



FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2016/2017

**RECUPERAÇÃO DE METAIS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO
LIXIVIAÇÃO EM SISTEMA AMONIACAL**

CRISTIANA LOPES RIBEIRO

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Cidália Maria de Sousa Botelho

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto

Orientador académico: Sílvia Cardinal Pinho

Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de
Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Coorientador académico: Manuel Afonso Magalhães da Fonseca Almeida

Professor Aposentado do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, julho de 2017

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Sílvia Pinho, orientadora desta Dissertação, pela constante disponibilidade, apoio prestado durante todo o processo e pela oportunidade concedida. Gostaria também de expressar a minha gratidão por todos os ensinamentos transmitidos e por todo o interesse demonstrado.

O meu agradecimento ao Professor Fonseca Almeida, coorientador da Dissertação, pelas sugestões, interesse e apoio ao longo deste trabalho.

Queria também agradecer aos assistentes do Departamento de Metalurgia, bem como a todos os meus colegas de laboratório por todo o apoio prestado.

Um agradecimento a todo o corpo docente do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente pela formação ao longo destes cinco anos.

O meu profundo obrigada aos meus pais, sem os quais não seria o que sou hoje, por toda a motivação e apoio dispensados ao longo da minha vida.

Por fim, aos amigos, por todas as saídas, dias intensivos de estudo, gargalhadas e momentos bem passados que nunca serão esquecidos.

Este trabalho foi em parte financiado pelos Projetos (i) POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P., (ii) NORTE-01-0145-FEDER-000005 - LEPABE-2-ECO-INNOVATION, financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e Programa Operacional Regional do Norte (NORTE2020)



RESUMO

As Placas de Circuito Impresso (PCI) estão presentes em todos os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), uma vez que vários dos seus constituintes são tóxicos e também devido ao facto de conterem metais com elevado valor económico, como é o caso do cobre, é fundamental a sua correta gestão, sendo a sua reciclagem fulcral, pois permite minimizar problemas ambientais e recuperar metais, advindo daqui evidentes benefícios económicos.

Esta Dissertação teve como principal objetivo estudar a recuperação de metais de três componentes presentes nas PCI: pins condutores, *microchips* e condutores por via hidrometalúrgica utilizando a lixiviação em sistema amoniacal.

Este trabalho consistiu, numa primeira fase, no desmantelamento físico e mecânico das PCI, fragmentação destas e separação das frações metálica e não metálica. Seguiu-se uma etapa de quantificação de metais por digestão com água-régia e posterior análise por Espectrofotometria de Absorção Atómica (EAA). Numa segunda fase recorreu-se a uma lixiviação em meio amoniacal para a recuperação dos metais. Foram estudados vários parâmetros tais como: efeito do lixiviante, efeito do oxidante, quantidade estequiométrica do lixiviante, razão sólido/líquido e velocidade de agitação.

Para o cobre a percentagem de recuperação mais elevada foi 97 % nos pins condutores utilizando o sistema lixiviante amónia-sulfato de amónia na quantidade estequiométrica de 2 vezes, como oxidante o oxigénio, razão sólido/líquido de 1:40 e velocidade de agitação de 500 rpm.

Relativamente ao zinco e ao níquel a percentagem de recuperação foi mais elevada nos pins condutores, 94 % e 89 %, respetivamente, nas condições acima descritas, à exceção do oxidante utilizado que foi o peróxido de hidrogénio.

Relativamente aos *microchips* a lixiviação foi realizada em duas granulometrias distintas, sendo que a recuperação do cobre foi mais elevada nas partículas de menor granulometria (85 %), devido à uniformidade das amostras. Nestes componentes também se verificou lixiviação de ferro e chumbo, embora em pequenas quantidades. Os condutores, componentes com menor percentagem de cobre na sua constituição, apresentaram a menor percentagem de recuperação deste metal, 50 %, face aos outros componentes. O sistema amoniacal permitiu a lixiviação de níquel, sendo que o ferro não foi lixiviado.

Palavras-chave: reciclagem, placas de circuito impresso, metais preciosos, sistema amoniacal

ABSTRACT

Printed Circuit Boards (PCBs) are present in all electrical and electronic equipment waste (WEEE), since several of its constituents are toxic and because they contain metals with a high economic value, as in the case of copper. Its correct management is essential, and its recycling is crucial, since it allows to minimize environmental problems and to recover metals, resulting in evident economic benefits.

This dissertation had as main objective the study of the recovery of metals from three components present in the PCBs: conducting pins, microchips and conductors by hydrometallurgical route using leaching in the ammoniacal system.

This work consisted, in the first phase, of the physical and mechanical dismantling of the PCBs, their fragmentation and separation of the metallic and nonmetallic fractions.

A step of metal quantification was followed by aqua regia digestion and subsequent analysis by Atomic Absorption Spectrophotometry. In a second stage a leaching in ammoniacal medium for the recovery of metals was resorted. Several parameters such as: leachate effect, oxidant effect, stoichiometric amount of the leachate, solid / liquid ratio and stirring speed were studied.

For copper the highest recovery percentage was 97% in the conductive pins using the ammonium-ammonium sulfate system in the stoichiometric amount of 2 times, as the oxidant, the oxygen, the solid / liquid ratio of 1:40 and the stirring speed of 500 rpm. For zinc and nickel the recovery percentage was higher on the conducting pins, 94% and 89%, respectively, under the conditions described above, except for the oxidant used, which was hydrogen peroxide.

Regarding the microchips, the leaching of two different granulometries was studied, and the copper recovery was higher in the particles of smaller granulometry (85%), since these were fairly uniform. Leaching of iron and lead was also found in these components, although in small quantities.

The conductors, components with lower copper percentage in their constitution, had the lowest percentage of recovery of this metal, 50 %, compared to the other components. The ammoniacal system allowed the leaching of nickel but iron was not leached.

Keywords: recycling, printed circuit boards, precious metals, ammonia system

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Contextualização	1
1.1.1. Reciclagem de REEE.....	3
1.2. Objetivos	3
1.3. Estrutura da Tese.....	4
2. ESTADO DA ARTE	5
2.1. Caracterização das PCI	5
2.2. Recuperação dos Metais Presentes nas PCI	8
2.3. Processos Físicos/Mecânicos.....	9
2.3.1. Separação Gravítica.....	10
2.3.2. Separação Magnética.....	10
2.3.3. Separação Eletrostática	11
2.4. Processos Pirometalúrgicos	11
2.4.1. Pirólise em Vácuo	12
2.5. Processos Biometalúrgicos	13
2.6. Processos Hidrometalúrgicos	15
2.6.1. Lixiviação com Cianeto	16
2.6.2. Lixiviação com Tiourea	17
2.6.3. Lixiviação com Tiosulfato	17
2.6.4. Lixiviação com Halogenetos.....	19
2.6.5. Lixiviação com Amónia	19
2.6.6. Outros Lixivantes	22
2.7. Outras Tecnologias	22
2.8. Processos de Extração dos Metais das Soluções de Lixiviação	23
3. METODOLOGIA.....	25
3.1. Amostras das Placas de Circuito Impresso	25
3.2. Preparação das Amostras das Placas de Circuito Impresso.....	25
3.2.1. Desmantelamento e Fragmentação	25
3.2.2. Separação Física das Amostras	26
3.2.2.1. <i>Microchips</i>	26
3.2.2.2. Pins Condutores e Condutores.....	28
3.3. Amostragem	28
3.4. Caracterização das Amostras	29
3.4.1. Análise por Fluorescência Raios X.....	29

3.4.2. Digestão em Água-Régia e Determinação de Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)	29
3.4.3. Ensaio de Lixiviação.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1. Caracterização das Amostras por Fluorescência de Raios X.....	35
4.2. Digestão em Água-Régia e Determinação de Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)	35
4.2.1. <i>Microchips</i>	35
4.2.2. Pins Condutores.....	35
4.2.3. Condutores	36
4.3. Lixiviação dos Metais Presentes nas Amostras	36
4.3.1. Pins Condutores.....	36
4.3.1.1. Efeito da Velocidade de Agitação.....	37
4.3.1.2. Efeito da Quantidade Estequiométrica.....	39
4.3.1.3. Razão Sólido/Líquido	40
4.3.1.4. Efeito do Lixiviante	42
4.3.1.5. Efeito do Oxidante	44
4.3.2. <i>Microchips</i> e Condutores	48
5. CONCLUSÕES	53
6. CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
Anexos	65
Anexo I - Retas de Calibração dos Metais.....	65
Anexo II - Cálculos dos Reagentes Utilizados nas Lixiviações	67
Anexo III - Resultados Após Digestão em Água-Régia	69
Anexo IV - Resultados das Lixiviações	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Dados relativos Aos EEE e REEE em Portugal, 2015 (Fonte: Apa, 2016)	2
Figura 2.1: PCI de computador obsoleto.....	6
Figura 2.2: Elementos químicos presentes nas PCI (Fonte: Abrantes, 2009).	6
Figura 2.3: Processos de reciclagem aplicados às PCI (adaptado de Syed, 2012).....	9
Figura 3.1: Componentes das PCI em estudo: a) microchips b) pins condutores c) condutores.	25
Figura 3.2: Instrumentos utilizados no desmantelamento e amostra obtida: a) guilhotina b) fragmentador c) amostra final fragmentada.	26
Figura 3.3: Agitador de peneiros.....	27
Figura 3.4: Equipamentos utilizados na separação do material metálico: a) mesa gravimétrica b) sistema de filtração.	27
Figura 3.5: Amostragem de pins condutores.	28
Figura 3.6: Equipamento de fluorescência de raios X.....	29
Figura 3.7: Passos da digestão com água-régia: a) banho maria utilizado na digestão b) amostras digeridas e respetivos filtros	30
Figura 3.8: Espectrofotómetro UNICAM.	30
Figura 3.9: Amostras obtidas durante um ensaio de lixiviação.	31
Figura 3.10: Sistemas de lixiviação utilizando vários oxidantes a) peróxido de hidrogénio b) oxigénio c) ar atmosférico d) ar comprimido e) ar com dispersão.	32
Figura 4. 1: Percentagem de recuperação de cobre- efeito da velocidade de agitação.	37
Figura 4. 2: Percentagem de recuperação de zinco- efeito da velocidade de agitação.	37
Figura 4. 3: Percentagem de recuperação de níquel- efeito da velocidade de agitação.	38
Figura 4. 4: Percentagem de recuperação de cobre- efeito da quantidade estequiométrica.	39
Figura 4. 5: Percentagem de recuperação de zinco- efeito da quantidade estequiométrica.	39
Figura 4. 6: Percentagem de recuperação de níquel- efeito da quantidade estequiométrica.	40
Figura 4. 7: Percentagem de recuperação de cobre- efeito da razão sólido/líquido.	41
Figura 4. 8: Percentagem de recuperação de zinco- efeito da razão sólido/líquido.	41
Figura 4. 9: Percentagem de recuperação de níquel- efeito da razão sólido/líquido.	41

Figura 4. 10: Percentagem de recuperação de cobre- efeito do lixiviante.	43
Figura 4. 11: Percentagem de recuperação de zinco- efeito do lixiviante.	43
Figura 4. 12: Percentagem de recuperação de níquel- efeito do lixiviante.	43
Figura 4. 13: Percentagem de recuperação de cobre- ar com difusão.	45
Figura 4. 14: Percentagem de recuperação de zinco- ar com difusão.....	45
Figura 4. 15: Percentagem de recuperação de níquel- ar com difusão.	45
Figura 4. 16: Percentagem de recuperação de cobre- efeito do oxidante.....	46
Figura 4. 17: Percentagem de recuperação de zinco- efeito do oxidante.	47
Figura 4. 18: Percentagem de recuperação de níquel- efeito do oxidante.	47
Figura 4. 19: Percentagem de recuperação de cobre nas condições iniciais e ótimas- Microchips.	49
Figura 4. 20: Percentagem de recuperação de zinco nas condições iniciais e ótimas- Microchips.	49
Figura 4. 21: Percentagem de recuperação de níquel nas condições iniciais e ótimas- Microchips.	50
Figura 4. 22: Percentagem de recuperação de cobre- Condutores.	51
Figura 4. 23: Percentagem de recuperação de níquel-Condutores.	51
Figura I. 1: Reta de calibração do cobre.....	65
Figura I. 2: Reta de calibração da prata.	65
Figura I. 3: Reta de calibração do ferro.	65
Figura I. 4: Reta de calibração do níquel.	65
Figura I. 5: Reta de calibração do zinco.	65
Figura I. 6: Reta de calibração do ouro.	65
Figura I. 7: Reta de calibração do estanho.	66
Figura I. 8: Reta de calibração do chumbo.	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1: Síntese da quantidade de metais existentes nas PCI segundo diferentes autores.....	7
Tabela 3-1: Massas iniciais das amostras de microchips obtidas após fragmentação.	26
Tabela 3-2: Massas finais das duas granulometrias da amostra de microchips após secagem em estufa.	28
Tabela 3-3: Síntese dos parâmetros estudados nos ensaios de lixiviação.....	33
Tabela 3-4: Síntese dos parâmetros estudados na lixiviação dos microchips.....	33
Tabela 3-5: Síntese dos parâmetros estudados na lixiviação dos condutores.	34
Tabela 4-1: Concentração dos metais e respectivos desvios padrão para cada tipologia de amostra.	36
Tabela III- 1: Percentagem de cobre determinada por EAA nos microchips, nos pins condutores e nos condutores.	69
Tabela III- 2: Percentagem de prata determinada por EAA nos microchips e nos pins condutores.	69
Tabela III- 3: Percentagem de ferro determinada por EAA nos microchips, pins condutores e condutores.	70
Tabela III- 4: Percentagem de níquel determinada por EAA nos microchips, pins condutores e condutores.	70
Tabela III- 5: Percentagem de zinco determinada por EAA nos microchips e nos pins condutores.	71
Tabela III- 6: Percentagem de ouro determinada por EAA nos microchips, pins condutores e condutores.	71
Tabela III- 7: Percentagem de chumbo determinada por EAA nos microchips e nos pins condutores.	72
Tabela III- 8: Percentagem de estanho determinada por EAA nos microchips e nos pins condutores.	72
Tabela IV-1: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores a 130 rpm com $C_i = 16\ 7435\ \text{mg/L}$	73
Tabela IV-2: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores a 130 rpm com $C_i = 2485\ \text{mg/l}$	73
Tabela IV-3: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores a 130 rpm com $C_i = 202\ \text{mg/L}$	73

Tabela IV-4: Resultados para o cobre das lixiviações de pins condutores a 500 rpm, 4 vezes a quantidade estequiométrica e razão líquido/sólido de 40 com $C_i = 16\ 320$ mg/L.	74
Tabela IV-5: Resultados para o zinco das lixiviações de pins condutores a 500 rpm, 4 vezes a quantidade estequiométrica e razão líquido/sólido de 40 com $C_i = 2\ 470$ mg/L.	74
Tabela IV-6: Resultados para o níquel das lixiviações de pins condutores a 500 rpm, 4 vezes a quantidade estequiométrica e razão líquido/sólido de 40 com $C_i = 200$ mg/L.	74
Tabela IV-7: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores a 700 rpm com $C_i = 16\ 325$ mg/L.	75
Tabela IV-8: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores a 700 rpm com $C_i = 2\ 470$ mg/L.	75
Tabela IV-9: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores a 700 rpm com $C_i = 100$ mg/L.	75
Tabela IV-10: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com 1 vez a quantidade estequiométrica com $C_i = 16\ 555$ mg/L.	76
Tabela IV-11: : Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com 1 vez a quantidade estequiométrica com $C_i = 5\ 005$ mg/L.	76
Tabela IV-12: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com 1 vez a quantidade estequiométrica com $C_i = 204$ mg/L.	76
Tabela IV-13: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com 2 vezes a quantidade estequiométrica com $C_i = 16\ 375$ mg/L.	77
Tabela IV-14: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com 2 vezes a quantidade estequiométrica com $C_i = 4\ 955$ mg/L.	77
Tabela IV-15: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com 2 vezes a quantidade estequiométrica com $C_i = 200$ mg/L.	77
Tabela IV-16: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 20 com $C_i = 32\ 580$ mg/L.	78
Tabela IV-17: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 20 com $C_i = 9\ 860$ mg/L.	78
Tabela IV-18: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 20 com $C_i = 400$ mg/L.	78
Tabela IV-19: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 80 com $C_i = 8\ 140$ mg/L.	79

