos como Ag e Pd possuem potencial padrão de redução maior que o cobre, porém estão presentes em baixas concentrações e não tendem a comprometer a eficiência de corrente do processo e pureza do depósito. Ferro é o elemento que possuiria impactos negativos na eficiência de corrente da etapa de eletrorrecuperação, porém sua concentração na solução também é muito reduzida. A

impureza majoritária na solução é o Zn, cujo potencial padrão de redução é bem menor que o do cobre e por isso não tende a depositar no catodo. Entretanto, a presença desse elemento em concentrações elevadas pode afetar as propriedades físico-químicas do eletrólito, podendo ter algum efeito nos parâmetros de desempenho da eletrorrecuperação. Assim, um dos objetivos do presente trabalho é verificar a influência dessa impureza na recuperação do cobre.

Na rota apresentada, sugere-se que as partículas de pinos não lixiviados (fração retida na peneira de 212 μm) retornem à etapa de lixiviação inicial para propiciar a sua dissolução. A fração fina desse sólido residual contém grande quantidade de Au e Sn, além de elementos não lixiviados completamente como Cu e Pb. Acredita-se que através de uma lavagem desse sólido com uma solução adequada os elementos que constituem as impurezas possam ser lixiviados, restando apenas o Au sólido. Sugere-se ainda que o licor originado na lavagem do sólido residual (<212 μm) seja submetido à cristalização, obtendo-se sais de estanho e chumbo. Cabe ressaltar, no entanto, que a viabilidade operacional dessas alternativas será analisada em trabalhos futuros.

A rota em desenvolvimento mostra-se promissora à medida que trata apenas a fração metálica dos componentes eletrônicos e não requer etapas de cominuição e concentração, minimizando o investimento de capital e custos operacionais, o consumo de energia e as perdas associadas às etapas prévias. Adicionalmente, o metal de maior interesse econômico (*i.e.*, Au) permanece estável nas condições de processo e pode ser obtido diretamente na forma metálica. Por fim, a concentração de cobre no licor gerado é compatível com os teores praticados industrialmente o que, somado ao teor reduzido de impurezas prejudiciais, torna a eletrorrecuperação passível de ser aplicada para a obtenção deste metal.

4. METODOLOGIA

4.1 Soluções eletrolíticas

As soluções sintéticas utilizadas nos ensaios de eletrorrecuperação em batelada foram preparadas a partir de reagentes analíticos e água deionizada (Milli-Q, Millipore), avolumados para 1 L. Para obter soluções com concentrações de cobre de 25, 30 ou 35 g L⁻¹, foi utilizado CuSO₄.5H₂O ≥ 98,0 % (Sigma-Aldrich), enquanto H₂SO₄ 95-98 % (Química Moderna) foram empregados para adequar a acidez das soluções em 110, 140 ou 170 g L⁻¹ de H₂SO₄. Nos experimentos em que a presença do zinco foi avaliada como principal impureza, utilizou-se ZnSO₄.7H₂O 99 % (Sigma-Aldrich), produzindo soluções com concentrações de zinco de 10, 20, 30, 40, 50 ou 75 g L⁻¹. Nos ensaios cujo objetivo era avaliar o efeito da presença de peróxido de hidrogênio no processo, utilizou-se H₂O₂ 35 % p/v (FMaia) imediatamente antes de cada experimento, resultando em concentrações de H₂O₂ de 0,44, 0,875 e 1,75 g L⁻¹.

O eletrólito utilizado nos ensaios de eletrorrecuperação em fluxo contínuo foi obtido a partir da lixiviação de um lote de pinos de componentes eletrônicos removidos de 30 PCI de computadores que foram doadas pela Escola de Engenharia da UFMG. Após desmantelamento manual, os pinos foram devidamente homogeneizados e quarteados, gerando 32 amostras, cada uma com 42 g em média. A lixiviação foi conduzida em reator de vidro *Pyrex* (2 L) utilizando solução de H₂SO₄ 1,5 mol L⁻¹ (95-98 %, Química Moderna) e H₂O₂ 15 % v/v (35 % p/v, Fmaia), em temperatura inicial de 30 °C por 45 min. Em seguida, o licor resultante foi centrifugado (Hettich Rotofix 32A) e filtrado em papel de filtro quantitativo faixa branca (Quanty JP40) e membrana de nitrocelulose 0,45 µm (GVS/Unifil). O volume total de licor obtido a partir da lixiviação de todas as amostras foi de cerca de 29 L, o qual foi armazenado em galões de polipropileno.

4.2 Caracterização de soluções eletrolíticas

4.2.1 Análise química (EAA e ICP-OES)

O licor gerado na lixiviação dos pinos conectores de PCI de computadores foi homogeneizado e avaliado quimicamente por espectrometria de absorção atômica (EAA) (Perkin Elmer AAnalyst 300) para determinação da concentração de cobre e zinco (elementos majoritários) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Perkin Elmer Optima 7300 DV) para determinação dos outros elementos metálicos presentes em menor concentração, a saber: Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Fe, Sn e Pb. Foram analisadas amostras de cada experimento (incluindo réplicas) antes e depois do processo de eletrorrecuperação, para efeito de comparação.

4.2.2 Determinação da acidez livre (Titulometria)

A acidez livre (H_2SO_4) do licor real foi determinada por titulometria ácido-base, conforme procedimento adaptado de Vogel (1992). Como titulante, utilizou-se solução de Na_2CO_3 (sal previamente seco em estufa a $170\text{ }^\circ\text{C}$ e por 30 min para remoção de umidade). Pesou-se quantidade exata de massa do sal para preparar solução contendo $0,1\text{ mol L}^{-1}$, a qual foi transferida para bureta de 25 mL completamente limpa e ambientada. Uma amostra do licor homogeneizado foi tomada e diluída 10 vezes. Pipetaram-se 10 mL da amostra diluída, transferindo-se para erlenmeyer limpo. Adicionaram-se 3 a 4 gotas de solução de alaranjado de metila como indicador, e procedeu-se à titulação até viragem do indicador (vermelho-alaranjado para amarelo). Realizou-se esse procedimento em triplicata, e a concentração de H_2SO_4 foi determinada com base no volume de titulante consumido.

4.2.3 Determinação das propriedades físico-químicas

As principais propriedades físico-químicas no contexto do processo de eletrorrecuperação de cobre (*i.e.*, condutividade, viscosidade e difusividade dos íons Cu^{2+}) foram determinadas para os eletrólitos sintéticos contendo íons Zn^{2+} (a solução

com ausência de íons Zn^{2+} também foi avaliada para fins comparativos). Desse modo, foi possível verificar a influência da impureza em tais propriedades e correlacionar com os efeitos observados em eficiência de corrente, consumo energético e qualidade dos depósitos produzidos.

A viscosidade cinemática dos eletrólitos sintéticos contendo 30, 50 e 75 g L⁻¹ de Zn^{2+} , além da condição de ausência do metal, foram determinadas em duplicata com um viscosímetro do tipo *Ubbelohde*. Os valores médios foram utilizados para calcular os coeficientes de difusão do cobre. A determinação da difusividade dos íons Cu^{2+} foi calculada utilizando a equação 5.1, segundo procedimento descrito anteriormente (item 4.5.2). A condutividade elétrica dos eletrólitos foi medida utilizando-se condutivímetro digital (Hanna edge, modelo de eletrodo HI763100) segundo procedimento especificado no manual do equipamento. Previamente às medições, o eletrodo foi lavado abundantemente com água deionizada (Millipore, Milli-Q), seco delicadamente em papel e calibrado com solução padrão de KCl (condutividade igual a $1413 \pm 7 \mu S cm^{-1}$ a $25 \pm 0,2 \text{ } ^\circ C$, SpecSol). A medição da condutividade das soluções foi realizada imergindo-se completamente o eletrodo limpo e seco (conforme procedimento anterior) e anotando-se a leitura indicada no painel no equipamento (em temperatura de $25,0 \text{ } ^\circ C$).

4.3 Eletrodos

4.3.1 Catodos

Para os ensaios em batelada, seis peças cilíndricas de aço inoxidável 316L usinadas e com diâmetro da base de 10 mm foram embutidos a frio em resina polimérica (EpoFix, Struers). Após o endurecimento do polímero (em temperatura ambiente), os catodos foram lixados a úmido em papel de SiC (*grit size* 1200). A área útil de deposição de cada substrato é de 78,5 mm². A Figura 4.1 apresenta uma fotografia comparativa entre a peça cilíndrica antes e depois de sua montagem em resina. Os eletrodos foram então fixados a hastes de vidro, cuja conexão elétrica se dá pelo contato da rosca da peça usinada com o filamento de cobre contido dentro da haste.

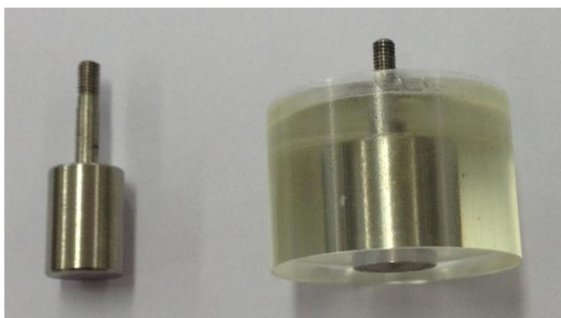


Figura 4.1 - Fotografia de peça cilíndrica de aço inoxidável 316L utilizada como substrato nos ensaios de eletrorecuperação de cobre em batelada e o respectivo embutimento em resina polimérica.

Nos experimentos realizados em fluxo contínuo, foi utilizado um catodo de aço inoxidável 316L (7,45 cm x 13 cm). Uma área útil de deposição de 48,8 cm² em uma das faces do eletrodo foi delimitada com o auxílio de fita adesiva para galvanoplastia (3M, 470). A outra face do catodo foi completamente recoberta com a mesma fita.

4.3.2 Anodos

Para os ensaios em batelada, utilizou-se uma haste de platina (99,9 %) cilíndrica com cerca de 5 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro. Nos ensaios em fluxo contínuo, foi utilizado um anodo do tipo *DSA* (*Dimensionally Stable Anode*) (5,8 cm x 10,2 cm), cuja caracterização por microscopia eletrônica de varredura sugeriu se tratar de uma malha de titânio recoberta com óxidos mistos de tântalo e irídio (provavelmente na forma de Ta₂O₅ e IrO₂, respectivamente), em concordância com alguns trabalhos citados na literatura (Msindo *et al.*, 2010; Khouraiibchia e Moats, 2010). A Figura 4.2 apresenta uma fotografia do anodo *DSA* utilizado no trabalho.

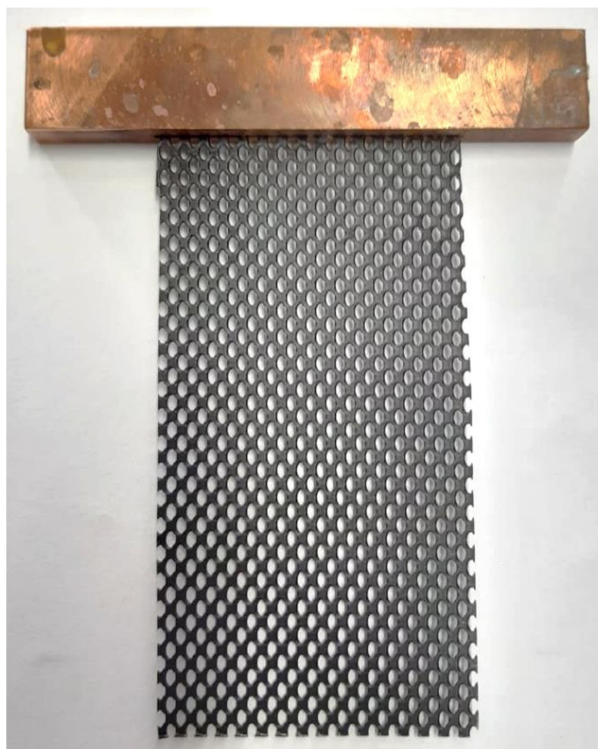


Figura 4.2 - Fotografia do anodo *DSA* utilizado nos ensaios de eletrorecuperação de cobre em fluxo contínuo.

4.4 Ensaios em batelada

A influência das principais variáveis operacionais (*i.e.*, concentração de cobre, acidez, temperatura e densidade de corrente) sobre os parâmetros de eficiência de corrente, voltagem da célula, consumo energético e qualidade dos depósitos obtidos foi avaliada utilizando eletrólitos sintéticos. Conforme já mencionado, um licor produzido a partir do processamento hidrometalúrgico de uma amostra heterogênea formada por pinos de componentes eletrônicos de PCI de computadores pode gerar soluções com características distintas dos eletrólitos industriais. Desse modo, é necessário estabelecer as melhores condições de processo para esse tipo específico de licor visando à produtividade e eficiência energética e à produção de depósitos com pureza e propriedades mecânicas compatíveis com as exigências de mercado. Tendo em vista a quantidade limitada de pinos disponíveis para a lixiviação, optou-se por trabalhar inicialmente com as soluções sintéticas. A Tabela 4.1 apresenta os níveis selecionados para as variáveis operacionais da eletrorecuperação de cobre.

Tabela 4.1 - Níveis experimentais definidos para as variáveis operacionais nos ensaios de eletrorecuperação de cobre a partir de eletrólitos sintéticos.

Variável	Níveis avaliados
Concentração inicial de cobre (g L^{-1})	25
	30
	35
Concentração inicial de ácido sulfúrico (g L^{-1})	110
	140
	170
Densidade de corrente (A m^{-2})	200
	250
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	35
	45

Cada combinação entre os valores apresentados constituiu um experimento realizado, totalizando 72 experimentos (incluindo réplicas). A faixa de concentração de cobre e de ácido foi selecionada de modo a simular as possíveis concentrações de Cu^{2+} e H_2SO_4 contidos no licor real. Conforme apresentado na Tabela 3.3, a concentração de Cu^{2+} analisada no licor obtido nas condições mais promissoras foi de 30 g L^{-1} . Entretanto, dada à heterogeneidade desse tipo de amostra (*i.e.*, pinos removidos de diferentes componentes presentes em PCI de computadores de diferentes idades, origens e fabricantes), a concentração de cobre no licor pode apresentar variações, assim como a concentração de ácido. Assim, as faixas selecionadas neste trabalho foram escolhidas de modo a contemplar essas possíveis variações. As condições mais baixas de densidade de corrente e temperatura (*i.e.*, 200 A m^{-2} e $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente) em relação aos processos industriais foram adotadas visando à redução do consumo energético da tecnologia em desenvolvimento.

Em uma segunda etapa de estudos, foi avaliado o efeito do aumento da concentração de Zn^{2+} no eletrólito sobre a eficiência de corrente, voltagem da célula, consumo de energia e qualidade dos depósitos. As concentrações de Zn^{2+} adotadas objetivaram avaliar a concentração máxima desse metal que pode estar presente no eletrólito sem

comprometer o desempenho do processo. Os níveis adotados para essa variável foram definidos considerando possível reciclo da solução exaurida do processo de eletrorrecuperação na etapa de lixiviação dos pinos conectores (Figura 3.3), o que certamente resultaria em um aumento gradual da concentração de zinco no eletrólito processado via eletrorrecuperação. Para tanto, fixaram-se as seguintes condições nos ensaios: 30 g L⁻¹ de Cu²⁺, 110 g L⁻¹ de H₂SO₄ e temperatura de 35 °C. Na maior parte dos experimentos, a densidade de corrente foi fixada em 250 A m⁻². Visando comprovar o efeito do aumento da concentração de zinco sobre a morfologia dos depósitos, o valor de densidade de corrente de 450 A m⁻² também foi empregado. A Tabela 4.2 apresenta os níveis definidos para as variáveis investigadas nesse estudo.

Tabela 4.2 - Níveis experimentais definidos na investigação do efeito da concentração de íons Zn²⁺ na eletrorrecuperação de cobre a partir de eletrólitos sintéticos.

Variável	Níveis avaliados
Concentração de zinco (g L ⁻¹)	0
	10
	20
	30
	40
	50
	75
Densidade de corrente (A m ⁻²)	250
	450

Em um terceiro momento, foi avaliado o efeito da possível presença de peróxido de hidrogênio residual no processo de eletrorrecuperação de cobre. Essa variável foi analisada considerando que a operação precedente à eletrorrecuperação (no contexto da rota em desenvolvimento no DEMET-UFGM) é uma lixiviação em condições ácidas e oxidantes. Nesse processo, o agente oxidante (H₂O₂) é adicionado em concentrações pré-otimizadas para garantir a extração máxima de cobre. Entretanto, se esse licor for alimentado diretamente na célula de eletrorrecuperação sem nenhum tratamento, a presença de H₂O₂ residual pode comprometer o desempenho do processo,

possivelmente por promover reações secundárias indesejáveis e alterar a qualidade dos depósitos de cobre. Desse modo, foram avaliados os efeitos de pequenas adições do reagente sobre a eficiência de corrente, voltagem da célula, consumo de energia e qualidade dos depósitos. Assim como realizado na investigação dos efeitos da presença de íons Zn^{2+} , as seguintes condições foram fixadas: 30 g L⁻¹ de Cu^{2+} , 110 g L⁻¹ de H_2SO_4 , temperatura de 35 °C e densidade de corrente de 250 A m⁻². A Tabela 4.3 apresenta os níveis de concentração de H_2O_2 avaliadas nesse estudo. Os valores de concentração de H_2O_2 foram definidos com base em um teste exploratório realizado com uma adição de 3 % em volume da solução de 35 % p/v ($\approx 10,5$ g L⁻¹) ao eletrólito, no qual nenhum depósito de cobre foi formado no período de 7 h de experimento. Uma vez que o efeito observado foi bastante expressivo, definiram-se menores concentrações de H_2O_2 .

Tabela 4.3 - Níveis experimentais definidos na investigação do efeito da concentração de H_2O_2 na eletrorrecuperação de cobre a partir de eletrólitos sintéticos.

Variável	Níveis avaliados
Concentração de H_2O_2 (g L ⁻¹)	0,44
	0,875
	1,75

Nos ensaios em batelada, foi utilizado um reator de vidro *Pyrex* com capacidade de 2 L como célula eletrolítica. A solução previamente preparada foi transferida para o reator, o qual foi mantido em aquecimento usando chapa elétrica com agitação e controle de temperatura integrado (IKA RET basic). Três catodos de aço inoxidável 316L e um anodo de platina (haste) constituíram os eletrodos da célula, os quais foram afixados na tampa de teflon do reator. O anodo foi disposto centralizado na célula e os catodos foram colocados ao seu redor em uma configuração aproximadamente triangular, de forma que as distâncias catodo-anodo fossem semelhantes (≈ 20 mm). A utilização do anodo de platina em substituição ao anodo convencional de liga de chumbo (Pb-Ca-Sn) tem por objetivo evitar contaminações dos depósitos com partículas de óxidos. O pré-tratamento dos catodos envolveu o lixamento a úmido com papel de SiC (*grit size* 1200) para remover metais residuais, seguido de limpeza com detergente para remover

possíveis sujidades e, finalmente, o enxágue em água e água deionizada. O aparato foi finalizado com a conexão dos eletrodos à fonte de corrente elétrica contínua, fechando o circuito. Cada catodo foi conectado a um canal da fonte, de modo que um único experimento produziu um resultado em triplicata. A Figura 4.3-a) apresenta um desenho esquemático do aparato utilizado e a Figura 4.3-b) a vista inferior da tampa de teflon com os eletrodos afixados, evidenciando a disposição dos catodos em relação ao anodo centralizado.

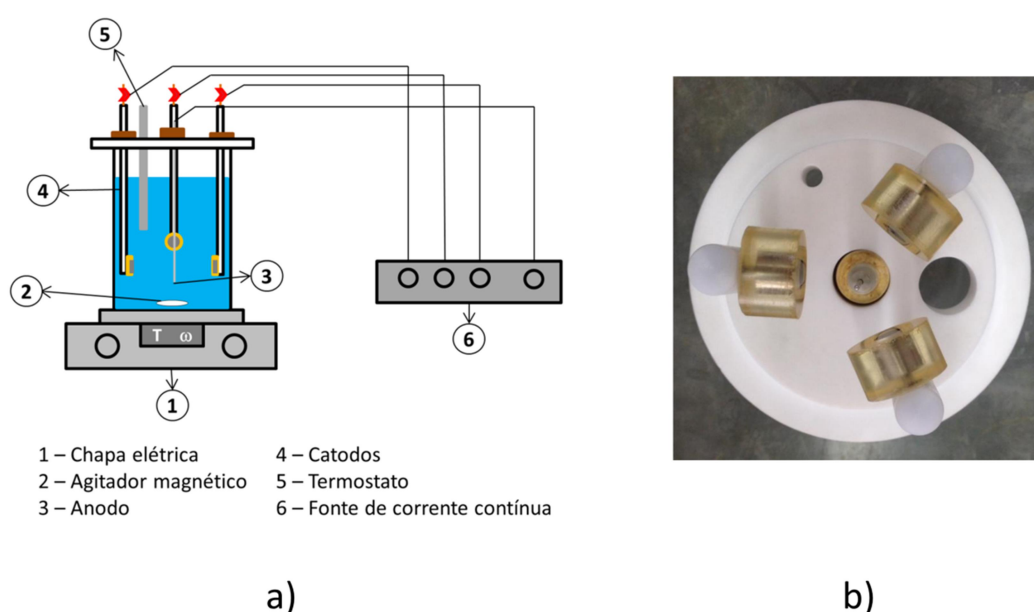


Figura 4.3 - a) Ilustração do aparato experimental utilizado nos ensaios de eletrorrecuperação de cobre em batelada; b) Vista inferior da tampa de teflon evidenciando a disposição dos eletrodos na célula.

Nesta célula, a pequena área disponível para a deposição catódica ($78,5 \text{ mm}^2$) frente ao grande volume de solução utilizado (1 L) tende a minimizar os efeitos de gradientes de concentração, permitindo avaliar os efeitos das variáveis pré-determinadas. Os ensaios de eletrorrecuperação consistiram na aplicação de corrente contínua aos eletrodos, arranjados segundo a montagem descrita, durante 6 h, em temperatura constante conforme o teste executado e agitação de 350 rpm. A corrente aplicada em cada catodo foi ajustada de modo a obter a densidade de corrente necessária. A voltagem da célula (entre cada par catodo-anodo) foi monitorada a cada hora a partir do início do

experimento utilizando um multímetro (Minipa ET-2615A). Ao final de cada ensaio, os depósitos de cobre obtidos nos três catodos foram lavados exaustivamente com água deionizada (Milli-Q, Millipore). Em seguida, foram lavados com álcool etílico 99,8 % PA (Sciavicoo), separados manualmente dos substratos com o auxílio de uma lâmina de aço (estripamento) e levados à estufa para remoção de umidade remanescente, na temperatura de aproximadamente 60 °C até secagem completa. Por fim, a massa de cada depósito obtido foi medida em balança analítica de precisão (Mettler AE200) para avaliar a eficiência de corrente (EC) do ensaio e consumo específico de energia elétrica (CEEE), conforme equações 3.6 e 3.7.

4.5 Ensaio em fluxo contínuo

As melhores condições de processo foram reproduzidas em célula de fluxo contínuo, cujo eletrólito alimentado foi o licor originado na lixiviação dos pinos presentes em componentes eletrônicos de PCI de computadores. A célula utilizada é fabricada em polipropileno de alta densidade e tem capacidade aproximada de 1,4 L e dimensões externas de 143 mm x 170 mm. Dois orifícios localizados em lados opostos da célula permitem a circulação do eletrólito, funcionando como alimentação e saída da solução na cuba, conforme pode ser visto na Figura 4.4. Foi utilizado um catodo de aço inoxidável 316L e um anodo *DSA*, mantidos a uma distância de aproximadamente 3 cm. A conexão elétrica da célula foi estabelecida pelo encaixe das alças dos eletrodos nos respectivos barramentos de cobre, e estes à fonte de corrente contínua. Antes de cada ensaio, os barramentos e pontos de conexão dos eletrodos foram lixados de modo a remover óxidos superficiais e sujidades, melhorando a passagem de corrente elétrica.

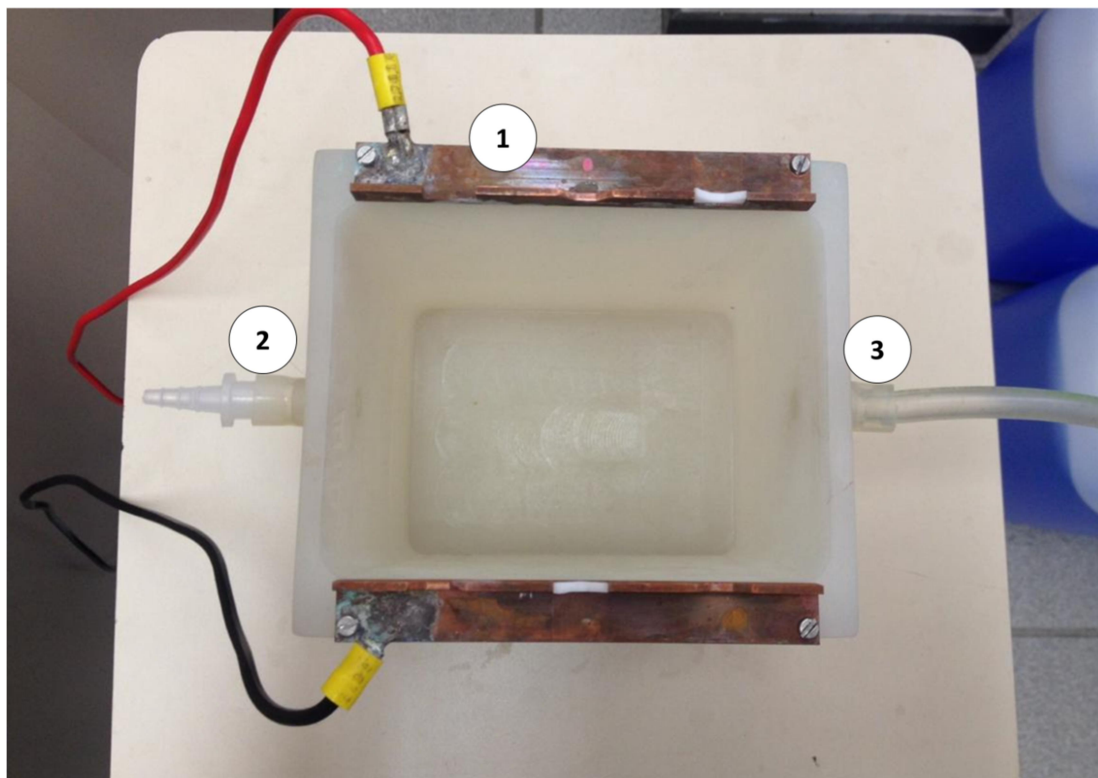


Figura 4.4 - Fotografia da cuba de polipropileno utilizada nos ensaios de eletrorrecuperação em fluxo contínuo, evidenciando os barramentos (1) e os orifícios de alimentação (2) e saída (3) de eletrólito.

A célula foi instalada dentro de um banho de água aquecida por termostato (Lauda Alpha), mantendo-se a temperatura do eletrólito em $(35 \pm 1) ^\circ\text{C}$ ao longo do experimento. O sistema foi alimentado por fonte de corrente elétrica contínua (Minipa MPL 3305M) durante 4 h, período no qual foi realizado o monitoramento e gravação dos dados da voltagem estabelecida entre os eletrodos utilizando um multímetro (Fluke 289 FVF). Foram avaliadas duas condições de densidade de corrente: 250 e 300 A m^{-2} . A alimentação constante de eletrólito na célula foi realizada com auxílio de bomba peristáltica (Masterflex L/S Cole Parmer, modelo 07516-10), a partir de um reservatório contendo cerca de 4 L de licor. A vazão de alimentação foi fixada em aproximadamente $0,70 \text{ L h}^{-1}$. O eletrólito exaurido, removido da célula por transbordo pelo orifício de saída, foi coletado ao longo do experimento, ao final do qual foi homogeneizado e analisado quimicamente por EAA (elementos majoritários) e ICP-OES (elementos minoritários). O depósito obtido em cada ensaio foi lavado abundantemente em água

deionizada (Milli-Q, Millipore). Em seguida, foi lavado com álcool etílico 99,8 % PA (Sciavico), separado manualmente do substrato com auxílio de uma lâmina e levado à estufa para remoção de umidade remanescente, na temperatura de aproximadamente 60 °C até secagem completa. Por fim, mediram-se as massas de cada depósito em balança analítica de precisão (Mettler AE200) para avaliar a eficiência de corrente do ensaio e consumo específico de energia, conforme Equações 3.6 e 3.7. A Figura 4.5 apresenta um desenho esquemático do aparato utilizado nos ensaios de fluxo contínuo.

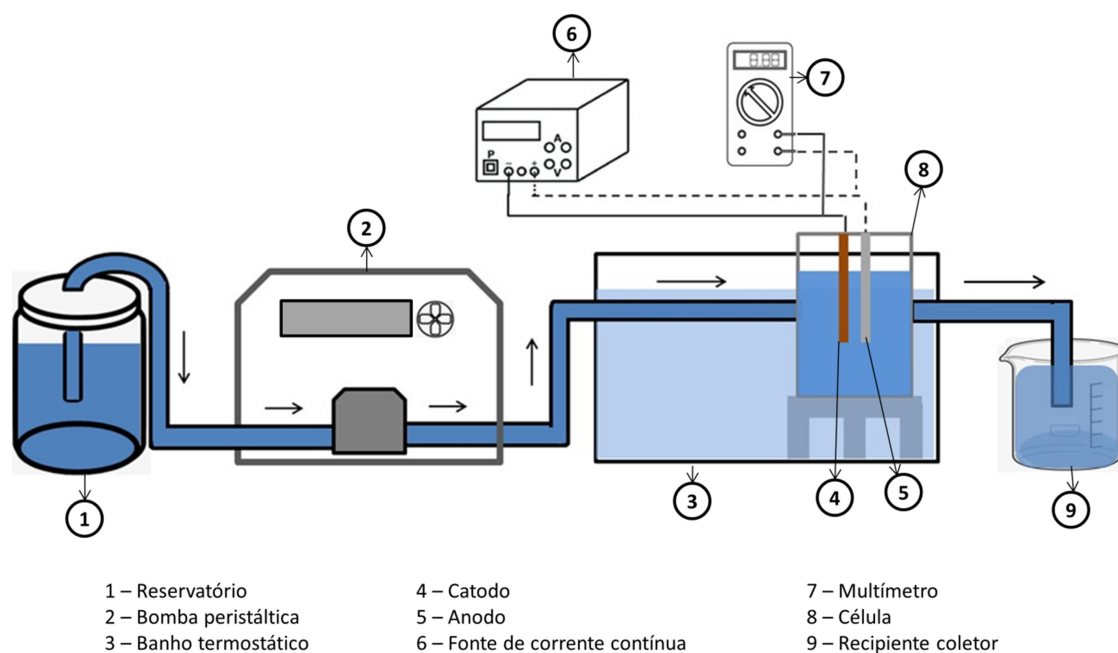


Figura 4.5 - Ilustração do aparato experimental utilizado nos ensaios de eletrorecuperação de cobre em fluxo contínuo.

4.6 Experimentos eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados a fim de investigar tanto a influência dos íons Zn^{2+} como de peróxido de hidrogênio residual na cinética de deposição de cobre. Nesse sentido, duas técnicas foram utilizadas: a voltametria cíclica (usada na avaliação do efeito do Zn^{2+} ou do H_2O_2) e a voltametria linear (usada na avaliação do efeito do Zn^{2+}). Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados nos laboratórios do DEMET-UFMG, enquanto os de voltametria linear foram executados no Departamento

de Engenharia Metalúrgica da *Missouri University of Science and Technology* (EUA), em parceria com o pesquisador Joseph Bauer e o Professor Michael Moats.

4.6.1 Voltametria cíclica

Em ambos os estudos (*i.e.*, avaliação do efeito de íons Zn^{2+} ou de H_2O_2 residual), os ensaios de voltametria cíclica foram conduzidos em reator de vidro *Pyrex* com capacidade de 500 mL. Nesta célula eletroquímica, utilizou-se uma peça cilíndrica de aço inoxidável 316L preparada conforme item 4.2 (área exposta de 78,5 mm²) como eletrodo de trabalho e uma haste de platina (pureza de 99,9 %) como contra-eletrodo. Os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ (+0,199 (35 °C) e +0,209 (25 °C), vs. EPH) e os resultados foram convertidos para a escala de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Os três eletrodos foram fixados e verticalmente alinhados através de aberturas existentes na tampa de Teflon da célula. Antes de cada experimento, o eletrodo de trabalho foi manualmente lixado a úmido com papel de SiC (*grit size* 1200), lavado com água deionizada e seco ao ar. Na célula, o contra-eletrodo foi posicionado aproximadamente 20 mm distante do eletrodo de trabalho, enquanto o eletrodo de referência foi colocado tão próximo quanto possível da superfície exposta do eletrodo de trabalho para minimizar a queda ôhmica.

Na avaliação do efeito dos íons Zn^{2+} , foram preparadas soluções sintéticas conforme procedimento descrito (item 4.1) e com concentrações de 30, 50 e 75 g L⁻¹ de Zn^{2+} (com $Cu^{2+} = 30$ g L⁻¹ e $H_2SO_4 = 110$ g L⁻¹). Uma solução com as mesmas concentrações de cobre e ácido, mas ausente de íons Zn^{2+} também foi preparada para comparação. Os experimentos foram realizados utilizando 300 mL de solução, mantidos em aquecimento a 35 °C e sem agitação, usando chapa elétrica com controle de temperatura integrado (IKA RET basic). O tempo para se atingir o potencial de equilíbrio do sistema foi fixado em 2 h. Os experimentos foram realizados em triplicata a uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ entre 0 V e 0,7 V (vs. EPH), partindo do potencial de circuito aberto em direção à polarização catódica. Os voltamogramas foram registrados

utilizando potenciostato (EcoChemie Autolab, PGSTAT20) conectado a um computador equipado o software NOVA (versão 1.5).