Tabela IV-20: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 80 com $C_i = 2\,463$ mg/L.....	79
Tabela IV-21: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 20 com $C_i = 100$ mg/L.	79
Tabela IV-22: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 160 mL/min com $C_i = 16\,375$ mg/L.	80
Tabela IV-23: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 160 mL/min com $C_i = 4\,955$ mg/L.	80
Tabela IV-24: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 160 mL/min com $C_i = 100$ mg/L.	80
Tabela IV-25: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 800 mL/min com $C_i = 16\,285$ mg/L.	81
Tabela IV-26: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 800 mL/min com $C_i = 4\,930$ mg/L.	81
Tabela IV-27: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 800 mL/min com $C_i = 200$ mg/L.	81
Tabela IV-28: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com ar atmosférico com $C_i = 16\,460$ mg/L.	82
Tabela IV-29: : Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com ar atmosférico com $C_i = 4\,980$ mg/L.	82
Tabela IV-30: : Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com ar atmosférico com $C_i = 202$ mg/L.....	82
Tabela IV-31: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com ar sem dispersão com $C_i = 16\,620$ mg/L.	83
Tabela IV-32: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com ar sem dispersão com $C_i = 5\,030$ mg/L.	83
Tabela IV-33: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com sem dispersão com $C_i = 205$ mg/L.....	83
Tabela IV-34: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com oxigénio com $C_i = 16\,340$ mg/L.	84
Tabela IV-35: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com oxigénio com $C_i = 4\,945$ mg/L.	84
Tabela IV-36: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com oxigénio com $C_i = 101$ mg/L.	84
Tabela IV-37: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com amónia-carbonato de amónia com $C_i = 16\,325$ mg/L.	85

Tabela IV-38: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com amónia-carbonato de amónia com $C_i = 4\,940$ mg/L.	85
Tabela IV-39: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com amónia-carbonato de amónia com $C_i = 200$ mg/L.	85
Tabela IV-40: Resultados para o cobre da lixiviação de microchips nas condições iniciais com $C_i = 14\,230$ mg/L.	86
Tabela IV-41: Resultados para o zinco da lixiviação de microchips nas condições iniciais com $C_i = 50$ mg/L.	86
Tabela IV-42: Resultados para o níquel da lixiviação de microchips nas condições iniciais com $C_i = 1\,990$ mg/L.	86
Tabela IV-43: Resultados para o cobre da lixiviação de microchips ($D < 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 14\,555$ mg/L.	87
Tabela IV-44: Resultados para o zinco da lixiviação de microchips ($D < 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 50$ mg/L.	87
Tabela IV-45: Resultados para o níquel da lixiviação de microchips ($D < 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 2\,020$ mg/L.	87
Tabela IV-46: Resultados para o cobre da lixiviação de microchips ($D > 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 14\,675$ mg/L.	88
Tabela IV-47: Resultados para o zinco da lixiviação de microchips ($D > 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 50$ mg/L.	88
Tabela IV-48: Resultados para o níquel da lixiviação de microchips ($D > 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 2\,035$ mg/L.	88
Tabela IV-49: Resultados para o cobre da lixiviação de condutores nas condições iniciais com $C_i = 4\,425$ mg/L.	89
Tabela IV-50: Resultados para o níquel da lixiviação de condutores nas condições iniciais com $C_i = 317$ mg/L.	89
Tabela IV-51: Resultados para o cobre da lixiviação de condutores) nas condições ótimas com $C_i = 4\,500$ mg/L.	89
Tabela IV-52: Resultados para o níquel da lixiviação de condutores nas condições ótimas com $C_i = 320$ mg/L.	89

NOTAÇÃO E GLOSSÁRIO

Abs - Absorvância

Ag - Prata

Al - Alumínio

Au- Ouro

APA- Agência Portuguesa do Ambiente

C - Condutores

Cd- Cádmio

Cf - Concentração final

Ci - Concentração inicial

Cr - Crómio

EAA - Espectrofotometria de Absorção Atómica

EEE- Equipamentos Elétricos e Eletrónicos

Fe - Ferro

FR - *Flame Retardant*

Ga - Gálio

H₂O₂ - Peróxido de Hidrogénio

Hg - Mercúrio

HNO₃ - Ácido Nítrico

H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MC- *Microchips*

(NH₄)₂CO₃ - Carbonato de Amónia

(NH₄)₂SO₄ - Sulfato de Amónia

O₂ - Oxigénio

P - Pins Condutores

Pb - Chumbo

PIB - Produto Interno Bruto

REEE - Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos

Sn - Estanho

Ta - Tântalo

V - Volume

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização

O aumento da população mundial e a consequente industrialização leva ao crescimento da produção de resíduos, o que faz com que seja necessário proceder à sua correta gestão. É, então, exigida uma atuação a nível tecnológico, legislativo e social, com vista à redução dos impactes que possam advir da sua produção.

Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos (REEE) são um tipo de resíduos, cuja geração tem vindo a crescer ao longo dos últimos anos, o que foi potenciado através da Segunda Revolução Industrial, devido ao surgimento da indústria automobilística e automação. No entanto, com a Terceira Revolução Industrial veio a produção em massa de equipamentos elétricos e eletrónicos (EEE), surgiram os primeiros computadores e a Medicina evoluiu com o aparecimento de equipamentos de radioterapia, diálise e cardiologia.

Os REEE adquiriram ainda maior importância nos últimos anos, pois atualmente os mercados encontram-se saturados com quantidades excessivas de bens de EEE. Não obstante, o tempo médio de vida destes equipamentos tem vindo a diminuir acentuadamente, pois instalou-se o conceito de obsolescência planeada, a condição que ocorre quando um produto ou serviço deixa de ser útil mesmo estando um bom estado de funcionamento (Ongondo *et al.*, 2011).

A produção global de REEE encontra-se diretamente relacionada com o desenvolvimento de novas tecnologias. Para qualquer país, o número de computadores e outros EEE depende do seu produto interno bruto (PIB), uma vez que estes itens são essenciais para o funcionamento das economias mais primitivas. Assim sendo, qualquer mudança na economia de um país irá afetar a produção global de EEE (Robinson *et al.*, 2009).

Atualmente os REEE são o fluxo de resíduos que mais tem crescido, representando cerca de 5 % a nível mundial e 8 % a nível europeu de todos os resíduos urbanos. Isto traduz-se em cerca de 20 a 50 milhões de toneladas de EEE que são descartadas a nível mundial e cerca de 6 a 9 milhões de toneladas de REEE produzidas a nível europeu, anualmente (Santos, 2014; Ongondo *et al.*, 2011).

A Figura 1.1 representa a quantidade de EEE que foram colocados no mercado em Portugal no ano de 2015, de REEE recolhidos e tratados com valorização através de reutilização e reciclagem. É de notar que das cerca de 53 000 unidades de REEE recolhidos seguiram para reciclagem aproximadamente 41 000 unidades.

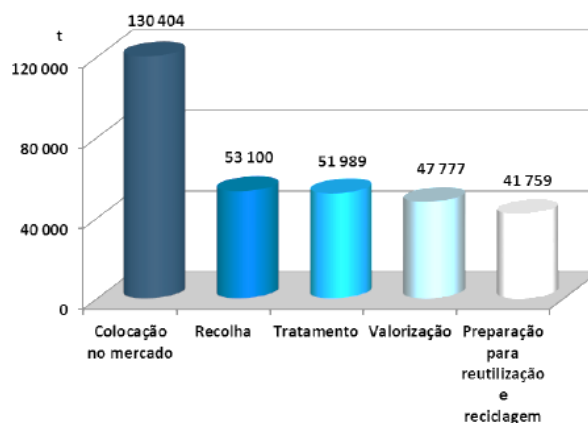


Figura 1.1: Dados relativos Aos EEE e REEE em Portugal, 2015
(Fonte: Apa, 2016)

Assim sendo, os REEE necessitam de ser devidamente tratados, constituindo a sua gestão uma prioridade das políticas ambientais aplicadas nos últimos anos. A política ambiental baseia-se na adoção do princípio da Hierarquia de Gestão de Resíduos, o qual respeita uma ordem de prioridades que é a seguinte: prevenção e redução, preparação para a reutilização, reciclagem (multimaterial e orgânica), outros tipos de valorização e, por fim, eliminação (APA, 2016).

Este tipo de resíduos deve ser submetido, primeiramente, à sua prevenção e redução, depois à sua preparação para a reutilização e, assim sucessivamente, de acordo com o princípio anteriormente descrito.

No que toca à gestão dos REEE, é necessário minimizar a quantidade gerada, bem como reduzir a perigosidade dos mesmos, o que se encontra dependente da indústria, do consumidor e do Sistema Integrado de Gestão. Em Portugal é o Decreto-Lei nº 67/2014 de 7 de maio que aprova o regime jurídico da gestão deste tipo de resíduos (APA, 2016).

A indústria é a principal responsável pela produção de REEE a longo prazo, sendo que para tentar diminuir a quantidade de resíduos deve-se promover o conceito de Ecodesign, garantir um menor peso dos equipamentos, um consumo eficiente de energia e escolher materiais de construção menos perigosos. O consumidor é responsável direto pela produção destes resíduos, devendo realizar compras em consciência e, por fim, o Sistema Integrado de Gestão deste tipo de resíduos deve garantir o cumprimento da legislação, garantindo um controlo e eficiência de gestão dos REEE (Amb3E).

1.1.1. Reciclagem de REEE

A composição química dos REEE depende da sua idade e do tipo de material que é descartado, sendo espacial e temporalmente heterogênea. No caso de máquinas de lavar e de frigoríficos, os quais são maioritariamente constituídos por alumínio, estes podem conter elementos menos perigosos para o ambiente. No entanto, equipamentos como computadores, representam um elevado risco ambiental, pois contêm retardadores de chama e metais pesados (Robinson *et al.*, 2009).

A gestão dos REEE não é uniforme, sendo que na maioria dos países em desenvolvimento, estes são misturados com os resíduos sólidos urbanos, os quais têm como destino final a deposição em aterro, não havendo possibilidade de reciclagem (Khanna *et al.*, 2014). Assim, os lixiviados produzidos em aterro tornam-se prejudiciais sobretudo para os organismos aquáticos. A incineração anterior à deposição em aterro pode também levar ao aumento da mobilidade de metais pesados, especialmente do chumbo (Robinson *et al.*, 2009).

A inapropriada reciclagem de REEE pode resultar na geração de contaminantes secundários e terciários. Os contaminantes secundários advêm de processos hidrometalúrgicos durante os quais componentes voláteis são libertados. A incineração de plásticos leva também à formação de dioxinas e furanos. Dos processos pirometalúrgicos podem resultar também emissões gasosas de metais como o cobre, chumbo, cádmio e crómio, os quais constituem contaminantes terciários (Khanna *et al.*, 2014).

As placas de circuito impresso são REEE que contêm vários componentes eletrónicos, como resistências, condensadores, *microchips* e circuitos integrados. Contêm também metais base e preciosos, especialmente cobre, prata e ouro, que levam a um grande interesse pela sua recuperação, devido ao valor económico a eles associado. Assim sendo, para além da reciclagem/valorização do ponto de vista preventivo de possíveis contaminações ambientais, as PCI constituem um resíduo que vale a pena reciclar devido ao seu potencial económico (Huabo *et al.*, 2010).

1.2. Objetivos

O presente trabalho realizado no âmbito da unidade curricular “Dissertação” do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, pretendeu estudar a recuperação de metais de Placas de Circuito Impresso, através da via hidrometalúrgica, usando a lixiviação, pelo sistema amoniacal.

Devido ao facto das PCI constituírem um REEE que contém metais preciosos torna-se fulcral a recuperação dos mesmos, devido aos problemas ambientais associados a este tipo de resíduo, bem como ao seu potencial económico. Assim, o principal objetivo do trabalho implícito nesta Dissertação foi a recuperação de metais, nomeadamente, cobre, zinco e níquel presentes em três componentes das PCI: pins condutores, *microchips* e condutores, através de um processo hidrometalúrgico, tendo sido estudada a influência de vários parâmetros: velocidade de agitação, quantidade estequiométrica de lixiviante, razão sólido/líquido, efeito do lixiviante e efeito do oxidante.

1.3. Estrutura da Tese

1: Introdução - É feita a contextualização do tema e a relevância do estudo, tendo em conta o panorama dos REEE em Portugal, na Europa e no mundo e respetiva legislação aplicada.

2: Estado da Arte - Neste capítulo são abordadas as características das PCI, os processos de reciclagem que lhes podem ser aplicados e os processos de recuperação de metais.

3: Metodologia - Descrevem-se procedimentos aplicados ao longo do trabalho laboratorial realizado.

4: Resultados e Discussão - São apresentados os resultados obtidos no trabalho, bem como a discussão dos mesmos e comparação com estudos anteriormente realizados.

5: Conclusões - Neste capítulo encontram-se as principais conclusões obtidas com o trabalho realizado.

6: Considerações para Trabalhos Futuros - Apresentam-se preocupações e tópicos a ter em conta em futuros trabalhos a efetuar sobre a mesma temática.

7: Referências Bibliográficas - Apresentação de todas as fontes bibliográficas consultadas no âmbito da elaboração do presente trabalho.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Caracterização das PCI

As PCI representam uma das frações mais interessantes, numa perspetiva económica, dos REEE, sendo que cerca de 90 % das mesmas contêm outros componentes (Goosey *et al.*, 2003).

Estas podem ser encontradas em quase todos os EEE, especialmente em televisões, computadores e telemóveis (Duan, 2011).

As PCI são placas de polímeros reforçados, geralmente epóxi, nas quais uma camada fina de cobre é depositada e gravada, de modo a que seja possível fornecer corrente elétrica aos circuitos (Bralla *et al.*, 1996).

As PCI podem ser classificadas em dois tipos, segundo a matriz utilizada no seu fabrico: FR-2 e FR-4, em que FR significa *Flame Retardant*. As primeiras são constituídas por uma mistura de resina fenólica e papel de celulose-*fenolite* e as segundas são constituídas por uma resina epóxi reforçada com fibra de vidro e são essencialmente encontradas em computadores e telemóveis (Oliveira, 2012; Hall e Williams 2007). Devido à grande capacidade isolante e estabilidade dimensional das PCI de fibra de vidro, estas são as mais utilizadas, sendo que as de fenolite se restringem ao uso em projetos de menor qualidade (Oliveira, 2012).

As PCI podem ser constituídas por uma única camada ou por multicamadas, isto é, percursos para a corrente apenas de um lado, ou então dos dois lados, sendo que neste último caso as conexões são realizadas através de *vim-holes* (Bralla *et al.*, 1996).

Estas placas são complexas na medida em que são bastante heterogéneas, sendo constituídas por uma mistura de materiais poliméricos, cerâmicos e metais (Santos, 2014).

A sua composição varia de acordo com o tipo de placas e suas aplicações. Em geral, estas contêm cerca de 28 % de metais, 23 % de plásticos e a restante percentagem mássica distribui-se entre materiais cerâmicos e de vidro (Ghosh *et al.*, 2015).

A Figura 2.1 representa uma PCI tipicamente proveniente de computadores.



Figura 2.1: PCI de computador obsoleto.

Em termos de composição metálica, as placas apresentam elevado teor em cobre, seguido de estanho, ferro, chumbo e outros (Duan, 2011).

A vasta diversidade de metais nas PCI faz com que seja essencial conhecer todos os elementos presentes nas mesmas, de modo a que o seu tratamento seja eficiente (Abrantes, 2009).