Para avaliar o comportamento eletroquímico do H_2O_2 residual, foi necessário simplificar o sistema em estudo. Após alguns testes exploratórios adicionando-se H_2O_2 nas soluções contendo H_2SO_4 e Cu^{2+} , foram observadas diversas reações ocorrendo ao longo da varredura, não sendo possível identificar o efeito isolado da impureza adicionada. Desse modo, foi preparada uma solução sintética contendo somente Na_2SO_4 99% (Sigma-Aldrich) e água deionizada (Milli-Q, Millipore). A utilização do Na_2SO_4 na concentração de 142 g L^{-1} como eletrólito de suporte permitiu a manutenção da condutividade da solução. A fim de retardar o efeito da decomposição espontânea do H_2O_2 , os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e um volume de solução de H_2O_2 35 % p/v foi adicionado à célula logo antes de cada experimento, conforme a concentração requerida ($0,44$ ou $1,75 \text{ g L}^{-1}$). Testes utilizando somente o eletrólito de suporte também foram conduzidos para efeito de comparação. O sistema foi agitado a 500 rpm por 1 min para homogeneização. Após mais 1 min de estabilização da solução, iniciou-se a varredura a uma taxa de 10 mV s^{-1} entre -1 V e $0,8 \text{ V}$ (vs. EPH), partindo do potencial de circuito aberto em direção à polarização catódica. Os voltamogramas foram registrados utilizando potenciostato (Biologic VMP - 300) conectado a um computador equipado com o software EC-Lab. Os experimentos foram realizados em duplicata.

4.6.2 Voltametria linear

Os experimentos de varredura linear foram realizados em célula com três eletrodos. Um disco de platina rotativo (diâmetro de 5 mm) foi usado como eletrodo de trabalho e um cilindro de cobre foi usado como contra-eletrodo. Os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Hg/HgSO_4 ($0,64 \text{ V}$ vs. EPH) e os valores convertidos para o referencial do EPH. Cinco velocidades de rotação do eletrodo de trabalho foram empregadas ($100\text{--}500 \text{ min}^{-1}$). A varredura foi conduzida em duplicata a uma taxa de 10 mV s^{-1} entre $0,34 \text{ V}$ e $0,71 \text{ V}$ (vs. EPH). Utilizaram-se soluções sintéticas (250 mL) contendo 30 g L^{-1} de Cu^{2+} e 110 g L^{-1} de H_2SO_4 , mantidas em aquecimento constante a

35 ± 0.5 °C. As concentrações de íons Zn²⁺ avaliadas foram: 30 g L⁻¹, 50 g L⁻¹ e 75 g L⁻¹. A condição de ausência do metal também foi avaliada para comparação. Antes de iniciar cada ensaio de polarização, os eletrólitos foram purgados com N_{2(g)} de alta pureza (99,999 %) por 10 min. Durante as medições, manteve-se a injeção de nitrogênio sobre o eletrólito para evitar a absorção de gases (principalmente O_{2(g)}) da atmosfera. Os valores de densidade de corrente limite (*i_L*) foram tomados a partir dos voltamogramas entre os potenciais de 0,51 V e 0,56 V (vs. EPH) dependendo da concentração de íons Zn²⁺ no eletrólito. Sabe-se que a densidade de corrente limite utilizando disco rotativo pode ser relacionada com o coeficiente de difusão de uma espécie pela equação de *Levich*. Uma versão mais rigorosa dessa equação foi proposta por Newman (1966), (equação 4.1).

$$i_L \text{ (A)} = \frac{0,62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C_{\text{bulk}}}{\left(1 + 0,298 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} + 0,14514 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{2/3}\right)} \omega^{1/2} \quad (4.1)$$

Onde *A* representa a área do eletrodo (cm²), *D* o coeficiente de difusão da espécie (cm² s⁻¹), ω a velocidade de rotação do eletrodo (rad s⁻¹), ν a viscosidade cinemática da solução (cm² s⁻¹) e *C_{bulk}* a concentração da espécie no seio da solução (mol cm⁻³). A equação 5.1 foi empregada neste trabalho para calcular os coeficientes de difusão dos íons Cu²⁺ nas soluções contendo diferentes concentrações de íons Zn²⁺.

4.7 Caracterização dos depósitos

4.7.1 Análise química (EAA e ICP-OES)

Os depósitos de cobre produzidos a partir do licor gerado na lixiviação dos pinos conectores das PCI de computadores foram inicialmente cortados com tesoura comum em diversos fragmentos. Partes aleatórias foram selecionadas a partir desses pedaços, sendo novamente cortadas com tesoura em tamanhos ainda menores (cerca de alguns milímetros). Uma amostra foi tomada para análise química, que envolveu uma etapa inicial de digestão em água régia (3HCl:1HNO₃) a (55 ± 5) °C em bloco digestor (Tecnal). Em seguida, as soluções originadas foram analisadas por EAA (Perkin Elmer

AAnalyst 300) para quantificação do elemento majoritário (Cu) ou por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7300 DV) para determinação de outros possíveis elementos contaminantes (Ag, Pd, Zn e S). As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG (LAQ-DEMET).

4.7.2 Análise morfológica/análise elementar pontual (MEV-EDS)

Os depósitos de cobre obtidos nas melhores condições de processo foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para obter informações sobre sua morfologia. Para tanto, as amostras foram colocadas no porta amostras e analisadas diretamente no equipamento. Adicionalmente, foi realizada a microanálise química por espectrometria de raios-X por dispersão em energia (EDS) para investigar possíveis contaminantes dos depósitos (*e.g.*, sais remanescentes advindos do eletrólito). Utilizou-se microscópio eletrônico de varredura (Quanta FEG 3D FEI) do Centro de Microscopia da UFMG. Foram obtidas micrografias geradas por elétrons secundários em tensão de 5,00 kV e em diferentes magnificações para a comparação dos efeitos das variáveis de processo na morfologia dos depósitos.

4.7.3 Análise da estrutura cristalina (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi empregada para analisar a possível orientação cristalográfica preferencial (textura) de depósitos produzidos a partir de licor contendo íons Zn^{2+} . Depósitos de cobre formados na condição de ausência de íons Zn^{2+} também foram analisados por DRX para comparação. Utilizou-se o difratômetro Phillips (PW1710) do Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. A varredura do ângulo 2θ foi feita na faixa de 20,01 a 99,99 °, com incremento de 0,020 ° utilizando-se a radiação de Cu ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$). A tensão utilizada foi de 45 V e a corrente de 45 mA. Os difratogramas gerados foram comparados qualitativamente com o difratograma do cobre eletrolítico (ICDD 03-1018), disponível no banco de dados cristalográficos da *International Centre for Diffraction Data* - ICDD.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito das variáveis operacionais na eletrorrecuperação de cobre

Conforme salientado neste documento, apesar de a eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico constituir um processo bem estabelecido industrialmente, a utilização de eletrólitos advindos do processamento de fontes secundárias de cobre (*i.e.*, pinos conectores de PCI de computadores), com características distintas a dos eletrólitos originados no processamento mineral, pode implicar condições de operação diferentes das já praticadas na indústria. Desse modo, os primeiros experimentos foram conduzidos utilizando soluções sintéticas a fim de investigar a influência das principais variáveis operacionais (*i.e.*, densidade de corrente, temperatura, concentração inicial de cobre e acidez) sobre os indicadores relacionados à produtividade, consumo energético e qualidade (macroscópica) dos depósitos produzidos, considerando as possíveis oscilações que podem ocorrer em virtude da utilização de matéria prima heterogênea.

A Figura 5.1 apresenta os valores de eficiência de corrente (EC) média calculados em função da concentração de cobre no eletrólito, acidez e temperatura (vide legenda) para a densidade de corrente aplicada de 200 A m^{-2} (Figura 5.1-a) e de 250 A m^{-2} (Figura 5.1-b). Pode-se concluir que, nos níveis avaliados, a modificação das variáveis operacionais praticamente não afetou a EC do processo. Os valores calculados foram elevados (acima de 98 %), o que é coerente em um sistema onde não há outras reações catódicas concorrentes (*e.g.*, redução de impurezas como íons Fe^{3+}). Industrialmente, as EC registradas variam de 82-93 % dependendo da eficácia das etapas de purificação do licor e monitoramento de ocorrências de curto-circuito (Robinson *et al.*, 2013).

Não é possível afirmar que houve uma diferença significativa na EC do processo quando a concentração do íon metálico foi modificada. Os valores de EC foram praticamente os mesmos, considerando os erros experimentais. As mesmas observações podem ser feitas quando se analisa o efeito da acidez do eletrólito, fixando-se as outras variáveis.

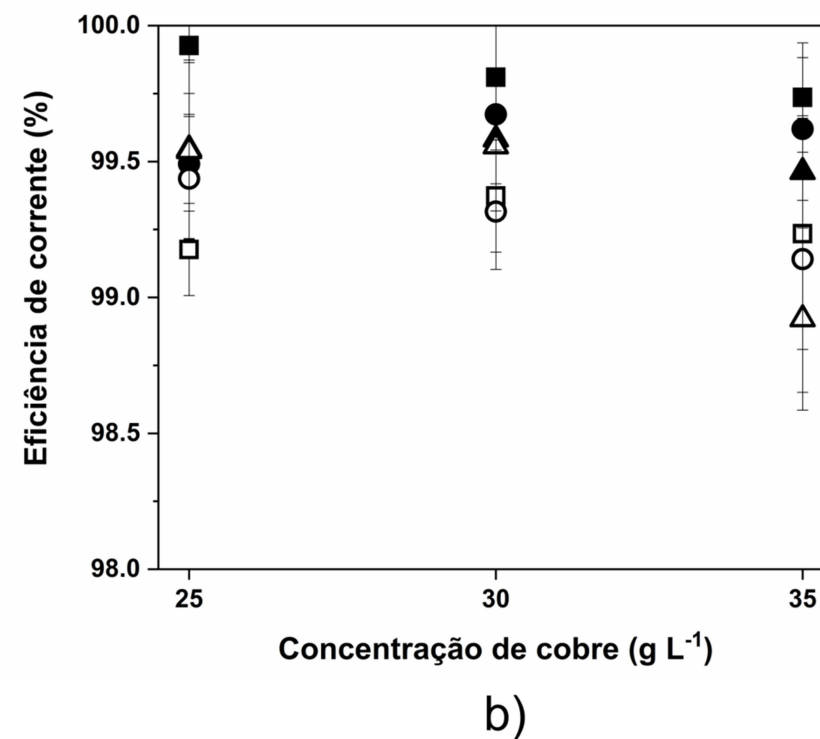
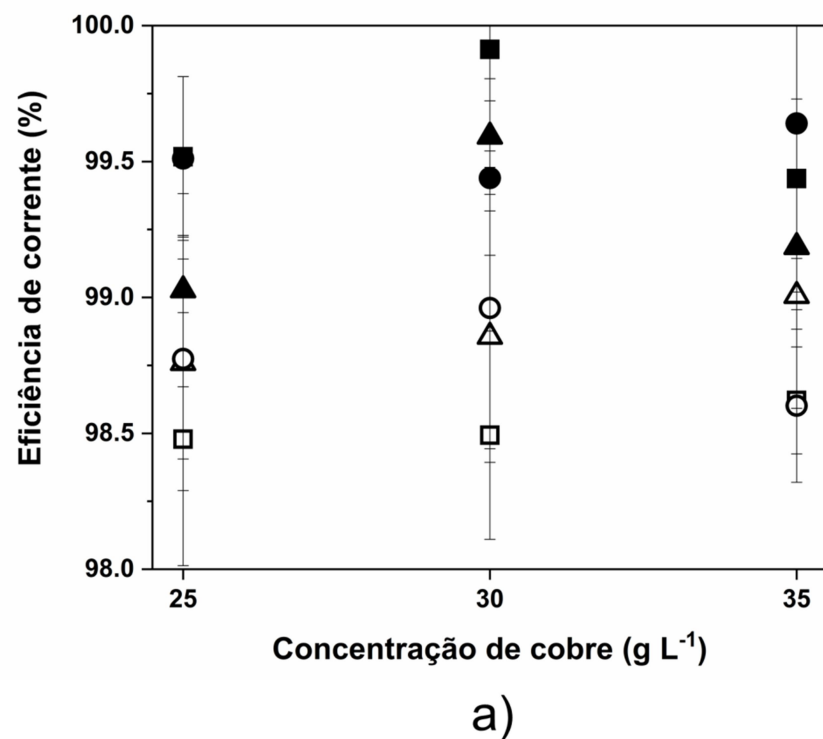


Figura 5.1 - Efeito das variáveis operacionais (acidez, temperatura, concentração de cobre e densidade de corrente aplicada) na eficiência de corrente (EC) da eletrorecuperação de cobre em meio sulfúrico. Figura 5.1-a: 200 A m⁻². Figura 5.1-b: 250 A m⁻².

Legenda: ▲: 110 g L⁻¹ H₂SO₄; ■: 140 g L⁻¹ H₂SO₄; ●: 170 g L⁻¹ H₂SO₄. Símbolos cheios: (35±0,5) °C; símbolos vazados: (45±0,5) °C.

Em relação à temperatura, os valores obtidos para a EC parecem ser ligeiramente menores na maior condição avaliada (*i.e.*, 45 °C), especialmente na densidade de corrente de 200 A m⁻² (Figura 5.1-a), mas também não é possível afirmar que o efeito seja significativo considerando os erros experimentais. Ao comparar as Figuras 5.1-a e 5.1-b, a EC média também parece ter sido ligeiramente maior quando a densidade de corrente foi elevada de 200 para 250 A.m⁻². Porém, considerando novamente os erros experimentais, não é possível afirmar que tais diferenças sejam significativas. Os desvios experimentais observados podem estar relacionados a oscilações na corrente elétrica fornecida ao sistema durante os experimentos (assumiu-se valor constante conforme ajustado no início de cada ensaio), à oxidação da superfície e/ou ao aprisionamento de eletrólito, o qual pode permanecer em alguns locais da superfície dos depósitos cujo acesso da água de lavagem é mais difícil.

De acordo com a literatura, a EC da eletrorecuperação de cobre é fortemente influenciada por ocorrências de curtos-circuitos (devido ao eventual contato elétrico entre anodo e catodo), correntes de fuga, redução de íons Fe³⁺ ou oxigênio dissolvido no catodo (*i.e.*, reações catódicas secundárias), redissolução/oxidação do metal depositado e desprendimento precoce do depósito sem que essa massa seja contabilizada ao final do processo. Entretanto, a influência das variáveis operacionais avaliadas sobre esse indicador não é muito clara. Acredita-se, que, nas faixas usualmente empregadas na eletrorecuperação, a EC tende a ser maior com o aumento da concentração de cobre e de ácido no eletrólito e com o aumento da densidade de corrente. Por outro lado, ela tende a ser menor com o aumento de temperatura (Schlesinger *et al.*, 2011). Khourabchia e Moats (2010) investigaram o efeito das variáveis de concentração de cobre e densidade de corrente (além da concentração de íons Fe³⁺ que foge ao escopo desta discussão) em eletrólitos sintéticos contendo 180 g L⁻¹ de H₂SO₄, a 40 °C. Os autores reportaram que, na faixa avaliada (*i.e.*, 24,9 a 50,1 g L⁻¹ de Cu²⁺ e 265,9 a 434,1 A m⁻²), a EC do processo aumentou com o aumento da concentração de cobre até o limite de 42 g L⁻¹, quando então começou a ser ligeiramente reduzida. Em relação à densidade de corrente aplicada, foi observado um aumento linear da EC conforme a variável foi elevada.

Haccuria *et al.* (2017) em seus experimentos de recuperação de cobre a partir de REEE também avaliaram a influência de algumas variáveis operacionais na rota proposta (dissolução eletroquímica e eletrorrecuperação, em meio amoniacal). Os autores verificaram que ao aumentar a densidade de corrente, a EC foi elevada até um valor máximo, que ocorreu em torno de 400 A m^{-2} . A partir daí, a EC foi bastante reduzida, em virtude da intensa evolução de H_2 no catodo. Em relação à concentração de cobre no eletrólito, os autores também observaram a tendência de aumento da EC na faixa avaliada ($0\text{-}60 \text{ g L}^{-1}$) e relacionaram-na com a maior disposição de íons Cu^{2+} na interface de deposição, o que torna a reação de deposição de cobre mais competitiva em relação a outras possíveis reações secundárias. Entretanto, ao avaliarem o efeito da temperatura, os autores constataram efeito contrário ao que foi sugerido por Schlesinger *et al.* (2011), ou seja, quando a temperatura do eletrólito foi elevada de aproximadamente $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para $60 \text{ }^\circ\text{C}$, a EC do processo aumentou de pouco mais de 45 % para quase 90 %. Os autores explicaram esse efeito positivo com base no aumento da transferência de massa na interface eletrólito-eletrodo.

Chu *et al.* (2015) também avaliaram o efeito de algumas dessas variáveis operacionais em rota para a recuperação de cobre de PCI na forma de pó metálico através de eletrodissolução e eletrorrecuperação. Os autores também verificaram aumento na EC conforme a concentração de cobre foi elevada (na faixa de 0 a 90 g L^{-1}), bem como com o aumento da densidade de corrente até um valor máximo (em torno de 800 A m^{-2}), quando a EC foi significativamente reduzida devido à intensa evolução de H_2 . Ao investigar o efeito da concentração de H_2SO_4 , os autores constataram aumento na EC até o valor de concentração de 118 g L^{-1} . A partir desse valor, a EC foi reduzida até o limite superior de concentração de ácido avaliado (196 g L^{-1}). Nesse caso, a elevação inicial da EC foi explicada em termos do aumento da condutividade do eletrólito. Entretanto, quando a concentração de ácido tornou-se muito elevada e dentro das condições adotadas pelos autores (*i.e.*, $\text{Cu } 50 \text{ g L}^{-1}$, 800 A m^{-2} e a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), há a indução da polarização de concentração dos íons Cu^{2+} na interface do eletrodo, provocando maior evolução de H_2 e conseqüentemente reduzindo a EC do processo.

Apesar de investigarem a influência dos parâmetros operacionais na EC, os trabalhos supracitados, em sua maioria, foram realizados em condições distintas das usualmente adotadas na eletrorecuperação industrial. Assim, torna-se difícil transpor literalmente os resultados e explicações dadas para o contexto abordado no presente estudo. Considerando os resultados apresentados na Figura 5.1, pode-se inferir que as faixas de concentração de cobre e de ácido selecionadas neste trabalho não foram amplas o suficiente para que algum efeito fosse evidenciado. Apesar de parecer haver uma tendência em relação às variáveis de densidade de corrente e temperatura, os valores de EC ainda foram muito próximos, considerando os erros experimentais. Desse modo, não é possível afirmar qual o efeito desses parâmetros na EC do processo. Todavia, do ponto de vista prático, os resultados mostraram que é possível recuperar cobre com alta eficiência em um sistema contendo Cu^{2+} e H_2SO_4 e praticamente isento de impurezas. Assim, a partir de um licor proveniente da lixiviação de pinos de PCI de computadores contendo Cu^{2+} e H_2SO_4 com concentrações dentro da faixa avaliada e com baixa concentração de íons Fe^{3+} e outras impurezas eletroativas, espera-se que a recuperação de cobre ocorra com alta EC e, portanto, com alta produtividade, considerando as temperaturas e densidades de corrente avaliadas.

A Figura 5.2 apresenta os valores médios de consumo específico de energia elétrica (CEEE) do processo de eletrorecuperação de cobre em função da concentração de cobre no eletrólito, acidez e temperatura (vide legenda) para a densidade de corrente aplicada de 200 (Figura 5.2-a) e de 250 A m^{-2} (Figura 5.2-b). Em relação à concentração de cobre no eletrólito, não é possível afirmar que houve uma influência significativa no consumo energético ao se elevar a concentração de 25 para 35 g L^{-1} . Em algumas situações, o CEEE calculado foi ligeiramente inferior a 35 g L^{-1} , em relação a 25 g L^{-1} , sendo as maiores diferenças observadas da ordem de 11-20 kWh t^{-1} . Entretanto, em outros casos, os valores calculados foram praticamente os mesmos em quaisquer das concentrações de cobre adotadas, considerando os erros experimentais.

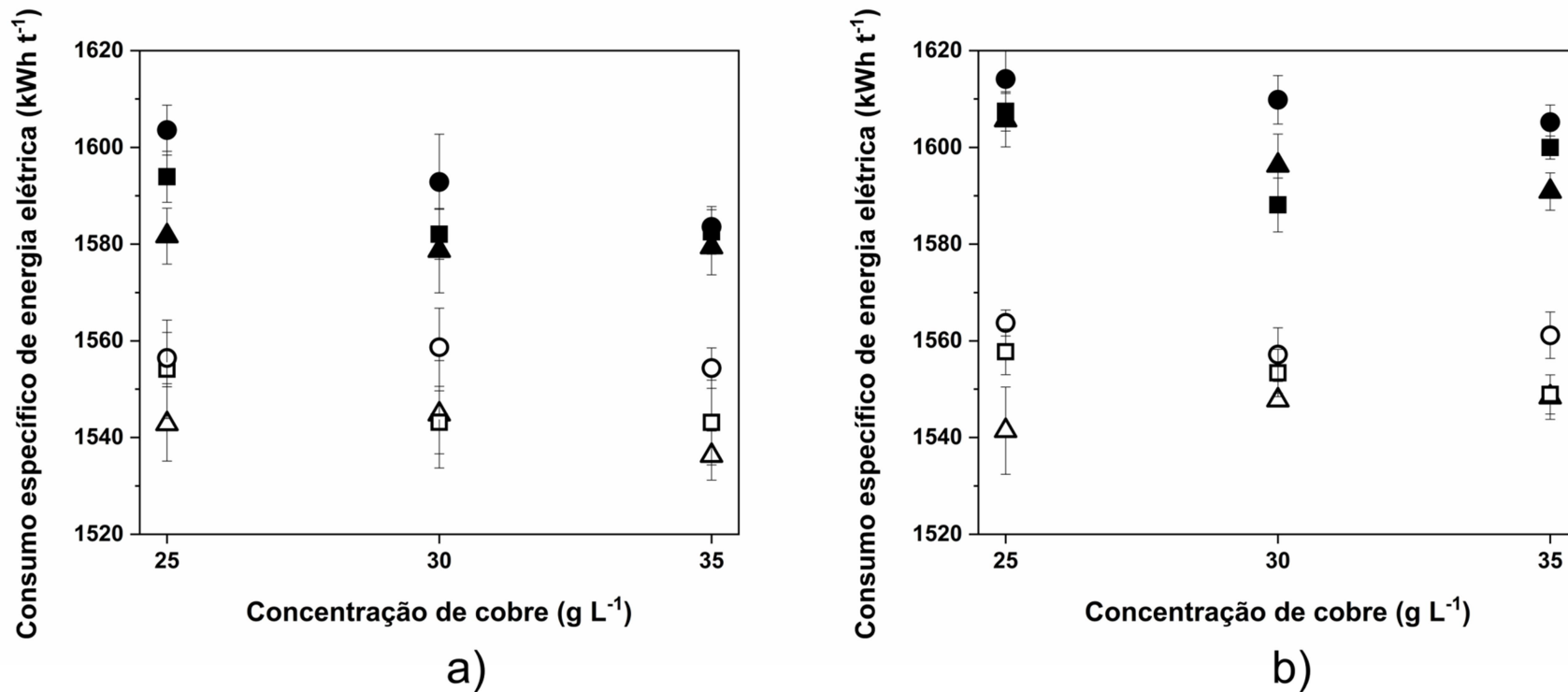


Figura 5.2 - Efeito das variáveis operacionais (acidez, temperatura, concentração de cobre e densidade de corrente aplicada) no consumo específico de energia elétrica (CEE) da eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico. Figura 5.2-a: 200 A m⁻². Figura 5.2-b: 250 A m⁻².
 Legenda: ▲: 110 g L⁻¹ H₂SO₄; ■: 140 g L⁻¹ H₂SO₄; ●: 170 g L⁻¹ H₂SO₄. Símbolos cheios: (35±0,5) °C; símbolos vazados: (45±0,5) °C.

Quando se avalia o efeito da acidez, é possível notar que, em todas as condições de cobre, temperatura e densidade de corrente avaliadas, houve um ligeiro aumento no CEEE quando a concentração de H_2SO_4 era de 170 g L^{-1} . Por exemplo, a 200 A m^{-2} , $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 g L^{-1} de Cu^{2+} , o CEEE médio para as condições de 110 e 140 g L^{-1} de H_2SO_4 foi de 1544 kWh t^{-1} , ao passo que nas mesmas condições fixadas e a 170 g L^{-1} de H_2SO_4 , o CEEE aumentou para 1559 kWh t^{-1} , representando um acréscimo de quase 1% .

Comparando-se as Figuras 5.2-a e 5.2-b, também é possível verificar uma tendência de aumento no CEEE com o aumento da densidade de corrente. Em geral, os valores calculados foram ligeiramente maiores na condição de 250 A m^{-2} , o que era esperado em decorrência da maior queda ôhmica associada ao fornecimento de maior corrente elétrica ao sistema e possíveis aumentos nos sobrepotenciais eletroquímicos (*i.e.*, catódico e anódico). Nesse caso, foram observados acréscimos da ordem de $0,2$ - $1,5 \%$ dependendo da condição.

O efeito mais significativo dentre os parâmetros investigados, considerando as faixas avaliadas, foi, sem dúvida, o da temperatura de processo. Em todas as condições analisadas, o CEEE foi consideravelmente menor quando a temperatura era de $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Por exemplo, a 250 A m^{-2} , 25 g L^{-1} de Cu^{2+} e 110 g L^{-1} de H_2SO_4 , o CEEE variou de 1606 kWh t^{-1} a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ para 1541 kWh t^{-1} a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, uma redução de cerca de 4% .

É importante destacar que os valores de CEEE calculados neste trabalho são menores dos que os observados industrialmente (*i.e.*, 1800 - 2200 kWh t^{-1} (Robinson *et al.*, 2013)), em razão, dentre outros fatores, do tipo de anodo utilizado (platina), o qual catalisa a reação de oxidação da água e contribui com a redução energética do processo (Bockris *et al.*, 2001).

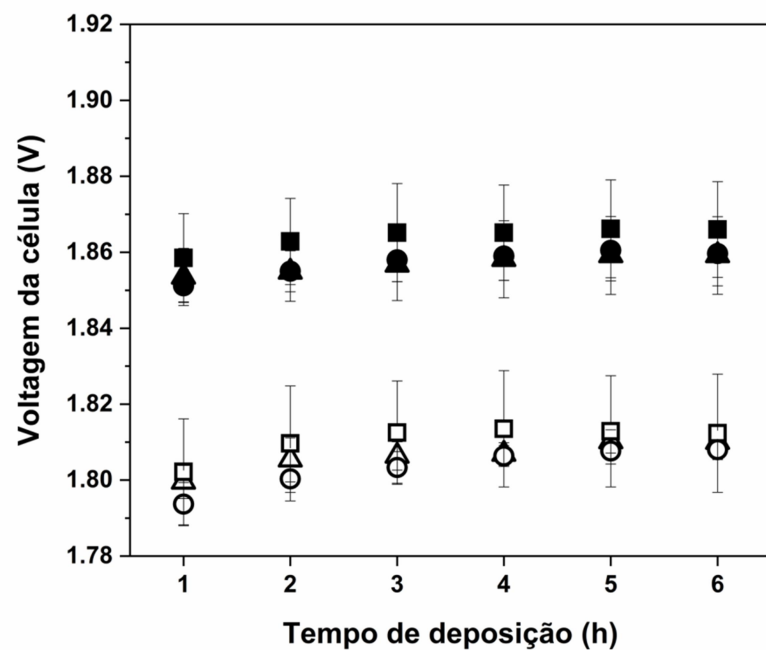
De acordo com a equação 3.7, o CEEE é diretamente dependente da voltagem estabelecida na célula e inversamente proporcional à EC do processo, sendo os outros componentes da equação constantes. Como a EC não sofreu alterações significativas nas condições avaliadas, conforme análise da Figura 5.1, é possível inferir que a

voltagem da célula tenha provocado efeitos mais intensos no consumo energético observado (Figura 5.2).

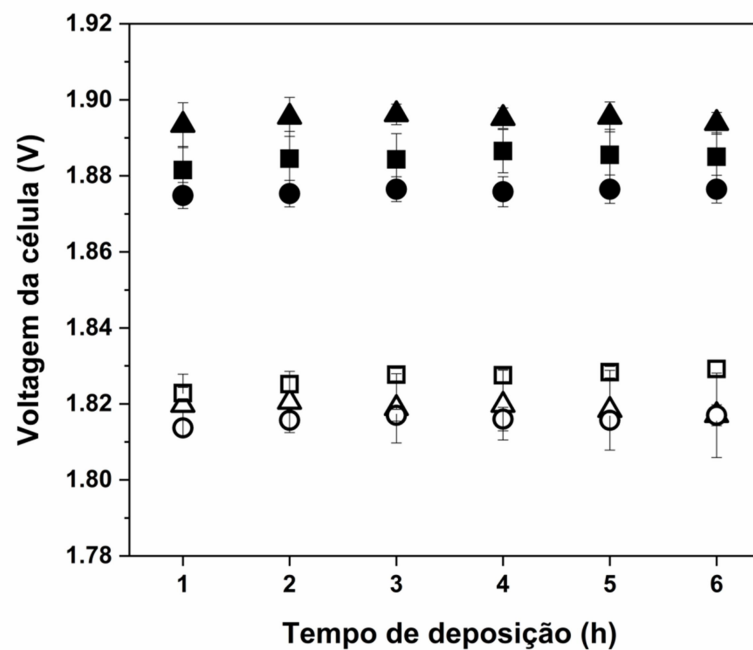
As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam, respectivamente, as voltagens registradas em função do tempo de deposição para as condições de acidez de 110, 140 e 170 g L⁻¹, bem como para as demais variáveis operacionais investigadas (vide legenda). Cabe lembrar que, industrialmente, a voltagem média registrada nas células de eletrorrecuperação de cobre é de aproximadamente 2 V nas condições típicas de operação (Moats, 2018).

Com base nas Figuras apresentadas, não foram verificadas modificações significativas na voltagem da célula ao longo do tempo de deposição. Apesar de parecer haver uma tendência de elevação em alguns milivolts nas primeiras horas de deposição, em muitos casos esses valores podem ser considerados aproximadamente iguais, em vista dos erros experimentais associados.

Em relação ao efeito da concentração de Cu²⁺, também não é possível afirmar que houve alterações relevantes da voltagem ao elevar a concentração de 25 para 35 g L⁻¹. Em algumas situações observadas (*e.g.*, 200 A m⁻², 45 °C e 110 g L⁻¹ de H₂SO₄ ou 250 A m⁻², 35 °C e 170 g L⁻¹ de H₂SO₄), as voltagens registradas para todas as condições de cobre avaliadas foram praticamente as mesmas. Em outras condições (*e.g.*, 250 A m⁻², 35 °C e 140 g L⁻¹ de H₂SO₄ ou 200 A m⁻², 35 °C e 170 g L⁻¹ de H₂SO₄), a voltagem medida a 25 g L⁻¹ foi ligeiramente superior. Portanto, não foi observada nenhuma tendência clara em relação ao efeito desta variável no processo, considerando a faixa de concentração estabelecida.



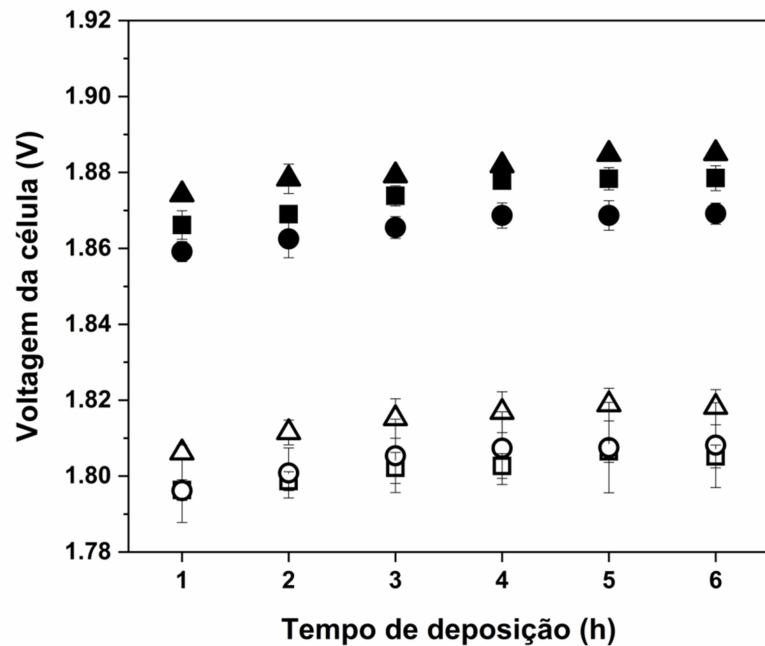
a)



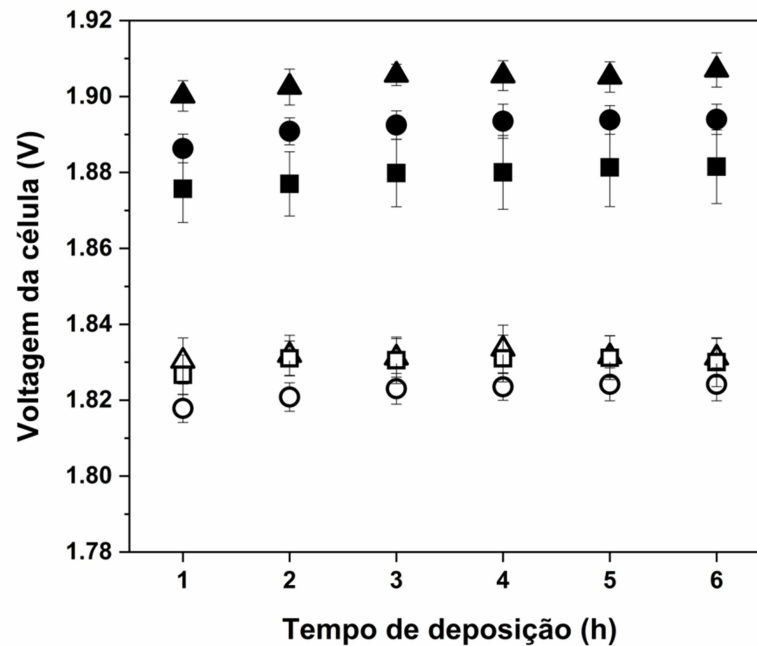
b)

Figura 5.3 - Voltagem da célula na eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico em função do tempo de deposição para a densidade de corrente de 200 A m^{-2} (a) e de 250 A m^{-2} (b). Condição experimental: $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Legenda: ▲: $25 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; ■: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; ●: $35 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. Símbolos cheios: $(35 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$; símbolos vazados: $(45 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$.