A Figura 2.2 apresenta os elementos químicos usualmente presentes nos diversos componentes das PCI. Sendo o cobre o metal que se encontra em maior quantidade, material condutor, seguido de outros metais como o estanho e o chumbo, constituintes de solda e outros metais base (Fe, Al, etc.), bem como de metais preciosos (Au, Ag, etc.) e metais raros (Ta, Ga, etc.).



Figura 2.2: Elementos químicos presentes nas PCI (Fonte: Abrantes, 2009).

A Tabela 2.1 apresenta, de acordo com vários autores, alguns dos metais que podem ser encontrados nas PCI e respectiva quantidade.

Tabela 2-1: Síntese da quantidade de metais existentes nas PCI segundo diferentes autores.

Metal	Quantidade	Autores
Cobre	26,8 %	Duan <i>et al.</i> , 2011
	26,8 %	Cui e Zhang, 2008
	30,15 %	Veit <i>et al.</i> , 2002
	16,0 %	Park <i>et al.</i> , 2009
	26,0 %	Oishi <i>et al.</i> , 2007
	59,54 %	Veit <i>et al.</i> , 2006
Zinco	1,5 %	Duan <i>et al.</i> , 2011
	4,71%	Yang <i>et al.</i> , 2012
	0,66 %	Veit <i>et al.</i> , 2002
	1,0 %	Park <i>et al.</i> , 2009
	2,6 %	Oishi <i>et al.</i> , 2007
	2,23 %	Birloaga <i>et al.</i> , 2013
Níquel	0,47 %	Duan <i>et al.</i> , 2011
	0,47 %	Cui e Zhang, 2008
	0,60%	Veit <i>et al.</i> , 2002
	1,0 %	Park <i>et al.</i> , 2009
	1,5 %	Oishi <i>et al.</i> , 2007
	0,50 %	Veit <i>et al.</i> , 2006
Ferro	5,3 %	Duan <i>et al.</i> , 2011
	5,3 %	Cui e Zhang, 2008
	0,08%	Veit <i>et al.</i> , 2002
	5,0 %	Park <i>et al.</i> , 2009
	3,4%	Oishi <i>et al.</i> , 2007
	0,26 %	Veit <i>et al.</i> , 2006
Estanho	1,0 %	Duan <i>et al.</i> , 2011
	8,80 %	Yang <i>et al.</i> , 2012
	4,92 %	Veit <i>et al.</i> , 2002
	1,26 %	Jadhav e Hocheng, 2015
	4,9 %	Oishi <i>et al.</i> , 2007
	6,98 %	Birloaga <i>et al.</i> , 2013
Chumbo	0,06 %	Duan <i>et al.</i> , 2011
	5,85 %	Yang <i>et al.</i> , 2012
	2,78 %	Veit <i>et al.</i> , 2002
	1,2 %	Zhang e Xu, 2016
	3,0 %	Oishi <i>et al.</i> , 2007
	6,34 %	Veit <i>et al.</i> , 2006
Prata	0,33 %	Duan <i>et al.</i> , 2011
	0,33 %	Cui e Zhang, 2008
	0,07 %	Yang <i>et al.</i> , 2012
	0,100 %	Park <i>et al.</i> , 2009
	0,063 %	Oishi <i>et al.</i> , 2007
	0,028 %	Zhang e Xu, 2016
Ouro	0,008 %	Duan <i>et al.</i> , 2011
	0,008 %	Cui e Zhang, 2008
	0,045 %	Kim <i>et al.</i> , 2011
	0,025 %	Park <i>et al.</i> , 2009
	0,011 %	Zhang e Xu, 2016
	0,0369 %	Birloaga <i>et al.</i> , 2013
Alumínio	0,70 %	Yang <i>et al.</i> , 2012
	1,9 %	Cui e Zhang, 2008
	0,92 %	Veit <i>et al.</i> , 2002
	5,0 %	Park <i>et al.</i> , 2009
	3,2 %	Oishi <i>et al.</i> , 2007
	0,66 %	Veit <i>et al.</i> , 2006

A recuperação dos metais preciosos das PCI pode ser um processo de reciclagem efetivo e útil, na medida em que, para além de uma valorização económica, são também minimizados os riscos ambientais, uma vez que as PCI contêm diferentes elementos perigosos, os quais incluem os metais pesados (Hg, Cd, Cr, etc.) e os retardadores de chama (halogenetos) (Jadhav e Hocheng, 2015; Ghosh *et al.*, 2015). No entanto, a reciclagem não é um assunto fácil de gerir devido à complexidade, heterogeneidade e características físicas das PCI.

2.2. Recuperação dos Metais Presentes nas PCI

A opção de tratamento das PCI recorrendo à reciclagem passa por uma via mecânica, térmica ou química, no entanto estes processos normalmente só concorrem para a recuperação de um ou dois componentes das mesmas (Park, 2009).

Atualmente a reciclagem das PCI pode ser dividida em duas grandes fases: 1) pré-tratamento físico-mecânico e 2) extração e refinação para recuperar os metais (Kim *et al.*, 2011).

Por sua vez, a recuperação de metais das PCI pode ser efetuada por três processos diferentes: pirometalúrgico, hidrometalúrgico e biometalúrgico e ainda uma combinação de entre dois dos processos (Cui e Zhang, 2008).

O esquema da Figura 2.3 representa em síntese os processos de reciclagem que podem ser aplicados às PCI no âmbito da recuperação de metais.

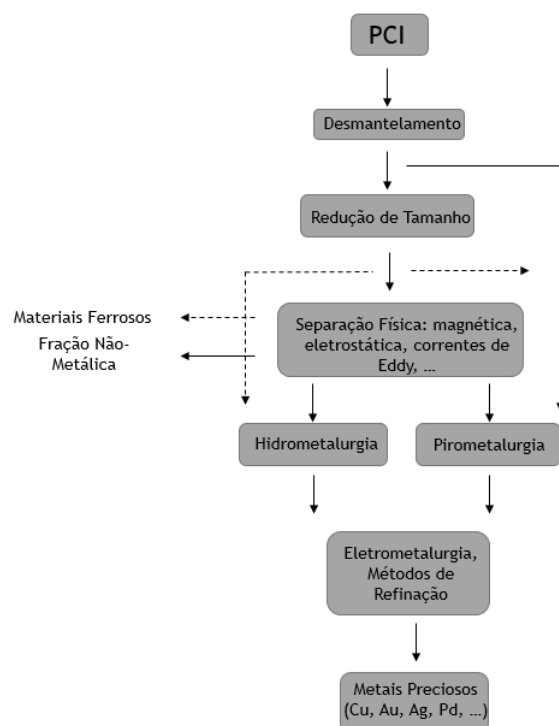


Figura 2.3: Processos de reciclagem aplicados às PCI (adaptado de Syed, 2012).

Para a recuperação dos metais das PCI é necessário proceder a um pré-tratamento físico-mecânico, de modo a que os vários materiais sejam separados em diferentes frações: metálica, plástica, cerâmica e outras (Tuncuk *et al.*, 2012).

2.3. Processos Físicos/Mecânicos

O principal objetivo dos processos físicos e mecânicos de reciclagem é a separação dos materiais não metálicos dos materiais metálicos, sem perda de metais valiosos, assim como, uma pré-concentração dos metais preciosos numa só fração.

O processo de **desmantelamento** permite a remoção dos componentes perigosos, bem como a remoção e separação dos componentes com base nas suas características físicas (Tuncuk *et al.*, 2012). O desmantelamento das PCI pode ser parcial ou total, dependendo do objetivo final do tratamento (Cui e Forssberg, 2003).

A etapa de **redução de tamanho** das PCI, que consiste na fragmentação e moagem dos componentes recorrendo a trituradores e moinhos, é usualmente realizada antes do processo de recuperação de metais (Tuncuk *et al.*, 2012).

Zhang *et al.* (1997) concluíram que há uma libertação completa do cobre das PCI quando as mesmas são submetidas a uma redução de calibre, obtendo-se partículas de diâmetros inferiores a 2 mm.

A eficácia da separação física dos materiais depende da forma, dimensão e distribuição granulométrica das partículas que compõem as PCI (Ghosh *et al.*, 2015).

Koyanaka *et al.* (1997) estudaram a influência da forma e da dimensão das partículas na remoção de cobre das PCI utilizando um moinho de martelos do tipo oscilante e concluindo que a obtenção de partículas de cobre homogêneas é mais eficiente para uma velocidade de 70 m/s e o diâmetro de abertura de 1 mm.

Existem vários métodos de separação da fração metálica e da não metálica das PCI, sendo eles: separação gravítica; separação magnética e separação eletrostática (Tuncuk *et al.*, 2012).

Peng *et al.* (2004) realizaram a separação das frações metálica e não metálica recorrendo a um separador inclinado, obtendo uma recuperação de aproximadamente 95 % da fração metálica.

2.3.1. Separação Gravítica

A separação gravítica consiste na segregação dos materiais tendo como princípio a sua resposta à força da gravidade e a outras forças, normalmente a resistência ao movimento oferecido por um fluido (Cui e Forssberg, 2003).

O movimento de uma partícula num fluido depende da sua densidade, tamanho e forma, sendo que as partículas de maiores dimensões são as mais afetadas por estes fatores (Cui e Forssberg, 2003).

Há vários equipamentos baseados na separação gravítica que podem ser utilizados, tais como jigas, mesas gravíticas, hidrociclones, entre outros, sendo que a sua escolha recai consoante o tamanho das partículas a separar (Cui e Forssberg, 2003).

O método de classificação por corrente de ar é um tipo de separação gravítica, o qual se baseia na velocidade das partículas no ar, permitindo a separação do plástico da fração metálica é também frequentemente utilizado na separação das frações das PCI (Tuncuk *et al.*, 2012).

2.3.2. Separação Magnética

Os separadores magnéticos são muito utilizados para separar os metais ferromagnéticos dos metais não ferrosos (Cui e Forssberg, 2003).

De modo a que a separação seja mais eficiente deve utilizar-se um separador magnético que permita a obtenção de um campo magnético elevado (Veit *et al.*, 2005). Existem dois tipos de separadores magnéticos, os de alto campo e os de baixo campo, podendo ambos ser via seca ou via húmida. Para a recuperação dos metais das PCI é

usual recorrer-se ao uso de separadores para misturas secas, uma vez que a operação de separação neste tipo de resíduos é mais fácil (Veit *et al.*, 2005).

No final do processo são obtidas duas frações, a fração magnética e a fração não magnética, a qual pode ser transportada para um separador eletrostático, de modo a que sejam separados os materiais condutores dos materiais não condutores (Veit *et al.*, 2005).

2.3.3. Separação Eletrostática

A separação eletrostática permite a separação de materiais com condutividade elétrica e resistência diferentes e é baseada em três métodos: separação Corona, separação por correntes de *Eddy* e separação triboelétrica (Cui e Forssberg, 2003).

A separação Corona é um processo bastante eficaz, devido à enorme diferença de condutividade entre os metais e os não metais e é bastante utilizada na separação de cobre e outros metais das PCI (Veit *et al.*, 2005). Adequa-se essencialmente a partículas de dimensões na ordem dos 0,1 aos 5 mm (Cui e Forssberg, 2003).

A separação com correntes *Eddy* é também utilizada frequentemente e baseia-se na indução de um campo magnético que permite a interação dos diferentes metais, separando-os (Cui e Forssberg, 2003).

Por sua vez, a separação triboelétrica permite essencialmente a separação de material plástico do material metálico (Cui e Forssberg, 2003).

Embora os processos físico-mecânicos apresentem resultados bastante eficazes do ponto de vista da separação dos materiais metálicos dos não metálicos, não conseguem separar e/ou recuperar os metais de forma seletiva, sendo para isso fundamental a utilização à posteriori de processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos.

2.4. Processos Pirometalúrgicos

Estes processos comportam a incineração, fusão em fornos de cuba ou em fornos de plasma, pirólise e gaseificação a altas temperaturas. São essencialmente utilizados para a recuperação de metais não ferrosos, bem como de metais preciosos. As PCI são inicialmente fragmentadas e posteriormente queimadas num forno ou num banho fundido, de modo a que seja possível proceder à remoção dos plásticos. Os óxidos

refratários formam uma fase de escória juntamente com alguns óxidos metálicos (Cui e Zhang, 2008).

A pirólise faz com que o material orgânico seja decomposto em produtos líquidos e gasosos de baixo peso molecular, resultando na formação de gases, óleos e carvões que podem ser utilizados como combustíveis. Como a temperatura é bastante elevada, a solda que liga os componentes das PCI é fundida, podendo existir uma combinação entre a remoção da parte orgânica das PCI e a separação dos componentes metálicos dos componentes orgânicos resultante da fundição da solda (Guo *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2010).

Os dois processos de fusão mais utilizados são com o banho fundido e em *flash*, sendo que esta última necessita de injeção de ar de modo a promover condições autógenas. Após a fusão vem o processo de conversão durante o qual há oxidação do sulfureto de ferro e conversão do sulfureto de cobre em cobre metálico. Por fim dá-se a refinação da qual se obtém cobre puro (Zhang *et al.*, 2016).

Hall e Williams (2007) estudaram a pirólise a 800 °C num reator de leito fixo em PCI de computadores, tendo obtido cerca de 68,9 % de resíduo, 22,7 % de óleo e 4,7 % de gás. Concluíram também que as cinzas residuais resultantes continham cobre, cálcio, ferro, níquel, zinco e alumínio, bem como outros metais residuais.

Cayumil *et al.* (2017) investigaram a aplicação da pirólise numa gama de 800 a 1000 °C durante cerca de 10 a 20 minutos em resíduos de PCI sobre condições inertes com o objetivo de recuperar o cobre presente. Concluíram que temperaturas abaixo do ponto de fusão do cobre e baixo tempo de reação favorecem a recuperação do cobre, sendo que quanto maior a temperatura de operação, menor é a pureza do elemento obtido.

A pirometalurgia apresenta algumas limitações, tais como, os fundidores integrados não conseguem recuperar o alumínio e o ferro como metais, sendo que estes são transformados em escória; a presença de retardadores de chama halogenados pode fazer com que se formem dioxinas; os componentes cerâmicos e o vidro aumentam a presença de escórias, o que faz com que haja perda de metais preciosos, os quais são obtidos apenas no final de todo o processo (Cui e Forssberg, 2003).

2.4.1. Pirólise em Vácuo

A pirólise em vácuo tem em conta a separação dos metais com base na diferença de pressões de vapor destes elementos à mesma temperatura. Para a destilação a vácuo são essenciais quatro fatores: transferência de calor, evaporação, transferência de massa e condensação. Os metais voláteis seguem até ao limite do forno e

posteriormente começam a evaporar para depois condensar na parede de condensação (Zhang *et al.*, 2016).

Este tipo de pirólise pode ser utilizado para obter metais nanoparticulados, sendo que o mesmo processo tem vindo a ser investigado através da nucleação de aerossóis, condensação e coagulação (Zhang *et al.*, 2016).

Lin e Qiu (2011) recorreram à pirólise a vácuo com o objetivo de recuperar chumbo de baterias usadas, sendo que conseguiram recuperar cerca de 20 a 30 % deste elemento. No âmbito da recuperação de metais preciosos de REEE, He *et al.* (2006) adotaram coque como agente redutor de modo a obter índio metálico de painéis de LCD. Concluíram que as condições operatórias eram a 1223 K, 1 Pa, com 30 % de carbono durante 30 minutos para uma recuperação de cerca de 90 % do elemento.

Zhou *et al.* (2010) estudaram um novo processo de reciclagem constituído por dois passos: separação centrífuga e pirólise em vácuo. Os resíduos de PCI foram aquecidos a 240 °C num banho de óleo e sujeitos a força centrífuga ao rodar a 1400 rpm durante 6 minutos. Após este processo conseguiram separar a solda das PCI. Posteriormente, as PCI foram submetidas a pirólise em vácuo, sendo que o produto final consistiu num resíduo rico em metais, fibras de vidro e inorgânicos num óleo e num gás que pode ser reutilizado como combustível.

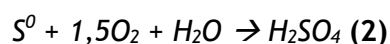
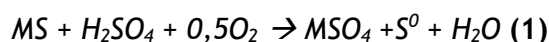
2.5. Processos Biometalúrgicos

Na última década a recuperação de metais recorrendo à biotecnologia tem sido muito promissora, sendo que atualmente os estudos são desenvolvidos em torno de metais como o cobre, níquel, cobalto, zinco, ouro e prata. A recuperação dos últimos dois metais citados resume-se apenas à remoção de metais interferentes (Cui e Forssberg, 2003).

A biometalurgia tem por base a interação dos metais com microrganismos, sendo que a mesma promove a seletividade ou não seletividade na recuperação dos metais de interesse (Cui e Forssberg, 2003).

A biometalurgia, assenta em duas áreas principais, sendo elas a biolixiviação e a bioissorção (Cui e Forssberg, 2003).

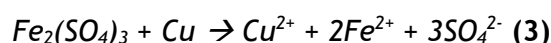
A biolixiviação tem vindo a ser aplicada com sucesso na recuperação de metais provenientes de sulfuretos metálicos, existindo vários tipos de mecanismos de oxidação bacteriana dos mesmos (Cui e Forssberg, 2003). As reações de solubilização dos metais são as seguintes:



O grupo de bactérias acidofílicas tem um papel importante na biolixiviação de metais pesados. As principais bactérias usadas neste processo são as *Acidithiobacillus ferroxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Sulfolobus sp* (Zhang *et al.*, 2016).

Choi *et al.* (2004) estudaram a biolixiviação de cobre das PCI utilizando a bactéria *Acidithiobacillus ferroxidans*. Estas foram colocadas em contacto com cerca de 50 g/L de fragmentos de PCI e 100 mL de meio com sal mineral num frasco cónico. Após o controlo da concentração de ferro usando $Fe SO_4 \cdot 7H_2O$, o pH inicial foi ajustado a 2. A bactéria foi inoculada na solução, de modo a que a sua concentração inicial fosse de 30 mg/L e foi cultivada numa incubadora a 180 rpm e 30 °C. No final da biolixiviação, o resíduo que permaneceu no frasco foi recuperado. Após a separação do precipitado dos fragmentos de PCI, estes foram secos a 60°C e a sua composição em cobre foi medida através da extração do cobre do precipitado utilizando 0,1 N de HCl. Deste estudo concluiu-se que a quantidade de cobre lixiviado aumenta com a presença do ião ferroso na concentração de 7 g/L, pois com uma concentração maior há inibição da bactéria *Acidithiobacillus ferroxidans* e que a eficiência de recuperação do cobre foi de 24 %. A adição de ácido cítrico à reação faz com que haja uma recuperação de cerca de 80 % de cobre.

A reação global do processo de lixiviação recorrendo à bactéria *Acidithiobacillus ferroxidans* é a descrita na seguinte equação:



Wang *et al.* (2009) recorreram ao processo de biolixiviação para mobilizarem os metais de resíduos de PCI, sendo que os resultados mostraram uma total solubilização de cobre, zinco e chumbo.

A biossorção é um processo de remoção de metais baseado em diferenças físico-químicas e que utiliza materiais biológicos, os biosorventes (Ghosh *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016).

Os biosorventes são preparados a partir de diferentes microrganismos que incluem bactérias, fungos, algas, actinomicetes, leveduras e alguns resíduos biológicos (Zhang *et al.*, 2016).

Cremer *et al.* (2006) estudaram a remoção de metais como o ouro e o chumbo de resíduos de PCI recorrendo a biomassa *Desulfovibrio desulfuricans*, verificando que a biossorção é credível para a obtenção de Au (III), Pb (II) e Cu (II).

Mata *et al.* (2008) conseguiram recuperar nanopartículas de ouro metálico usando biomassa da alga castanha *Fucus vesiculosus*.

Xiang *et al.* (2010) realizaram alguns estudos de remoção de cobre das PCI, utilizaram um consórcio de bactérias enriquecido por uma fonte ácida natural e conseguiram recuperar o cobre de forma indireta através da redução de Fe (III) em Fe (II).

É importante ressaltar que a obtenção de altas concentrações de cobre das PCI é extremamente difícil de conseguir devido à influência tóxica deste elemento no crescimento dos microrganismos capazes de o recuperar (Ghosh *et al.*, 2015).

2.6. Processos Hidrometalúrgicos

A lixiviação consiste na extração de um constituinte solúvel de um sólido por um solvente. A lixiviação, de um modo geral, pode estar dividida em três fases: 1) a mudança de fase do soluto quando se dissolve no solvente; 2) a sua difusão através do solvente nos poros do sólido para o exterior da partícula e 3) transferência do soluto da solução em contacto com as partículas para a massa principal da solução. A velocidade de extração depende de qualquer uma das fases, no entanto a primeira fase é usualmente a mais rápida.

A velocidade de extração é influenciada por quatro fatores fundamentais: 1) **dimensão das partículas**, quanto menores são as partículas, maior é a área superficial entre o sólido e o líquido e conseqüentemente, maior a velocidade de extração; 2) **solvente**, que deve ser seletivo; 3) **temperatura**, a solubilidade aumenta com a temperatura, o que resultará em maior velocidade de extração e 4) **agitação**, aumenta a difusão turbilhonar e evita a sedimentação das partículas.

Este processo de recuperação de metais das PCI é fácil de prever e de controlar.

Após o processo de lixiviação, as soluções são submetidas a uma separação e purificação, como precipitação de impurezas, extração por solventes, adsorção e troca iónica, com o objetivo de isolar os metais de interesse. Conseqüentemente, as soluções são submetidas a eletrodeposição, redução química ou cristalização (Cui e Zhang 2008).

Vários estudos apontam para o uso de ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e água-régia para a extração de metais em amostras sólidas. Reagentes como cianetos,

halogenetos, tiosulfato e tioureia também são muito usados na recuperação de metais preciosos (Jadhav e Hocheng, 2015).

2.6.1. Lixiviação com Cianeto

A lixiviação com cianeto tem vindo a ser usada na indústria mineira por mais de um século. Este é um processo essencialmente eletroquímico, utilizado especialmente na recuperação do ouro (Cui e Forssberg, 2008).

A sua utilização deve-se em parte à estabilidade e seletividade do complexo de dicianoaurato, o que permite diminuir o uso de reagentes perigosos (Kim *et al.*, 2011). Cerca de 18 % da produção total de cianeto é utilizada na recuperação do ouro pelo mundo inteiro, devido à sua alta eficiência e baixo custo (Syed, 2012).

As reações globais da lixiviação do ouro são as seguintes:



Dorin e Woods (1991) estudaram o efeito do pH na dissolução do ouro, bem como de outros metais preciosos, em cianeto, e concluíram que para uma maior eficiência da reação, o pH deverá estar compreendido entre 10 e 10,5.

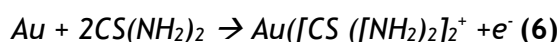
Montero *et al.* (2012) realizaram uma lixiviação com cianeto em PCI com posterior adsorção em coluna de carvão ativado. Inicialmente as PCI foram fragmentadas até uma granulometria entre os 0,43 e os 3,33 mm e seguiram para lixiviação com utilização de 4 g/L de cianeto, fluxo de 20 L/d kg de PCI, durante 15 dias. O pH foi mantido entre 10 e 10,5. Após passagem da solução resultante da lixiviação na coluna de carvão ativado, obtiveram recuperação de 46,6 % de ouro, 51,3 % de prata, 47,2 % de nióbio e 62,3 % de cobre.

Apesar de todas as vantagens da utilização do cianeto na recuperação de metais preciosos, sobretudo o ouro, vários acidentes na indústria mineira relacionados com a utilização do mesmo levaram a ter preocupações ambientais acrescidas. Assim sendo, outros reagentes foram propostos para a sua substituição, tais como a tioureia e o tiosulfato (Syed, 2012).

2.6.2. Lixiviação com Tioureia

Em condições ácidas, a tioureia dissolve o ouro, formando um complexo catiónico, sendo que a reação é rápida e pode ser recuperado cerca de 99 % de ouro (Cui e Forssberg, 2003).

A reação anódica é representada por:



A lixiviação com tioureia é normalmente realizada a pH de 1 a 2, sendo que deve ser realizada uma otimização e controlo de pH, do potencial de redução, da concentração de tioureia e do tempo de reação (Syed, 2012).

A adição de iões de ferro na lixiviação com tioureia é benéfica para a recuperação de ouro e prata, pois o ferro oxida a tioureia em condições ácidas (Akcil *et al.*, 2015).

Birloaga *et al.* (2013) realizaram um estudo sobre a lixiviação de PCI com tioureia em condições ácidas em 2 g de material sólido, tendo utilizado 20 g/L de $\text{CS}(\text{H}_2\text{N}_2)_2$ e 6 g/L de Fe^{3+} como oxidante. A lixiviação foi efetuada em gobelés de 250 mL com 100 mL de solução, agitados a 600 rpm num agitador magnético. Após três horas de lixiviação, foram recuperados cerca de 76 % de cobre e 99 % de zinco e os restantes metais apresentaram percentagens de recuperação residuais. Foram testados vários fatores, como a adição de ácido sulfúrico, de peróxido de hidrogénio e diferentes temperaturas, tendo-se concluído que a extração de cobre é mais eficiente para maiores concentrações de peróxido de hidrogénio e de ácido sulfúrico e menos eficiente quanto mais elevada for a temperatura. A dimensão das partículas da amostra também é um fator preponderante, já que há um melhor contato entre a solução lixivante e o material sólido, aumentando a eficiência da reação, quanto menor for a granulometria do material.

Li *et al.* (2012) testaram a lixiviação do ouro com tioureia variando parâmetros como a concentração de lixivante, a dimensão das partículas sólidas, a temperatura e a concentração de iões ferrosos, tendo recuperado cerca de 90 % de ouro ao final de 2 horas de reação para a temperatura de 25 °C, 0,6 % de Fe^{3+} e 24 g/L de tioureia.

2.6.3. Lixiviação com Tiosulfato

O tiosulfato permite a dissolução de metais preciosos, como é o caso do ouro em condições alcalinas. A reação é influenciada sobretudo pela concentração de

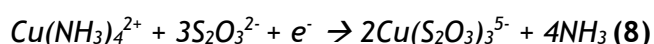
tiosulfato, de oxigénio dissolvido, pela adição de iões de cobre e pela temperatura do processo (Syed, 2012).

Nos últimos 20 anos, a lixiviação com tiosulfato de amónia tem vindo a ser estudada, sendo que este lixiviante permite menor eficiência de recuperação de ouro do que a lixiviação com cianeto, contudo os gastos de reagentes são menores e este não é tóxico (Akcil *et al.*, 2015).

No sentido de aumentar a recuperação de metais preciosos, é fundamental recorrer à adição de iões cúpricos (Cu^{2+}), os quais funcionam como catalisadores em baixas concentrações. Também é usual a adição de amónia ao sistema, de modo a que haja uma estabilização dos iões cuprosos, já que estes decompõem o tiosulfato (Akcil *et al.*, 2015).

Ha *et al.* (2010) realizaram uma lixiviação a PCI provenientes de telemóveis obsoletos com 300 mL de reagente a 25 °C e a 200 rpm. Foram testadas reações usando tiosulfato de amónia, sulfato de amónia e amónia, sendo que o tempo de contacto foi de 2 horas. A lixiviação do ouro deu-se através de uma reação eletroquímica catalítica na presença de iões cuprosos. Concluiu-se que a lixiviação tem uma maior eficiência para uma maior concentração de tiosulfato de amónia e de iões de cobre, contudo a presença de elevadas quantidades de amónia faz com que haja perdas significativas de tiosulfato de amónia, diminuindo a eficiência da lixiviação.

As reações de lixiviação do ouro utilizando tiosulfato de amónia na presença de cobre são as seguintes:



Ficeriová *et al.* (2011) referiram que o tiosulfato de amónia permitia uma recuperação de ouro de cerca de 98 % e de 84 % de cobre ao final de 48 horas de lixiviação.

Petter *et al.* (2015) realizaram vários testes utilizando tiosulfato de amónia e tiosulfato de sódio como lixiviantes, com agitação mecânica durante 4 horas, razão sólido/líquido de 1/20 e temperatura de cerca de 25 °C com o objetivo de extrair o ouro e a prata das PCI. Como resultado obtiveram cerca de 11 % de ouro para 0,1 M de tiosulfato de sódio e a mesma quantidade para 0,2 M de tiosulfato de amónia. Conseguiram extrair maior quantidade de prata com o de tiosulfato de amónia. A extração da prata é mais elevada com a adição de iões cuprosos ao sistema. Os autores

estudaram para as mesmas condições a utilização de reagente à base de cianeto, tendo concluído que este é mais eficaz do que o tiosulfato.

2.6.4. Lixiviação com Halogenetos

Para a extração de metais preciosos, como o ouro, são usados quase todos os halogenetos à exceção do flúor e do astato, sendo o cloro, o bromo e o iodo os principais lixiviantes (Cui e Forssberg, 2003).

À escala industrial apenas o cloro é utilizado, sendo que a cloração é favorecida por pH baixo, elevada quantidade de reagente, temperaturas altas e grande área de contacto (Syed, 2012).

Apesar da dissolução do ouro ser substancialmente mais rápida com o cloro do que com o cianeto, concentrações baixas de sulfuretos e de outros elementos reativos podem fazer com que haja um consumo excessivo de reagente e reduzir de novo o $AuCl^{4-}$ a ouro metálico (Syed, 2012).

A lixiviação com cloro é mais difícil de aplicar do que a lixiviação com cianeto, isto porque o cloro gasoso é altamente perigoso e em certas condições é extremamente corrosivo (Cui e Forssberg, 2003).

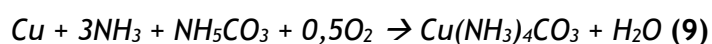
O bromo apresenta algumas vantagens, tais como uma rápida dissolução, não é tóxico e adapta-se a uma elevada gama de pH, no entanto pode formar compostos tóxicos (Syed, 2012).

2.6.5. Lixiviação com Amónia

A solução amoniacal é seletiva para a recuperação de cobre das PCI, sendo que já foram feitos alguns estudos no âmbito do seu uso (Koyama *et al.*, 2006).

Durante o processo de lixiviação com amónia, os metais preciosos formam complexos de amónia, no entanto a purificação do cobre, níquel e cobalto em meio amoniacal é extremamente complicada devido à similaridade das suas propriedades físico-químicas (Duan *et al.*, 2017).

Liu *et al.* (2009) estudaram a recuperação de cobre das PCI recorrendo ao sistema NH_3/NH_5CO_3 . O cobre foi dissolvido tendo em conta a seguinte reação:



Após filtração do resíduo, a solução foi destilada de forma a remover o NH_3 , sendo que o $CuCO_3$ foi precipitado de acordo com a reação que se segue:



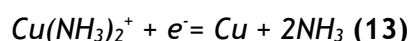
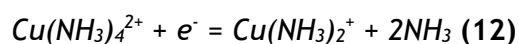
O carbonato de cobre foi calcinado a 550 °C formando óxido de cobre, de acordo com a seguinte reação:



Após a lixiviação recorrendo a 500 mL de $\text{NH}_3/\text{NH}_5\text{CO}_3$, o resíduo resultante das PCI foi extraído usando ácido hidroclorídrico a diferentes concentrações e diferentes tempos de reação. Após aeração prolongada, a quantidade de iões de cobre decresceu, uma vez que também a quantidade de amónia diminuiu. Para além do cobre, foram também lixiviados o zinco e o níquel, uma vez que os mesmos formam complexos com a amónia. Estes autores concluíram que é necessária mais do que a quantidade estequiométrica de $\text{NH}_3/\text{NH}_5\text{CO}_3$ para que o cobre seja totalmente dissolvido e que a pureza do óxido de cobre é extremamente elevada, já que a pureza da solução de $\text{NH}_3/\text{NH}_5\text{CO}_3$ é também elevada.