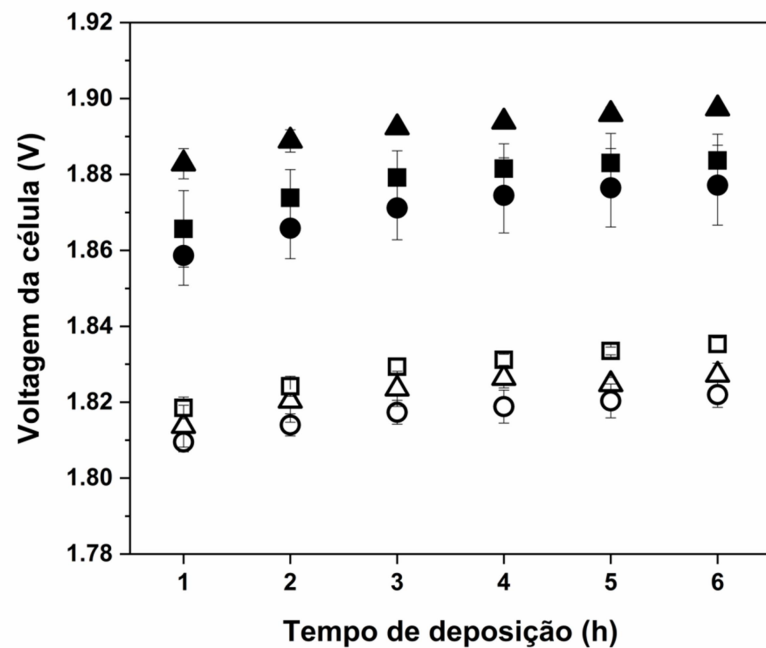
a)



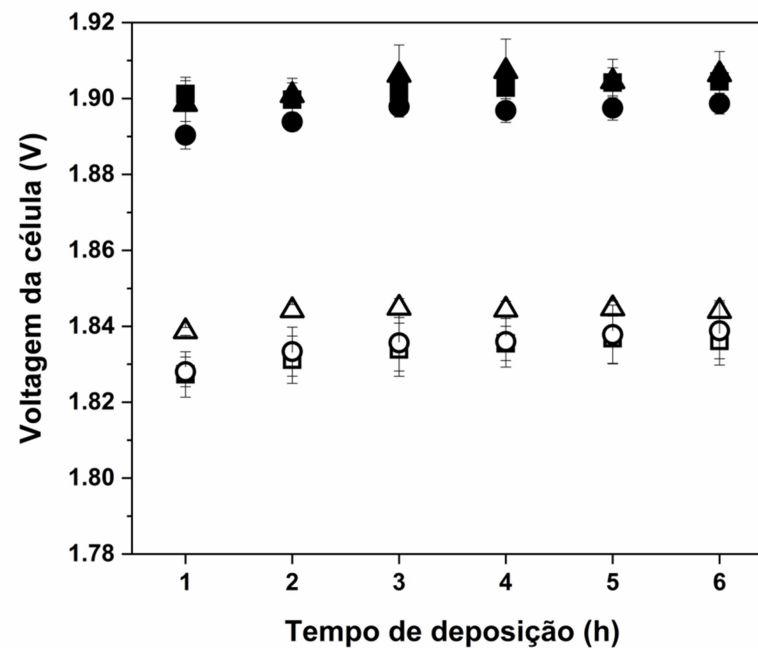
b)

Figura 5.4 - Voltagem da célula na eletrorecuperação de cobre em meio sulfúrico em função do tempo de deposição para a densidade de corrente de 200 A m⁻² (a) e de 250 A m⁻² (b). Condição experimental: 140 g L⁻¹ H₂SO₄.

Legenda: ▲: 25 g L⁻¹ Cu²⁺; ■: 30 g L⁻¹ Cu²⁺; ●: 35 g L⁻¹ Cu²⁺. Símbolos cheios: (35±0,5) °C; símbolos vazados: (45±0,5) °C.



a)



b)

Figura 5.5 - Voltagem da célula na eletrorecuperação de cobre em meio sulfúrico em função do tempo de deposição para a densidade de corrente de 200 A m^{-2} (a) e de 250 A m^{-2} (b). Condição experimental: $170 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Legenda: ▲: $25 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; ■: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; ●: $35 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. Símbolos cheios: $(35 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$; símbolos vazados: $(45 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$.

Comparando-se os itens (a) e (b) das Figuras 5.3, 5.4 e 5.5, verifica-se uma tendência de aumento da voltagem da célula com o aumento da densidade de corrente aplicada, conforme já era esperado (maior a queda ôhmica associada e sobrepotenciais). As Figuras mostram que, no geral, ou as voltagens registradas em ambas as densidades de corrente foram praticamente as mesmas, considerando os erros experimentais, ou foram ligeiramente superiores na condição de 250 A m^{-2} . Os acréscimos observados foram, em média, da ordem de 20 mV. O maior aumento foi verificado para a condição de 110 g L^{-1} de H_2SO_4 , $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e 25 g L^{-1} de Cu^{2+} , cuja voltagem média foi elevada em 38 mV quando a densidade de corrente aplicada foi alterada de 200 para 250 A m^{-2} .

No que diz respeito ao efeito da variação da concentração de H_2SO_4 no processo, com base nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5, parece ter havido uma tendência de aumento na voltagem registrada conforme o eletrólito tornou-se mais ácido. Por exemplo, a 200 A m^{-2} , $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e 25 g L^{-1} de Cu^{2+} , a voltagem média registrada a 110 g L^{-1} foi de 1,857 V. Nas mesmas condições e a 140 g L^{-1} , esse valor foi elevado para 1,881 V. Na última condição de acidez avaliada, a voltagem foi de 1,892 V. No geral, os acréscimos observados foram da ordem de 7-35 mV, dependendo da condição avaliada.

Apesar das tendências observadas e comentadas até agora, todas culminaram em ligeiras modificações na voltagem da célula (na maioria dos casos, inferior a 30 mV). Dentre todas as variáveis investigadas, a influência mais significativa constatada foi, sem dúvida, em relação à temperatura do eletrólito. Nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5, é possível verificar que os valores médios de voltagem registrados na temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ foram consideravelmente menores do que os valores registrados a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, quando fixadas as demais variáveis. As reduções observadas variaram de 49 a 73 mV, de acordo com a condição experimental adotada.

Sabe-se que a voltagem estabelecida na célula de eletrorecuperação é função de termos termodinâmicos, cinéticos e de quedas ôhmicas associadas ao eletrólito e aos condutores metálicos (barramentos, eletrodos, etc.) (equação 3.4). Pequenas alterações de concentração de cobre, ácido ou temperatura causam modificações pouco expressivas no potencial termodinâmico da reação global (até 4,6 mV em relação ao Cu

e até 12 mV em relação ao H₂SO₄, com base na equação de Nernst). Apesar de não ter sido investigado neste trabalho, acredita-se que o efeito sobre a cinética da reação (*i.e.*, sobre os sobrepotenciais) também não deva ser significativo. No aparato experimental utilizado, as resistências associadas às conexões elétricas são mínimas. Assim, pode-se inferir que os efeitos observados sobre a voltagem da célula (e conseqüentemente sobre o consumo energético) devem-se estar mais relacionados ao termo que representa a resistência elétrica do eletrólito. Na equação 3.4, esse termo pode ainda ser expresso por:

$$IR_{\text{eletrólito}} = \frac{i L}{\kappa A} \quad (5.1)$$

Onde *i* é a corrente total fornecida, *L* a distância entre os eletrodos na célula, κ a condutividade elétrica da solução e *A* é a área útil dos eletrodos.

Assim, a condutividade do eletrólito exerce papel importante do ponto de vista prático do processo por diminuir o consumo energético e reduzindo-se, portanto, os custos de produção do cobre metálico. De acordo com os trabalhos de Price e Davenport (1980) e Subbaiah e Das (1989), a expectativa era de que o aumento da concentração de ácido sulfúrico e da temperatura resultaria em aumento da condutividade do eletrólito. Por conseqüência, a voltagem estabelecida na célula seria menor, o que implicaria CEEE também reduzido. Desse modo, os resultados apresentados nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 são consoantes com os trabalhos citados no que diz respeito à temperatura do processo, o que resultou em menor consumo energético. Entretanto, os resultados obtidos sugerem um pequeno aumento no CEEE com o aumento da acidez do eletrólito, o que contraria a expectativa. Cabe salientar, mais uma vez, que as diferenças observadas foram bem pequenas, podendo estar associadas aos erros experimentais.

Os trabalhos dos autores acima mencionados também reportaram uma diminuição da condutividade elétrica conforme a concentração de cobre foi elevada no sistema, o que implicaria o aumento na voltagem da célula. Contudo, esse efeito não observado no presente trabalho. Possivelmente, as faixas de trabalho adotadas, tanto para a concentração de cobre quanto para a de H₂SO₄, foram estreitas para que efeitos mais

significativos fossem observados experimentalmente. De todo o modo, o que se pode inferir, tendo em vista os resultados obtidos, é que a rota proposta no presente trabalho conseguiria absorver as possíveis variações de concentração de Cu^{2+} e de H_2SO_4 que surgiriam em decorrência da alimentação de matéria-prima heterogênea, e que seria possível recuperar cobre na forma metálica com elevada produtividade (medida pela EC) e que o consumo energético seria pouco afetado por essas oscilações. Além disso, a avaliação macroscópica dos depósitos produzidos indicou ser possível obter produtos com morfologia suave em todas as condições testadas, reduzindo-se a possibilidade de ocorrência de curtos-circuitos durante a operação e a contaminação dos depósitos pelo aprisionamento de eletrólito.

5.2 Efeito da concentração de zinco na eletrorrecuperação de cobre

5.2.1 Efeito sobre os indicadores de desempenho

Conforme enfatizado neste trabalho, o zinco é a principal impureza presente no licor produzido na rota em desenvolvimento no DEMET-UFMG. Por ser incomum a sua presença em eletrólitos originados no processamento de fontes primárias de cobre, a influência sobre a eletrorrecuperação deste metal é ainda desconhecida. Além disso, tendo em vista a recirculação de eletrólito na rota proposta, torna-se importante a avaliação do efeito do aumento progressivo de sua concentração nos indicadores de desempenho do processo, uma vez que a codeposição não é esperada. Assim, será discutido, em um primeiro momento, o efeito do aumento da concentração de Zn^{2+} sobre a EC, voltagem e CEEE nas duas condições de densidades de corrente avaliadas (*i.e.*, 250 e 450 A m^{-2}). Posteriormente, será avaliada a qualidade morfológica e estrutural dos depósitos produzidos em algumas condições de processo para efeito de comparação. Vale destacar que o nível de densidade de corrente de 450 A m^{-2} foi selecionado a fim de facilitar a observação macroscópica do possível efeito da presença dos íons Zn^{2+} na morfologia dos depósitos, uma vez que a elevação da densidade de corrente favorece a formação de nódulos e dendritas (vide Figura 3.2).

A Figura 5.6 apresenta os valores de EC e CEEE da eletrorecuperação de cobre em meio sulfúrico (utilizando soluções sintéticas) em função da concentração de zinco adicionada à solução, para uma densidade de corrente aplicada de 250 A m^{-2} . Os resultados indicaram que a presença de zinco no eletrólito não afetou significativamente a eficiência de corrente do processo na faixa de concentração avaliada, sendo quase todos os valores atingidos superiores a 99,5 %. Esse resultado foi de acordo com a expectativa, ou seja, na ausência de reações de redução competitivas (como ocorre na presença de Fe^{3+}), a EC esperada é de praticamente 100 %.

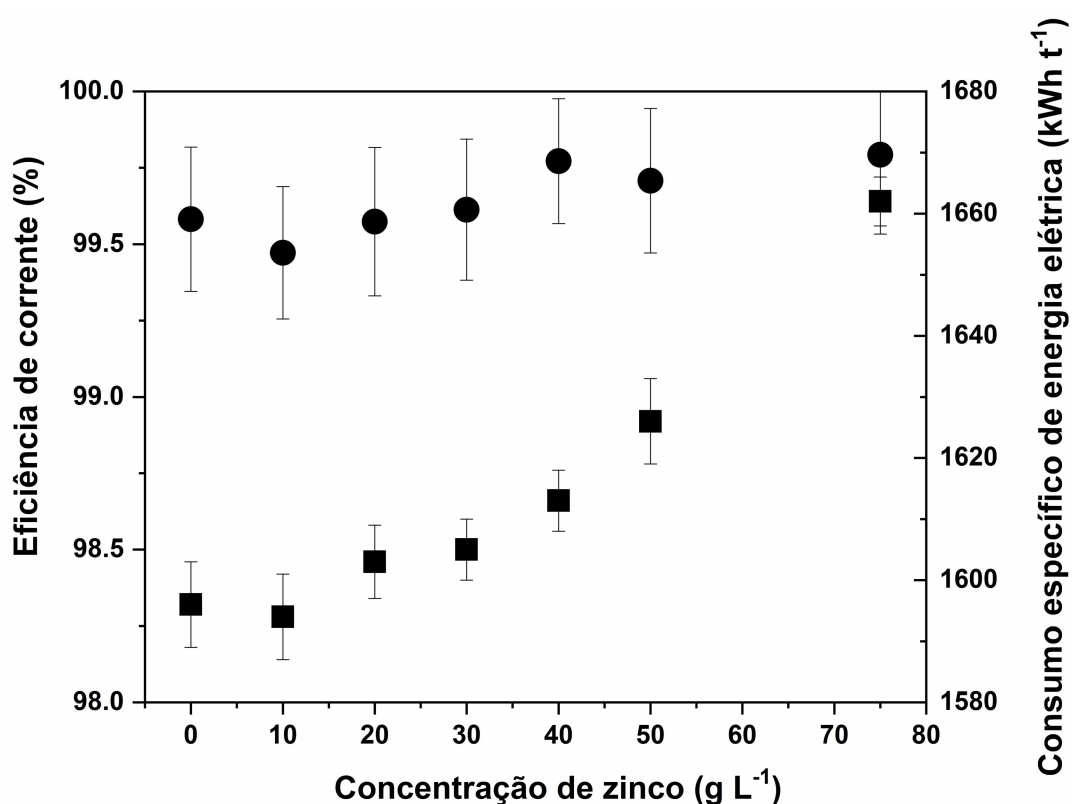


Figura 5.6 - Efeito da concentração de zinco na eficiência de corrente (EC) e consumo específico de energia elétrica (CEEE) da eletrorecuperação de cobre. Condições experimentais: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; 250 A m^{-2} ; $(35 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$; 6 h.

Legenda: ● EC; ■ CEEE.

Em relação aos íons Zn^{2+} , uma análise comparativa dos potenciais de redução das duas espécies revela a sua baixa tendência à deposição frente aos íons Cu^{2+} : na temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, os potenciais de redução do par Zn^{2+}/Zn calculados pela equação de Nernst (assumindo idealidade) são de $-0,785$ e $-0,758 \text{ V}$, para as concentrações de 10 e 75 g L^{-1} .

¹, respectivamente. Para o par Cu^{2+}/Cu , o potencial de redução na mesma temperatura e em concentração de cobre de 30 g L^{-1} é de $0,330 \text{ V}$. Se o efeito do substrato for considerado, o potencial de redução dos íons Zn^{2+} em cobre calculado pela correlação de Kolb-Gerischer – correlação entre potencial de deposição e função trabalho – (Kolb and Gerischer, 1975; Kolb *et al.*, 1974) seria de $-0,248 \text{ V}$, ainda muito distante do potencial de redução do cobre. Essa análise termodinâmica sugere que os íons Zn^{2+} não possuem tendência a se depositar junto ao cobre nas condições avaliadas. É importante ressaltar que os aspectos cinéticos não foram considerados na análise acima, o que poderia implicar pequenos desvios em relação aos valores calculados. Ainda assim, os resultados obtidos mostraram não haver efeito sobre a EC do processo, corroborando com a explicação proposta.

A Figura 5.6 também apresenta os resultados de CEEE calculados no processo. Diferentemente do que foi observado para a EC, o aumento da concentração de zinco em solução provocou mudanças no consumo de energia elétrica. Adicionando-se 10 g L^{-1} de Zn^{2+} ao eletrólito, o CEEE médio foi de 1594 kWh t^{-1} , valor praticamente igual ao que foi observado na condição de ausência de zinco (1596 kWh t^{-1}). Foi observada uma tendência de aumento do consumo energético a partir da concentração de 20 g L^{-1} de Zn^{2+} , sendo ele mais expressivo nas concentrações de 50 (1626 kWh t^{-1}) e 75 g L^{-1} (1662 kWh t^{-1}), correspondendo a 2 e 4% de aumento em relação à condição de ausência de íons Zn^{2+} , respectivamente.

Cabe ressaltar que os valores de CEEE determinados são menores do que os que são observados nas indústrias (*i.e.*, $1800\text{--}2200 \text{ kWh t}^{-1}$) (Robinson *et al.*, 2013). Conforme já foi mencionado, na prática industrial os anodos mais utilizados são os de liga Pb-Ca-Sn. Entretanto, no presente trabalho, foi usado um anodo de platina, metal cujas propriedades eletrocatalíticas facilitam a reação de evolução de oxigênio que ocorre no anodo, a qual é responsável por grande parcela do consumo energético no processo (Bockris *et al.*, 2001).

De acordo com a equação 3.7, o CEEE é dependente das variáveis de eficiência de corrente e de voltagem da célula, sendo os outros componentes da equação constantes.

Uma vez que a EC do processo não foi significativamente alterada pelo aumento da concentração de zinco no eletrólito, pode-se atribuir o aumento do CEEE observado ao acréscimo na voltagem média da célula. Assim, é possível inferir que, apesar de a espécie Zn^{2+} não possuir comportamento eletroativo no sistema, nota-se seu efeito positivo sobre a voltagem da célula, resultando em gastos energéticos adicionais para o processo de eletrorrecuperação de cobre. Apesar do incremento no CEEE ter sido baixo (4 % na maior concentração de Zn^{2+} avaliada), sabe-se que o ponto chave de um processo de eletrorrecuperação é o consumo de energia elétrica e que gastos adicionais devem ser minimizados, a fim de manter a produção economicamente praticável.

A Figura 5.7 apresenta as voltagens da célula que foram monitoradas a cada hora de experimento em função do tempo de deposição, evidenciando o efeito do aumento da concentração de zinco no eletrólito e reforçando a hipótese destacada anteriormente. Em se tratando do monitoramento em relação ao tempo de deposição, não foi observada nenhuma mudança significativa da voltagem média da célula.

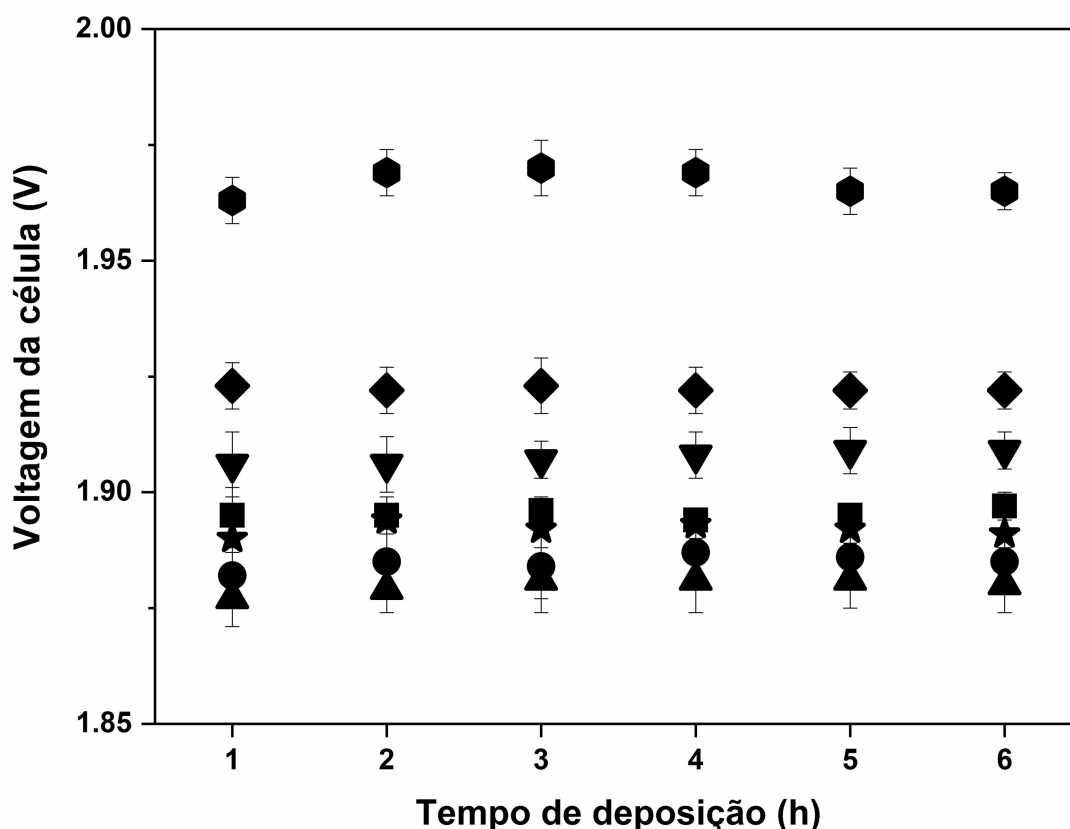


Figura 5.7 - Efeito do aumento da concentração de zinco no eletrólito sobre a voltagem média da célula na eletrorecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L⁻¹ Cu²⁺; 110 g L⁻¹ H₂SO₄; 250 A m⁻²; (35 ± 0.5) °C; 6 h.

Legenda: ● 0 g L⁻¹ Zn²⁺; ▲ 10 g L⁻¹ Zn²⁺; ★ 20 g L⁻¹ Zn²⁺; ■ 30 g L⁻¹ Zn²⁺; ▼ 40 g L⁻¹ Zn²⁺; ◆ 50 g L⁻¹ Zn²⁺; ● 75 g L⁻¹ Zn²⁺.

Em relação à presença de zinco no eletrólito, verificou-se que, para os níveis de concentração mais baixos, a adição do elemento não afetou significativamente a voltagem da célula. Na ausência de Zn²⁺, a média dos valores registrados foi 1,88 V, mesma voltagem medida ao se adicionar 10 g L⁻¹ de Zn²⁺. Para ambas as concentrações de 20 e 30 g L⁻¹, a voltagem média foi 1,89 V, apenas 10 mV acima da condição de ausência de zinco. O efeito da presença de íons Zn²⁺ no eletrólito tornou-se mais perceptível apenas para as condições de concentração acima de 40 g L⁻¹. Em 75 g dm⁻³ de zinco, concentração 2,5 vezes maior em relação à concentração de cobre utilizada, a média foi 1,97 V, quase 5 % de acréscimo quando se compara com a voltagem medida na condição de ausência do elemento. Nota-se, portanto, que a adição de zinco ao

eletrólito resultou em elevação da voltagem, porém o efeito foi mais pronunciado nas maiores concentrações de Zn^{2+} avaliadas.

Conforme já explicitado na seção 5.1, a voltagem estabelecida em uma célula de eletrorrecuperação pode ser expressa como uma contribuição de diversos fatores (equação 3.4). Considerando desprezíveis as quedas ôhmicas associadas aos barramentos e as modificações no potencial termodinâmico causadas pela adição de zinco ao eletrólito, é possível que a tendência de aumento na voltagem da célula observada na Figura 5.7 esteja relacionada com os fatores cinéticos e com o termo de resistência do eletrólito. Sabe-se que o termo que representa a resistência do eletrólito pode ser expresso por uma relação entre as variáveis de corrente total fornecida, distância entre os eletrodos na célula, condutividade elétrica da solução área útil dos eletrodos (equação 5.1). Nos experimentos realizados, podem-se assumir constantes os valores de i , L e A . Assim, é provável que o aumento da voltagem da célula relacionado tenha ocorrido em razão da diminuição da condutividade elétrica da solução. A Figura 5.8 apresenta os valores medidos a 25,0 °C para a condutividade elétrica dos eletrólitos sintéticos preparados. Verificou-se uma tendência de redução na condutividade do eletrólito de cobre à medida que a concentração de zinco no sistema foi aumentada, confirmando a hipótese destacada. Na condição de ausência de íons Zn^{2+} em solução, a condutividade medida foi 355,5 mS cm⁻¹. Adicionando-se 10, 20, 30, 40, 50 e 75 g L⁻¹ de Zn^{2+} , a condutividade do eletrólito foi reduzida sequencialmente para 334,0, 313,9, 303,9, 284,3, 267,6 e 232,8 mS cm⁻¹. Como já citado, Subbaiah e Das (1989) observaram a mesma tendência de redução na condutividade elétrica da solução quando utilizaram concentrações crescentes de diferentes impurezas metálicas (*i.e.*, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+}) nos licores sulfúricos de cobre.

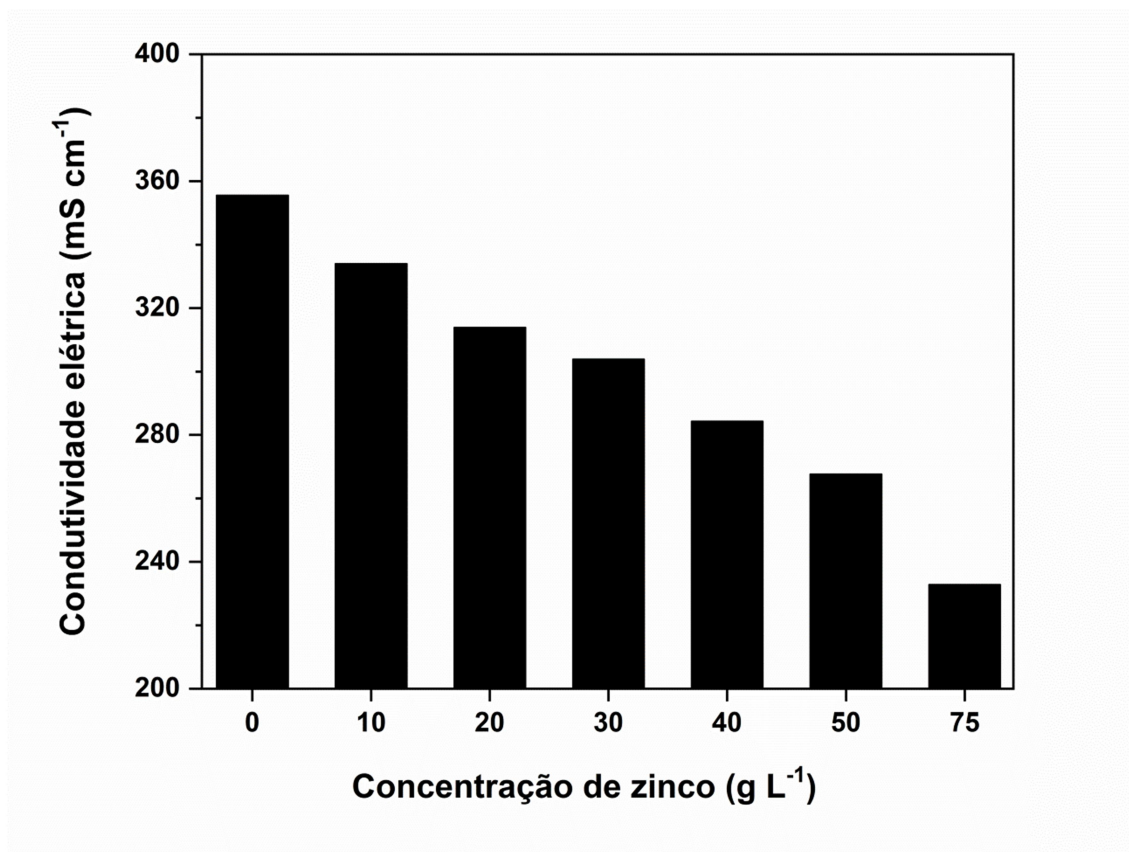


Figura 5.8 - Efeito do aumento da concentração de zinco sobre a condutividade elétrica do eletrólito sintético de cobre. Condições experimentais: 30 g L⁻¹ Cu²⁺; 110 g L⁻¹ H₂SO₄; 25,0 °C.

Embora tenham sido observados efeitos positivos do aumento da concentração de Zn²⁺ sobre a voltagem e consumo energético do processo, somente em concentrações muito altas (*i.e.*, acima de 40 g L⁻¹) é que eles foram mais expressivos. Apesar disso, a aparência macroscópica de todos os depósitos produzidos foi praticamente a mesma. Diferenças morfológicas só foram detectadas por MEV e em condições de concentração de Zn²⁺ mais elevadas, conforme ainda será apresentado neste trabalho.

Sabe-se que quanto mais a densidade de corrente aplicada se aproximada da densidade de corrente limite, maior a probabilidade de formar depósitos nodulares ou dendríticos em um processo de eletrorecuperação. Com base nos resultados mostrados nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 e no trabalho de Subbaiah e Das (1989), foi levantada a hipótese de que a presença de zinco em solução na forma de sulfato poderia causar alterações nas propriedades físico-químicas do eletrólito (principalmente aumentando a viscosidade e

reduzindo a condutividade elétrica e a difusividade dos íons cúpricos), elevando voltagem e CEEE. Como consequência, a densidade de corrente limite da reação de redução dos íons Cu^{2+} se reduziria e, portanto, a razão i/i_L seria elevada. A fim de investigar essa hipótese, experimentos adicionais de eletrorrecuperação de cobre na presença de Zn^{2+} foram realizados em uma densidade de corrente maior. O valor de 450 A m^{-2} foi selecionado considerando faixas praticadas por algumas unidades industriais mais modernas (Davenport *et al.*, 2019).

A Figura 5.9 apresenta os valores de EC e CEEE da eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico (utilizando soluções sintéticas) em função da concentração de zinco adicionada à solução, para uma densidade de corrente aplicada de 450 A m^{-2} . Novamente, não foram observados efeitos significativos do aumento da concentração de Zn^{2+} sobre a EC do processo. Entretanto, para esta condição de densidade de corrente, foram observados alguns valores médios de EC ligeiramente superiores a 100 %, o que não é esperado dentro das condições normais de processo. Esse acréscimo na massa dos depósitos de cobre parece estar relacionado ao aprisionamento de eletrólito no produto que permaneceu mesmo com a lavagem após o estripamento. Conforme será discutido adiante, os depósitos produzidos nesta condição de densidade de corrente, sobretudo na maior concentração de zinco avaliada, apresentaram morfologia nodular, o que pode ter contribuído para o aprisionamento do eletrólito. Outra hipótese levantada foi de uma possível codeposição de zinco junto ao cobre, dada à elevada densidade de corrente aplicada e às altas concentrações de zinco avaliadas, o que também poderia ocasionar aumento aparente na EC. A fim de investigar a razão desse acréscimo, um depósito produzido na condição de 75 g L^{-1} de Zn^{2+} foi submetido a três lavagens sucessivas com água deionizada e uma última lavagem com etanol 99 % (todas com agitação ultrassônica por 10 min) e posteriormente seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Em seguida, o depósito foi analisado pela técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) utilizando liga de bronze (ITP 74: – 80 %m/m Cu, 10 %m/m Zn, 6 %m/m Pb, 3 %m/m Sn) como material de referência. A análise semiquantitativa indicou teor de Zn na amostra de aproximadamente 0,74 %m/m. Esse resultado em conjunto com a análise de mapeamento químico (EDS pontual) em algumas regiões do depósito (a ser apresentada adiante) permitiu inferir que o aumento observado na EC em valores

acima de 100 % parece estar relacionado ao aprisionamento do eletrólito facilitado pela morfologia irregular do depósito produzido.