Koyama *et al.*, (2006) estudaram a recuperação de cobre utilizando o complexo $\text{Cu}(\text{II})\text{-NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$. Nem o $\text{Cu}(\text{I})$ nem o $\text{Cu}(\text{II})$ são estáveis em soluções alcalinas ou neutras, contudo este facto altera-se na presença de excesso de amónia devido à formação dos complexos estáveis de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ e $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, respetivamente.

As reações de oxidação-redução de $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ e de $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}$ são expressas da seguinte forma:



Como o potencial de oxidação-redução do $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ é superior ao do $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}$, o complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ funciona como um agente de oxidação para o cobre metálico numa solução alcalina de amónia. Para além disto, o potencial de oxidação-redução do $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}$ é superior à evolução do hidrogénio, o que indica que o $\text{Cu}(\text{I})$ é reduzido preferencialmente a cobre metálico. Ao mesmo tempo que se procede à produção de $\text{Cu}(\text{I})$, metais como o níquel e o zinco, os quais formam complexos de amina, são dissolvidos. É também de notar que a seletividade do cobre é bastante elevada, uma vez que metais como o ferro e o alumínio não são dissolvidos.

A recuperação do cobre estudada por estes autores utilizou soluções de sulfato cúprico penta hidratado, óxido cuproso, amónia e sulfato de amónia na lixiviação de 10 g de PCI. Para garantir a ausência de oxigénio durante o processo de lixiviação foi inserido azoto durante 24h na solução de lixiviação. Os resultados mostraram que após 2 horas e 4 horas tinham sido removidos 67 % e 82 % de cobre, respetivamente.

Xiao *et al.* (2013) estudaram a recuperação do cobre de REEE recorrendo a ácido sulfúrico e ao sistema de amónia-sulfato de amónia. Foram estudados dois agentes de oxidação, tais como o ar e o peróxido de hidrogénio em diferentes volumes. Os testes foram realizados a 22 °C com e sem agitação, diferentes razões sólido/líquido e diferentes quantidades de agente lixiviante. Concluíram que a lixiviação com amónia é mais eficaz e que o peróxido de hidrogénio é um importante agente de oxidação, tendo sido obtida nestas condições uma recuperação de cobre de cerca de 90 %.

Oishi *et al.* (2007) estudaram a recuperação de cobre de PCI utilizando sulfato de amónia e soluções de cloro. Amostras que continham cerca de 26 % de cobre foram sujeitas a uma lixiviação de 24 horas a 25 °C e a 500 rpm com amónia, sulfato de amónia e óxido cúprico. Foi também testado como lixiviante o cloro. Concluiu-se que há uma maior lixiviação de cobre utilizando o sistema de sulfato de amónia.

Yang *et al.* (2012) estudaram a extração do cobre de PCI utilizando o sistema amoniacal. Em frascos de 500 mL foram colocadas amostras de PCI, sulfato de amónia e amónia com uma concentração de 2 mol/L, sendo a razão sólido/líquido de 1/10 g/cm³, a temperatura de 35 °C e a duração da lixiviação de 2 horas. Foi recuperado 96,7 % de cobre.

Hyk *et al.* (2017) estudaram a recuperação de prata das PCI recorrendo a um sistema de persulfato e de amónia. O persulfato atua como um agente oxidante, sendo que as suas propriedades oxidantes podem ser ativadas recorrendo a ferro quelatado, nanopartículas de ferro, iões de cobre ou uma base forte. Este mecanismo está completamente dependente do controlo de pH que deve ser básico.

A reação de lixiviação foi realizada num gobelé de 250 mL, tendo-se recorrido a um agitador magnético e controlado a temperatura. A solução inicial constituía-se por 0,5 mol/L de NaOH e 1,2 mol/L de NH₃. Foram utilizadas cerca de 0,02 a 0,70 mol/L de persulfato e retiradas amostras de 3 mL de solução a cada 10 minutos.

Concluiu-se que a eficiência da lixiviação depende do tipo de persulfato utilizado, sendo o persulfato de sódio o mais eficiente, a concentração ótima de persulfato a utilizar é de 0,5 mol/L e a temperatura ambiente é ótima para o processo.

Liu *et al.* (2003) estudaram a extração de metais de lamas de PCI que continham elevadas quantidades de cobre e chumbo utilizando soluções à base de amónia.

Concluíram que a extração mais elevada foi obtida a um pH de 10 e que quanto mais pequena a razão sólido/líquido, maior a eficiência de extração.

2.6.6. Outros Lixiviantes

Para além dos lixiviantes acima citados, podem ser utilizados outros, como ácidos inorgânicos e oxidantes (Akçil *et al.*, 2015).

Madenoglu (2005) usou vários ácidos inorgânicos e oxidantes para recuperar metais de resíduos eletrónicos, sendo que foi nas soluções de nitrato e de cloro que obteve maior recuperação de cobre e ouro.

Quinet *et al.* (2005) estudaram a recuperação de ouro, prata e paládio, recorrendo a ácido sulfúrico, cloro e outros oxidantes.

Oh *et al.* (2003), conduziram um estudo acerca da lixiviação com ácido sulfúrico, utilizando 2 M H₂SO₄, 0,2 M H₂O₂ a 85 °C e durante 12 horas, conseguindo lixiviar mais de 95 % de cobre e também de outros metais como o ferro, zinco, níquel e alumínio.

Maguyon *et al.* (2012) usaram ácido nítrico, de forma a extrair o cobre das PCI. Nos ensaios usaram 120 mg PCI/1 mL HNO₃ durante 4 horas de lixiviação. Concluíram que o tratamento à base de ácido nítrico é mais eficiente do que com água régia, no que toca à recuperação do cobre e que através de processos eletroquímicos (posteriores à lixiviação) cerca de 98% deste elemento é extraído.

2.7. Outras Tecnologias

No âmbito da reciclagem dos REEE, nos quais se incluem as PCI, têm vindo a ser estudadas outros tipos de tecnologias, tais como ultrassons, químico-mecânica e combinação de pirometalurgia e hidrometalurgia (Zhang *et al.*, 2016).

A tecnologia dos ultrassons é utilizada como complemento à lixiviação ácida para recuperar cobre e ferro das PCI. As PCI são pré-tratadas sendo colocadas num reator com o oxidante a uma velocidade de agitação de 300 rpm durante 60 minutos e o pH é ajustado a 1,5. A aplicação deste método resultou em 93,76 % de cobre recuperado e em 2,07 % de ferro (Zhang *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2011).

A utilização de sais, especificamente mistura eutética de KOH-NaOH, permite dissolver vidro e óxidos e destruir plásticos presentes nas PCI sem oxidação de metais preciosos. Este método é eficiente na recuperação do cobre destas após dissolução dos componentes poliméricos e de vidro em condições eutéticas e ambientalmente menos

agressivo que outros métodos, já que os gases produzidos ficam presos no sal (Flandinet *et al.*, 2012).

Em suma, os processos hidrometalúrgicos para a recuperação do ouro e outros metais de interesse, como o cobre, têm vindo a ser utilizados em alternativa aos processos pirometalúrgicos aos quais se recorreu durante vários anos. A lixiviação com cianeto é bastante eficaz na recuperação de metais, nomeadamente o ouro, contudo devidos às suas implicações ambientais, a tioureia e o tiosulfato constituem atualmente lixiviantes opcionais para a recuperação dos elementos de interesse.

2.8. Processos de Extração dos Metais das Soluções de Lixiviação

Após a dissolução dos metais, estes podem ser extraídos da solução através de processos de purificação/extração, tais como: extração por solventes, cementação, permuta iónica, precipitação química, adsorção, extração eletrolítica e coagulação (Ghosh *et al.*, 2015; Syed, 2012).

A recuperação do cobre metálico de soluções ácidas é praticada há muitos anos industrialmente através da extração eletrolítica, a qual recorre à utilização de uma célula eletrolítica (Ghosh *et al.*, 2015).

O cobre é recuperado no seu estado divalente no cátodo e no ânodo liberta-se oxigénio gasoso (Oishi *et al.*, 2007).

Apesar da recuperação do cobre por esta via atingir valores na ordem dos 90 %, associam-se a esta prática vários problemas como a corrosão do ânodo de chumbo, a qual se deve à presença de impurezas que podem ser iões de Co^{2+} , Fe^{3+} ou Cl^- . No entanto, esta técnica é ambientalmente preferível, pois envolve pouco gasto de reagentes, já que se trata apenas de um processo de transferência de eletrões devido a um potencial elétrico gerado (Ghosh *et al.*, 2015).

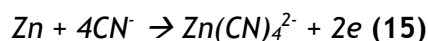
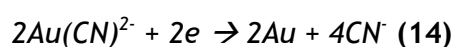
A extração por solventes permite a separação e recuperação de metais como o ouro de soluções lixiviantes primárias e secundárias. A extração de Au (III) de soluções ácidas hidrocloreídricas pode ser efetuada com recurso à micro-emulsão de CTAB/n-heptano/álcool isoamílico/ Na_2SO_3 , sendo que se pode chegar aos 99 % de extração (Syed, 2012).

Outro solvente largamente utilizado para a extração do ouro de PCI e de outros REEE é o DBC (Dibutil Carbitol). O solvente *Cianex 923* (mistura de óxidos de fosfina) pode ser aplicado no âmbito da extração do ouro de meios aquosos clorídricos com recurso

a uma membrana líquida polimerizada. As triaminas macrocíclicas também permitem a extração do ouro em forma de dicianeto de ouro (I) (Syed, 2012).

A cementação é um processo químico que tem o objetivo de precipitar e recuperar os metais ionizados de soluções, através de uma redução química espontânea até ao seu estado metálico com conseqüente oxidação do metal de sacrifício. Este processo apresenta várias vantagens, tais como: recuperação de metais em estado puro, os parâmetros são fáceis de controlar, requer um consumo de energia reduzido e os custos associados são baixos (Fouad e Basir, 2015).

O processo de recuperação de ouro e de prata de soluções lixiviantes contendo cianeto através da cementação com o zinco obedece às equações seguintes:



Durante este processo, se a concentração de cianeto for demasiado reduzida, pode formar-se uma camada de hidróxido de zinco na superfície das partículas de zinco (Syed, 2012).

A cementação do ouro deve acontecer numa gama de pH entre 8 e 11, no entanto podem formar-se várias impurezas como chumbo, cobre, níquel, arsénio, antimónio e enxofre (Syed, 2012).

A recuperação do ouro também pode ser realizada através de permuta iónica, utilizando resinas sintéticas. Esta técnica consiste na adsorção seletiva de iões de uma solução e a reação pode ser invertida para que o ião em causa regresse purificado a uma nova solução (Fiúza, 2015).

A adsorção por carvão ativado é uma técnica utilizada para recuperar o ouro de soluções aquosas. O ouro é adsorvido de soluções ácidas de tioureia em carvão ativado, sendo que a sua concentração em equilíbrio diminui com o aumento da concentração de tioureia, pH e temperatura (Syed, 2012).

3. METODOLOGIA

3.1. Amostras das Placas de Circuito Impresso

Para o presente estudo foram selecionadas 3 componentes presentes nas PCI: 1) *microchips* 2) pins condutores/ligação e 3) condutores. Os componentes utilizados nos ensaios foram removidos das PCI provenientes de computadores obsoletos pertencentes à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

A Figura 3.1 pretende identificar estes componentes.

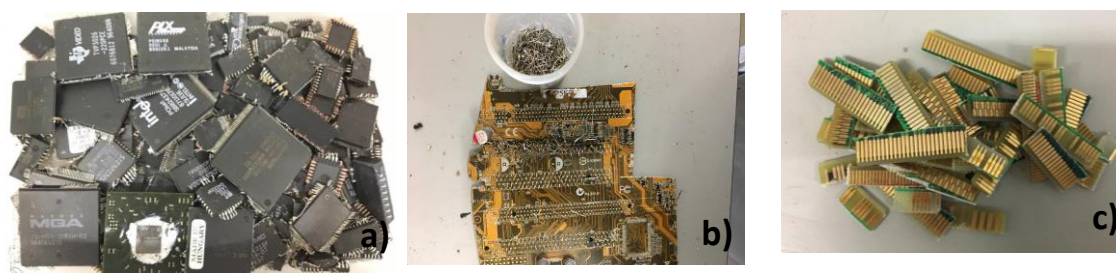


Figura 3.1: Componentes das PCI em estudo: a) *microchips* b) pins condutores c) condutores.

3.2. Preparação das Amostras das Placas de Circuito Impresso

3.2.1. Desmantelamento e Fragmentação

Para efetuar a remoção dos componentes foi necessário proceder ao desmantelamento das PCI. Inicialmente as placas foram cortadas em dimensões mais pequenas, 10 x 10 cm utilizando uma guilhotina. Posteriormente, os *microchips* e os pins de ligação, foram removidos manualmente das placas. No caso dos *microchips* seguiu-se uma etapa de fragmentação, utilizando um fragmentador da *Retsch*. A Figura 3.2 representa os instrumentos utilizados na etapa de desmantelamento, bem como o produto resultante.

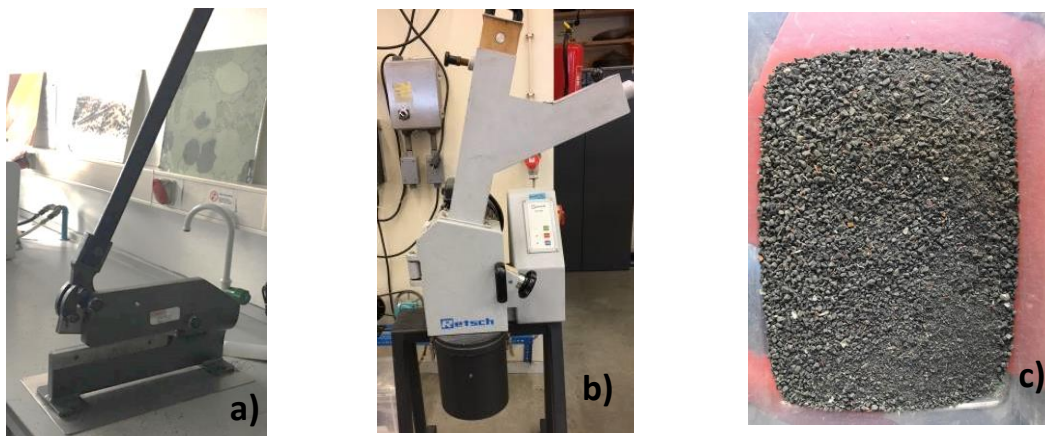


Figura 3.2: Instrumentos utilizados no dismantelamento e amostra obtida: a) guilhotina b) fragmentador c) amostra final fragmentada.

3.2.2. Separação Física das Amostras

3.2.2.1. Microchips

Os *microchips* depois de fragmentados foram divididos por granulometrias num agitador de peneiros *Retsch*, tendo-se obtido inicialmente cinco granulometrias. Depois de toda a amostra fragmentada, esta foi dividida apenas em dois calibres, diâmetro superior a 1 mm e diâmetro inferior a 1 mm. Na Tabela 3.1 encontram-se as massas iniciais da amostra.

Tabela 3-1: Massas iniciais das amostras de microchips obtidas após fragmentação.

Diâmetro (mm)	Massa (g)
<1	≈ 70
>1	≈ 135

A Figura 3.3 ilustra o agitador de peneiros utilizado.



Figura 3.3: Agitador de peneiros.

Após a obtenção das duas amostras, foi necessário proceder à separação do material metálico do restante material, essencialmente plástico. Para tal, utilizou-se uma mesa gravimétrica *Mozley mineral separator* do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) representada na Figura 3.4.

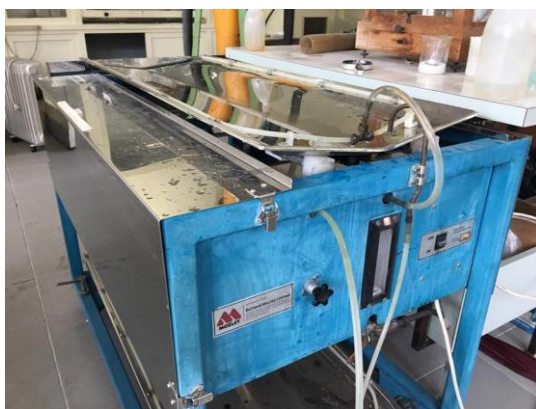


Figura 3.4: Mesa gravimétrica.