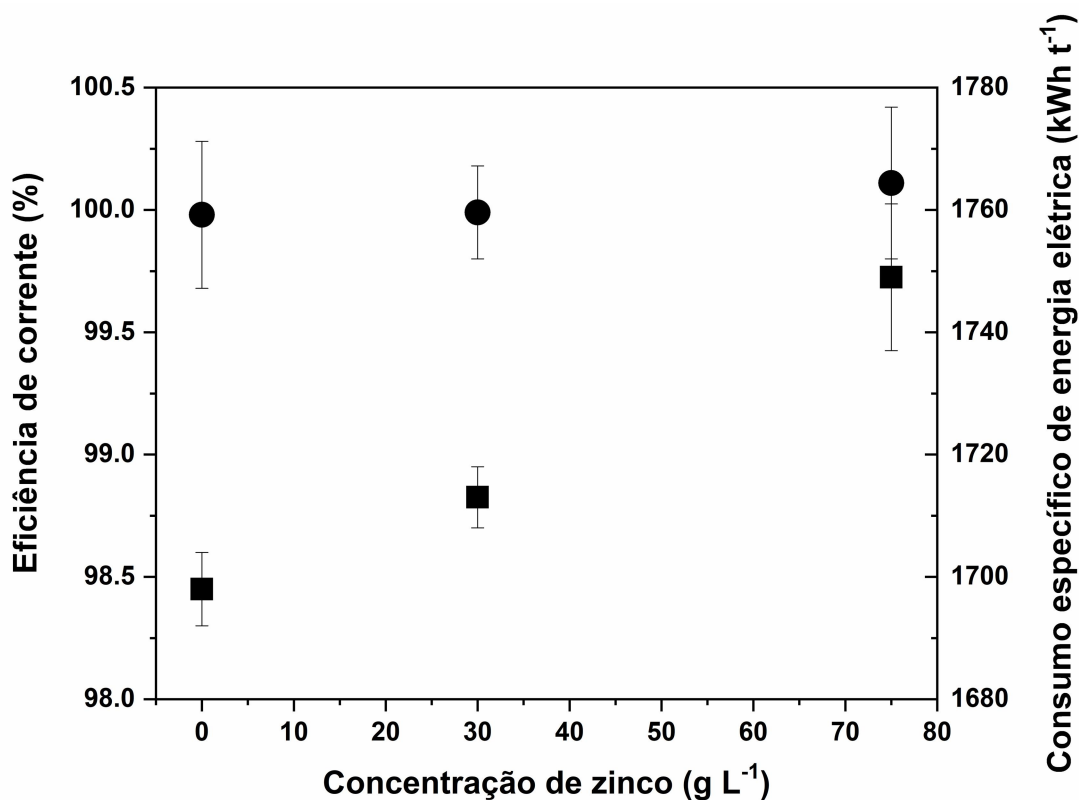


Figura 5.9 - Efeito da concentração de zinco na eficiência de corrente (EC) e consumo específico de energia elétrica (CEEE) da eletrorecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L⁻¹ Cu²⁺; 110 g L⁻¹ H₂SO₄; 450 A m⁻²; (35 ± 0.5) °C; 6 h.

Legenda: ● EC; ■ CEEE.

Com relação ao CEEE, é possível observar pela análise da Figura 5.9 uma tendência de aumento na medida em que a concentração de zinco foi elevada. Na condição de ausência de íons Zn²⁺, o consumo médio foi de 1698 kWh t⁻¹. Quando a concentração de zinco em solução passou para 30 g L⁻¹, o CEEE aumentou ligeiramente para 1713 kWh t⁻¹. Na condição de 75 g L⁻¹ de Zn²⁺, o CEEE aumentou para 1749 kWh t⁻¹, um acréscimo de 3 % em relação à condição de ausência da impureza.

Conforme já explicitado, o CEEE é proporcional à voltagem estabelecida na célula durante o processo e inversamente proporcional à EC. Dado que este último parâmetro não foi significativamente afetado pela presença de íons Zn²⁺ em solução, pode-se

inferir que o aumento do CEEE no processo ocorreu em virtude do aumento da voltagem da célula. A Figura 5.10 apresenta os valores registrados para a voltagem da célula para a densidade de corrente aplicada de 450 A m^{-2} . É possível perceber que houve uma redução progressiva na voltagem da célula em relação ao tempo de deposição, principalmente na condição de zinco de 75 g L^{-1} . Essa tendência não foi observada na menor densidade de corrente avaliada (*i.e.*, 250 A m^{-2}) e pode estar associada ao aumento da superfície de deposição em decorrência do padrão de crescimento nodular dos depósitos.

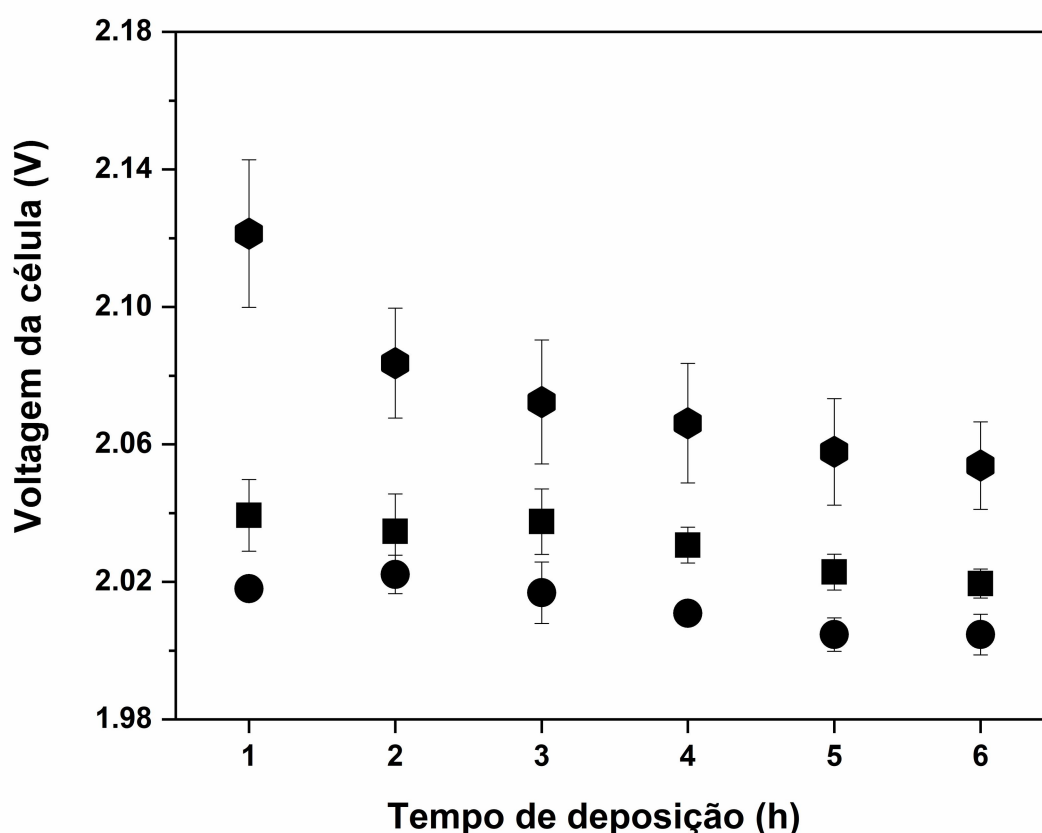


Figura 5.10 - Efeito do aumento da concentração de zinco no eletrólito sobre a voltagem média da célula na eletrorrecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L^{-1}

Cu^{2+} ; $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; 450 A m^{-2} ; $(35 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$; 6 h.

Legenda: ● $0 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; ■ $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; ● $75 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$.

Em relação ao efeito da concentração de Zn^{2+} , foi observada tendência de aumento na voltagem da célula à medida que a concentração de impureza foi aumentada. Na condição de ausência de Zn^{2+} , a voltagem média da célula foi de $2,013 \text{ V}$, ao passo que

na condição de 30 g L^{-1} de Zn^{2+} esse valor foi de aproximadamente $2,031 \text{ V}$. Na condição máxima de zinco avaliada (*i.e.*, 75 g L^{-1}), a voltagem média foi de $2,076 \text{ V}$, representando um acréscimo de aproximadamente 3% . Esse resultado corrobora com os outros resultados observados quando a condição de densidade de corrente era de 250 A m^{-2} e mostra que a presença de íons zinco afeta o consumo energético do processo, principalmente em concentrações elevadas (maiores que 40 g L^{-1}).

5.2.2 Efeito sobre a cinética da reação de deposição de cobre

De acordo com a equação 3.5, a voltagem estabelecida na célula para uma dada densidade de corrente também é função dos sobrepotenciais catódicos e anódicos. No presente trabalho, investigou-se influência dos íons Zn^{2+} sobre a reação de interesse (reação catódica), embora se saiba que a presença dessa impureza possa afetar também a reação anódica (*i.e.*, oxidação da água). Os estudos cinéticos foram realizados utilizando técnicas eletroquímicas, como a voltametria cíclica e a voltametria de varredura linear.

A Figura 5.11-a apresenta os voltamogramas cíclicos completos (deposição e dissolução de cobre) obtidos em diferentes concentrações de Zn^{2+} ($30, 50$ e 75 g L^{-1}), bem como na condição de ausência da impureza. Três experimentos foram realizados para cada condição de concentração adotada e os voltamogramas obtidos mostraram-se reproduzíveis. A Figura 5.11-b exhibe somente o braço catódico dos voltamogramas com foco na influência dos íons Zn^{2+} na deposição de cobre. Os eixos foram invertidos para facilitar a análise. Em ambas as figuras, as setas indicam a direção de polarização adotada. Os resultados mostraram que a presença de íons Zn^{2+} parece não ter influenciado o potencial de equilíbrio do sistema. Em todos os voltamogramas obtidos, os potenciais de circuito aberto registrados após 2 h de equilíbrio foram bastante similares (0.477 a 0.496 V vs. EPH), sem nenhuma tendência observada.

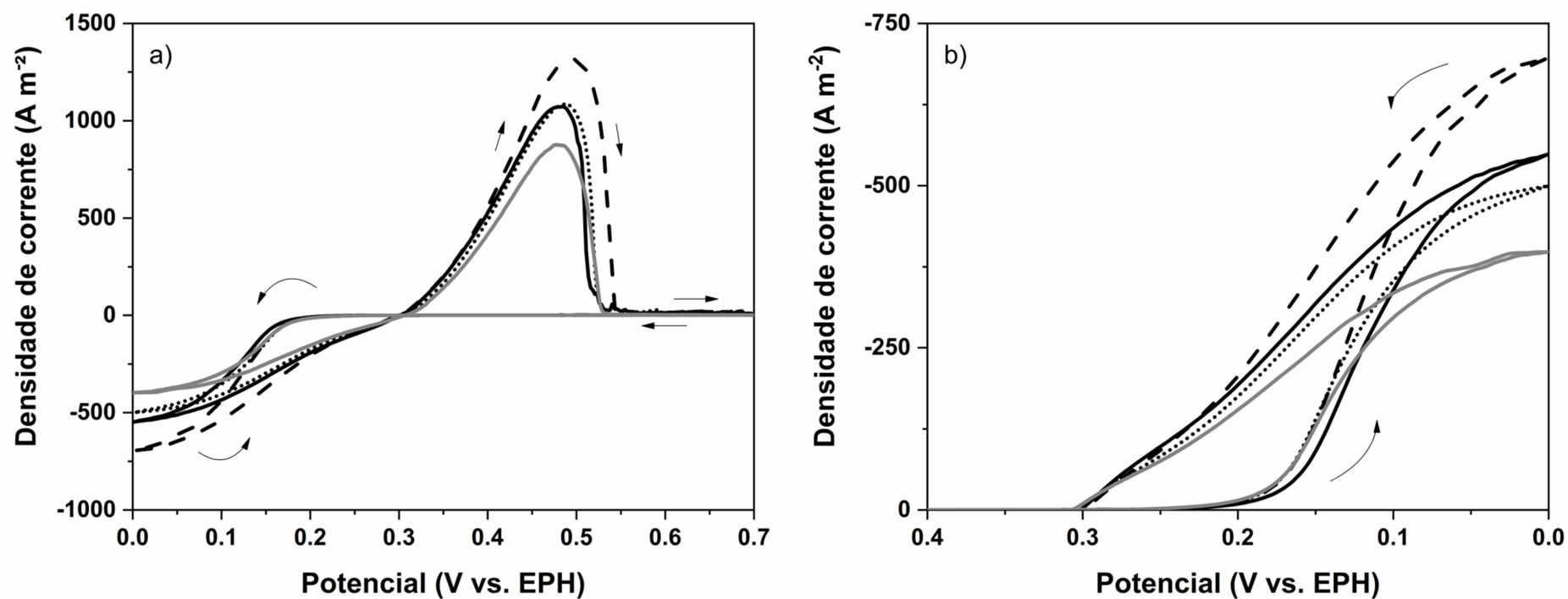


Figura 5.11 - Efeito da concentração de zinco no voltamograma cíclico completo do cobre em meio sulfúrico (a) e na parte catódica da polarização. Condições experimentais: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; $(35 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$; 1 mV s^{-1} .

Legenda: linha tracejada: $0 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; linha sólida preta: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; linha pontilhada: $50 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; linha sólida cinza: $75 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$.

Nota: as setas indicam a direção de polarização.

Ao polarizar o sistema catodicamente a partir do potencial de circuito aberto, os valores de corrente registrados foram praticamente nulos até potenciais em torno de 0,28-0,26 V vs. EPH, independente da concentração de zinco avaliada. Logo, pode-se inferir que a presença de Zn^{2+} não provocou efeito de polarização (ou despolarização) catódica da reação de redução do cobre. A partir de potenciais em torno de 0,18 V vs. EPH, as correntes registradas aumentaram consideravelmente até atingir um valor aproximadamente constante. Esse *plateau* foi atingido mais rapidamente conforme a concentração de Zn^{2+} no sistema foi elevada. O pico de corrente registrada corresponde à reação de deposição do cobre, segundo a equação 3.1. A condução do sistema a potenciais mais negativos não foi acompanhada de aumento na corrente, o que significa que a reação de deposição de cobre tornou-se controlada pela difusão dos íons Cu^{2+} na interface do eletrodo.

O efeito mais perceptível da concentração de Zn^{2+} foi na densidade de corrente máxima registrada. Na condição de ausência de íons Zn^{2+} em solução, esse valor foi de cerca de -700 A m^{-2} . Quando a concentração de zinco foi fixada em 30 g L^{-1} , a densidade de corrente máxima foi reduzida para cerca de -550 A m^{-2} . Na condição de 50 g L^{-1} de íons Zn^{2+} , esse valor foi de aproximadamente -500 A m^{-2} , diminuindo para cerca de -400 A m^{-2} quando a concentração de zinco foi elevada para 75 g L^{-1} . A densidade de corrente máxima fornece uma ideia sobre a influência dos íons Zn^{2+} na densidade de corrente limite da reação de redução do cobre. Esse resultado reforça a suposição feita em relação aos efeitos da impureza sobre as propriedades físico-químicas do eletrólito e por consequência sobre a densidade de corrente limite. Experimentos complementares considerando condições hidrodinâmicas controladas (varredura linear) foram realizados para confirmar essa teoria e serão apresentados adiante.

No que tange à polarização reversa do sistema, pode-se observar que os valores de corrente registrados diminuem gradualmente até que o valor zero seja atingido no potencial em torno de 0,30-0,31 V vs. EPH. Assim, os sobrepotenciais de nucleação foram de aproximadamente 30 a 40 mV, indicando que os íons Zn^{2+} não impactaram significativamente este parâmetro. Em polarizações positivas, foram registradas correntes crescentes até a ocorrência de um pico no potencial de aproximadamente 0,45

V, correspondendo à reação de oxidação do filme de cobre previamente depositado. Após esse potencial, a polarização mais positiva do sistema não foi acompanhada de aumento nas correntes registradas, significando que a reação tornou-se controlada por difusão dos íons Cu^{2+} na interface do eletrodo. É possível perceber que a intensidade desses picos varia conforme a quantidade de zinco no eletrólito. Na condição de ausência de íons Zn^{2+} , o maior valor de densidade de corrente foi registrado (cerca de 1320 A m^{-2}). Para as condições de Zn^{2+} de 30 e 50 g L^{-1} , a densidade de corrente máxima reduziu-se para aproximadamente 1080 A m^{-2} . Por fim, na condição de 75 g L^{-1} de Zn^{2+} , a densidade de corrente máxima registrada foi de cerca de 875 A m^{-2} . É provável que esse efeito esteja associado à redução progressiva na densidade de corrente catódica máxima registrada conforme a concentração de Zn^{2+} foi elevada, resultando em menores quantidades de cobre depositadas.

O efeito do aumento da concentração de zinco sobre o transporte de massa dos íons cúpricos foi investigado pela voltametria de varredura linear utilizando um disco de platina rotativo como eletrodo de trabalho. As medições foram feitas em duplicata e as curvas obtidas foram reprodutíveis. A Figura 5.12 exibe os voltamogramas obtidos para o eletrólito sulfúrico de cobre contendo 30 g L^{-1} de Zn^{2+} em cinco velocidades de rotação ($100\text{-}500 \text{ min}^{-1}$). Foram registrados baixos valores de corrente catódica até iniciar a deposição significativa de cobre em cerca de $0,26\text{-}0,30 \text{ V vs. EPH}$, consoante com os resultados apresentados pela voltametria cíclica (Figura 5.11). As correntes registradas aumentaram com a polarização catódica até tornarem-se aproximadamente constantes independentemente do aumento da polarização. Esse *plateau* indica que as correntes limites (i_L) foram atingidas para cada condição de agitação. O menor valor de i_L foi registrado no menor valor de agitação, conforme esperado (equação 4.1). A Figura 5.12 também revela um novo aumento nas correntes catódicas após cerca de $-0,65 \text{ V vs. EPH}$, provavelmente devido à ocorrência de evolução do hidrogênio na superfície do eletrodo.

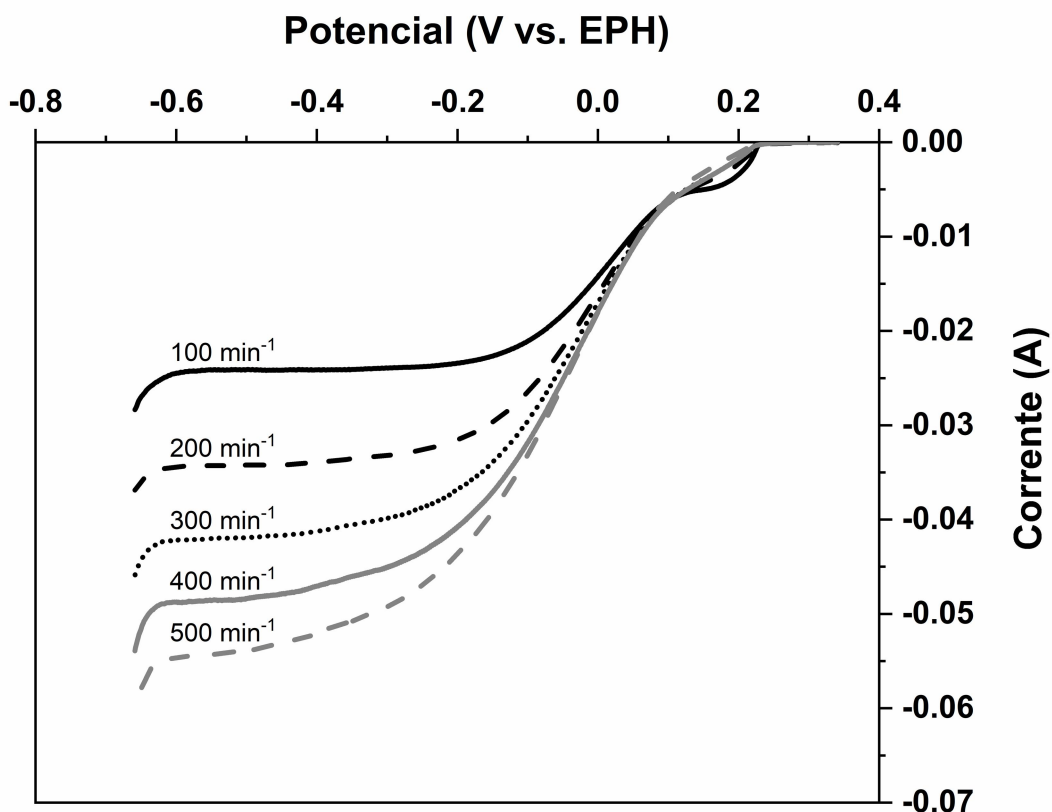


Figura 5.12 - Voltametria de varredura linear obtida para um eletrólito contendo 30 g L⁻¹ de Cu²⁺, 30 g L⁻¹ de Zn²⁺ e 110 g L⁻¹ de H₂SO₄ a (35 ± 0.5) °C.

Nota: Correntes limites foram avaliadas no potencial fixo de -0,51 V vs. EPH.

A Figura 5.13 apresenta os voltamogramas obtidos para uma velocidade rotacional fixa (500 min⁻¹) do eletrodo de trabalho, evidenciando o efeito do aumento da concentração de zinco no sistema sobre os valores de corrente registrados. Nota-se que a adição dessa impureza ao eletrólito sulfúrico de cobre causou reduções significativas nas correntes limites, que estão associadas ao *plateau* apresentado em cada curva.

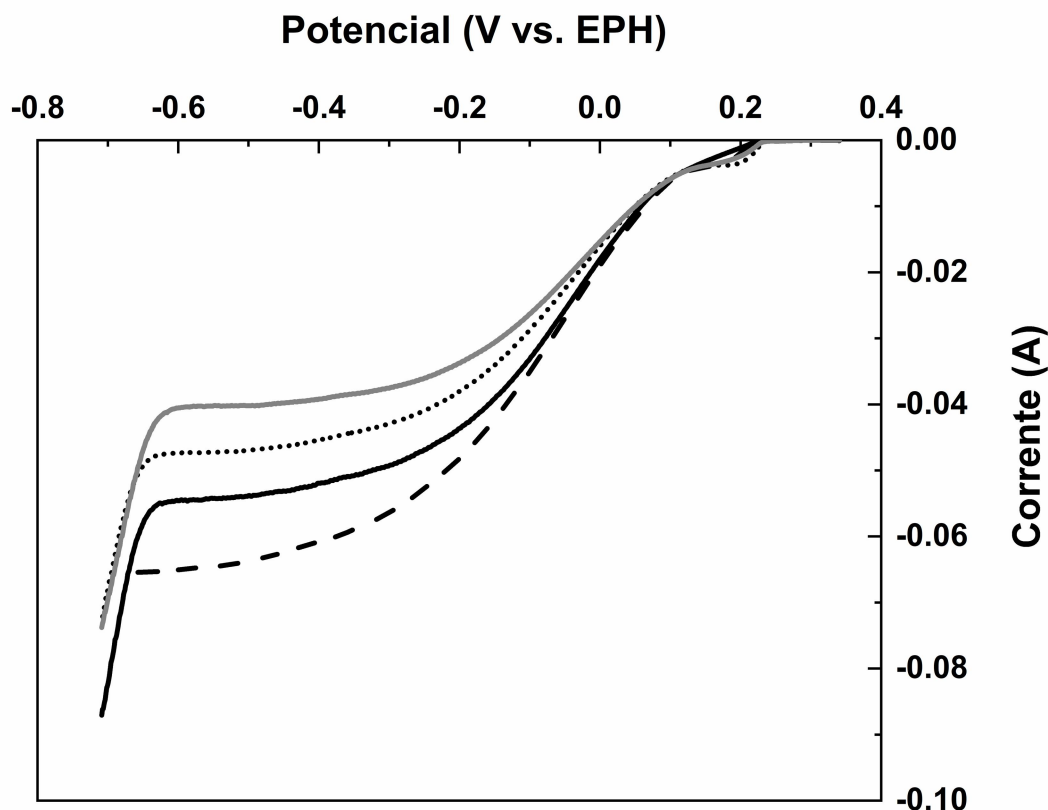


Figura 5.13 - Voltametria de varredura linear obtida a 500 min^{-1} para eletrólitos com diferentes concentrações de íons Zn^{2+} contendo 30 g L^{-1} de Cu^{2+} e 110 g L^{-1} de H_2SO_4 a $(35 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$.

Legenda: linha tracejada: $0 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; linha sólida preta: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; linha pontilhada: $50 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; linha sólida cinza: $75 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$.

Nos estudos de Muresan *et al.* (1999), os autores relataram efeito oposto, isto é, foram registrados aumentos significativos no valor da corrente limite com a adição de pequenas quantidades de íons Zn^{2+} ao eletrólito. Esse comportamento foi explicado pela maior rugosidade superficial e conseqüente maior área superficial dos depósitos produzidos na presença de zinco. No presente trabalho, as correntes limites registradas sob agitação de 500 min^{-1} foram de aproximadamente -3250 e -2045 A m^{-2} para as condições de ausência e de 75 g L^{-1} de Zn^{2+} , respectivamente, o que corresponde a uma redução de cerca de 37 %. Cabe ressaltar que esses valores são muito superiores aos medidos durante a varredura catódica apresentada nos voltamogramas cíclicos (Figura 5.11) devido ao aumento na transferência de massa e na taxa de deposição de cobre

causado pela intensa agitação do meio. Os ensaios de voltametria cíclica foram conduzidos sem agitação.

A Figura 5.14 apresenta o gráfico de Levich (i_L em função de $\omega^{1/2}$) obtido para o eletrólito contendo 30 g L^{-1} de Zn^{2+} . O coeficiente de determinação calculado (R^2) bem próximo do unitário indica bom ajuste linear à curva obtida. A inclinação calculada assumindo intercepto igual a zero foi de 0,0075. Conforme equação de Newman (equação 4.1), essa inclinação está relacionada ao termo fracional e, assim, os coeficientes de difusão dos íons cúpricos (D) foram determinados numericamente.

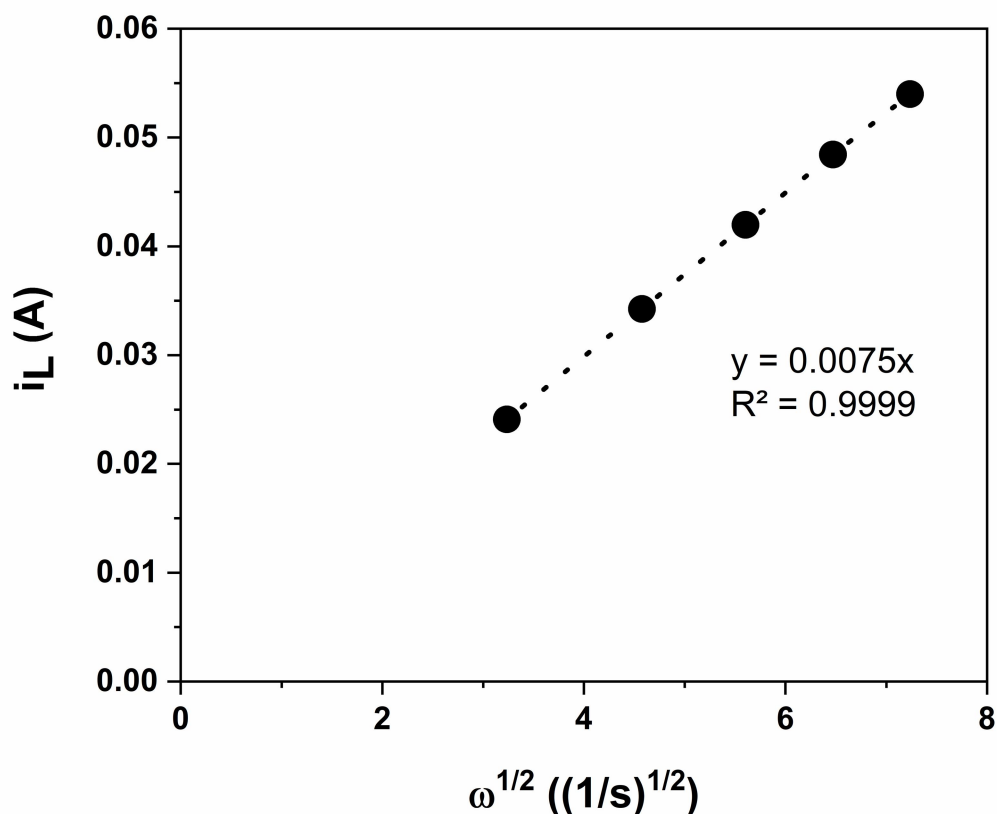


Figura 5.14 - Gráfico de Levich obtido a partir de cinco velocidades rotacionais (100-500 min^{-1}). Condições experimentais: 30 g L^{-1} Cu^{2+} ; 30 g L^{-1} Zn^{2+} ; 110 g L^{-1} H_2SO_4 ; (35 ± 0.5) $^\circ\text{C}$.

A Tabela 5.1 apresenta os valores medidos da viscosidade cinemática do eletrólito e os valores calculados do coeficiente de difusão em diferentes concentrações de zinco.

Como era esperado, o aumento da concentração de íons Zn^{2+} no sistema aumentou a viscosidade média. Por exemplo, a adição de 30 e 75 g L⁻¹ de Zn^{2+} ao eletrólito elevou a viscosidade do eletrólito na ordem de 22 % e 76 %, respectivamente, em relação à condição de ausência da impureza. Conseqüentemente, como previsto pela equação de Stokes-Einstein, a presença de íons de zinco no eletrólito também leva à diminuição da difusividade, o que foi confirmado numericamente.

Tabela 5.1 - Viscosidade cinemática média (ν) e coeficiente de difusão médio (D) para eletrólitos contendo 30 g L⁻¹ de Cu^{2+} e 110 g L⁻¹ de H_2SO_4 a 35 °C.

$[Zn^{2+}]$ (g L ⁻¹)	ν ($\times 10^{-2}$, cm ² s ⁻¹)	D ($\times 10^6$, cm ² s ⁻¹)
0	1,01	7,60
30	1,23	6,03
50	1,43	5,11
75	1,78	4,21

Na ausência de íons Zn^{2+} no eletrólito, o coeficiente de difusão médio calculado foi de $7,6 \times 10^6$ cm² s⁻¹. Esse valor de difusividade correlaciona bem com o valor previsto de $7,4 \times 10^6$ cm² s⁻¹ obtido a partir do modelo de regressão linear publicado no trabalho de Bauer e Moats (2019), supondo as mesmas condições experimentais (*i.e.*, 30 g L⁻¹ de Cu^{2+} , 110 g L⁻¹ de H_2SO_4 e a 35 °C). A adição de 30 e 75 g L⁻¹ de Zn^{2+} ao eletrólito diminuiu o coeficiente de difusão na ordem de 21 % e 45 %, respectivamente. Esse efeito provavelmente está relacionado a forças de interação entre as espécies difusas.

Os resultados obtidos pelos experimentos eletroquímicos sustentam a suposição de que a adição de íons Zn^{2+} ao eletrólito dificulta o transporte de massa dos íons cúpricos para a superfície do catodo, provocando a formação de depósitos nodulares, conforme apresentado na próxima seção.

5.2.3 Efeito sobre a qualidade dos depósitos

A qualidade dos depósitos de cobre produzidos é um dos indicadores de desempenho do processo. O produto obtido deve possuir o mínimo de impurezas incorporadas a fim de atender às exigências de mercado (principalmente àquelas relacionadas às aplicações elétricas). No presente trabalho, foi investigado o efeito da concentração de zinco sobre a morfologia e a estrutura cristalina dos depósitos produzidos, utilizando, respectivamente, as técnicas de MEV e DRX.

A Figura 5.15 compara algumas micrografias típicas das áreas centrais dos depósitos produzidos a 250 A m^{-2} . Na ausência de íons de zinco, os depósitos mostraram-se aparentemente densos e suaves (Figura 5.15-a). A adição de 30 ou 50 g L^{-1} de Zn^{2+} ao eletrólito pareceu ter afetado um pouco a morfologia do produto (Figuras 5.15-b e 5.15-c), mas o efeito dessa impureza na rugosidade média da superfície e nos tamanhos dos cristalitos não foi quantificado neste trabalho. Os depósitos produzidos a 75 g L^{-1} de Zn^{2+} exibiram uma superfície visivelmente mais áspera (Figura 5.15-d).

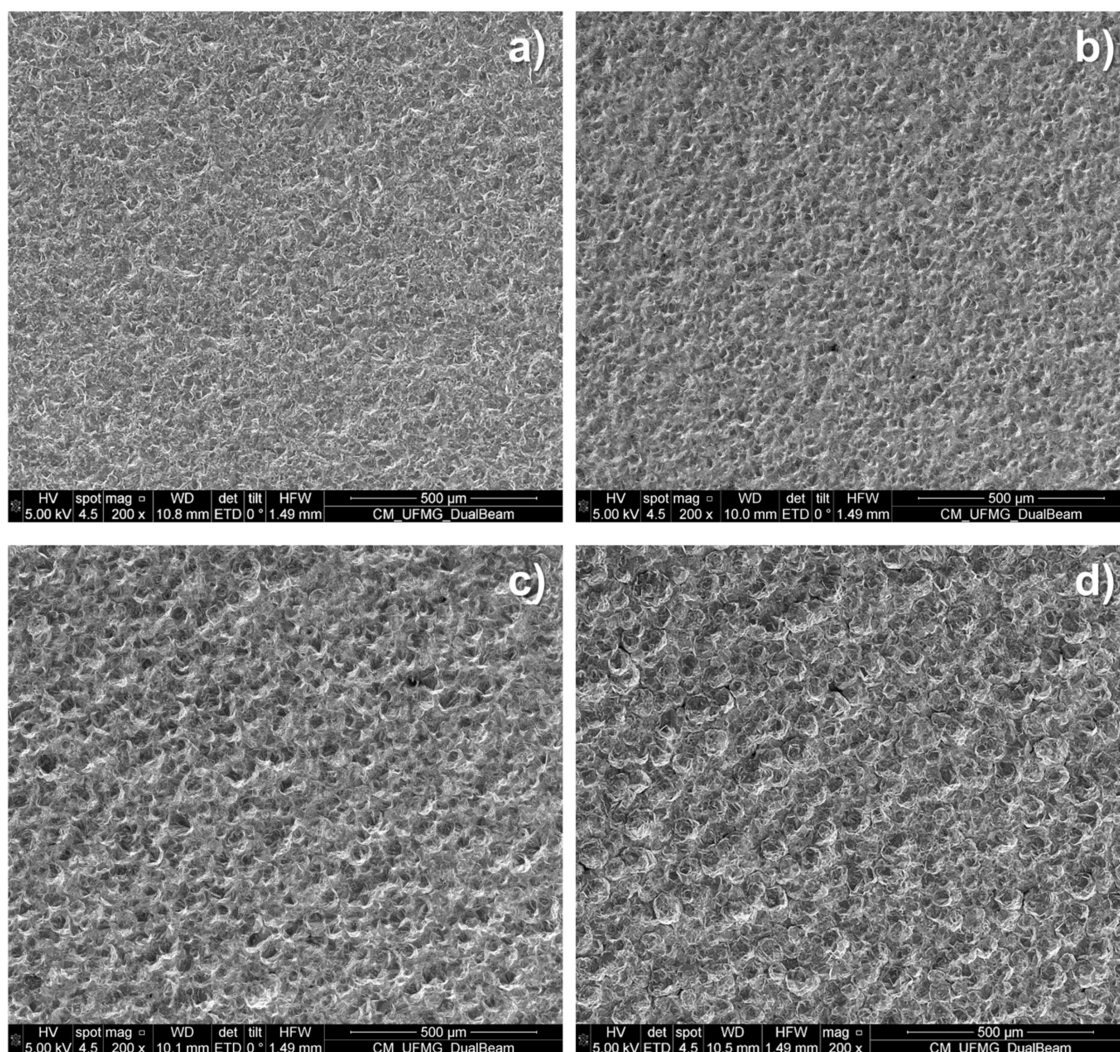


Figura 5.15 - Micrografias típicas de depósitos de cobre (áreas centrais) produzidas na ausência (a) e na presença de 30 g L^{-1} (b), 50 g L^{-1} (c) e 75 g L^{-1} (d) de íons Zn^{2+} no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; 250 A m^{-2} ; $(35 \pm 0,5)^\circ \text{ C}$; 6 h. Aumento: 200 x.