Posteriormente as amostras foram secas na estufa a 105 °C durante 12 horas. As massas finais das duas granulometrias da amostra após a secagem encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3-2: Massas finais das duas granulometrias da amostra de microchips após secagem em estufa.

Diâmetro (mm)	Massa (g)
<1	≈25
>1	≈9

3.2.2.2. Pins Condutores e Condutores

No caso dos pins condutores e dos condutores não se procedeu a qualquer tipo de separação física.

A amostra de pins condutores obtida pode ser considerada relativamente uniforme com uma massa inicial de cerca de 95 g.

Por sua vez, a amostra de condutores é pouco uniforme, já que resultou de várias PCI de diferentes materiais com uma massa inicial de cerca de 50 g.

3.3. Amostragem

As amostras utilizadas nos ensaios de lixiviação foram obtidas recorrendo ao método de amostragem por quarteamento. A Figura 3.5 pretende ilustrar este método para o caso dos pins condutores, este método também foi aplicado aos outros dois tipos de amostras.



Figura 3.5: Amostragem de pins condutores.

3.4. Caracterização das Amostras

3.4.1. Análise por Fluorescência Raios X

No âmbito da caracterização dos três lotes de amostras foram feitos alguns ensaios preliminares que passaram pelo recurso a um íman, de modo a verificar se a amostra era magnética ou não.

No caso dos pins condutores determinou-se a sua densidade, usando o método do picnómetro.

Quer para a amostra dos *microchips*, quer para a amostra dos pins condutores foi realizada uma análise qualitativa dos metais presentes em ambas, recorrendo a um analisador por fluorescência de raios X, ilustrado na Figura 3.6.

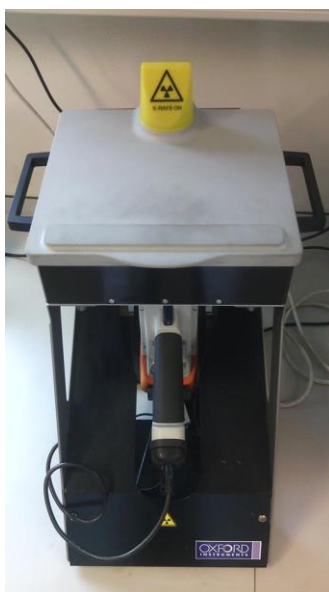


Figura 3.6: Equipamento de fluorescência de raios X.

3.4.2. Digestão em Água-Régia e Determinação de Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)

Com o objetivo de determinar o teor em metais presentes nos três componentes selecionados das PCI foi realizada uma digestão com água-régia. A digestão foi realizada de acordo com a norma ISO 11466:1995.

Os ensaios foram realizados em tubos de *kjeldahl*, cerca de 1 g de amostra e 10 mL de solução de água-régia numa razão de 1:3 (v/v) de ácido nítrico e ácido clorídrico. A dissolução dos metais foi realizada a uma temperatura de 90 °C e durante três horas (Sheng, 2007). Os ensaios realizados com os *microchips* foram feitos em quintuplicado,

para os pins condutores foram realizados ensaios em quadruplicado e, para os condutores, a digestão foi feita em triplicado.

Após a digestão, as amostras foram filtradas para balões volumétricos de 100 mL. Os filtros foram pesados, de modo a que fosse possível perceber o grau de dissolução dos metais. A Figura 3.7 pretende ilustrar todos os passos da digestão com água-régia.



Figura 3.7: Passos da digestão com água-régia: a) banho maria utilizado na digestão b) amostras digeridas e respetivos filtros

Após a digestão foram determinados, nos três componentes, os seguintes metais: cobre, ouro, alumínio, níquel, ferro, chumbo, zinco e prata. A determinação foi efetuada por espectrofotometria de absorção atômica num equipamento UNICAM, modelo 969 AA *spectrometer*. A Figura 3.8 representa o equipamento utilizado.

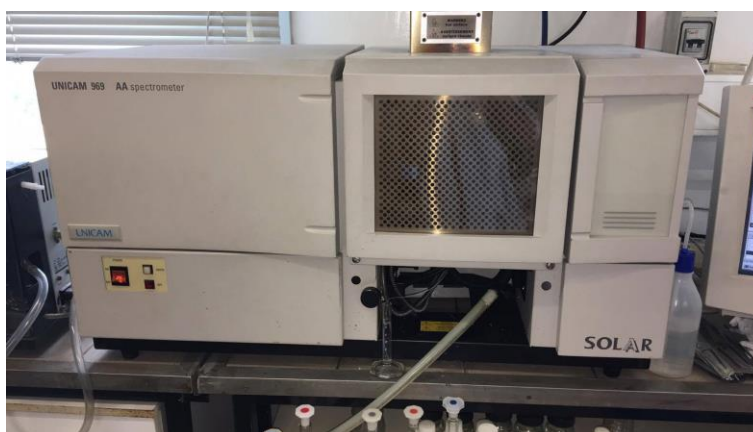


Figura 3.8: Espectrofotómetro UNICAM.

As curvas de calibração para a leitura de cada metal encontram-se expressas no Anexo I.

3.4.3. Ensaio de Lixiviação

Para a recuperação do cobre dos pins metálicos foram realizados ensaios de lixiviação, utilizando como lixivantes os sistemas amônia-sulfato de amônia e amônia-carbonato de amônia na presença dos oxidantes: peróxido de hidrogênio, ar atmosférico, ar com dispersão, ar sem dispersão e oxigênio. Os cálculos com as quantidades de reagentes utilizados encontram-se expressos no Anexo II.

Foram ainda testados outros parâmetros, tais como: velocidade de agitação, quantidade estequiométrica de lixivante, razão sólido/líquido e tempo de lixiviação. Nos ensaios realizados para estudar o efeito da velocidade de agitação foram usadas as velocidades de 130, 500 e 700 rpm.

Os ensaios foram realizados durante um período mínimo de lixiviação de 24 horas até ao máximo de 48 horas. Num matraz com capacidade de 250 mL, foi colocada uma amostra de componente das PCI de cerca de 5 g, 5 M de amônia, uma solução de 2 M de sulfato de amônia ou 2 M de carbonato de amônia e oxidante, para um volume total de 200 mL de solução. A lixiviação ocorreu a um pH=10.

Ao longo do tempo foram retiradas amostras (1 mL), para análise dos metais de modo a verificar a evolução da dissolução dos metais para a solução e o pH monitorizado para averiguar eventuais perdas de amoníaco ao longo dos ensaios.

A Figura 3.9 ilustra as amostras obtidas ao longo do ensaio de lixiviação.



Figura 3.9: Amostras obtidas durante um ensaio de lixiviação.

Os ensaios realizados no estudo do efeito da quantidade estequiométrica foram efetuados em duplicado, de modo a haver replicabilidade dos resultados, sendo que foram testadas as quantidades estequiométricas de 1, 2 e 4 vezes de lixivante necessárias para efetuar a dissolução dos metais presentes nas amostras.

Para o parâmetro da razão sólido/líquido, foram testadas as razões de 1:20, 1:40 e 1:80. Como referido anteriormente, estudou-se o efeito de quatro oxidantes diferentes: peróxido de hidrogénio, oxigénio, ar atmosférico e ar com e sem dispersão. A Figura 3.10 pretende ilustrar os sistemas de lixiviação variando os oxidantes.

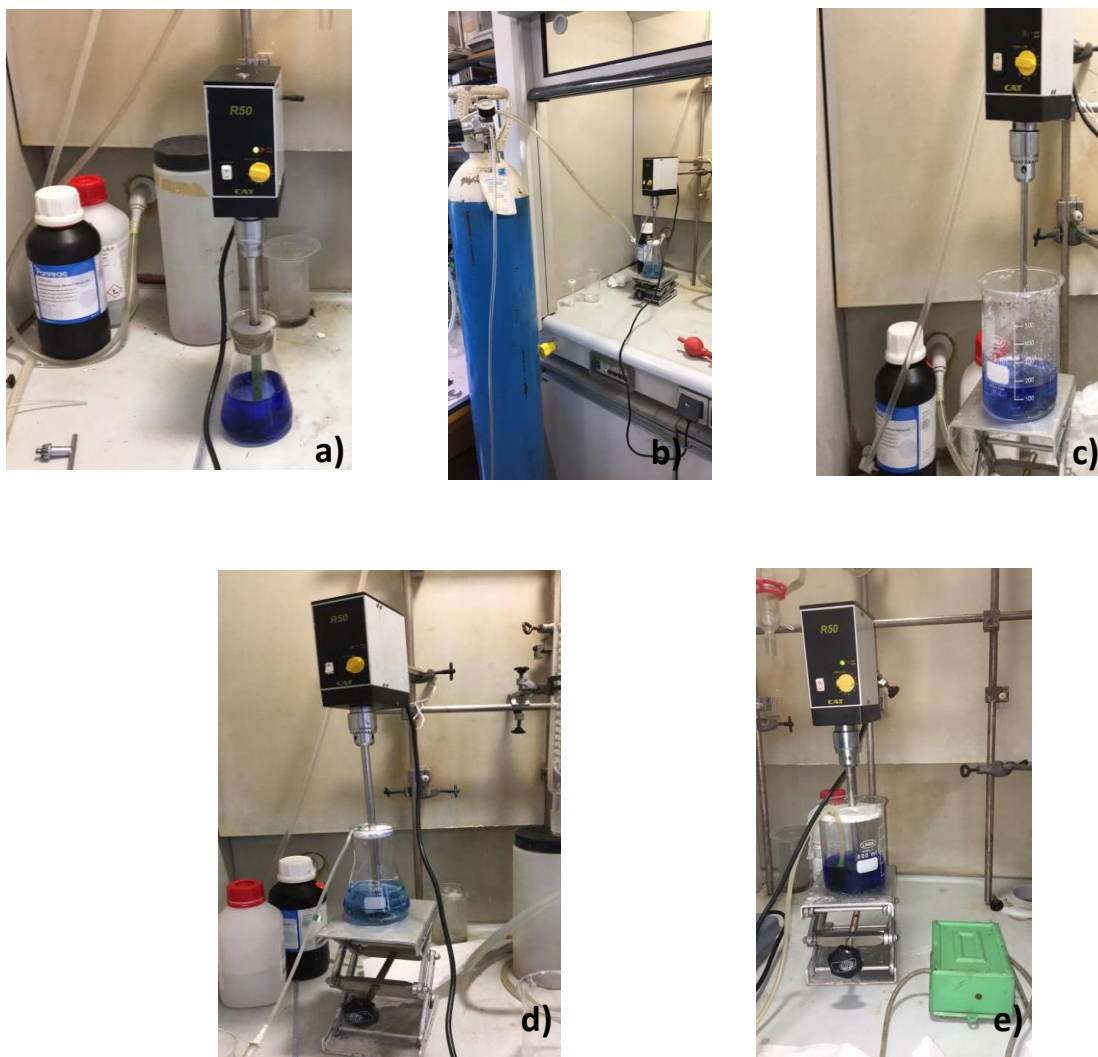


Figura 3.10: Sistemas de lixiviação utilizando vários oxidantes a) peróxido de hidrogénio b) oxigénio c) ar atmosférico d) ar comprimido e) ar com dispersão.

A Tabela 3.3 apresenta a síntese de todos os parâmetros testados para os pins condutores.

Tabela 3-3: Síntese dos parâmetros estudados nos ensaios de lixiviação.

	Parâmetros Estudados						
	Concentração (mol/L)	Oxidante	S/L	Tempo (h)	T (°C)	Agitação (rpm)	
NH ₃ - (NH ₄) ₂ SO ₄	5/2	H ₂ O ₂ , 20 mL	1:40	48	20±3	130	
	5/2	H ₂ O ₂ , 20 mL	1:40	48	20±1	500	
	5/2	H ₂ O ₂ , 20 mL	1:40	48	20±3	700	
	5/2, 1x estq.	H ₂ O ₂ , 10 mL	1:40	48	20±4	500	
	5/2, 2x estq.	H ₂ O ₂ , 10 mL	1:40	33	20±4	500	
	5/2, 4x estq.	H ₂ O ₂ , 20 mL	1:40	48	20±3	500	
	5/2	H ₂ O ₂ , 20 mL	1:20	48	20±4	500	
	5/2	H ₂ O ₂	1:80	48	20±4	500	
	5/2	Ar com difusão		1:40	30	20±4	500
		160 mL/min	800 mL/min				
	5/2	Ar atmosférico		1:40	29	20±3	500
	5/2	Ar sem difusão (160 mL/min)		1:40	32	20±2	500
	5/2	O ₂ (160 mL/min)		1:40	48	20±2	500
NH ₃ - (NH ₄) ₂ CO ₃	5/2	H ₂ O ₂ , 20 mL	1:40	30	20±3	500	

Em relação aos *microchips* e aos condutores o procedimento foi o mesmo que o utilizado para a lixiviação dos pins condutores, sendo que os parâmetros estudados para cada um destes componentes se encontram expressos nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3-4: Síntese dos parâmetros estudados na lixiviação dos *microchips*.

	Parâmetros Estudados						
	Concentração (mol/L)	Oxidante	S/L	Tempo (h)	T (°C)	Agitação (rpm)	Granulometria (mm)
NH ₃ - (NH ₄) ₂ SO ₄	5/2, 2x estq.	H ₂ O ₂ , 10 mL	1:40	48	20±3	700	<1 >1
	5/2, 4x estq.	H ₂ O ₂ , 20 mL	1:40	30	20±4	500	<1

Tabela 3-5: Síntese dos parâmetros estudados na lixiviação dos condutores.

NH ₃ - (NH ₄) ₂ SO ₄	Parâmetros Estudados					
	Concentração (mol/L)	Oxidante	S/L	Tempo (h)	T (°C)	Agitação (rpm)
	5/2, 2x estq.	H ₂ O ₂ , 10 mL	1:40	48	20±3	700
5/2, 4x estq.	H ₂ O ₂ , 20 mL	1:40	30	20±4	500	

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das Amostras por Fluorescência de Raios X

A caracterização das amostras recorrendo a um íman mostrou que estas não eram magnéticas.

Nos pins condutores, foi determinada a sua densidade por picnometria, tendo os valores dos ensaios variado entre 7,80 e 8,97. O valor médio dos resultados obtidos foi de 8,44, densidade atribuída ao latão, uma liga de cobre e zinco.

A análise por fluorescência de raios X permitiu efetuar uma determinação qualitativa aos metais presentes nas amostras de *microchips* e de pins condutores. Os resultados obtidos mostraram que nas amostras de *microchips* o cobre é o metal que se encontra em maior percentagem, seguido do ferro, do estanho e do chumbo. Nas amostras dos pins condutores, o metal presente em maior quantidade é o cobre, seguido do zinco, níquel e estanho.

4.2. Digestão em Água-Régia e Determinação de Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)

4.2.1. *Microchips*

As amostras dos *microchips* foram denominadas como “MC” e a caracterização efetuada por digestão com água-régia indicou que o cobre foi o elemento que apresentou uma maior concentração, cerca de 57 %, seguido do estanho com 13 %, ferro com 11,8 % e níquel com 7,9 %. O zinco e o chumbo apresentam quantidades mais pequenas e o ouro e a prata podem ser considerados metais vestigiais nestas amostras. Os resultados referentes a esta caracterização encontram-se expressos na Tabela 4.1.

4.2.2. Pins Condutores

As amostras dos pins condutores foram denominadas como “P” e à semelhança do que era esperado, o cobre foi também o elemento que apresentou maior concentração, 65,1 %, seguido do zinco com 19,7 %. Metais como o estanho e níquel apresentam concentrações próximas de 1 % e o chumbo, o ferro, a prata e o ouro apresentam quantidades inferiores a este valor. Os resultados encontram-se representados na Tabela 4.1.