A Figura 5.16 compara imagens das bordas dos depósitos de cobre obtidos na ausência e na presença de 75 g L^{-1} de íons Zn^{2+} , nas quais o efeito sobre a morfologia torna-se mais evidente. As bordas dos depósitos produzidos na ausência de zinco no eletrólito (Fig. 5.16-a) e na presença de $10\text{-}50 \text{ g L}^{-1}$ de Zn^{2+} (não mostrado) são aparentemente suaves e compactas, sem nenhum crescimento anômalo evidente, ao passo que as bordas dos depósitos produzidos na condição de 75 g L^{-1} de Zn^{2+} são claramente irregulares e com muitos nódulos formados.

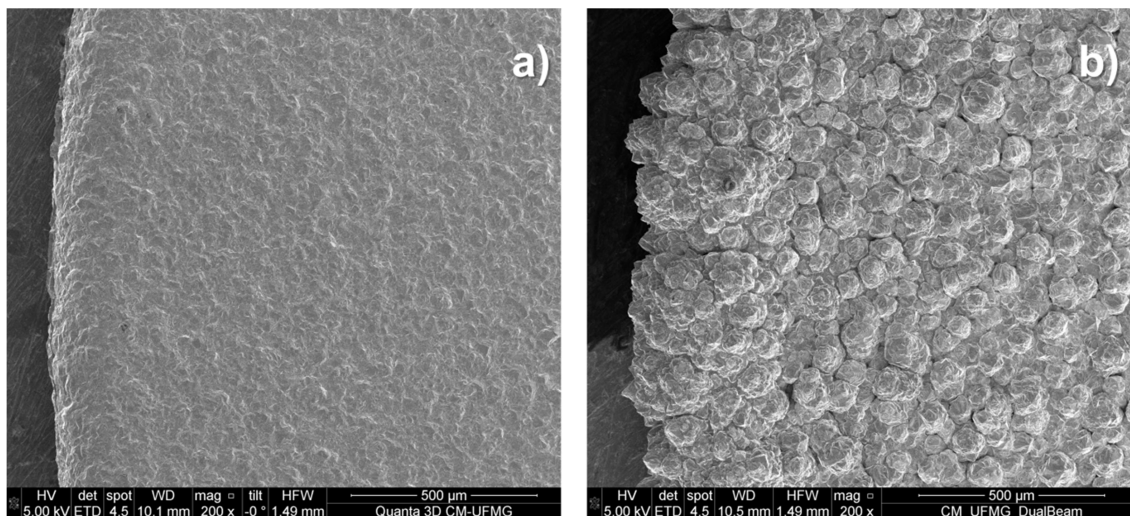


Figura 5.16 - Micrografias típicas de depósitos de cobre (bordas) produzidas na ausência (a) e na presença de 75 g L^{-1} (b) de íons Zn^{2+} no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; 250 A m^{-2} ; $(35 \pm 0,5) ^\circ \text{C}$; 6 h. Aumento: 200 x.

Esse resultado também contradiz o trabalho de Muresan *et al.* (1999), em que os autores relataram a formação de depósitos de cobre com maior rugosidade superficial quando apenas $0,01\text{-}0,50 \text{ g L}^{-1}$ de íons Zn^{2+} foram adicionados ao eletrólito. O efeito do zinco na morfologia dos depósitos foi mais evidente nas bordas, pois essas regiões representam sítios de deposição com densidade de carga relativamente mais elevada em virtude da distribuição de corrente na célula.

A Figura 5.17 apresenta micrografias típicas adquiridas por MEV das áreas centrais e das bordas dos depósitos produzidos a 450 A m^{-2} . É possível observar a existência de nódulos heterogeneamente distribuídos com tamanhos variados (tipicamente pequenos) mesmo na ausência da impureza (Figura 5.17-a). Apesar disso, a superfície do depósito permaneceu aparentemente compacta, como observado a 250 A m^{-2} .

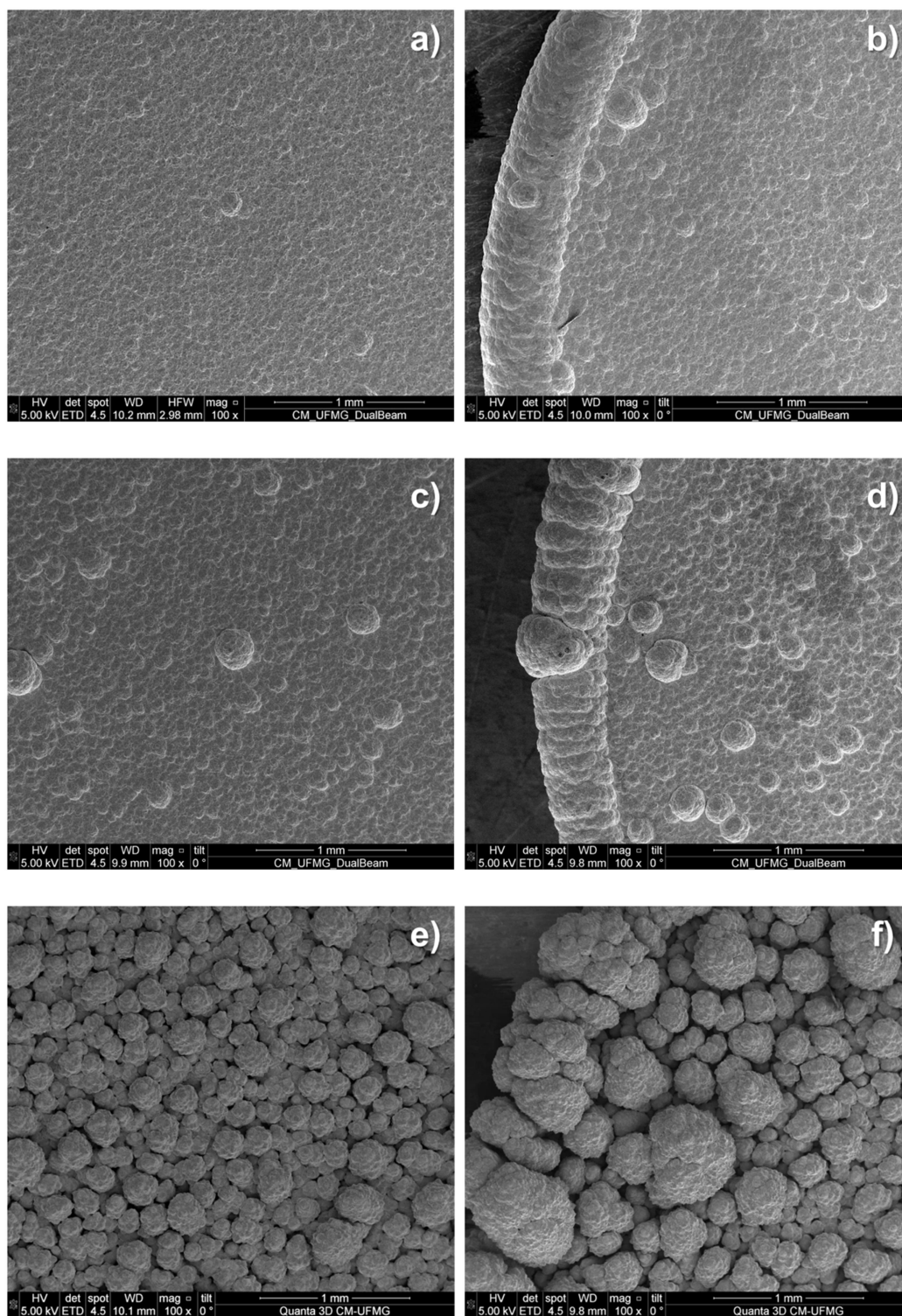


Figura 5.17 - Micrografias típicas dos depósitos de cobre produzidos na ausência (a-b) e na presença de 30 g L⁻¹ (c-d) e 75 g L⁻¹ (e-f) de íons Zn²⁺ no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: 30 g L⁻¹ Cu²⁺; 110 g L⁻¹ H₂SO₄; 450 A m⁻²; (35 ± 0.5) °C; 6 h. Aumento: 100 x.

Quantidades crescentes de nódulos foram observados em depósitos de cobre produzidos a 30 e a 75 g L⁻¹ Zn²⁺ (Figuras 5.17-c e 5.17-e, respectivamente). Os depósitos produzidos na concentração mais alta de zinco consistiam em nódulos com tamanhos variados, apresentando muitos espaços vazios entre eles. Esse aspecto nodular pode estar relacionado à competição entre nucleação bidimensional (crescimento vertical) e crescimento lateral de camadas monoatômicas. Ao analisar as bordas dos depósitos de cobre produzidos a 450 A m⁻², observou-se intenso crescimento anômalo, sendo que quanto maior a concentração de zinco avaliada, maior foi a quantidade de nódulos formados, principalmente a 75 g L⁻¹ de Zn²⁺ (Figuras 5.17-b, 5.17-d e 5.17-f).

A formação de depósitos nodulares de cobre é certamente indesejável. Esse tipo de crescimento de cristal não apenas favorece a formação de curtos-circuitos elétricos durante os longos tempos de deposição praticados nas indústrias, mas também pode comprometer as propriedades mecânicas e a pureza dos depósitos de cobre, afetando assim a eficácia da operação de estripamento e preço de venda do produto final. Por exemplo, utilizando aumentos elevados (*e.g.*, 5.000 x) na análise da morfologia dos depósitos via MEV, foram identificadas quantidades residuais de sulfato de cobre e/ou sulfato de zinco. Essa contaminação foi observada em diferentes condições de operação (*i.e.*, densidade de corrente e concentração de zinco), porém foi mais pronunciada quando a morfologia dos depósitos tornou-se mais irregular. O crescimento nodular deixa vazios na estrutura do cristal, o que favorece o aprisionamento do eletrólito, mesmo após a lavagem dos depósitos.

A Figura 5.18 mostra um exemplo de contaminação com eletrólito residual identificada em um depósito de cobre produzido a 450 A m⁻² e 30 g L⁻¹ de Zn²⁺. Os mapas químicos apresentados indicam a presença de zinco (Figura 5.18-c), enxofre (Figura 5.18-d) e oxigênio (Figura 5.18-e) ao longo dos interstícios originados do aprisionamento do eletrólito, provavelmente na forma de sulfato de zinco.

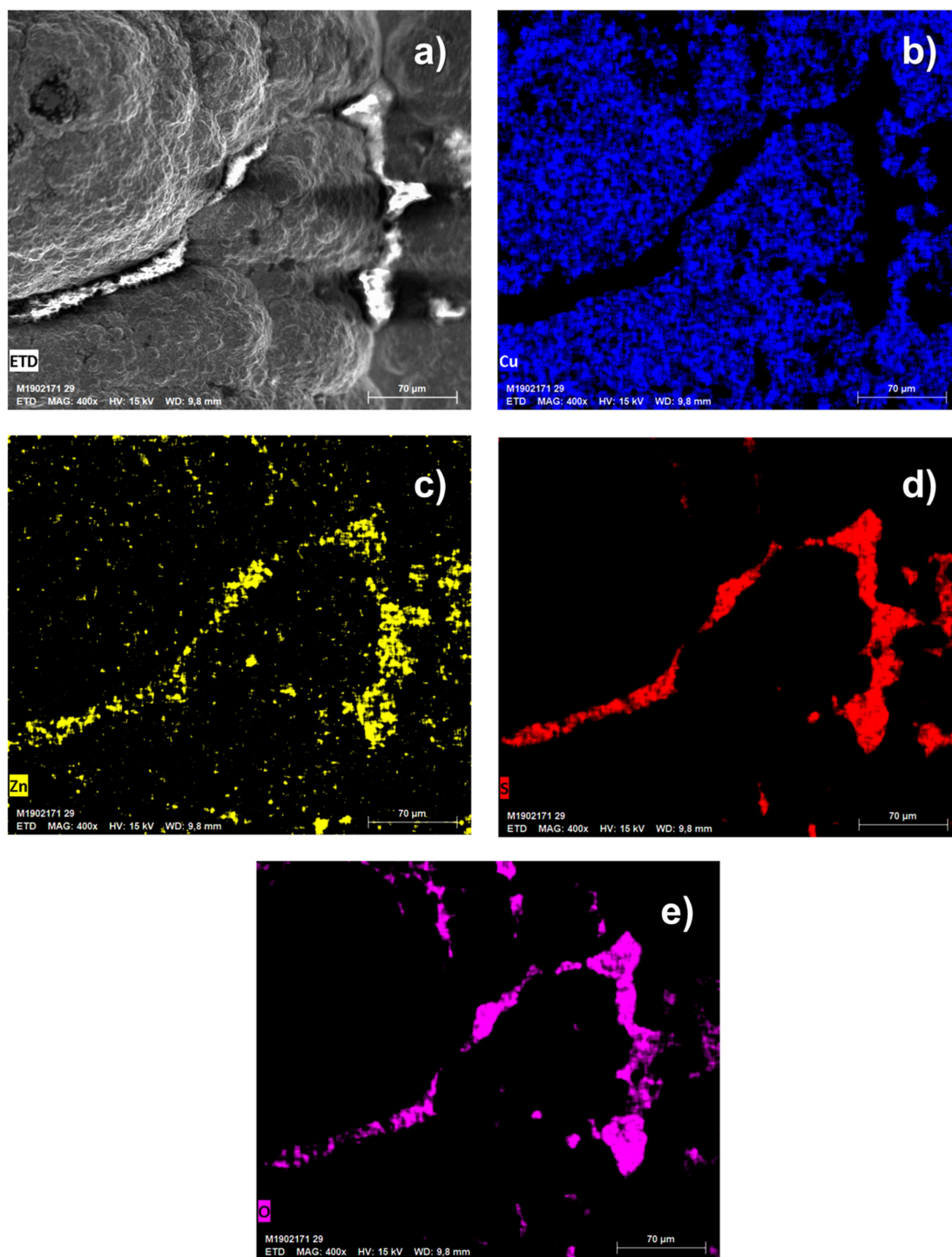


Figura 5.18 - Micrografias evidenciando interstícios entre nódulos de cobre (a) e mapa químico por EDS pontual da região, identificando os seguintes elementos: Cu (b); Zn (c); S (d); e O (e). Condições experimentais: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; 450 A m^{-2} ; $(35 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$; 6 h. Aumento: 400 x.

Sabe-se que quanto mais a densidade de corrente aplicada se aproximada da densidade de corrente limite, maior a ocorrência de depósitos rugosos, que muitas vezes contêm nódulos. De acordo com Ibl *et al.* (1972), a superfície inicial do substrato sobre o qual a deposição metálica ocorre não é perfeitamente livre de irregularidades. Pequenas variações nos parâmetros cinéticos da eletrocristalização ao longo dessa superfície são comuns, resultando no crescimento de protuberâncias. Quando a deposição de metal é controlada pelo transporte de massa, as protuberâncias crescem mais rápido do que as partes planas ao redor devido à maior acessibilidade das espécies difusas a essas regiões. Assim, observa-se uma transição de uma morfologia de depósito suave para uma rugosa quando a densidade de corrente aplicada aumenta.

Essa tendência é discutida qualitativamente no diagrama simplificado proposto por Winand (1992) por meio dos “domínios de estabilidade”. Esse diagrama reúne de forma esquemática os principais tipos de morfologia observados na prática em função da transferência de massa (denotada por i/i_L ou i/C_{bulk}) e da intensidade de inibição, considerando nucleação bidimensional ou tridimensional. De modo geral, depósitos de cobre produzidos por eletrorecuperação normalmente exibem tipos de crescimento BR (“*basis-oriented reproduction*”) ou FT (“*field-oriented texture*”) (Winand, 1998). Aumentando a densidade de corrente aplicada, mas mantendo constante a intensidade de inibição durante o processo, pode-se favorecer a formação de depósitos indesejáveis do tipo FI (“*field-oriented isolated crystals*”), que se são dendríticos ou em forma de pó.

O diagrama proposto por Winand (1992) pode ser usado para tentar explicar o efeito dos íons Zn^{2+} na morfologia do cobre. Segundo Fisher (1960, *apud* Winand, 1992), um inibidor é, por definição, uma substância (átomo, molécula ou íon) diferente do metal que está sendo depositado ou do ad-átomo correspondente e que está presente na dupla camada ou na camada de difusão, dificultando o processo catódico. Inibidores são usualmente química ou fisicamente adsorvidos na superfície do catodo, favorecendo alguns sítios de deposição em detrimento de outros. Caso os íons Zn^{2+} representem um inibidor no processo de deposição de cobre, o aumento da intensidade de inibição, representada pela maior concentração da impureza no licor (mantendo constante a razão i/i_L), poderia favorecer a formação de depósitos do tipo UD (“*unoriented dispersion*”),

caracterizados por um grande número de pequenos cristais. Em última instância, esse tipo de morfologia se apresenta na forma de pó.

Entretanto, com base nas medidas eletroquímicas apresentadas anteriormente, não há evidências de que os íons Zn^{2+} estão sendo adsorvidos na superfície do catodo. Assim, a sua intensidade de inibição pode ser considerada fraca. Por outro lado, a densidade de corrente limite dos íons Cu^{2+} torna-se gradativamente menor com o aumento da concentração da impureza. Conforme já discutido, isso resulta em maior razão i/i_L . Assim, as mudanças observadas na morfologia dos depósitos de cobre parecem estar mais relacionadas a efeitos no transporte de massa dos íons Cu^{2+} em direção ao catodo. Contudo, o mecanismo pelo qual isso ocorre permanece por ser investigado.

Além da morfologia, a análise da estrutura cristalina dos depósitos é essencial. Utilizando a técnica de DRX pode-se avaliar, em um primeiro momento, a possibilidade de codeposição de zinco (ou o aprisionamento deste íon na forma de sal), o que compromete a pureza do produto obtido. Ainda, é possível verificar se a presença desta impureza no eletrólito influencia no padrão de deposição do metal de interesse, causando modificações nos planos cristalográficos preferenciais de deposição.

A Figura 5.19 compara os difratogramas de raios-X obtidos nas duas densidades de corrente avaliadas (*i.e.*, 250 e 450 $A\ m^{-2}$) para os depósitos produzidos nas concentrações de 30, 50 e 75 $g\ L^{-1}$ de íons Zn^{2+} , bem como para a condição de ausência da impureza. A Figura 5.19 também apresenta o difratograma do cobre eletrolítico (ICDD 03-1018) retirado do banco de dados do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), a fim de identificar os picos relativos aos planos cristalinos usualmente associados ao cobre metálico. Neste trabalho, a comparação entre os difratogramas foi feita de modo qualitativo, com base na intensidade relativa dos picos identificados.

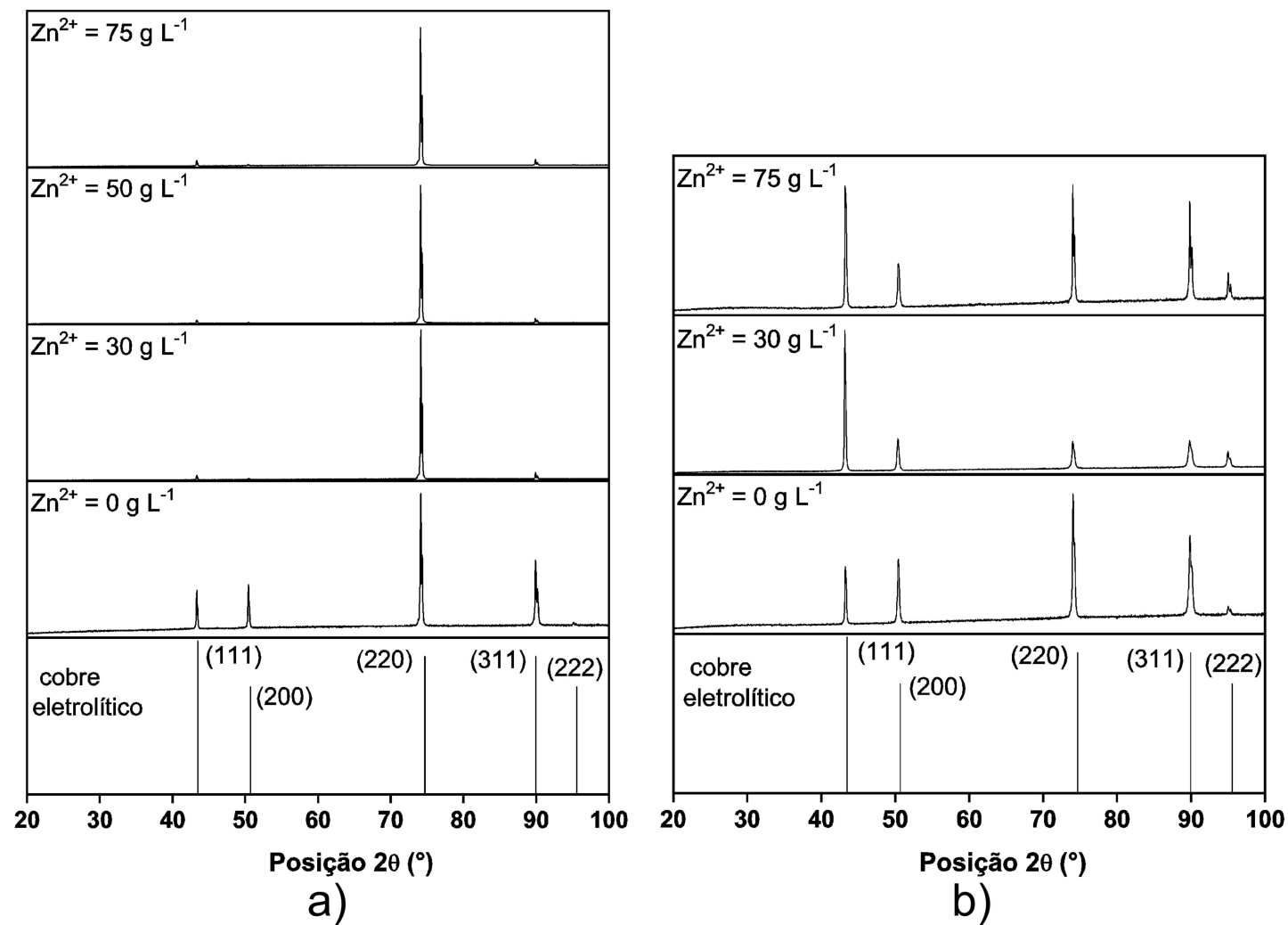


Figura 5.19 - Efeito da concentração de zinco nos padrões de difração dos depósitos de cobre produzidos a 250 A m⁻² (a) e a 450 A.m⁻² (b).

O padrão de Cu eletrolítico do ICDD sugere a presença de cinco planos cristalográficos, sendo o de maior intensidade o pico correspondente ao plano (111). Quando se compara com o difratograma do depósito obtido na condição de ausência de zinco, percebem-se diferenças nas intensidades dos picos, embora tenham sido identificados quase todos os planos contidos no difratograma do ICDD. A identificação dos planos correspondentes ao cobre eletrolítico permite inferir que não houve deposição concomitante de zinco (como uma liga com o cobre, por exemplo) ou, se ocorreu, o percentual da fase minoritária era inferior ao limite de detecção da técnica. As diferenças observadas nas intensidades relativas dos picos podem estar relacionadas às condições diferentes de obtenção de ambos os depósitos. Temperatura, densidade de corrente e concentração do íon metálico podem influenciar no padrão de deposição, favorecendo alguns planos em detrimento de outros. Assim, para facilitar a análise, os difratogramas obtidos para os depósitos produzidos na presença de íons zinco foram comparados com o difratograma do depósito obtido nas mesmas condições operacionais, porém com ausência de íons Zn^{2+} .

Na Figura 5.19-a, é possível observar que a $250 A m^{-2}$ houve uma distribuição relativamente aleatória de planos para o depósito produzido na ausência de zinco, sendo o plano (220) preferencial. Outros planos detectados foram: (311), (200) e (111), em ordem decrescente de intensidades relativas de picos. Na presença de 30, 50 e $75 g L^{-1}$ de íons Zn^{2+} , apenas o plano (220) foi detectado. Com a redução da intensidade relativa dos planos (311), (200) e (111) e consequente aumento na intensidade relativa do plano (220), pode-se inferir que o aumento da concentração de zinco de 30 a $75 g L^{-1}$ promoveu o desenvolvimento de textura cristalográfica nos depósitos de cobre.

Assim como na análise anterior, o difratograma do depósito obtido na ausência de íons Zn^{2+} e a $450 A m^{-2}$ também apresenta todos os planos cristalinos associados ao cobre metálico, embora haja diferenças nas intensidades relativas quando se compara com o padrão do ICDD. Nenhum outro pico diferente dos apresentados pelo padrão foi detectado, mesmo na condição de $75 g L^{-1}$ de íons Zn^{2+} . Esse resultado é importante na medida em que permite inferir que não houve deposição concomitante de zinco (como

uma liga com o cobre, por exemplo) ou, se ocorreu, a quantidade da fase minoritária foi menor do que o limite de detecção da técnica.

Na ausência de íons Zn^{2+} em solução e a $450 A m^{-2}$, os padrões de difração de raios-X medidos mostraram-se semelhantes aos que foram obtidos na mesma condição e a $250 A m^{-2}$ (Figura 5.19-a), isto é, o pico de maior intensidade foi associado ao plano (220). Diferentemente do que foi observado a $250 A m^{-2}$, na condição de $30 g L^{-1}$ de íons Zn^{2+} e a $450 A m^{-2}$ (Figura 5.19-b) o plano detectado com maior intensidade relativa foi o (111). Na condição de $75 g L^{-1}$, todos os planos cristalográficos correspondentes ao cobre foram identificados, apresentando intensidades relativas aleatórias. Assim, para a densidade de corrente de $450 A m^{-2}$, não foi identificada uma tendência em haver desenvolvimento de textura cristalográfica com o aumento da concentração de íons zinco em solução. Porém, cabe ressaltar que a morfologia desses depósitos apresentou-se bem mais irregular do que os depósitos obtidos na condição de $250 A m^{-2}$, podendo ocasionar dispersão dos raios-X incidentes nas amostras e, portanto, uma distribuição aleatória dos picos.

Os efeitos sobre o padrão de crescimento de depósitos metálicos causados pela presença de impurezas inorgânicas ou orgânicas nos eletrólitos estão comumente relacionados à adsorção da espécie na superfície do cátodo. Sabe-se que a adsorção de moléculas carregadas (ou não) na superfície do metal pode impedir o crescimento de cristais em direções específicas, possivelmente por dificultar a difusão de ad-átomos para os locais de crescimento (Winand, 1992). Este efeito pode induzir diferentes taxas de crescimento para planos cristalinos distintos. Por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, Muresan *et al.* (1999) observaram que a capacitância de camada dupla aumentou com o aumento da concentração de íons de zinco no eletrólito sulfúrico de cobre. Devido a essa observação, os autores propuseram a eletrossorção de Zn^{2+} na interface cátodo-eletrólito. Entretanto, não foi observado nenhum efeito sobre as direções de crescimento do cristal, o que parece ser inconsistente. As medidas eletroquímicas realizadas no presente trabalho não indicaram qualquer alteração significativa nas curvas catódicas registradas durante a polarização. Portanto, não há

evidências para correlacionar o efeito observado no padrão de crescimento dos depósitos de cobre com a adsorção de zinco.

Existem trabalhos na literatura que avaliaram o efeito de impurezas metálicas no padrão de crescimento dos depósitos de cobre e as observações são muito distintas dependendo das condições de processo. Contudo, o mecanismo pelo qual tais impurezas afetam o processo de eletrocristalização não foi discutido pelos autores. Por exemplo, Baral *et al.* (2014) investigaram o efeito do selênio (até 1000 mg L⁻¹) utilizando eletrólito contendo 40 g L⁻¹ de cobre e 150 g L⁻¹ de H₂SO₄ à temperatura ambiente (31 °C). Os testes foram realizados a 200 A m⁻². Eles observaram que a intensidade relativa de difração dos planos cujos depósitos de cobre foram produzidos nas concentrações de selênio de 250 e 500 mg L⁻¹ foram semelhantes à obtida na ausência de selênio ((111) > (200) > (220)). Com 1000 mg L⁻¹, a ordem das intensidades relativas dos planos foi modificada para (111) > (220) > (200), e picos de selênio metálico foram detectados.

O'Keefe e Hurst (1978) avaliaram o efeito do antimônio no contexto do eletrorefino de cobre. No eletrólito contendo 36,4 g L⁻¹ de cobre e 163,8 g L⁻¹ de H₂SO₄ a (65 ± 2) °C e 398 A m⁻², as seguintes orientações preferenciais foram detectadas: (220) > (331) > (420). Ao adicionar 100 e 200 mg L⁻¹ de Sb ao eletrólito, a orientação (111) foi identificada como a predominante no depósito de cobre. O padrão de difração mudou novamente a 300 e 600 mg L⁻¹, sendo o plano (220) mais intenso, embora nestes casos outros planos tenham sido detectados quando comparado com a condição de ausência da impureza.

Kim *et al.* (2009) estudaram o efeito do arsênio também no contexto do eletrorefino de cobre. No eletrólito contendo 45 g L⁻¹ de cobre e 170 g L⁻¹ de H₂SO₄ a 62 °C e 350 A m⁻², as seguintes orientações preferenciais foram detectadas no DRX: (220) > (111) > (200) > (311). Quando a concentração de arsênio adicionado foi de 2 g L⁻¹, apenas o plano (220) foi detectado, com a supressão dos demais. A 6 g L⁻¹, o padrão de crescimento do depósito foi bastante semelhante ao relatado para a condição de ausência da impureza. As adições de 10 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹ de As ao eletrólito resultaram

na formação de depósitos com estruturas cristalinas muito semelhantes, sendo o plano (111) o mais intenso, seguido do plano (200).

Apesar de não se compreender totalmente o mecanismo em questão, a abordagem experimental utilizada neste trabalho revelou que a adição de íons de zinco ao eletrólito sulfúrico de cobre pode alterar o padrão de crescimento do depósito e na sua morfologia. Assumindo problemas de distribuição de corrente na célula de eletrorecuperação, os efeitos combinados da densidade de corrente e da concentração de zinco podem comprometer a (i) estabilidade do processo (isto é, capacidade de ser consistente e previsível por um tempo de deposição suficientemente longo) - ocorrência de curtos-circuitos; (ii) efetividade da operação de estripamento - produção de depósitos menos dúcteis; e (iii) preço de venda do produto final - altos níveis de contaminantes metálicos. Assim, sugere-se que, na rota em desenvolvimento no DEMET-UFMG, a concentração desta impureza seja monitorada a cada ciclo e, quando esta atingir valores elevados (*e.g.*, acima de 50 g L^{-1}), seja realizada uma etapa de purificação do licor antes de submetê-lo a um novo ciclo de operação. Além disso, é interessante que o processo seja realizado em uma densidade de corrente inferior a 450 A m^{-2} , a fim de evitar a formação de depósitos nodulares.

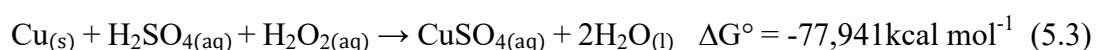
5.3 Efeito da concentração de H_2O_2 residual na eletrorecuperação de cobre

5.3.1 Efeito sobre os indicadores de desempenho do processo

Como na rota em desenvolvimento no DEMET-UFMG o licor originado na lixiviação dos pinos é alimentado diretamente na célula de eletrorecuperação, é importante avaliar o efeito da presença de peróxido de hidrogênio residual no desempenho do processo. Nos experimentos de lixiviação realizados em trabalho de mestrado precedente, foi observada a presença de H_2O_2 remanescente na solução filtrada. Sabe-se que a decomposição natural dessa substância resulta na liberação de gás oxigênio, conforme equação 5.2 (Vogel, 1992):



Conforme já foi citado neste trabalho, a presença de oxigênio em solução é prejudicial ao processo de eletrorrecuperação, pois a reação de redução dessa espécie concorre com a dos íons Cu^{2+} , diminuindo a eficiência de corrente e, desse modo, aumentando o consumo energético. Adicionalmente, sabe-se que o cobre não é estável na forma metálica em meio aquoso em condições ácidas e oxidantes; por esse mesmo motivo, a lixiviação dos pinos com H_2SO_4 e H_2O_2 é uma opção bastante efetiva, conforme análise da equação 5.3 (Birloaga *et al.*, 2013).



No caso da eletrorrecuperação, isso implicaria a dissolução do depósito formado. Diante do exposto, torna-se importante investigar o efeito da presença de H_2O_2 residual na etapa de eletrorrecuperação do cobre. Novamente, essa avaliação foi feita com base nos indicadores de desempenho do processo (*i.e.*, EC, CEEE e qualidade dos depósitos).

A Figura 5.20 apresenta os valores médios obtidos para a EC e CEEE do processo de eletrorrecuperação de cobre em meio sulfúrico na presença de pequenas adições de H_2O_2 . Os resultados indicam que mesmo pequenas concentrações de H_2O_2 no eletrólito causam reduções significativas na EC do processo. Na faixa avaliada, a EC diminuiu praticamente de forma linear em relação à concentração de H_2O_2 . A presença de $0,44 \text{ g L}^{-1}$ provocou diminuição na EC para aproximadamente 91 %. Dobrando-se e quadruplicando-se a concentração, a EC foi reduzida para cerca de 80 % e 73 %, respectivamente.