4.2.3. Condutores

As amostras dos condutores foram denominadas como “C”, tendo apresentado um teor de cobre de aproximadamente 17 %, elemento presente em maior concentração, seguido de níquel, ouro e ferro, como pode ser verificado através da Tabela 4.1. Relativamente aos metais alumínio, chumbo, zinco e prata, estes não foram detetados pelo método de análise usado no presente trabalho.

Tabela 4-1: Concentração dos metais e respetivos desvios padrão para cada tipologia de amostra.

	Concentração Metais (%)							
	Cu	Zn	Ni	Fe	Ag	Pb	Sn	Au
n=5 "MC"	56,9±4	0,2±0,1	7,9±0,3	11,8±0,7	0,11± 0,02	3,0±0,4	13 ± 3	(1,2 ± 0,4) E-02
n=4 "P"	65,1±1,4	20±1,1	0,8±0,0	(2,7 ± 0,8)E-02	(1,0 ± 0,4)E-03	0,2±0,1	1,0±0,7	(1,2 ± 0,7) E-02
n=3 "C"	17,2±2,3	–	1,2±0,4	0,01±0,001	–	–	–	0,42±0,06

Os cálculos efetuados para a obtenção dos valores da Tabela 4.1 encontram-se expressos no Anexo III.

4.3. Lixiviação dos Metais Presentes nas Amostras

4.3.1. Pins Condutores

Nos ensaios realizados no âmbito da lixiviação do cobre, do zinco e do níquel foram realizados vários ensaios, tendo sido estudados parâmetros como: velocidade de agitação, efeito da quantidade estequiométrica, razão sólido-líquido, tempo de contacto, o efeito do lixiviante e efeito do oxidante.

Estes parâmetros foram inicialmente estudados na amostra dos pins condutores, já que esta amostra era a que tinha maior massa inicial.

Sabe-se que utilizando o sistema amoniacal é o cobre o ião que tem maior afinidade com a amónia, no entanto o zinco e o níquel são também lixiviados, já que também formam complexo com a amónia (Liu *et al.*, 2009).

4.3.1.1. Efeito da Velocidade de Agitação

O efeito da velocidade de agitação pode influenciar a lixiviação, bem como a recuperação final de cada metal. Assim sendo, foram testadas três velocidades diferentes de rotação: 130, 500 e 700 rpm.

Os resultados obtidos encontram-se representados graficamente nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

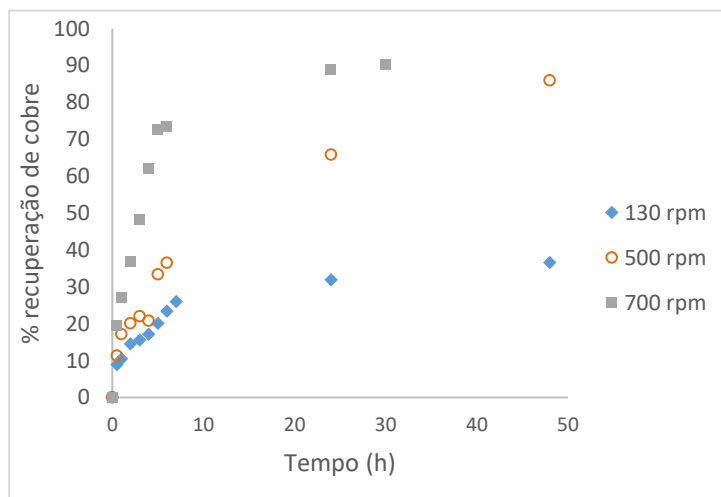


Figura 4. 1: Percentagem de recuperação de cobre- efeito da velocidade de agitação.

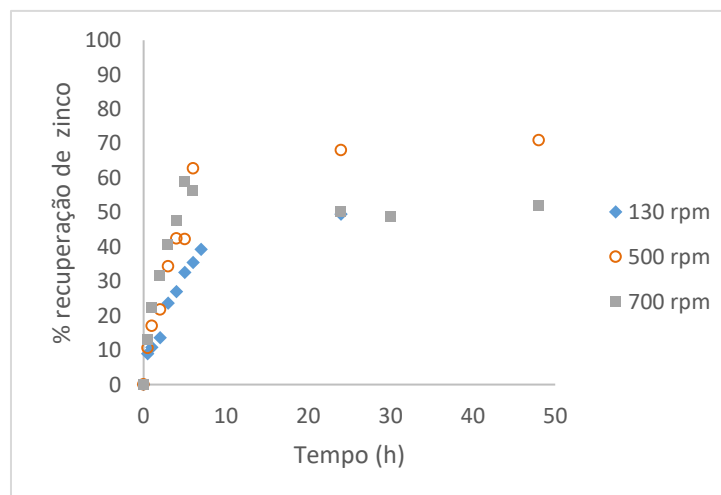


Figura 4. 2: Percentagem de recuperação de zinco- efeito da velocidade de agitação.

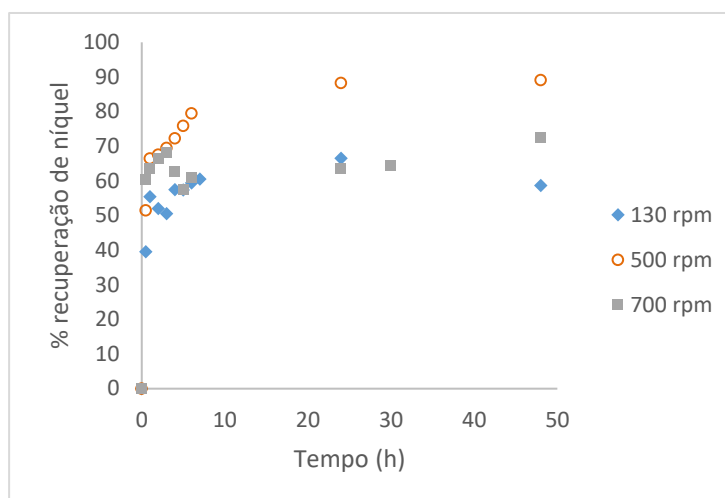


Figura 4. 3: Percentagem de recuperação de níquel- efeito da velocidade de agitação.

Através da análise da Figura 4.1, pode verificar-se que ao fim de 30 horas de lixiviação, o cobre atingiu uma recuperação na ordem dos 90 % para a agitação mais elevada, de 700 rpm. Para as velocidades de agitação de 500 rpm e de 130 rpm, ao fim de 48 horas, atingiram-se valores de recuperação na ordem dos 86 % e dos 36 %, respetivamente. No caso da lixiviação do zinco a percentagem de recuperação obtida foi inferior à do cobre. Ao fim de 48 horas de lixiviação, a recuperação máxima obtida foi de 71 % para a velocidade de 500 rpm (Figura 4.2). A situação é semelhante no caso da recuperação do níquel, a percentagem de recuperação máxima foi obtida para uma velocidade de agitação de 500 rpm (Figura 4.3).

Resultados semelhantes foram obtidos por Duan *et al.* (2017) que concluíram que a velocidade de agitação ótima para a lixiviação do cobre é de 800 rpm, no entanto a 600 rpm a percentagem de recuperação deste metal é bastante elevada atingindo valores na ordem dos 90 %.

Yang *et al.* (2012) também estudaram o efeito de várias velocidades de agitação na lixiviação do cobre, tendo verificado que a eficiência da lixiviação aumentava de 9,9 % para 91,9 % com o aumento da velocidade de 200 rpm para 400 rpm. No entanto, também concluíram que para velocidades de agitação muito elevadas não se verificava qualquer proveito, atribuindo a razão ao facto do cobre poder ser oxidado antes da quelação com a amónia dissociada.

Assim sendo, conclui-se que velocidades de agitação de 500 rpm e de 700 rpm permitem obter percentagens de recuperação de cobre mais elevadas.

4.3.1.2. Efeito da Quantidade Estequiométrica

Nos ensaios realizados para avaliar o efeito da quantidade estequiométrica, foram usadas três relações estequiométricas: 1 vez a estequiometria, 2 vezes a estequiometria e de 4 vezes a estequiometria, tendo-se realizado ensaios em duplicado para estes dois últimos fatores. A variação da estequiometria prende-se com o facto de aumentar ou reduzir a quantidade de reagentes, amoníaco e sais de amónia, necessários à lixiviação.

As percentagens de recuperação do cobre, zinco e níquel encontram-se representadas nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

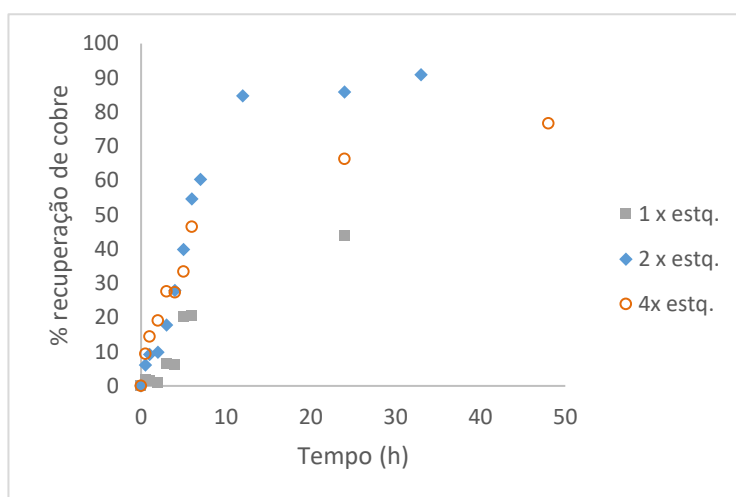


Figura 4. 4: Percentagem de recuperação de cobre- efeito da quantidade estequiométrica.

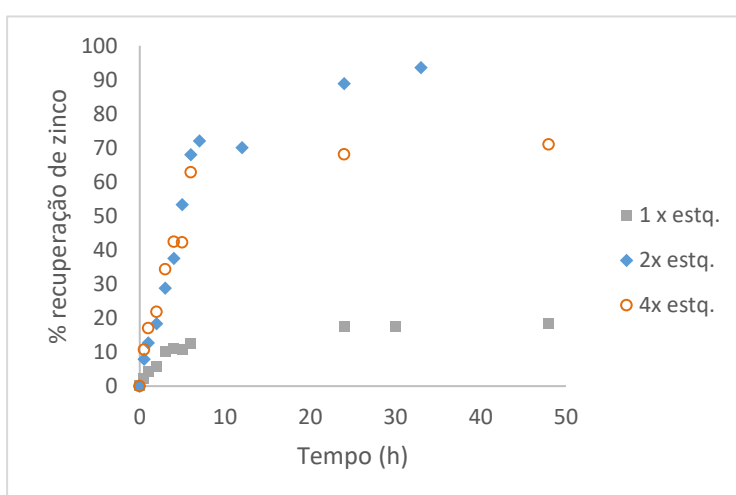


Figura 4. 5: Percentagem de recuperação de zinco- efeito da quantidade estequiométrica.

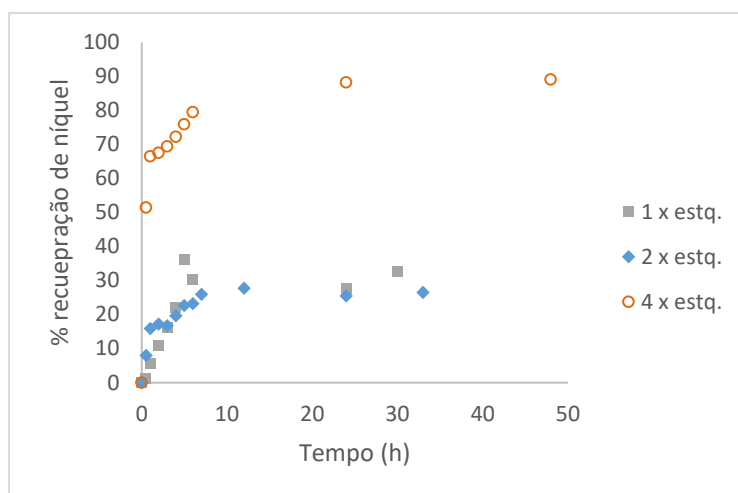


Figura 4. 6: Percentagem de recuperação de níquel- efeito da quantidade estequiométrica.

Os resultados permitiram concluir que a relação estequiométrica de 2 vezes é a que apresenta uma percentagem de recuperação de cobre e zinco mais elevada, de 91 % e 94 % respetivamente. Usando a relação de 4 vezes a estequiometria e 1 vez a estequiometria, a percentagem de recuperação do cobre diminuiu em aproximadamente 20 %.

Contrariamente ao verificado para o cobre e o zinco, a recuperação do níquel foi mais eficiente, usando a relação de 4 vezes a estequiometria atingindo uma recuperação de 89 % ao fim de 48 horas.

Segundo Yang *et al.* (2012) a eficiência de recuperação do cobre aumenta com o aumento da quantidade de amónia utilizada, no entanto um aumento excessivo de reagente faz com que a percentagem de recuperação baixe. Isto pode dever-se ao facto da reação entre o OH^- e o Cu^{2+} para formar $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ficar mais predominante do que a quelação do NH_3 com Cu^{2+} para formar $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$.

4.3.1.3. Razão Líquido/Sólido

Os resultados dos ensaios realizados para avaliar o efeito da razão líquido/sólido encontram-se nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

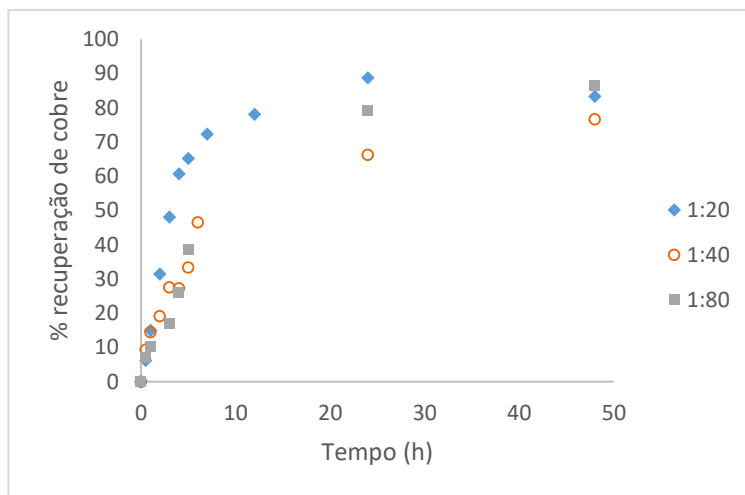


Figura 4. 7: Percentagem de recuperação de cobre- efeito da razão sólido/líquido.

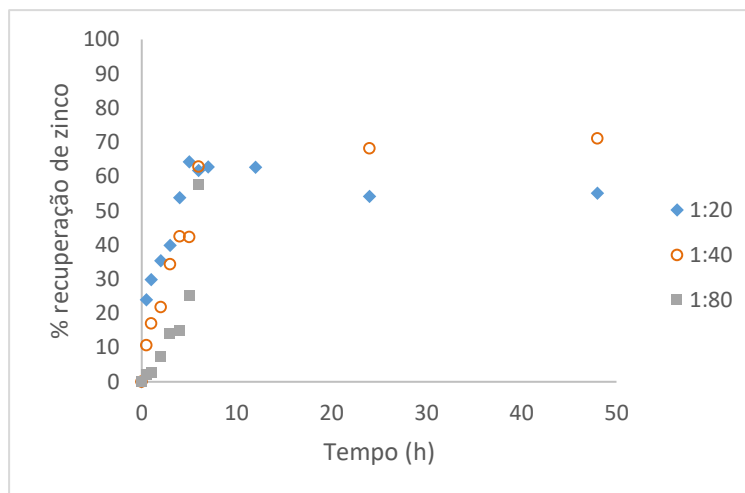


Figura 4. 8: Percentagem de recuperação de zinco- efeito da razão sólido/líquido.