Quando se avalia o consumo energético do processo, percebe-se que a influência do peróxido de hidrogênio também foi significativa. O CEEE também apresentou certa linearidade em relação à concentração do peróxido adicionada. Na ausência de H_2O_2 , o CEEE foi de 1596 kWh t^{-1} . Os acréscimos em relação à condição de ausência da substância foram da ordem de 11 %, 24 % e 34 %, para as concentrações de $0,44 \text{ g L}^{-1}$, $0,875 \text{ g L}^{-1}$ e $1,75 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 , respectivamente.

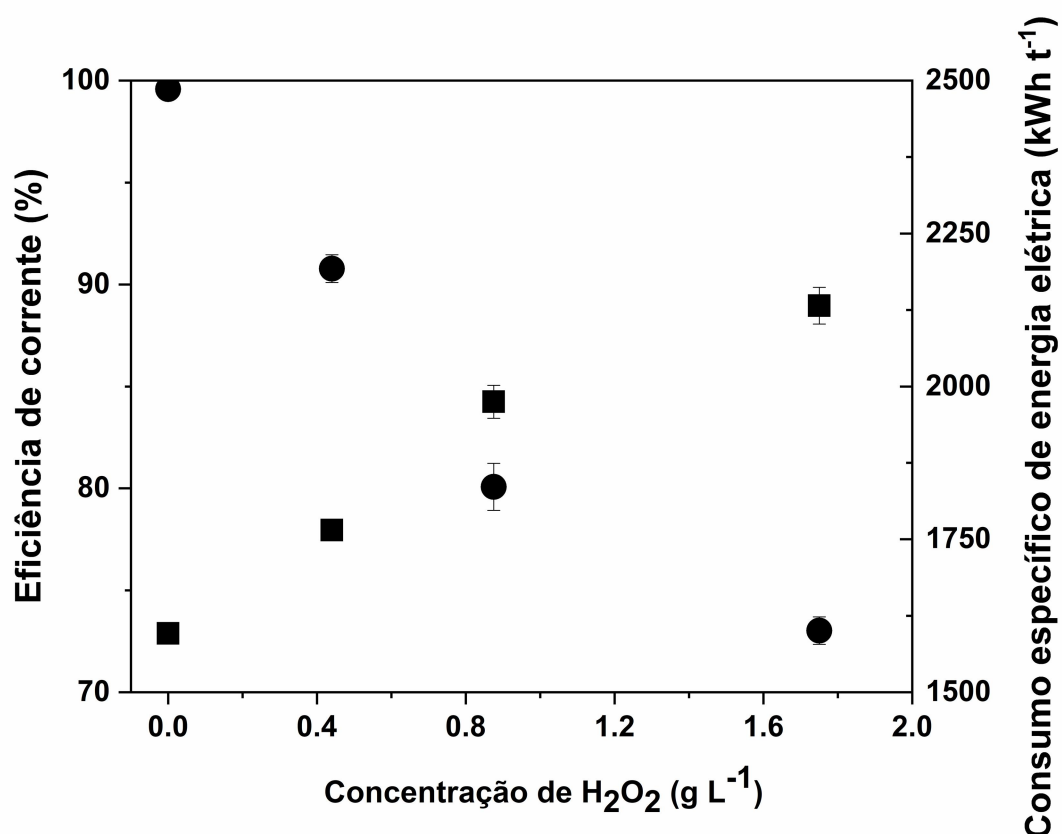
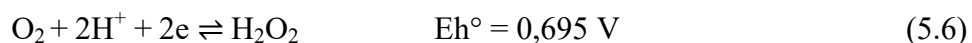
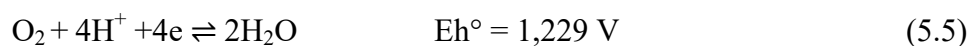
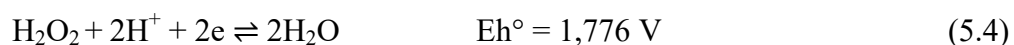


Figura 5.20 - Efeito da concentração de H₂O₂ na eficiência de corrente (EC) e consumo específico de energia elétrica (CEEE) da eletrorrecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L⁻¹ Cu²⁺; 110 g L⁻¹ H₂SO₄; 250 A m⁻²; (35 ± 0.5) °C; 6 h.

Legenda: ● EC; ■ CEEE.

Analisando esses resultados, fica claro que a presença de H₂O₂, mesmo em pequenas concentrações, pode trazer prejuízos consideráveis ao processo de eletrorrecuperação de cobre. A redução na EC representa um indício de que há a ocorrência de reação(ões) secundária(s) concorrente(s) à reação de redução dos íons Cu²⁺ no catodo. Do ponto de vista termodinâmico, algumas reações apresentam potenciais padrão de redução maiores em relação ao par Cu²⁺/Cu, como exemplificado pelas equações 5.4, 5.5 e 5.6 (Bard *et al.*, 1985). No sistema estudado, reações como as representadas pelas equações poderiam ainda ser facilitadas pela maior disponibilização de O₂ causada pelo efeito catalítico do anodo de platina na decomposição do H₂O₂, conforme observado na prática ao inserir o eletrodo de platina em solução contendo H₂O₂.



A redução drástica observada na EC certamente teve impacto significativo no aumento do CEEE. Porém, a voltagem da célula também foi modificada na presença de H_2O_2 , conforme indica a Figura 5.21. Na ausência de H_2O_2 , a voltagem média registrada na célula foi de 1,885 V. A primeira concentração de H_2O_2 avaliada (*i.e.*, $0,44 \text{ g L}^{-1}$), não apresentou a mesma tendência em relação às outras concentrações, sendo registrada uma voltagem média ligeiramente superior em relação à condição de ausência de peróxido ($\approx 15 \text{ mV}$). Entretanto, adicionando-se $0,875$ e $1,75 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 , foi observada uma queda sucessiva nas voltagens registradas, principalmente para a condição de maior concentração, cuja redução representou, em média, 39 mV . É interessante ressaltar que para esta última condição, houve uma maior dispersão das voltagens registradas, possivelmente relacionada às diversas reações concorrentes à reação de deposição do cobre que foram favorecidas pela maior concentração do reagente utilizado.

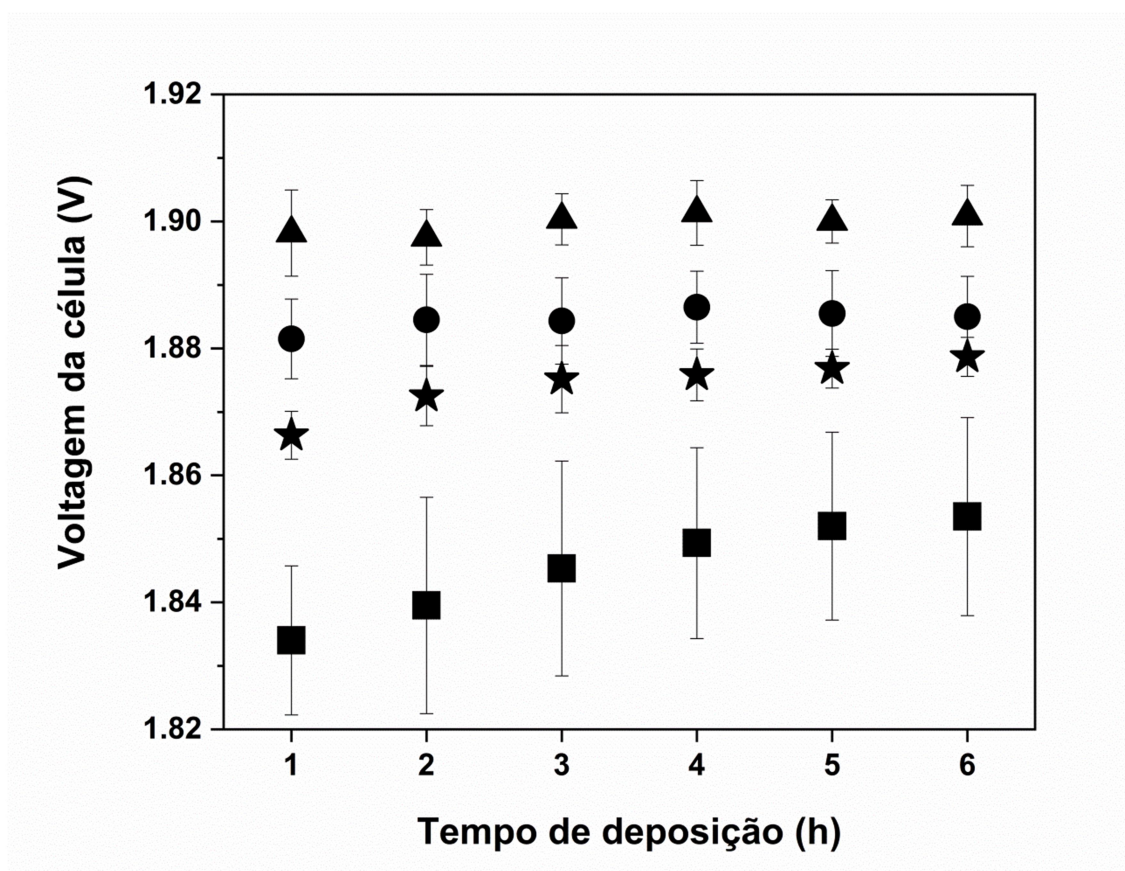


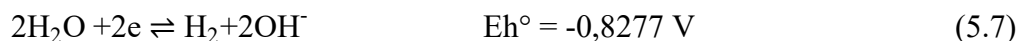
Figura 5.21 - Efeito do aumento da concentração de H₂O₂ no eletrólito sobre a voltagem média da célula na eletrorecuperação de cobre. Condições experimentais: 30 g L⁻¹ Cu²⁺; 110 g L⁻¹ H₂SO₄; 250 A m⁻²; (35 ± 0.5) °C; 6 h.

Legenda: ● 0 g L⁻¹ H₂O₂; ▲ 0,44 g L⁻¹ H₂O₂; ★ 0,875 g L⁻¹ H₂O₂; ■ 1,75 g L⁻¹ H₂O₂.

5.3.2 Efeito sobre a cinética da reação de deposição de cobre

A fim de compreender o comportamento eletroquímico do H₂O₂ na reação de deposição do cobre, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica. Para simplificar o sistema, H₂O₂ foi adicionado a um eletrólito de suporte, conforme descrito no item 4.5.1. A Figura 5.22 apresenta os voltamogramas obtidos na condição de ausência e na presença de 0,44 e 1,75 g L⁻¹ de H₂O₂. Na condição de ausência de H₂O₂, a polarização catódica do sistema não resultou em nenhum evento eletroquímico até o potencial próximo de -0,8 V vs. EPH, a partir do qual foi registrada uma tendência de aumento da corrente catódica, fato que pode estar associado à decomposição de moléculas de água ou de

sulfato no sistema, conforme indicado nas equações 5.7 e 5.8, respectivamente (Vany'sek, 2000).



Revertendo-se a direção de varredura, nenhum evento eletroquímico foi observado. Ao polarizar catodicamente o sistema contendo $0,44 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 , foi registrado um valor de corrente crescente a partir de potenciais próximos a $0,05 \text{ V vs. EPH}$, cujo valor máximo ocorreu no potencial $-0,3 \text{ V vs. EPH}$. Na polarização anódica desse sistema, um pico de corrente positiva foi observado em potenciais em torno de $0,5 \text{ V vs. EPH}$ (possivelmente oxidação da espécie H_2O_2). O voltamograma obtido ao elevar a concentração de H_2O_2 no sistema para $1,75 \text{ g L}^{-1}$ apresentou formato muito semelhante à condição anterior, porém os potenciais nos quais a corrente catódica começa a se elevar e tem seu valor máximo foram deslocados para valores próximos a $0,1 \text{ V}$ e $-0,4 \text{ V vs. EPH}$, respectivamente. Ainda, foram registrados maiores valores de corrente de pico tanto catódico quanto anódico. Apesar dos outros potenciais estarem ligeiramente deslocados da condição discutida anteriormente, o pico anódico a $1,75 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 também ocorreu em torno de $0,5 \text{ V vs. EPH}$. Esse deslocamento dos picos pode estar associado ao efeito da diluição no potencial e/ou a erros experimentais, porém o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio no aumento da corrente catódica é evidente.

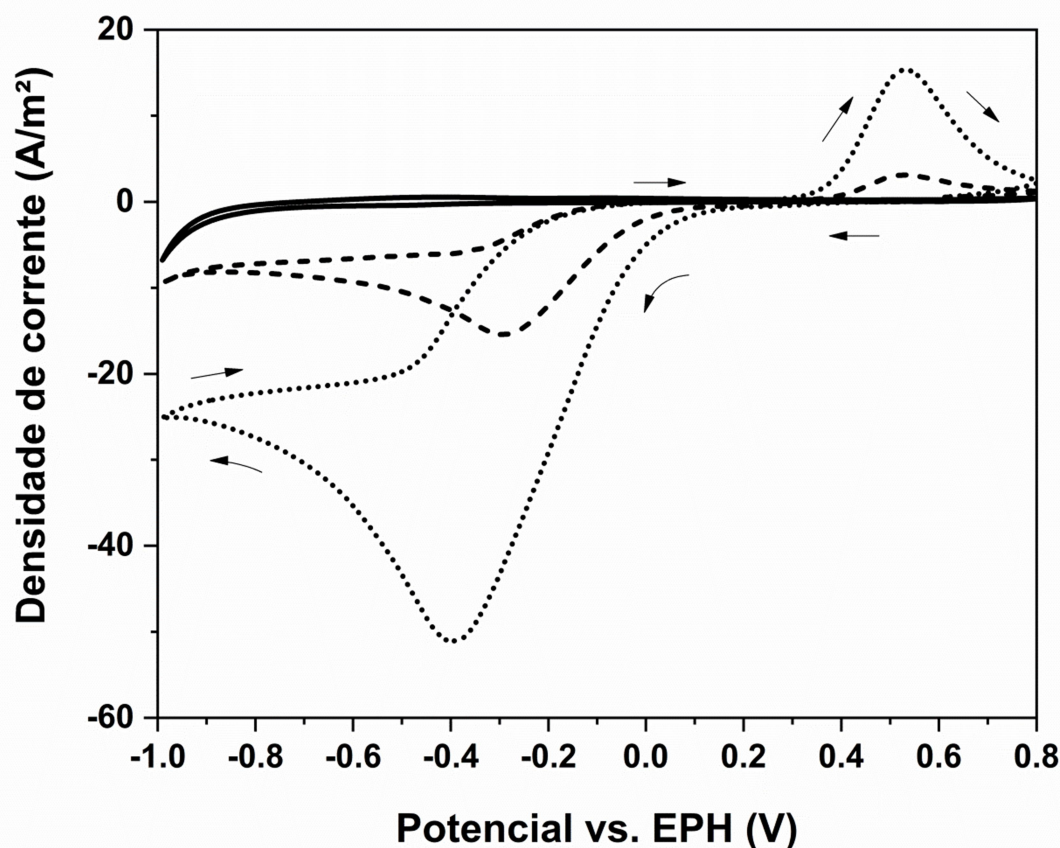


Figura 5.22 - Comportamento eletroquímico do peróxido de hidrogênio sob varredura cíclica. Condições experimentais: 142 g L⁻¹ Na₂SO₄; 25 °C; 10 mV s⁻¹.

Legenda: linha sólida: 0 g L⁻¹ H₂O₂; linha tracejada: 0,44 g L⁻¹ H₂O₂; linha pontilhada: 1,75 g L⁻¹ H₂O₂. Nota: as setas indicam a direção de polarização.

Os dados apresentados sugerem que alguma espécie referente à introdução de H₂O₂ sofre redução quando polarizada catódicamente. Desse modo, pode-se inferir que, nos ensaios de eletrorrecuperação de cobre, parte dos elétrons fornecidos à reação principal de redução de íons Cu²⁺ seja consumida nesta reação secundária com H₂O₂, implicando a diminuição da EC do processo. Embora o efeito mencionado tenha sido evidente, a identificação das espécies envolvidas nesta reação secundária não é trivial. Patra e Munichandraiah (2009) avaliaram a redução de peróxido de hidrogênio em eletrodo de aço inox 304 utilizando solução de NaClO₄ 0,5 mol L⁻¹ (pH 5,8) como eletrólito de suporte. Os autores observaram um pico de corrente catódica em potencial em torno de -0,4 V vs. SCE (*saturated calomel electrode* – eletrodo saturado de calomelano) na

presença de 5 mM de H_2O_2 em varredura de 5 mV s^{-1} (a conversão do potencial para EPH não foi possível porque os autores não informaram a temperatura na qual os ensaios foram realizados). Além disso, foi constatado que ao elevar a concentração de H_2O_2 no sistema de 0,8 a 4 mM, a densidade de corrente catódica registrada também aumentou. Nas concentrações mais baixas avaliadas, apenas um pico de corrente catódica foi observado. Na presença de 4 mM de H_2O_2 , verificou-se um segundo pico de corrente catódica em potencial próximo de $-0,6 \text{ V vs. SCE}$. Os autores sugeriram que as correntes catódicas observadas em meio fracamente ácido devem-se à redução da espécie H_2O_2 à H_2O (equação 5.4) e que o segundo pico de corrente registrado em maiores concentrações de H_2O_2 ou em maiores taxas de varredura se deve à mudança de mecanismo pelo qual a reação global se processa, de acordo com as equações:



De acordo com os autores, é provável que o pico de corrente observado em $-0,4 \text{ V vs. SCE}$ deve-se à difusão da espécie H_2O_2 até a superfície do catodo seguida das etapas de transferência de carga (equações 5.9, 5.10 e 5.12). Além disso, a espécie OH_{ad} pode ainda receber simultaneamente um elétron e H^+ do meio, formando o produto H_2O (equação 5.13). Assim, é possível que em baixas taxas de varredura ou baixas concentrações de H_2O_2 , as equações 5.9 a 5.12 descrevam melhor o mecanismo de redução do peróxido de hidrogênio. Em altas taxas de varredura ou altas concentrações de H_2O_2 , a etapa representada pela equação 5.13 ocorreria junto com as representadas em 5.11 e 5.12 devido à elevada presença da espécie OH_{ad} na superfície do catodo.

Nesse caso, um segundo pico de corrente catódica seria registrado, conforme corroboraram os resultados dos autores.

O estudo ainda avaliou a possibilidade de redução da espécie O_2 à H_2O (equação 5.5) tendo em vista a maior concentração de oxigênio dissolvido no meio em virtude da decomposição espontânea do peróxido de hidrogênio (equação 5.2). Os autores relataram, no entanto, que o voltamograma resultante da varredura com o eletrólito de suporte saturado em O_2 apresentou um pico de corrente catódica equivalente à redução dessa espécie em potencial de $-0,2$ V vs. SCE. Assim, foi descartada a hipótese de que o pico de corrente observado na polarização catódica do sistema contendo H_2O_2 correspondesse à redução de O_2 no catodo.

No presente trabalho, essa alternativa também foi investigada, conforme apresentado na Figura 5.23. A fim de comparar o efeito com o eletrólito isento de O_2 , foi realizada uma purga da solução imediatamente antes do experimento, borbulhando-se $N_{2(g)}$ por 30 minutos. O voltamograma obtido sem purga de N_2 também é apresentado, uma vez que os testes realizados com o H_2O_2 foram conduzidos sem purga da solução. Na varredura realizada com purga de N_2 , não foi distinguido nenhum pico de corrente durante a polarização catódica. Na condição sem purga, uma pequena elevação de corrente catódica foi observada em potencial em torno de $-0,35$ V vs. EPH. Quando o sistema foi saturado em O_2 (borbulhando-se previamente a solução com $O_{2(g)}$ por 30 minutos), uma corrente catódica crescente a partir do mesmo potencial foi observada, cujo valor máximo foi registrado em potencial em torno de $-0,55$ V vs. EPH. Nesse estudo, a redução de O_2 no catodo ocorreu em potencial mais negativo em relação ao potencial cujo pico de corrente catódica foi observado com a introdução de H_2O_2 no sistema (Figura 5.22), contrariamente ao que foi relatado por Patra e Munichandraiah (2009). Cabe mencionar que não se deve fazer uma comparação direta dos resultados apresentados no presente trabalho com o dos autores, dadas às distintas condições experimentais adotadas (concentrações, taxas de varredura, pH do meio, temperatura, substrato de deposição, etc.). Ainda assim, o resultado apresenta um indício de que a reação eletroquímica identificada na Figura 5.22 não tenha relação com a redução de O_2

e, desse modo, é provável que se deva à redução da espécie H_2O_2 , conforme discutido pelos autores.

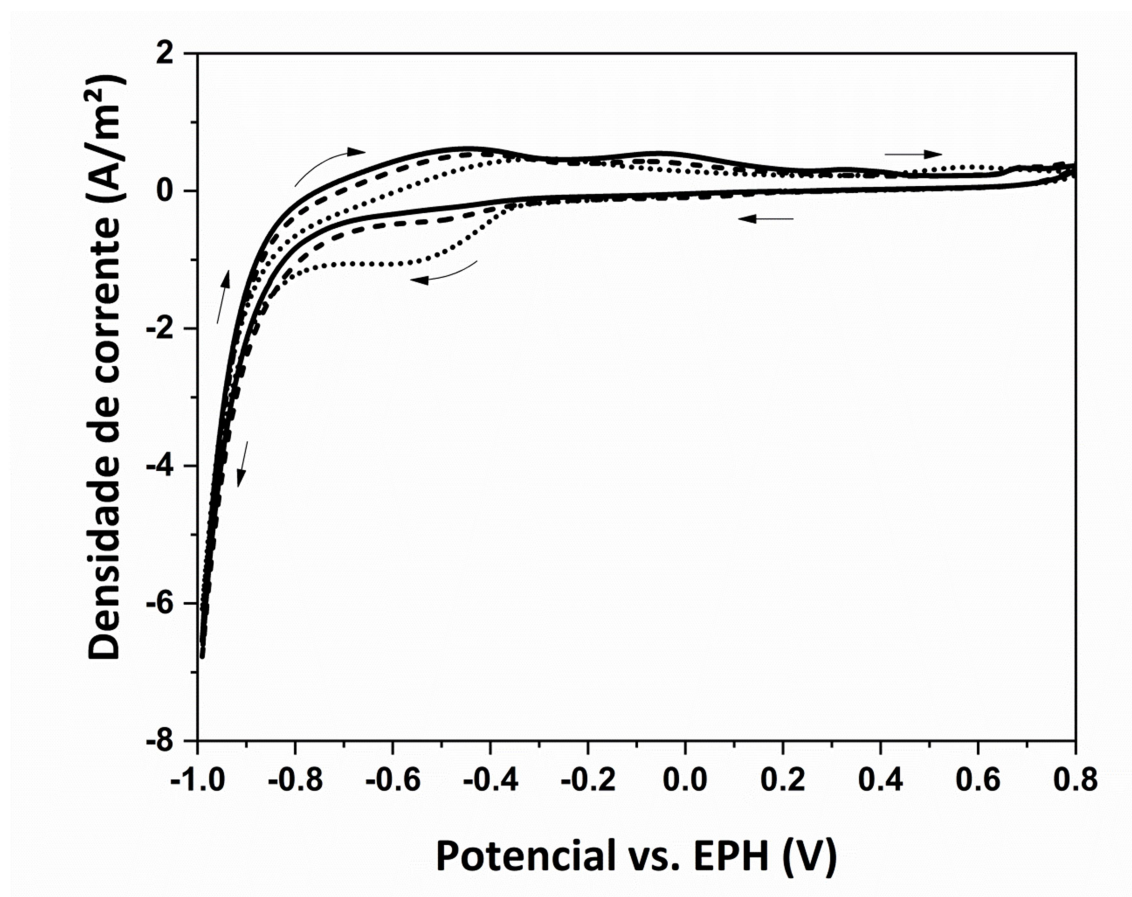
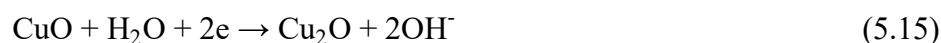


Figura 5.23 - Comportamento eletroquímico do eletrólito de suporte. Condições experimentais: $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 mV s^{-1} .

Legenda: linha sólida: com purga de N_2 ; linha tracejada: sem purga de N_2 ; linha pontilhada: saturado em O_2 . Nota: as setas indicam a direção de polarização.

O sistema avaliado anteriormente consiste em uma simplificação do sistema real. É evidente que nas condições utilizadas nos experimentos de eletrorrecuperação de cobre na presença de H_2O_2 , a presença das outras espécies (SO_4^{2-} , H^+ , Cu^{2+} , Cu etc.) deva influenciar direta ou indiretamente as reações discutidas anteriormente. Em estudo realizado com substrato de cobre policristalino em solução tampão de tetraborato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,2), Vazquez *et al.* (1994) propuseram que a reação de redução de H_2O_2 é catalisada na presença de óxidos de cobre na superfície, em mecanismo cíclico envolvendo o par $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, conforme representado pelas equações 5.14 e 5.15.



Stewart e Gewirth (2007) avaliaram essa reação na superfície do cobre metálico em meio contendo H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e propuseram um mecanismo onde o peróxido de hidrogênio é reduzido através da oxidação parcial da superfície de cobre. Em uma primeira etapa, a espécie H_2O_2 é adsorvida de forma dissociativa na superfície do catodo de cobre. As ligações O-O são quebradas e duas espécies Cu-OH são formadas na superfície. Em seguida, as espécies Cu-OH são reduzidas cada uma por um elétron proveniente do circuito externo, levando à quebra da ligação Cu-O. O elétron reduz o Cu, e o OH^- resultante reage com o H^+ do meio gerando H_2O .

Transpondo todas essas observações para o presente trabalho, é provável que a redução de H_2O_2 ocorra concomitantemente com a redução dos íons Cu^{2+} . Uma vez formada a camada de cobre na superfície do catodo de aço inox, a redução de H_2O_2 pode ainda ser catalisada, formando espécies intermediárias contendo Cu. A redução de O_2 proveniente da decomposição espontânea do H_2O_2 também não está descartada, o que contribuiria ainda mais para a diminuição da eficiência de corrente do processo.

5.3.3 Efeito sobre a qualidade dos depósitos

Além dos efeitos evidentes na produtividade e consumo energético do processo, é necessário avaliar a qualidade dos depósitos obtidos a partir de eletrólito contendo peróxido de hidrogênio. Neste trabalho, a qualidade foi avaliada em termos da morfologia (por MEV) e da estrutura cristalina (por DRX) do produto. A Figura 5.24 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os depósitos produzidos na ausência e na presença de $0,44$ e $1,75 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 . Também é apresentado o difratograma do cobre eletrolítico (ICDD 03-1018), a fim de identificar os picos relativos aos planos cristalinos usualmente associados ao cobre metálico. Os padrões de difração obtidos não sugerem que a presença de H_2O_2 em solução tenha influência no padrão de crescimento dos depósitos de cobre. Na ausência de peróxido, o plano de maior intensidade relativa

foi o (220), conforme já foi discutido no item 5.2 deste trabalho. Ao adicionar 0,44 ou 1,75 g L⁻¹ de H₂O₂, o plano (220) permaneceu apresentando a maior intensidade relativa. Foi observada apenas uma pequena mudança na intensidade do plano (111), cujo pico foi ligeiramente maior na presença de H₂O₂, ao passo que o plano (200) foi ligeiramente menor. Não foi observada nenhuma mudança significativa na intensidade dos outros picos. Assim, não há indícios de que a espécie H₂O₂ (ou espécies geradas em sua degradação) seja(m) adsorvida(s) preferencialmente em alguns planos, causando modificação no padrão de crescimento do depósito.

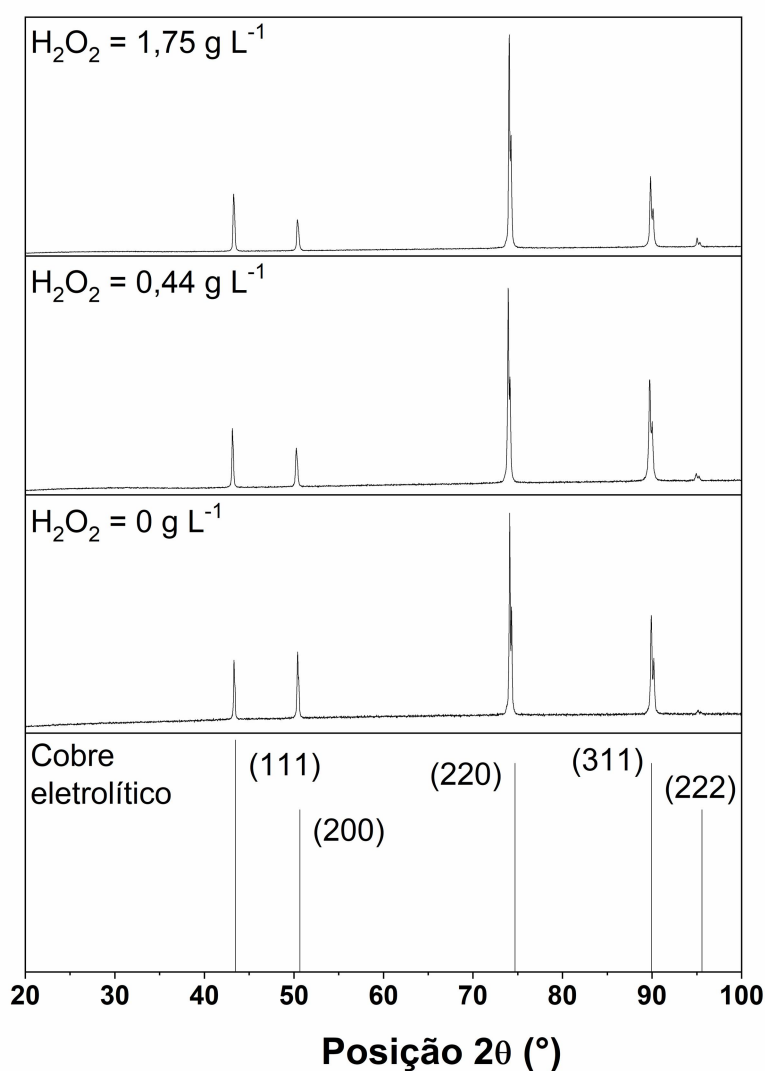


Figura 5-24 - Efeito da concentração de H₂O₂ nos padrões de difração dos depósitos de cobre. Condições experimentais: 30 g L⁻¹ Cu²⁺; 110 g L⁻¹ H₂SO₄; 250 A m⁻²; (35 ± 0.5) °C; 6 h.

Embora não se tenha observado alterações na estrutura cristalina dos produtos, a morfologia destes foi bastante afetada pela presença de peróxido de hidrogênio. A Figura 5.25 apresenta micrografias típicas das áreas centrais dos depósitos obtidos na ausência e na presença do H_2O_2 , considerando as três concentrações avaliadas.

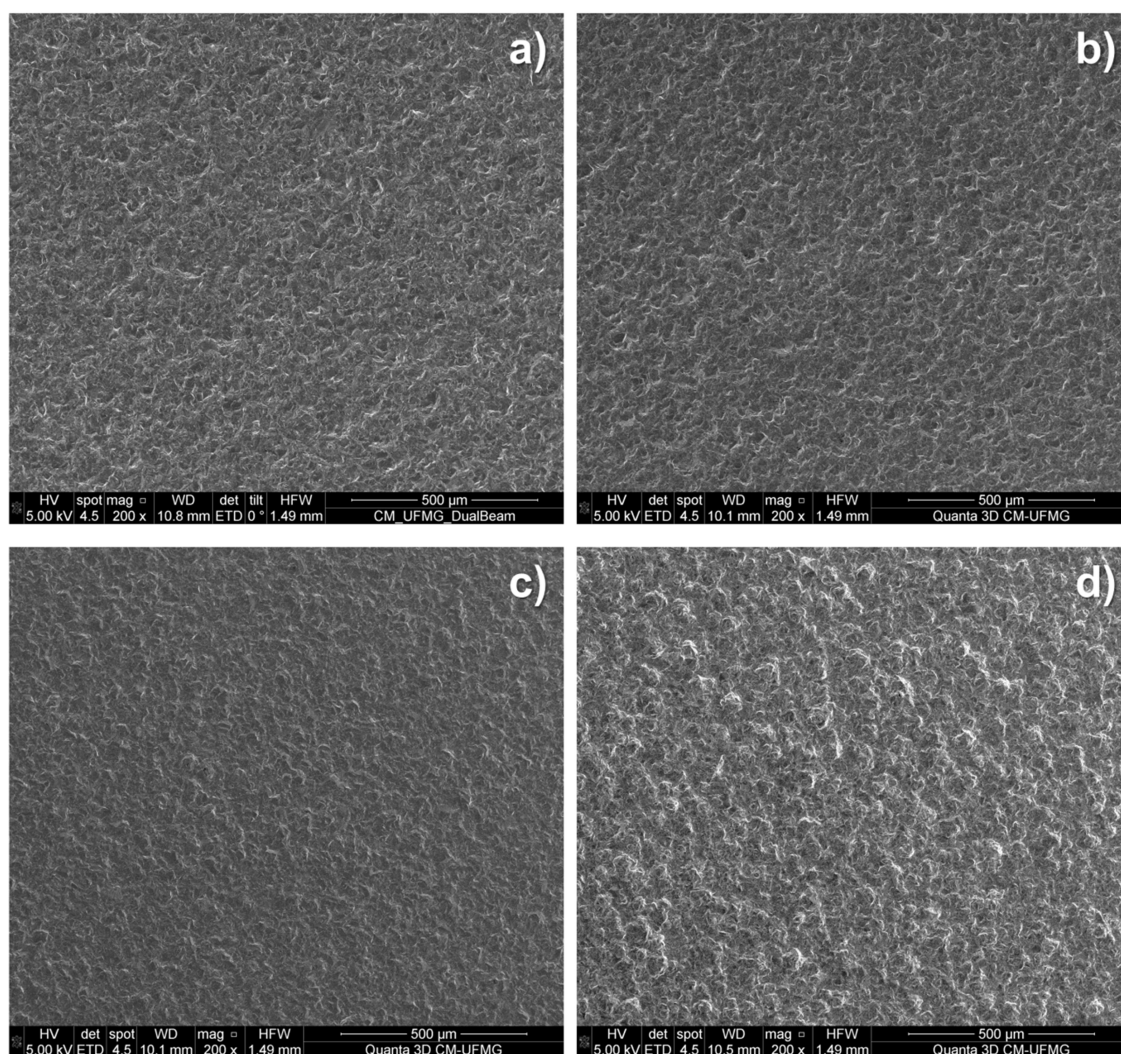


Figura 5.25 - Micrografias típicas de depósitos de cobre (áreas centrais) produzidas na ausência (a) e na presença de $0,44 \text{ g L}^{-1}$ (b), $0,875 \text{ g L}^{-1}$ (c) e $1,75 \text{ g L}^{-1}$ (d) de H_2O_2 no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; 250 A m^{-2} ; $(35 \pm 0,5) ^\circ \text{C}$; 6 h. Aumento: 200 x.

Em relação a essas regiões, o efeito do peróxido de hidrogênio não é tão evidente. As micrografias mostradas nas Figuras 5.25-a, 5.25-b e 5.25-c (condições de ausência e

presença de 0,44 e 0,875 g L⁻¹, respectivamente) são similares. Entretanto, a imagem apresentada na Figura 5.25-d (concentração de H₂O₂ de 1,75 g L⁻¹) parece ligeiramente diferente, com aspecto um pouco mais nodular da superfície. Os efeitos mais nítidos da presença de H₂O₂ sobre a morfologia dos depósitos foram observados nas bordas dos produtos (regiões de maior concentração de carga elétrica), conforme apresentado na Figura 5.26. No eletrólito sem H₂O₂ (Figura 5.26-a), a borda do depósito de cobre apresentou morfologia compacta e suave. Ao adicionar 0,44 g L⁻¹ de H₂O₂ (Figura 5.26-b), a borda do depósito apresentou anormalidades em toda a sua extensão. Nas condições de 0,875 e 1,75 g L⁻¹ (Figuras 5.26-c e 5.26-d, respectivamente), os depósitos apresentaram cavidades com formato circular em toda a extensão das bordas, sendo elas mais intensas e maiores quando a concentração de H₂O₂ era de 1,75 g L⁻¹. A Figura 5.26-d também ressalta a aparência de superfície mais nodular, conforme já havia sido observado na região central (Figura 5.25-d).

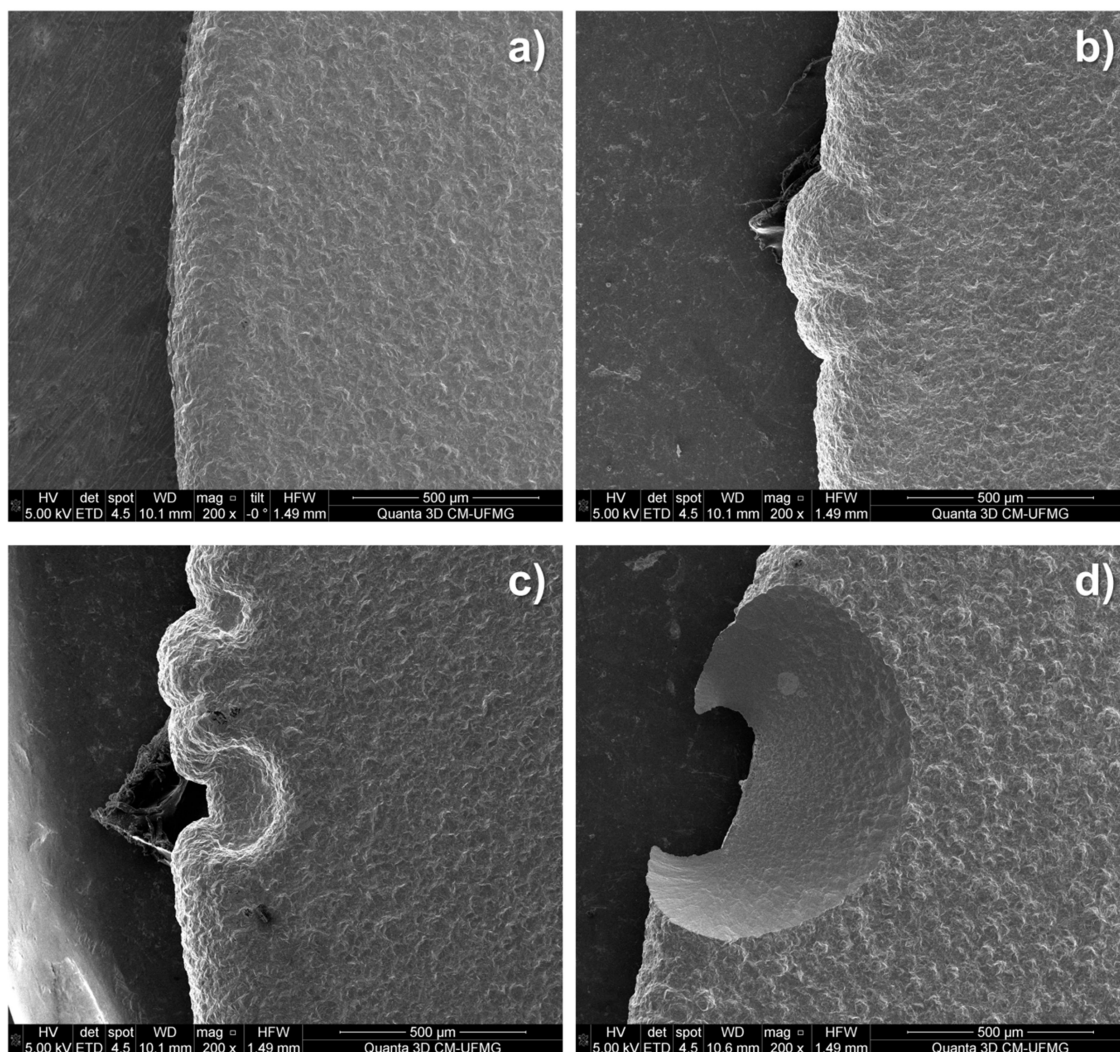


Figura 5.26 - Micrografias típicas de depósitos de cobre (bordas) produzidas na ausência (a) e na presença de $0,44 \text{ g L}^{-1}$ (b), $0,875 \text{ g L}^{-1}$ (c) e $1,75 \text{ g L}^{-1}$ (d) de H_2O_2 no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; 250 A m^{-2} ; $(35 \pm 0,5)^\circ \text{C}$; 6 h. Aumento: 200 x.

A presença das cavidades pode estar relacionada à redução de bolhas de O_2 (continuamente geradas) no catodo. A adsorção de bolhas na superfície do depósito impede que, nesta região, os íons Cu^{2+} sejam depositados na forma metálica. Por outro lado, as regiões adjacentes continuam crescendo livremente. Assim, após o desprendimento (ou consumo) do O_2 , gera-se uma cavidade no local. Outra hipótese é de que nas condições ácidas e oxidantes do sistema, os depósitos de cobre não são

termodinamicamente estáveis (equação 5.3) e, portanto, tendem a ser gradativamente consumidos.

A Figura 5.27 apresenta micrografias selecionadas que sugerem ter ocorrido processo de corrosão em algumas partes dos depósitos. As imagens apresentadas exibem interfaces entre duas regiões distintas: uma compacta e regular, semelhante à observada para os depósitos produzidos na ausência de H_2O_2 (considerando densidade de corrente de 250 A m^{-2}), e outra irregular, cheia de interstícios entre as estruturas e com as superfícies mais arredondadas, característica que pode estar associada à dissolução dessas regiões.

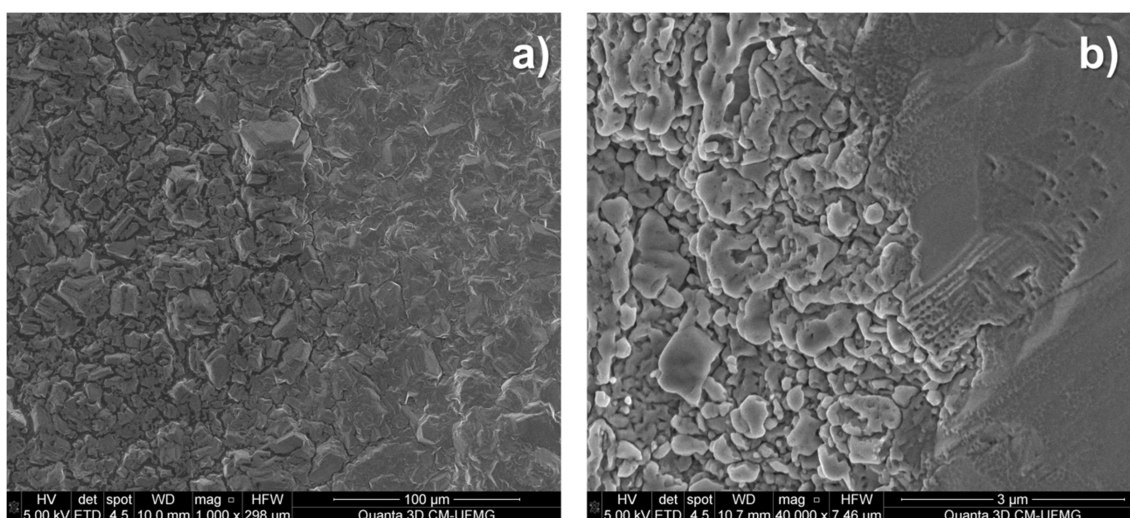


Figura 5.27 - Micrografias selecionadas de depósitos de cobre produzidos na presença de $0,44 \text{ g L}^{-1}$ (aumento: 1000 x) (a) e $1,75 \text{ g L}^{-1}$ (aumento: 40000 x) (b) de H_2O_2 no eletrólito sulfúrico de cobre. Condições experimentais: $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; $110 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; 250 A m^{-2} ; $(35 \pm 0,5) ^\circ \text{C}$; 6 h.

Com base na análise das micrografias apresentadas nas Figuras 5.25-27, bem como nos resultados obtidos para a EC, voltagem, CEEE e comportamento eletroquímico, é possível que ambos os efeitos mencionados no início desta seção ocorram na eletrorrecuperação de cobre contendo H_2O_2 no eletrólito, ou seja, a presença da espécie H_2O_2 (ou outras derivadas na sua decomposição) pode promover tanto as reações catódicas concorrentes à reação de deposição dos íons Cu^{2+} quanto a dissolução contínua do depósito que está sendo formado. A determinação de qual destes fatores se

sobressai está fora do escopo deste trabalho, porém o estudo realizado permite concluir que a eletrorrecuperação de cobre, no contexto da rota em desenvolvimento no DEMET-UFMG, precisa ser realizada na ausência de H_2O_2 , pois a influência dessa espécie é deletéria ao processo mesmo que em concentrações baixas (*i.e.*, 0,44 a 1,75 g L^{-1}). Assim, torna-se necessária a remoção de toda a quantidade residual de peróxido presente no licor originado na etapa de lixiviação, de modo a garantir a produtividade do processo e a qualidade dos produtos, bem como um consumo energético reduzido. Essa remoção poderia ser realizada, por exemplo, mantendo-se o licor em aquecimento durante determinado intervalo em sistema semifechado, permitindo o escape de O_2 do sistema, mas reduzindo-se ao máximo as perdas de volume de eletrólito por evaporação. Entretanto, essa é uma medida que envolve gastos energéticos substanciais e, conseqüentemente, impacta positivamente nos custos de produção do cobre eletrolítico. Alternativamente, o licor originado na lixiviação poderia ser armazenado por um determinado intervalo de tempo antes de ser alimentado na célula de eletrorrecuperação. A decomposição natural do peróxido resultaria na sua eliminação gradativa do sistema, até que não houvesse mais a presença dessa espécie. Porém, essa última opção representaria uma etapa limitante para a produtividade da rota proposta e, portanto, uma análise mais criteriosa deve ser realizada a fim de definir a melhor metodologia a ser empregada.

5.4 Eletrorrecuperação direta de cobre a partir do licor de lixiviação dos pinos conectores de PCI de computadores

Com base nos estudos apresentados nas seções 5.1, 5.2 e 5.3, é possível selecionar as melhores condições de processo (*i.e.*, densidade de corrente e temperatura) para realizar a eletrorrecuperação de cobre a partir do licor de lixiviação dos pinos conectores das PCI de computadores. Além disso, essas investigações respaldam a expectativa de que, tomado os devidos cuidados (*e.g.*, eliminar previamente o H_2O_2 residual da solução), o processo possa apresentar alta produtividade e baixo consumo energético, além de produzir depósitos com qualidade compatível com as exigências de mercado.

Conforme explicado na metodologia deste trabalho, um lote contendo 30 PCI de computadores obsoletos foi utilizado para a obtenção dos pinos conectores. Após desmantelamento manual, os pinos foram homogeneizados, quarteados e separados em amostras para serem lixiviadas com solução de H_2SO_4 e H_2O_2 , conforme descrito por Mesquita *et al.* (2018). O licor obtido da lixiviação de todas as amostras, em condições pré-otimizadas, foi devidamente homogeneizado, sendo uma amostra coletada para análise química dos principais elementos constituintes. Além disso, foi realizada a determinação da acidez livre da solução mediante titulometria.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da análise química, bem como o teor inicial desses elementos contidos nas amostras de pinos. Observa-se que praticamente todo o Cu e Zn das amostras foram lixiviados (91 % e 88 %, respectivamente). Comparando com a análise do lote de amostras utilizado no trabalho de mestrado precedente (Tabela 3.3), percebe-se que este novo lote apresentou teor de Cu na amostra global cerca de 7 % menor, ao passo que o teor de Zn contido foi aproximadamente 23 % maior. Apesar disso, as concentrações desses metais no licor gerado estão dentro da faixa esperada. Ressalta-se também que as concentrações dos demais elementos no licor foram bem reduzidas, especialmente para o Fe que, conforme já foi discutido, é elemento deletério na etapa de eletrorrecuperação de cobre. Por fim, cabe mencionar que a concentração de H_2SO_4 do licor foi aproximadamente 12 % menor em relação ao limite inferior (*i.e.*, 110 g L^{-1}) investigado na seção 5.1 deste trabalho. Entretanto, a expectativa é de que essa redução não impacte significativamente no desempenho do processo. Variações maiores foram testadas na seção 5.1 e as modificações resultantes foram desprezíveis.

Tabela 5.2 - Análise química dos principais metais contidos na amostra global e no licor de lixiviação dos pinos conectores metálicos de PCI de computadores.

Elemento	Amostra global Teor (% m/m)	Licor de lixiviação Concentração (g L⁻¹)
Cu	68	26
Zn	27	10
Sn	4,8	0,11
Pb	1,2	0,01
Ni	0,9	0,37
Au	128 ^a	- ^b
Ag	119 ^a	- ^b
Pd	113 ^a	- ^b
Fe	174 ^a	0,01
Acidez livre (g L⁻¹ H₂SO₄)	97,2 ± 0,3	

Obs.: ^a g t⁻¹; ^b análises inconclusivas.

O licor produzido foi então alimentado diretamente na célula de eletrorecuperação em fluxo contínuo, conforme procedimento descrito no item 4.5. Entretanto, foi necessário filtrá-lo novamente em membrana de nitrocelulose 0,45 µm antes de cada experimento, pois com o tempo de armazenamento um sólido branco precipitou-se na solução. Uma análise por MEV e EDS desse material revelou a presença de elementos como Sn, O, S e Cu, o que pode sugerir se tratar de um óxido de estanho contaminado com sulfato de cobre proveniente do licor.

Em relação aos ensaios de eletrorecuperação direta, considerando o volume de licor produzido e o volume utilizado em cada experimento (aproximadamente 4,5 L), definiram-se apenas duas condições a serem avaliadas: densidade de corrente de 250 e 300 A m⁻². Apesar de não ter sido avaliado anteriormente, esse valor de 300 A m⁻² foi empregado visando a uma maior produtividade do processo. A expectativa era de que a maior quantidade de cobre recuperada superasse a desvantagem com o maior gasto energético associado. Um experimento exploratório utilizando somente solução sintética

mostrou que a 350 A m^{-2} já havia formação de nódulos nos depósitos; por isso, o valor de 300 A m^{-2} foi empregado neste experimento. Com base nos resultados precedentes e tendo em vista um menor consumo energético associado ao aquecimento do eletrólito, a temperatura selecionada foi de $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Tabela 5.3 apresenta as variáveis calculadas (EC e CEEE) e medidas (vazão e temperatura) em cada experimento, incluindo as réplicas. O monitoramento da vazão e da temperatura do eletrólito na célula permitiu concluir que os ensaios foram conduzidos praticamente nas mesmas condições e em valores muito próximos dos que foram previamente definidos.

Tabela 5.3 - Eficiência de corrente, consumo energético, vazão e temperatura do eletrólito da eletrorecuperação direta de cobre a partir do licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores.

Variáveis operacionais	Densidade de corrente (A m^{-2})			
	250		300	
	Teste 1	Teste 2	Teste 1	Teste 2
EC (%)	99,97	100,02	99,49	99,62
CEEE (kWh t^{-1})	1348	1376	1424	1437
Vazão média de eletrólito (L h^{-1})	0,70	0,72	0,72	0,73
Temperatura de entrada do eletrólito ($^\circ\text{C}$)	35,5 - 36	35 - 35,5	35 - 35,5	35 - 35,5
Temperatura de saída do eletrólito ($^\circ\text{C}$)	35 - 35,5	34,5 - 35	34,5 - 35	34,5 - 35

Em todos os experimentos, a EC do processo foi próxima de 100 %, o que indica que possíveis efeitos associados a reações secundárias envolvendo Fe ou H_2O_2 foram desprezíveis. Além disso, perdas de eficiência associadas à corrente de fuga ou redissolução de depósito também podem ser consideradas desprezíveis. Por outro lado, sabe-se que a presença de metais de maior potencial de redução (*e.g.*, Ag ou Pd) no eletrólito pode resultar na codeposição junto ao cobre, elevando a massa do depósito e resultando em uma EC maior. Porém, tais elementos estão presentes em concentrações muito reduzidas (Tabela 5.2), o que torna as reações praticamente inviáveis. Industrialmente, as usinas mais eficientes na produção de cobre por eletrorecuperação

reportam valores de EC da ordem de 92-94 %, dependendo da eficácia das etapas de purificação e do controle dos eventos de curtos-circuitos (Moats, 2018). Portanto, pode-se considerar que a produtividade da rota proposta neste trabalho é bastante promissora.

Em relação ao consumo energético, verificou-se que os experimentos realizados a 300 A m⁻² consumiram mais energia elétrica do que aqueles que foram realizados a 250 A m⁻², conforme era esperado (em razão da maior queda ôhmica associada e maiores sobrepotenciais). Esse acréscimo no CEEE foi da ordem de 5 % se forem tomados os valores médios de cada condição. Além disso, observam-se maiores divergências entre os dois ensaios realizados a 250 A m⁻². O valor mais baixo calculado para o teste 1 feito a 250 A m⁻² pode ser devido a um problema que ocorreu durante o experimento. Em alguns momentos, houve retenção do eletrólito na célula causada por uma dificuldade em se escoar o fluido na saída da cuba. Como não havia delimitação com fita de galvanoplastia na parte superior do catodo, a elevação do nível do eletrólito (cerca de 7 mm) permitiu a deposição de cobre nessa área. Desse modo, com uma maior área de deposição, a voltagem da célula torna-se menor e, conseqüentemente, o consumo energético associado. Após essa observação, os outros experimentos foram realizados delimitando-se também a parte superior do catodo a fim de evitar esse problema.

Comparando o CEEE na rota proposta com o consumo médio reportado industrialmente (*i.e.*, 1800-2200 kWh t⁻¹ (Robinson, 2013)), percebe-se que o uso do anodo *DSA* reduz significativamente o gasto energético na operação, o que é muito vantajoso, pois aproximadamente 80 % do consumo de energia elétrica nesta etapa são devidos somente à progressão das reações eletroquímicas. Esse efeito no consumo energético pode estar associado à redução na voltagem da célula obtida com o uso do anodo *DSA*, cuja atividade eletrocatalítica de seu recobrimento de IrO₂-Ta₂O₅ é reportada na literatura como sendo capaz de reduzir a voltagem da célula (e conseqüentemente o consumo energético, se EC for mantida constante) em até 15 % (Moats, 2018).

Os efeitos observados no consumo energético estão diretamente relacionados à voltagem da célula em tais condições, uma vez que a EC em todos os casos foi elevada. A Figura 5.28 apresenta os dados do monitoramento realizado da voltagem estabelecida

na célula em cada ensaio, cujos valores foram registrados por um multímetro a cada 30 s a partir do início dos experimentos. Industrialmente, a voltagem média de uma célula é da ordem de 2 V (Moats, 2018). As voltagens médias dos experimentos realizados a 250 A m^{-2} foram 1,598 V e 1,632 V para os testes 1 e 2, respectivamente. Na condição de 300 A m^{-2} , os valores médios registrados foram de 1,680 V para o teste 1 e 1,697 V para o teste 2. Mais uma vez, fica claro o efeito da maior queda ôhmica e sobrepotenciais associados a uma maior densidade de corrente aplicada. Há uma tendência de aumento da voltagem especialmente nos primeiros minutos do processo, o que pode estar relacionado ao efeito do substrato no potencial de deposição. Após esse período, no entanto, a voltagem estabelecida na célula tende a se estabilizar, apresentando pequenas variações que podem estar relacionadas a oscilações das condições hidrodinâmicas do sistema e da distribuição de corrente na célula.

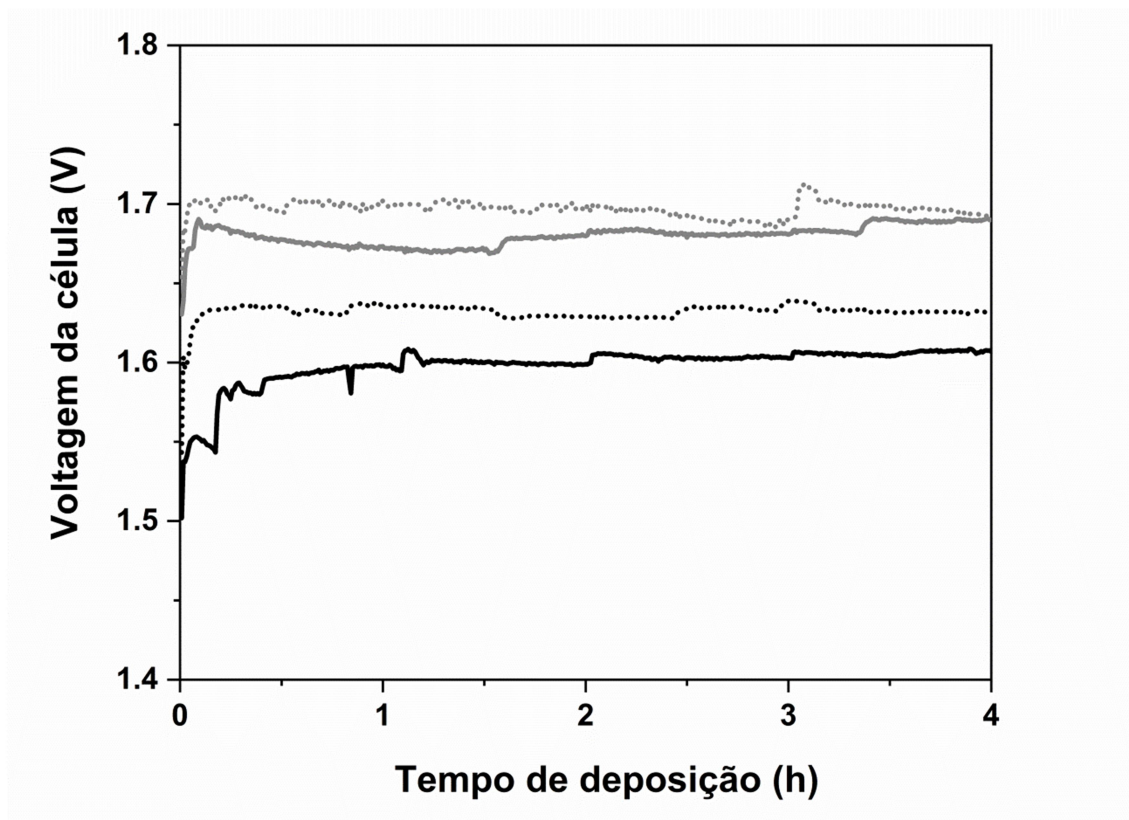


Figura 5.28 - Voltagem estabelecida na célula durante a eletrorecuperação direta de cobre a partir de licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores.

Condições experimentais: $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $0,7 \text{ L h}^{-1}$, 4 h.

Legenda: linha sólida preta (teste 1) e linha pontilhada preta (teste 2): 250 A m^{-2} ; linha sólida cinza (teste 1) e linha pontilhada cinza (teste 2): 300 A m^{-2} .

Em relação à qualidade dos depósitos produzidos, foram observadas a princípio algumas diferenças na aparência macroscópica comparando-se as duas condições de densidade de corrente avaliadas, conforme fotografias apresentadas na Figura 5.29. De forma geral, os depósitos apresentaram-se suaves na maior parte de sua extensão. Entretanto, houve formação de nódulos a 300 A m^{-2} , localizados majoritariamente nas bordas dos depósitos. Nos dois testes realizados nessa condição de densidade de corrente, essa morfologia foi observada, porém no teste 1 os nódulos apresentaram-se maiores e mais próximos uns dos outros, ao passo que no teste 2 os nódulos apresentaram-se mais dispersos e com tamanho menor. É possível notar também a presença de “estrias” verticais em alguns depósitos localizadas principalmente na porção inferior, independentemente do valor de densidade de corrente aplicado. A razão da ocorrência dessas “estrias” não é muito bem compreendida, mas pode estar associada à relação entre o fluxo de eletrólito na interface e as linhas de corrente estabelecido entre os eletrodos. Esse resultado sugere que, apesar de resultar em um processo com maior produtividade, o nível de densidade de corrente de 300 A m^{-2} pode não ser o mais adequado dentro da rota que está sendo desenvolvida, pois a formação de nódulos é, conforme já foi salientado neste trabalho, prejudicial à operação (possibilidade de ocorrência de curtos-circuitos em longos tempos de deposição) e à qualidade química e mecânica do produto.

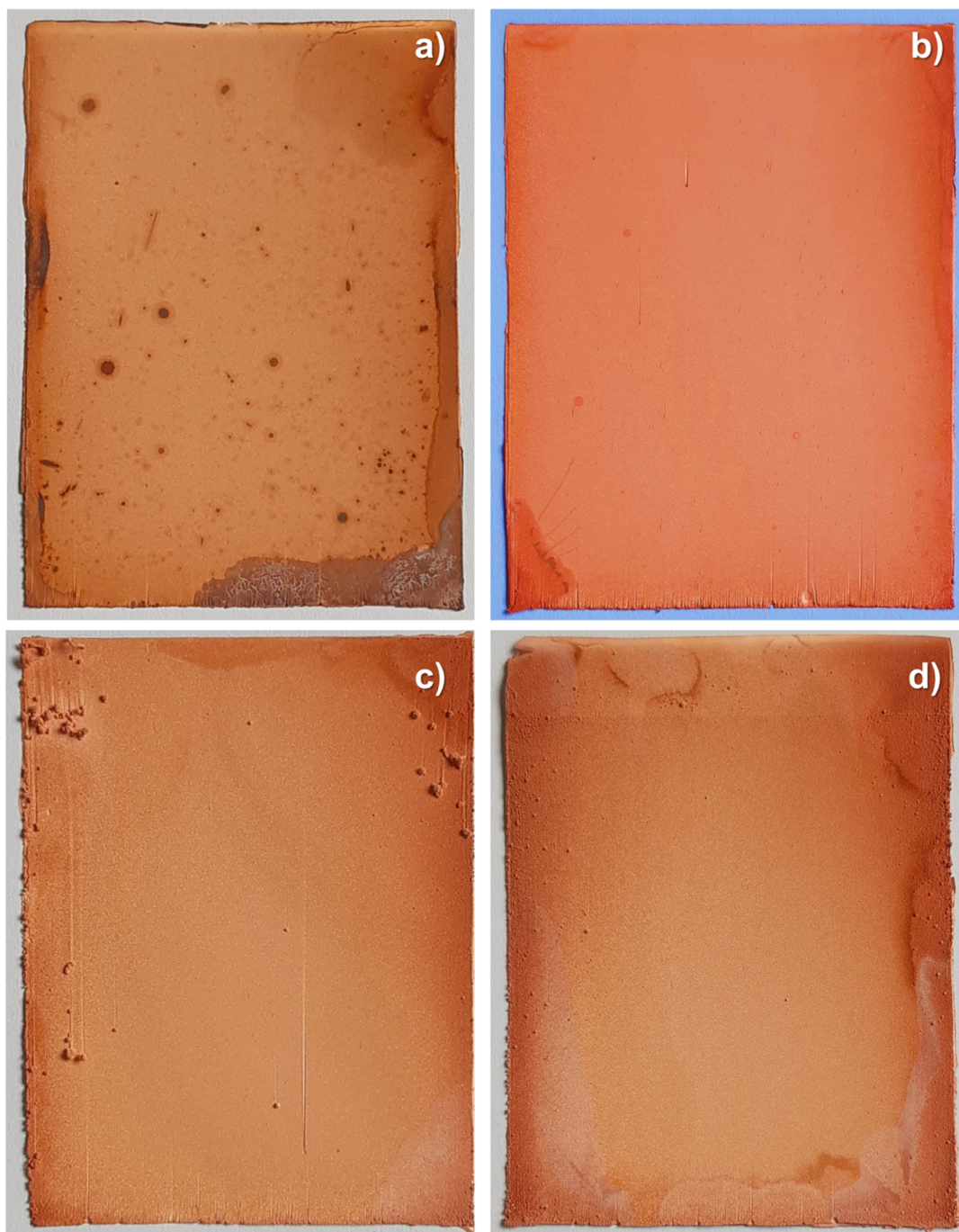


Figura 5.29 - Fotografia dos depósitos de cobre obtidos por eletrorecuperação direta a partir de licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores em densidades de corrente de 250 A m^{-2} (a - teste 1 e b - teste 2) e de 300 A m^{-2} (c - teste 1 e d - teste 2). Condições experimentais: $35 \text{ }^\circ\text{C}$; $0,7 \text{ L h}^{-1}$, 4 h.

As micrografias dos depósitos apresentadas na Figura 5.30 reforçam as diferenças observadas macroscopicamente entre os experimentos conduzidos em densidades de corrente de 250 m^{-2} e 300 m^{-2} .

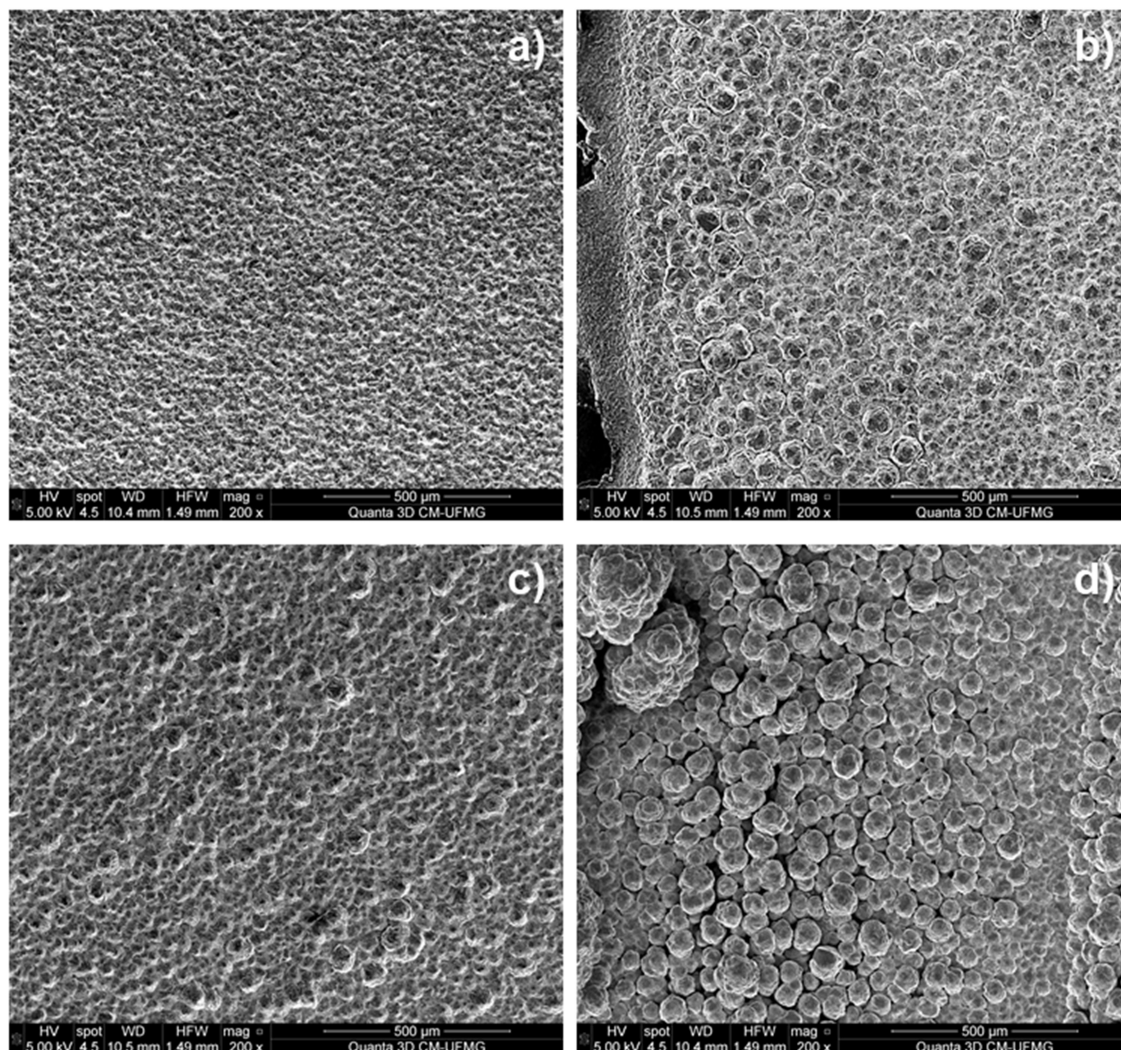


Figura 5.30 - Micrografias dos depósitos de cobre obtidos por eletrorrecuperação direta a partir de licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores em densidades de corrente de 250 A^{-2} ((a) e (b)) e 300 A^{-2} ((c) e (d)). As Figuras (a) e (c) mostram regiões centrais dos depósitos, enquanto as Figuras (b) e (d) retratam as regiões periféricas. Condições experimentais: $35 \text{ }^\circ\text{C}$; $0,7 \text{ L h}^{-1}$, 4 h. Aumento: 200 x.

A região central do depósito formado em densidade de corrente de 250 A m^{-2} (Figura 5.30-a) apresenta morfologia suave e uniforme, ao passo que em sua região de borda (Figura 5.30-b) podem ser observadas maiores irregularidades e nodulações. Elevando-se a densidade de corrente para 300 A^{-2} , observou-se a formação de nódulos mesmo na região central do depósito (Figura 5.30-c). A região periférica deste mesmo depósito apresentou-se ainda mais irregular em seu crescimento, com a formação de muitos nódulos de tamanhos variados e em geral maiores do que àqueles observados em sua parte interior. Conforme salientado, esse padrão de crescimento nodular dos depósitos deve ser evitado e, nesse sentido, o nível de densidade de corrente mais adequado a ser utilizado neste projeto é o de 250 A^{-2} .

A análise por DRX dos depósitos produzidos nas duas densidades de corrente indicou apenas a presença de cobre, como pode ser observado na Figura 5.31. É válido mencionar que os difratogramas dos ensaios realizados nas mesmas condições de densidade de corrente foram reproduzíveis e, portanto, apenas um de cada condição é apresentado na figura. O padrão de crescimento do depósito foi muito semelhante em ambas as condições avaliadas. Tanto a 250 como a 300 A m^{-2} , a maior intensidade relativa identificada correspondeu ao plano (220), havendo ainda pequenas indicações relacionadas aos planos (311), (111) e (200). Sabe-se que metais que apresentam textura cristalográfica exibem comportamento mecânico diferente de acordo com a direção da tensão aplicada. Assim, a etapa de remoção desses depósitos poderia ser afetada de alguma forma. No entanto, nos experimentos realizados, não foi observada nenhuma dificuldade em se remover os depósitos dos substratos.

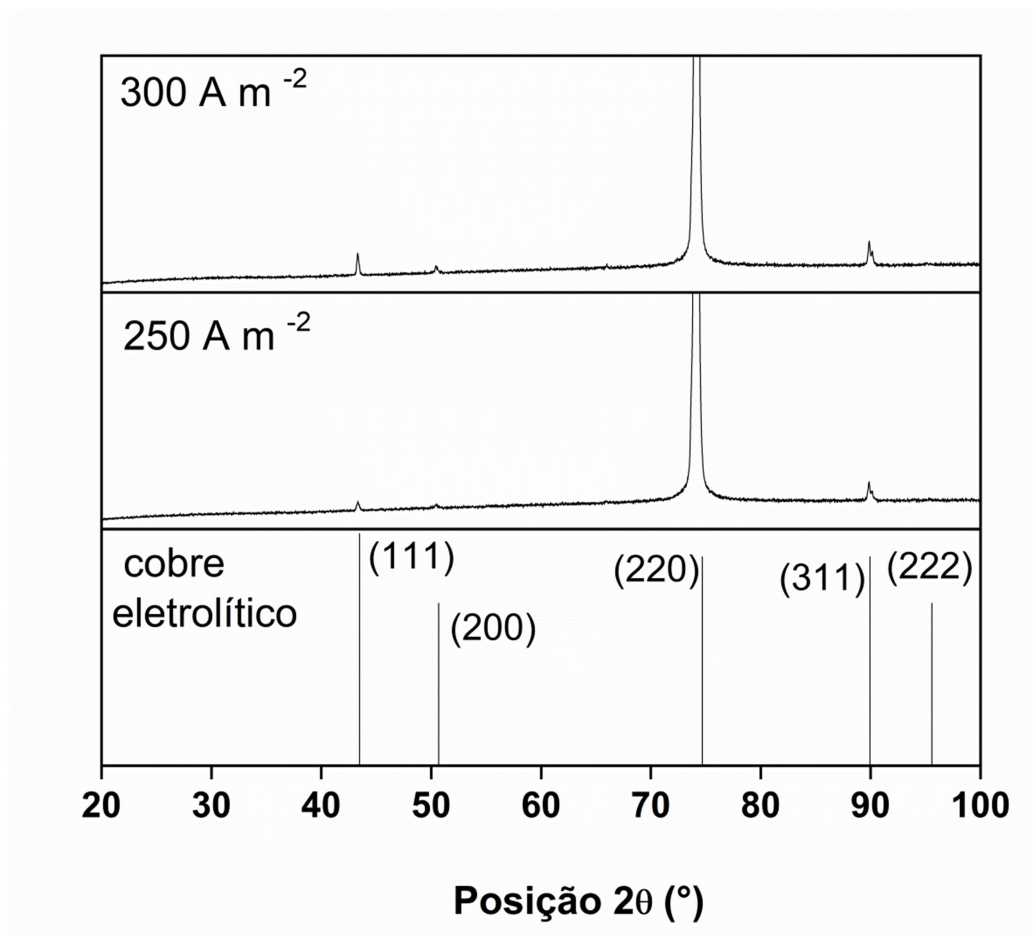


Figura 5.31 - Padrão de deposição dos depósitos obtidos na eletrorrecuperação direta de cobre a partir de licor de lixiviação de pinos conectores de PCI de computadores.

Amostras de todos os depósitos foram digeridas em água régia a fim de avaliar a pureza do produto obtido. Os resultados da análise por EAA indicaram um percentual médio de Cu maior que 99,9 %. No entanto, a identificação de outros elementos por ICP-OES, como Ag e Pd provenientes de uma possível codeposição, ou S e Zn, oriundos de uma possível contaminação com eletrólito, não foi conclusiva. Para tentar avaliar a contaminação do depósito de forma indireta e também para monitorar a variação da concentração dos principais elementos no sistema, amostras de licor foram analisadas antes e depois de cada experimento. Os resultados obtidos por EAA (Cu e Zn) e por ICP-OES (Sn, Pb, Ni, Au, Ag, Pd, Fe) são apresentados na Tabela 5.4.

A quantificação do Cu no sistema revelou que não houve gradiente de concentração durante o processo de eletrorrecuperação, indicando vazão e densidade de corrente

aplicada em níveis adequados ao processo. O teste 1 a 300 A m^{-2} apresentou a maior diferença de concentração de entrada e saída, porém essa variação pode estar associada a uma má homogeneização dessas soluções ou ao erro da própria técnica. A análise do Zn permitiu concluir que de fato esse elemento permanece em solução durante o processo, não comprometendo a qualidade do depósito via codeposição. Por outro lado, esse resultado indica uma tendência de elevação na concentração dessa impureza tendo em vista a recirculação desse licor no processo. Assim, é provável que, na rota em desenvolvimento, seja necessária uma purga da solução quando a concentração de Zn^{2+} atingir um limite tolerável, extravasando parte de seu volume e/ou misturando-a a uma solução mais diluída. De acordo com os resultados discutidos na seção 5.2, um limite de tolerância possível seria para a concentração de 50 g L^{-1} , na qual o acréscimo no consumo energético ainda é pequeno e é possível obter depósitos suaves e compactos. Isso significaria, por exemplo, que o licor poderia circular até 5 vezes no processo antes de ser necessária a sua purga.

A análise da concentração dos demais elementos também sugere que não houve contaminação do produto; todas as concentrações antes e depois da eletrorrecuperação foram aproximadamente constantes. As variações observadas parecem estar mais associadas a erros experimentais (por exemplo, alguns valores de saída foram maiores do que os valores de entrada, o que não faz sentido). Em relação ao Sn, foram registrados teores menores para essas amostras em relação ao que foi determinado logo após a obtenção do volume total de licor (Tabela 5.2). Esse fato pode estar associado à precipitação de óxido de estanho durante o período de armazenamento do licor, conforme já foi discutido anteriormente.

Tabela 5.4 - Concentração dos principais elementos contidos no licor de lixiviação dos pinos conectores de PCI de computadores antes e depois da eletrorrecuperação.

Elemento	Densidade de corrente ($A\ m^{-2}$)							
	250				300			
	Teste 1		Teste 2		Teste 1		Teste 2	
	i	f	i	f	i	f	i	f
Cu ($g\ L^{-1}$)	27	26	25	25	27	24	25	25
Zn ($g\ L^{-1}$)	10	10	10	10	10	10	10	10
Sn ($g\ L^{-1}$)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06
Pb ($g\ L^{-1}$)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ni ($g\ L^{-1}$)	0,36	0,37	0,36	0,37	0,35	0,36	0,37	0,36
Au ($mg\ L^{-1}$)	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag ($mg\ L^{-1}$)	2,62	2,54	2,60	2,60	2,55	2,47	2,66	2,47
Pd ($mg\ L^{-1}$)	3,41	3,31	3,30	3,34	3,29	3,22	3,40	3,20
Fe ($g\ L^{-1}$)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Acidez livre ($g\ L^{-1}\ H_2SO_4$)	96,86	98,98	95,55	98,98	96,53	98,82	96,04	99,47

Obs.: i: concentração inicial; f: concentração final. A análise de Au foi inconclusiva.

Por fim, é importante destacar que, para a escala de processo investigada, houve um acréscimo da ordem de 2-3,5 % na acidez livre do eletrólito, conforme expectativa. Na rota proposta, esse resultado é vantajoso na medida em que se reduz o gasto com insumo (*i.e.*, H_2SO_4) para elevar a concentração da solução até a condição otimizada (*i.e.*, $1,5\ mol\ L^{-1}$).

No que tange à eletrorrecuperação de cobre, a rota em desenvolvimento mostra-se bastante promissora. Os resultados apresentados indicam ser possível obter cobre de alta pureza de forma direta a partir do licor originado na lixiviação dos pinos conectores de PCI de computadores, sem a necessidade de ajustes na concentração de cobre ou da acidez da solução. O desmantelamento manual da matéria-prima foi fundamental para o desempenho do processo, pois garantiu a separação da maior parte da sucata ferrosa e, conseqüentemente, uma menor concentração de ferro no licor. Assim, a eficiência de

corrente da operação não foi prejudicada. Os resultados também mostraram que o efeito deletério de H_2O_2 no sistema pode ser minimizado estocando-se a solução por algum tempo, até a sua decomposição espontânea se processe. Essa premissa indica que, na rota em desenvolvimento, as operações sejam conduzidas em batelada, o que poderia representar uma limitação no processo. No entanto, uma produtividade equivalente às praticadas a níveis industriais não é o foco do projeto, uma vez que a disponibilidade de matéria-prima (*i.e.*, PCI de computadores) já é um fator limitante. Os resultados indicaram também ser preferível conduzir o processo a 250 A m^{-2} para a obtenção de depósitos mais suaves e compactos, minimizando-se problemas contaminação e de curto-circuito em longos tempos de deposição. Por fim, ressalta-se a economia energética que é garantida pelo uso do anodo do tipo *DSA*. Sabe-se que essa vantagem é limitada pelo preço mais elevado deste tipo de anodo, porém considerando que a rota em desenvolvimento não requererá elevada capacidade instalada, o número de anodos necessários ao processo seria bem menor em relação ao que é praticado industrialmente, o que talvez possa compensar o alto investimento associado.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, os efeitos das principais variáveis operacionais e de composição do eletrólito no processo de eletrorrecuperação de cobre foram avaliados. Os estudos preliminares realizados com solução sintética indicaram que, dentro das faixas avaliadas de densidade de corrente (200 ou 250 A m⁻²), temperatura (35 ou 45 °C), concentração inicial de cobre (25, 30 ou 35 g L⁻¹) e acidez (110, 140 ou 170 g L⁻¹), a EC do processo não foi significativamente afetada pela variação em qualquer uma dessas variáveis. Além disso, a voltagem medida na célula de eletrorrecuperação foi muito pouco afetada na maioria dos casos, exceto em relação à temperatura. A 45 °C foram registradas reduções de voltagem entre 49 e 73 mV em comparação com os valores observados a 35 °C. Como a eficiência de corrente foi de quase 100 % em todos os casos, o aumento na voltagem a 35 °C culminou no acréscimo do CEEE da ordem de 2 a 4 %, dependendo da condição avaliada. Ressalta-se, no entanto, que realizar o processo a uma temperatura mais baixa implicaria menor consumo energético relacionado ao aquecimento do eletrólito, além de se evitar perdas por evaporação e consequentemente gradientes de concentração ao longo do tempo de processo. Assim, a definição da temperatura ótima deve levar em consideração todos esses fatores. Em todo o caso, os resultados apresentados indicam ser possível recuperar cobre na forma metálica com elevada produtividade (medida pela EC) e que o consumo energético seria pouco afetado pelas oscilações nas variáveis analisadas. Desse modo, é possível inferir que a rota em desenvolvimento para a recuperação de cobre a partir de pinos conectores removidos de componentes presentes em PCI de computadores conseguiria absorver as possíveis variações de concentração de Cu²⁺ e de H₂SO₄ na solução a ser processada, isto em decorrência da natureza heterogênea das matérias-primas alimentadas na etapa de lixiviação.

A investigação sobre o efeito de íons Zn²⁺ no processo revelou que a presença dessa impureza, mesmo em concentrações bastante elevadas (*i.e.*, 75 g L⁻¹), não afeta significativamente a EC do processo. Em relação ao CEEE, foi observado um ligeiro aumento à medida que a concentração de Zn²⁺ foi elevada, representando um acréscimo de até 4 % a 250 A m⁻². No entanto, a morfologia dos depósitos foi fortemente

impactada quando a concentração da impureza era de 75 g L^{-1} e a 450 A m^{-2} , resultando em um produto nodular e pouco compacto. Esse tipo de morfologia favorece o aprisionamento de eletrólito em sua estrutura, diminuindo a pureza do produto. Ainda, pode ocasionar curto-circuito em longos períodos de deposição. Os estudos eletroquímicos realizados na presença de zinco na solução não sugeriram a adsorção dos íons Zn^{2+} na interface de deposição, apesar de se ter observado o desenvolvimento de textura cristalográfica quando essa impureza foi adicionada ao eletrólito em ensaios a 250 A m^{-2} . Os efeitos observados na morfologia parecem estar mais associados à redução no transporte dos íons Cu^{2+} em direção ao catodo, o que por sua vez foi explicado pelas mudanças nas propriedades físico-químicas do eletrólito. A elevada concentração de íons Zn^{2+} causou a diminuição da densidade de corrente limite dos íons Cu^{2+} . Assim, a razão i/i_L torna-se maior e, no caso da densidade de corrente aplicada de 450 A m^{-2} , essa mudança foi suficiente para provocar alterações morfológicas nos depósitos produzidos. Assim, de acordo com os resultados apresentados, é possível realizar a eletrorrecuperação de cobre na presença de íons Zn^{2+} sem muito impacto em produtividade, consumo energético e qualidade do produto, contanto que a concentração da impureza seja mantida dentro de um limite tolerável (*e.g.*, 50 g L^{-1}) e praticando-se uma densidade de corrente mais baixa (*i.e.*, 250 A m^{-2}), a qual é muito praticada na indústria.

Tendo em vista a possível presença de H_2O_2 residual no licor de lixiviação a ser alimentado na etapa de eletrorrecuperação de cobre, no contexto da rota em desenvolvimento, os prováveis efeitos sobre a deposição desse metal foram investigados. Os resultados demonstraram que a presença de H_2O_2 mesmo em concentrações bastante reduzidas é extremamente prejudicial à eletrorrecuperação de cobre. A EC do processo diminuiu drasticamente para cerca de 90, 80 e 70 % quando a concentração de H_2O_2 na solução era de 0,44, 0,875 ou $1,75 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Os efeitos sobre a voltagem da célula não estão claros, mas parece haver uma tendência de redução no seu valor com o aumento da concentração de H_2O_2 . Ainda assim, os efeitos sobre a EC prevaleceram, resultando no aumento do CEEE da ordem de 34 % para o maior nível de concentração avaliado. Os estudos eletroquímicos juntamente com as micrografias dos depósitos produzidos sugerem a ocorrência de reações concomitantes à

reação principal de deposição de cobre (possivelmente redução do H_2O_2 à H_2O) e oxidação parcial do depósito em formação, resultando na queda expressiva da EC do processo. Desse modo, faz-se necessária a remoção do H_2O_2 residual do licor proveniente da lixiviação dos pinos antes de sua alimentação na célula, o que poderia ser alcançado pelo aquecimento controlado do licor ou pelo seu armazenamento durante algum período.

Com base nos estudos apresentados sobre os efeitos das principais variáveis operacionais e de composição do eletrólito na eletrorrecuperação de cobre, ensaios utilizando o licor de lixiviação foram realizados. Os resultados mostraram-se bastante satisfatórios no que se refere aos indicadores de produtividade, consumo energético e qualidade dos produtos. A EC do processo foi elevada ($\sim 100\%$) em ambas as densidades de corrente avaliadas (250 e 300 A m^{-2}), possivelmente pelas concentrações reduzidas de impurezas que poderiam participar de reações secundárias (*e.g.*, Fe^{3+} , H_2O_2). Nesse sentido, o tempo de armazenamento que o licor foi submetido antes de ser alimentado na célula de eletrorrecuperação parece ter sido suficiente para a remoção do H_2O_2 residual, dada à elevada eficiência de corrente observada. O CEEE foi reduzido graças à utilização do anodo *DSA*. Em relação ao produto obtido, foi possível identificar formação de nódulos nas extremidades dos depósitos produzidos a 300 A m^{-2} e, portanto, concluiu-se que é preferível conduzir o processo em menor valor de densidade de corrente, como a 250 A m^{-2} , cujos depósitos apresentaram-se mais suaves no tempo de deposição avaliado. As análises químicas apontaram ser possível recuperar o cobre com pureza de no mínimo $99,9\%$ a partir do licor gerado na lixiviação dos pinos e que a maior parte das impurezas associadas permanece em solução. Considerando a recirculação deste eletrólito, o monitoramento dessas concentrações é fundamental, pois é provável que ocorra o aumento gradativo no nível dessas impurezas ao longo dos ciclos empregados. Considerando apenas o efeito dos íons Zn^{2+} , é possível inferir que o licor poderia recircular até 5 vezes no processo operando-se a 250 A m^{-2} sem que os indicadores de desempenho sejam drasticamente afetados. A acidificação do eletrólito no processo de eletrorrecuperação pode ser vantajosa para a rota proposta, tendo em vista a recirculação dessa solução para uma nova etapa de lixiviação dos pinos, cuja concentração de ácido otimizada (*i.e.*, $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) é maior que a

concentração da solução alimentada na eletrólise (*i.e.*, aproximadamente 1 mol L^{-1} de H_2SO_4).

As investigações realizadas neste trabalho permitiram, portanto, concluir que a eletrorrecuperação direta de cobre a partir do licor gerado na lixiviação dos pinos conectores de PCI de computadores é possível de ser conduzida com elevada produtividade, baixo consumo energético e produzindo-se depósitos com características compatíveis com a exigência de mercado, selecionando-se adequadamente as condições de operação e mantendo-se baixas as concentrações de impurezas deletérias ao processo. É possível inferir, ainda, que o processo possa absorver sem grandes alterações nos indicadores de desempenho as possíveis variações de composição do eletrólito originadas pela heterogeneidade da matéria-prima alimentada no circuito.

7. CONTRIBUIÇÕES ACADÊMICAS RELACIONADAS AO TRABALHO

- Apresentação do trabalho intitulado “Efeito da concentração de zinco no eletrólito sobre o processo de eletrorrecuperação de cobre” no XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME), realizado entre 4 a 8 de Novembro de 2019, em Belo Horizonte (MG);
- Publicação em periódico – Silva, T.R. da; Majuste, D.; Bauer, J.; Moats, M.S. Effect of zinc ions on copper electrodeposition in the context of metal recovery from waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy*, [S.L.], v. 198, p. 105513, dez. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105513>

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros estudos complementares ao trabalho apresentado, propõem-se:

- Avaliar o padrão de crescimento dos depósitos de cobre na presença e na ausência de íons Zn^{2+} por metalografia de suas seções transversais, a fim de verificar a intensidade de inibição dos íons Zn^{2+} na reação de deposição de cobre;
- Avaliar as propriedades mecânicas (*e.g.*, ensaios de dobramento) dos depósitos produzidos na presença e ausência de íons Zn^{2+} no eletrólito e partir do licor de lixiviação;
- Determinar a concentração de H_2O_2 residual em solução após a lixiviação dos pinos, por exemplo, por titulometria com $KMnO_4$, e determinar o período necessário de estoque do licor até a decomposição completa da espécie;
- Determinar o número máximo de ciclos de lixiviação e eletrorrecuperação que podem ser realizados sem o comprometimento significativo da produtividade, consumo energético e morfologia dos produtos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCOBRE – Associação Brasileira do Cobre. *Anuário Brasileiro do Cobre 2018* (Ano base 2017). Coord. Geral: Leila Alencar Monteiro de Souza. São Paulo: 2018.

Adams, M. *Advances in gold ore processing*. 1st ed. Elsevier Science, 2005. 1076 p.

Alzate, A.; López, M. E.; Serna, C. Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate. *Waste Management*, v. 57, p. 113-120, 2016.

Alzate, A.; López, E.; Serna, C. Gonzalez, O. Gold recovery from printed circuit boards by selective breaking of internal metallic bonds using activated persulfate solutions. *Journal of Cleaner Production*, v. 166, p. 1102-1112, 2017.

ANM – Agência Nacional de Mineração. *Sumário Mineral 2017* (Ano base 2016). Coordenação Geral: Marina Marques Dalla Costa, Karina Andrade Medeiros e Thiers Muniz Lima. 37^a ed. Brasília: ANM, 2019.

Aqueveque, P. E.; Wiechmann, E. P.; Herrera, J.; Pino, E. J. Measurable variables in copper electrowinning and their relevance to predicting process performance. *IEEE Transactions on Industry Applications*. v.51, n. 3, p. 2607-2614, 2015.

Baldé, C.P.; Wang, F.; Kuehr, R.; Huisman, J. *The Global E-waste Monitor – 2014*. United Nations University (UNU), Institute for the Advanced Study of Sustainability (IAS) – SCYCLE, Bonn/Germany, 2015.

Baldé, C.P.; Forti, V.; Gray, V.; Kuehr, R.; Stegmann, P. *The Global E-waste Monitor – 2017*. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna, 2017.

Baral, A., Sarangi, C.K., Tripathy, B.C., Bhattacharya, I.N., Subbaiah, T. Copper electrodeposition from sulfate solutions – Effects of selenium. *Hydrometallurgy*, v. 146, p. 8-14, 2014.

Barbieri, L.; Giovanardi, R.; Lancellotti, I.; Michelazzi, M. A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste. *Environmental Chemistry Letters*, v. 8, p. 171-178, 2010.

Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. *Standard potentials in aqueous solutions*. Marcel Dekker, New York, 1985.

Bauer, J.; Moats, M. Effective Copper Diffusion Coefficients in $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ Electrowinning Electrolytes. In *TMS 2020 149th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*, p. 1237-1247, 2020.

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*, v. 33, p. 935-941, 2013.

Birloaga, I.; Coman, V.; Kopacek, B.; Vegliò, F. An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management*, v. 34, p. 2581-2586, 2014.

Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N., Gamboa-Aldeco, M.E. *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes*. 2nd edition. Kluwer Academic Publishers, New York. 2001, 763p.

Brasil. Congresso Nacional. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 03 ago. 2010. Seção 1.p. 3.

CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem), *CEMPRE review* 2019. São Paulo, 2019.

Chu, Y.; Chen, M.; Chen, S.; Wang, B.; Fu, K.; Chen, H. Micro-copper powders recovered from waste printed circuit boards by electrolysis. *Hydrometallurgy*, v. 156, p. 152-157, 2015.

Cui, J.; Forssberg, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 99, p. 243-263, 2003.

Cui, J.; Zhang, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 228-256, 2008.

Das, S.C.; Krishna, P.G. Effect of Fe(III) during copper electrowinning at higher current density. *International Journal of Mineral Processing*. v. 46, n. 1-2, p. 91-105, 1996.

Davenport, W. G.; Moats, M. S.; Robinson, T.; Sandoval, S.; Sole, K. Copper Electrowinning: 2018 Global Survey of Tankhouse Operating Practice and Performance. Proceedings of the 58th Conference of Metallurgists Hosting the International Copper Conference 2019, Vancouver, Canada, 18-21 August 2019.

De Souza, R. G.; Clímaco, J. C. N.; Sant'Anna, A. P.; Rocha, T. B.; do Valle, R. A. B.; Quelhas, O. L. G. Sustainability assessment and prioritisation of e-waste management options in Brazil. *Waste Management*, v. 57, p. 46-56, 2016.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. *Anuário Mineral Brasileiro 2017: Principais Substâncias Metálicas (Ano base 2016)*. Coord. Geral: Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves; Equipe Técnica por Marina Dalla Costa... [et. Al.]; – Brasília: DNPM, 2018.

Fogarasi, S.; Imre-Lucaci, F.; Imre-Lucaci, A.; Ilea, P. Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 273, p. 215-221, 2014.

França, J. L.; de Vasconcellos, A. C. *Manual para normalização de publicações técnico-científicas*. 9 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2013. 263 p.

Free, M. L. *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. 432 p.

Gontijo, T. B. Z.; Majuste, D. Selective acid leaching of connector pins removed from waste central processing units with focus on gold recovery. *Hydrometallurgy*, v. 196, 105432, 2020.

Ghosh, B.; Ghosh, M. K.; Parhi, P.; P.S. Mukherjee, P. S.; Mishra, B. K. Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*, v. 94, p. 5-19, 2015.

Guimarães, Y. F. Santos, I. D.; Dutra, A. J. B. Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching-electrodeposition process. *Hydrometallurgy*, v.149, p. 63-70, 2014.

Gupta, C. K.; Mukherjee, T. K. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*. v. II. Boca Raton: CRC Press, 1990.

Haccuria, E.; Ning, P.; Cao, H.; Venkatesan, P.; Jin, W.; Yang, Y.;Sun, Z. Effective treatment for electronic waste - Selective recovery of copper by combining electrochemical dissolution and deposition. *Journal of Cleaner Production*, v. 152, p. 150-156, 2017.

Ibl, N., Javet, P., Stahel, F. Note on the electrodeposits obtained at the limiting current. *Electrochimica Acta*, v.17, p. 733-739, 1972.

ICSG – International Copper Study Group. *The World Copper Factbook 2019*, Lisbon, Portugal. 2019.

Kaya, M. Recovery of Metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*, v. 57, p. 64-90, 2016.

Khourabchia, Y.; Moats, M. S. Evaluation of Copper Electrowinning Parameters on Current Efficiency and Energy Consumption Using Surface Response Methodology. *The Electrochemical Society. 217th ECS Meeting*, 2010.

Kim, D., Kim, Y., Chung, W. The Effect of Arsenic on Copper Electrodeposition in Copper-Sulfate Solutions in Copper-Electrorefining. *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, v. 42, p.103-108, 2009.

Kolb, D. M.; Przasnyski, M.; Gerischer, H. Underpotential deposition of metals and work function differences. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 54, p. 25-38, 1974.

Kolb, D. M.; Gerischer, H. Further aspects concerning the correlation between underpotential deposition and work function differences. *Surface Science*, v. 51, p. 323-327, 1975.

Le, H. L.; Jeong, J.; Lee, J.; Pandey, B. D.; Yoo, J.; Huiyuhn, T. H. Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 32, p.90-104, 2011.

Li, H.; Eksteen, J.; Oraby, E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 139, p. 122-139, 2018.

Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: Internet Version 2005*, Boca Raton, FL, CRC Press, 2005.

Loutfy, R. O.; Leroy, R. L. Energy efficiency in metal electrowinning. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 8, p. 549-555, 1978.

Majuste, D. Investigação da recuperação hidrometalúrgica de ouro (Au) a partir de componentes eletrônicos de placas de circuito impresso. Projeto CNPq Universal, Edital Universal MCTI/CNPq n° 01/2016, 11p.

Majuste, D. Eletrorrecuperação. Capítulo apresentado na disciplina de Hidrometalurgia B. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. 2018. 115 p. – Notas de aula.

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, p. 298-306, 2013.

Mecucci, A.; Scott, K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, p. 449-457, 2002.

Mesquita, R. A.; Silva, R. A. F.; Majuste, D. Chemical mapping and analysis of electronic components from waste PCB with focus on metal recovery. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 120, p. 107-117, 2018.

Moats, M.S. Energy Efficiency of Electrowinning. In: Awuah-Offei K. (eds) *Energy Efficiency in the Minerals Industry. Green Energy and Technology*, Cap. 12, Springer, 2018.

Moats, M. S. Will Lead-Based Anodes Ever Be Replaced in Aqueous Electrowinning? *JOM (The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society)*. v. 60, n. 10, p. 46-49, 2008.

Msindo, Z. S.; Sibanda, V.; Potgieter, J. H. Electrochemical and physical characterisation of lead-based anodes in comparison to Ti-(70%) IrO₂/(30%) Ta₂O₅ dimensionally stable anodes for use in copper electrowinning. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.40, n. 3, p. 691-699, 2010.

Muresan, L.; Nicoara, A.; Varvara, S.; Maurin, G. Influence of Zn²⁺ ions on copper electrowinning from sulfate electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 29, p. 719-727, 1999.

Newman, J. Schmidt number correction for the rotating disk. *The Journal of Physical Chemistry*, v.70, n.4, p.1327–1328, 1966.

Nicol, J.M. Electrowinning and electrorefining of metals. Curso apresentado à UFMG. Programa de Cooperação UFMG (Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Murdoch University (Parker Centre), Brasil: p.1-23, 2007.

Nikoloski, A. N.; Nicol, M. J. Addition of cobalt to lead anodes used for oxygen evolution – A literature review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v.31, p. 30-57, 2009.

Oishi, T.; Koyama, K.; Alam, S.; Tanaka, M.; Lee, J-C. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy*, v. 89, p. 82-88, 2007.

O’Kefee, T.J., Hurst, L. R. The effect of antimony, chloride ion, and glue on copper electrorefining. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 8, p. 109-119, 1978.

Patra, S.; Munichandraiah, N. Electrochemical reduction of hydrogen peroxide on stainless steel. *Journal of Chemical Sciences*, v. 121, n. 5, p. 675-683, 2009.

Pinheiro, R.P.R.P., Franca, J.V.C., Monjardim, M.D., Ciminelli, V.S.T., Majuste, D. Balanço de massas de materiais separados de placas de circuito impresso via desmantelamento manual e caracterização de pinos conectores. *In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XXVIII, 2019, Belo Horizonte, Anais eletrônicos... Disponível em: <<http://www.entmme2019.entmme.org/trabalhos/051.pdf>>. Acesso em: 10/09/20.*

Price, D.; Davenport, W. Densities, electrical conductivities and viscosities of $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ solutions in the range of modern electrorefining and electrowinning electrolytes. *Metallurgical Transactions B*. v. 11, p. 159-163, 1980.

Robinson, T.G.; Sole, K. C.; Sandoval, S; Moats, M. S.; Siegmund, A.; Davenport, W. G. Copper electrowinning: 2013 world tankhouse operating data. *Proceedings of Copper 2013*. Santiago, Chile, 2013.

Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G., 2011. Extractive Metallurgy of Copper, 5th ed, Elsevier.

Shakarji, R. A.; He, Y.; Gregory, S. Performance evaluation of acid mist reduction techniques in copper electrowinning. *Hydrometallurgy*, v.131-132, p.76-80, 2013.

Stewart, K. L.; Gewirth, A. A. Mechanism of Electrochemical Reduction of Hydrogen Peroxide on Copper in Acidic Sulfate Solutions. *Langmuir*, v. 23, p. 9911-9918, 2007.

Subbaiah, T.; Das, S. C. Physico-Chemical Properties of Copper Electrolytes. *Metallurgical Transactions B*, v. 20B, p. 375-380, 1989.

USGS – U.S. Geological Survey. Copper Statistics and Information. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/>>. Acesso em: 01/03/2019.

Vany'sek, P. Table of Electrochemical Series. 2000 CRC PRESS LLC.

Vazquez, M. V.; de Sanchez, S. R.; Calvo, E. J.; Schiffrin, D. J. The electrochemical reduction of hydrogen peroxide on polycrystalline copper in borax buffer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 374, p. 179-187, 1994.

Veit, H. M.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z.; Tenório, J. A. S.; Malfatti, C. F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 1704-1709, 2006.

Vogel, A. I. *Análise Química Quantitativa*. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 712p.

Wiechmann, E. P.; Morales, A. S.; Aqueveque, P. Improving productivity and energy efficiency in copper electrowinning plants. *IEEE Transactions on Industry Applications*, v. 46, n. 4, p. 1264-1270, 2010.

Winand, R. Electrocrystallization - theory and applications. *Hydrometallurgy*, v. 29, p. 567-598, 1992.

Winand, R. Contribution to the study of copper electrocrystallization in view of industrial applications – submicroscopic and macroscopic considerations. *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 2925-2932, 1998.

Yang, H.; Liu, J.; Yang, J. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, p. 393-400, 2011.

Yang, J.; Wu, Y.; Li, J. Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy*, v. 121-124, p. 1-6, 2012.

Zhang, L.; Xu, Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*, v. 127, p. 19-36, 2016.