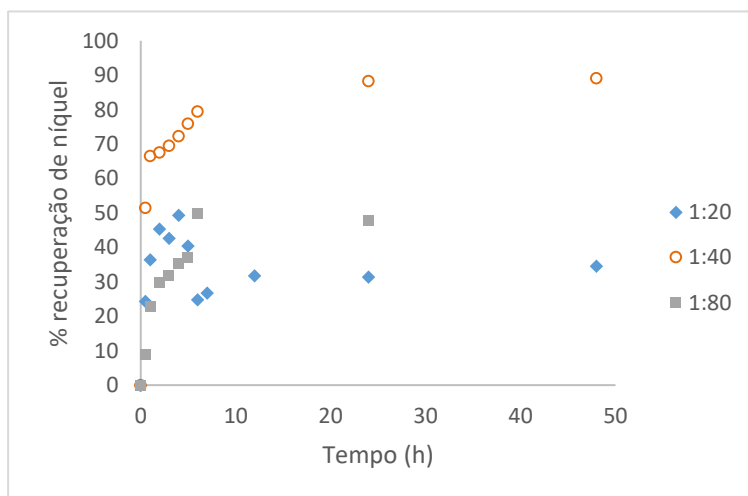


Figura 4. 9: Percentagem de recuperação de níquel- efeito da razão sólido/líquido.

Os resultados obtidos mostraram que ao fim de 24 horas de lixiviação houve recuperação de 90 % de cobre para a razão sólido/líquido superior, 1:20. No final da lixiviação (48 h) a percentagem de recuperação do cobre é muito semelhante para as três razões (Figura 4.7). A Figura 4.8 apresenta a percentagem de recuperação do zinco, sendo esta inferior à percentagem de recuperação do cobre, no entanto ao fim de 24 horas de lixiviação é a razão sólido/líquido de 1:40 que consegue obter maior recuperação de zinco, cerca de 71 %. Os resultados mantêm-se muito próximos até ao final da lixiviação, isto é, até às 48 horas de lixiviação.

A Figura 4.9 apresenta os resultados de recuperação do níquel, sendo que claramente a razão sólido/líquido de 1:40 é a que apresentou maior eficiência de recuperação, atingindo valores de cerca de 89 %. A razão sólido/líquido de 1:20 atingiu uma percentagem de recuperação de níquel de cerca de 34 % e a razão de 80 uma recuperação de cerca de 50 %.

De acordo com estudos prévios, quanto maior for a razão sólido/líquido, maior será a recuperação de cobre atingida. Segundo Yang *et al.* (2012), que testaram várias razões sólido/líquido, a razão sólido/líquido de 1:20 (g/cm^3) permitiu que se atingisse uma percentagem de recuperação de cobre de cerca de 90 %. Assim sendo, segundo estes autores esta seria a razão ideal, no entanto, através da análise dos resultados obtidos, verifica-se que as três razões apresentam percentagens de recuperação de cobre muito idênticas.

4.3.1.4. Efeito do Lixivante

Como a amónia é seletiva para a recuperação do cobre, foi estudado o efeito do sulfato de amónia, bem como o do carbonato de amónia como lixiviantes.

O papel dos sais de amónia é fornecer aniões ao complexo de amónia ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) e protões, de modo a compensar o anião hidróxido gerado durante a formação do complexo de amina. A cinética de lixiviação do cobre é dependente do uso dos diferentes sais de amónia, logo é essencial estudar o efeito dos mesmos (Sun *et al.*, 2016).

Os resultados obtidos com os dois lixiviantes encontram-se nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12.

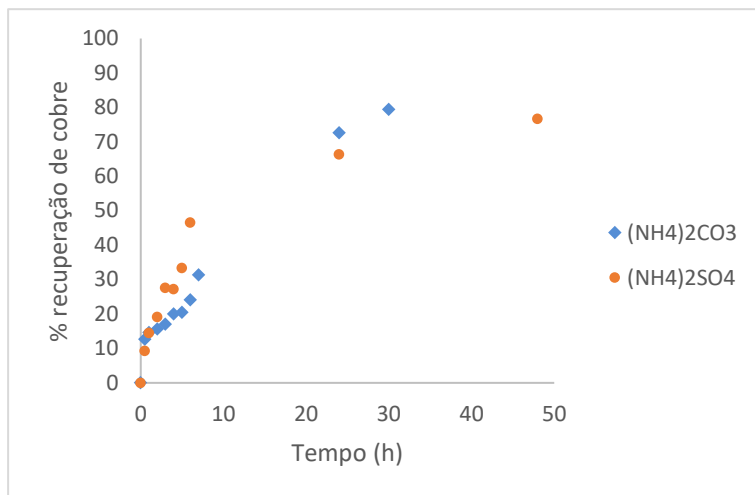


Figura 4. 10: Percentagem de recuperação de cobre- efeito do lixiviante.

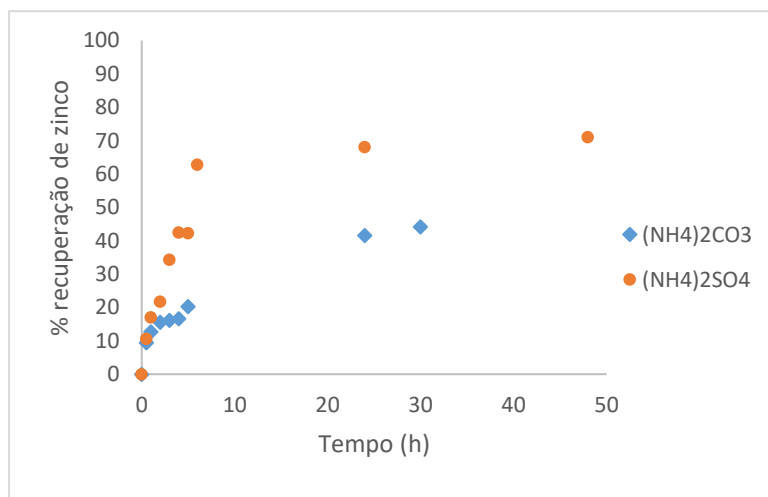


Figura 4. 11: Percentagem de recuperação de zinco- efeito do lixiviante.

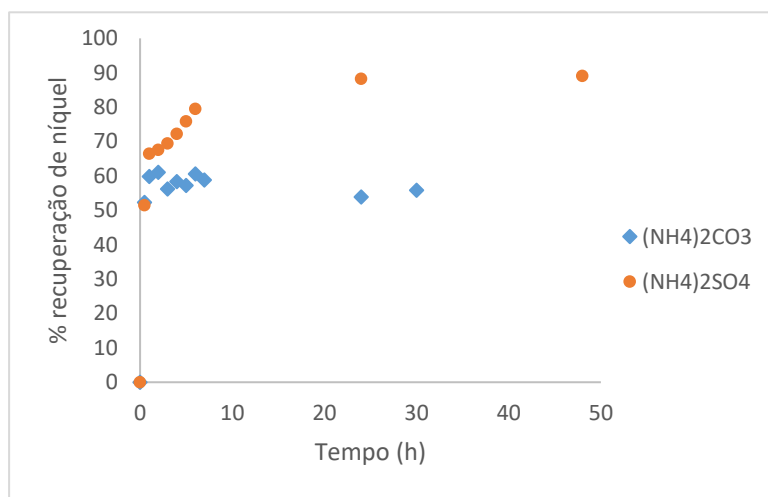


Figura 4. 12: Percentagem de recuperação de níquel- efeito do lixiviante.

Através da análise da Figura 4.10 é possível concluir que a remoção do cobre foi mais eficiente com o uso do carbonato de amônia ao fim de 24 horas, atingindo uma recuperação de 73 %. Para o sulfato de amônia a recuperação foi de 66 %. Este resultado corrobora com estudos reportados por: Sun *et al.* (2016) que concluíram que a lixiviação do cobre das PCI utilizando o carbonato de amônia é mais eficaz do que utilizando sulfato de amônia, sendo que ao final de 4 horas é recuperado quase 90 % de cobre para o primeiro lixivante, baixando este valor em aproximadamente 5 % recorrendo ao segundo lixivante citado, o sulfato de amônia; e por Xiao *et al.* (2013) que também estudaram o efeito de diferentes sais participantes no sistema amoniacal, sendo que utilizando carbonato de amônia atingiram uma eficiência de lixiviação de 45,9 % e com o sulfato de amônia a eficiência reduziu-se aproximadamente para metade (21,8 %).

Analisando as Figuras 4.11 e 4.12 conclui-se que a recuperação quer do zinco, quer do níquel foi mais eficiente utilizando o sulfato de amônia, sendo que ao final de 24 horas foram recuperados cerca de 68 % de zinco e 88 % de níquel com este lixivante.

Apesar disto, existe algum interesse na utilização do sulfato de amônia quando se pretende extrair o cobre numa fase posterior, pois durante o processo de extração eletrolítica (após extração com o solvente orgânico ACORGA) é favorecida a formação de cobre monovalente, que por sua vez favorece a produção de cobre metálico puro com menor consumo energético (Alam *et al.*, 2007).

4.3.1.5. Efeito do Oxidante

Foram estudadas as eficiências de vários oxidantes, já que os metais em PCI são encontrados num estado puro ou em ligas, sendo a sua lixiviação facilitada com a presença dos mesmos, uma vez que é alcançado um estado energético mais estável. As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 representam a percentagem de recuperação dos metais utilizando o ar com dispersão. Para este oxidante foram estudados dois caudais: 160mL ar/min e 800 mL ar/min.

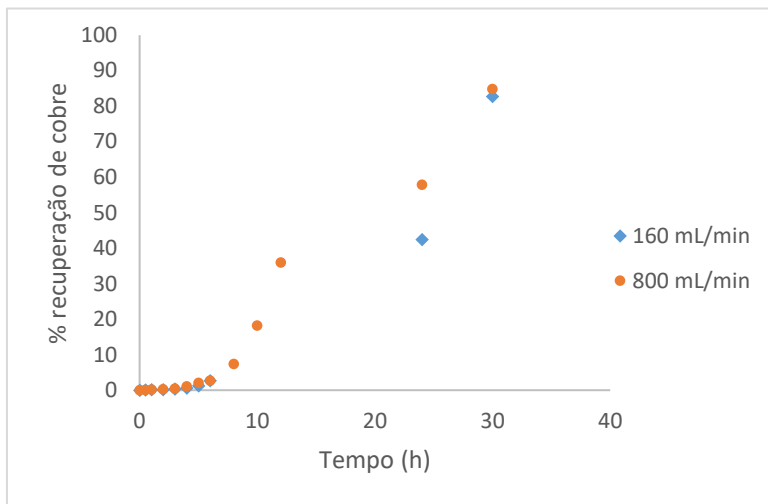


Figura 4. 13: Percentagem de recuperação de cobre- ar com difusão.

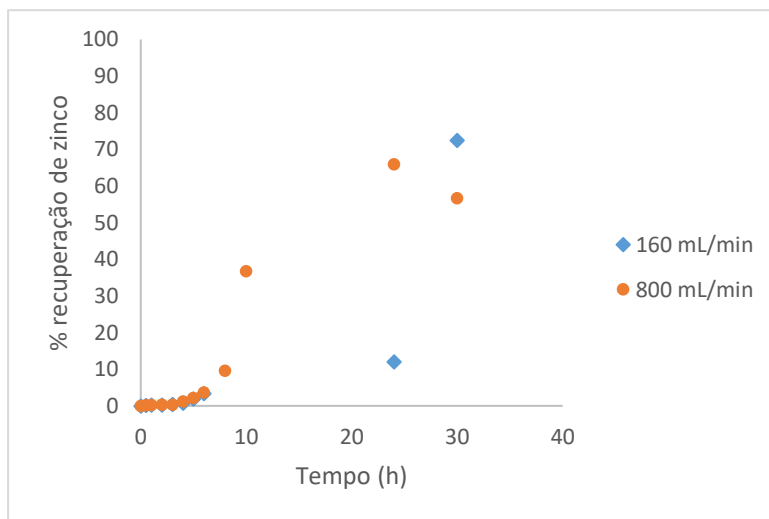


Figura 4. 14: Percentagem de recuperação de zinco- ar com difusão.

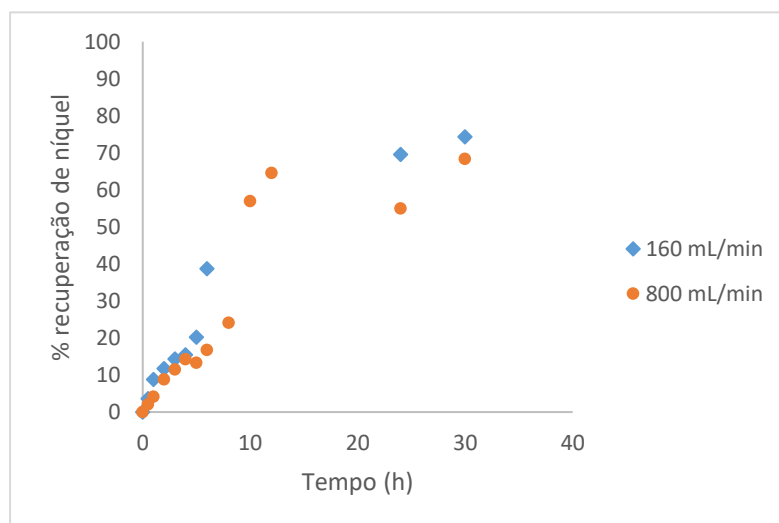


Figura 4. 15: Percentagem de recuperação de níquel- ar com difusão.

Analisando a Figura 4.13 ao final de 30 horas de lixiviação atingiu-se 85 % de recuperação de cobre para a dispersão de ar com o caudal mais elevado, no entanto, a recuperação de cobre utilizando um caudal de ar cinco vezes mais baixo foi praticamente igual. Apesar deste resultado, ao final de 24 horas de lixiviação, a diferença de recuperação para os dois caudais foi significativa, rondando aproximadamente 20 %. Era de esperar que um caudal maior de ar fornecido ao sistema a eficiência de recuperação fosse também maior, já que está a ser inserida maior quantidade de oxigénio, o que faz com que haja maior quantidade de oxidante. Quanto à percentagem de recuperação do zinco o panorama é semelhante, o que pode ser comprovado através da análise da Figura 4.14.

A Figura 4.15. mostra que nas primeiras horas de lixiviação, a percentagem de recuperação do níquel é quase igual para ambos os caudais, oscilando nas últimas horas de reação.

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 comparam a percentagem de remoção dos metais para todos os oxidantes testados, sendo que foram selecionadas as melhores opções, isto é, o ensaio de ar com maior caudal de difusão, ar sem difusão, ar atmosférico, oxigénio e peróxido de hidrogénio.

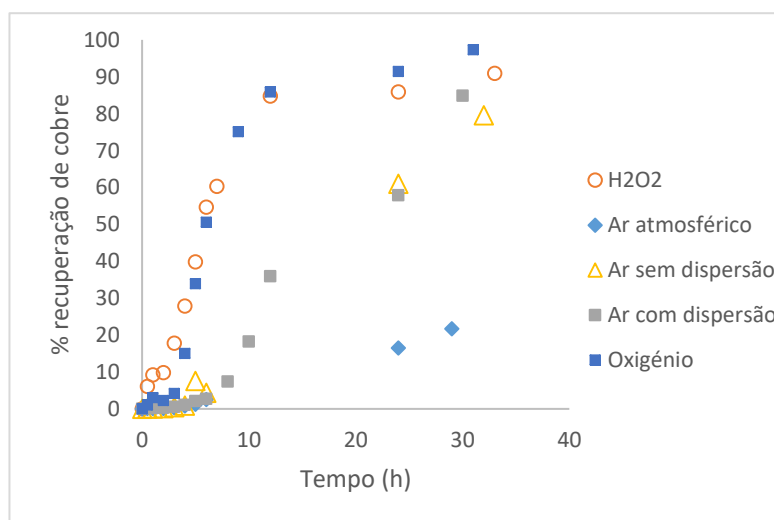


Figura 4. 16: Percentagem de recuperação de cobre- efeito do oxidante.

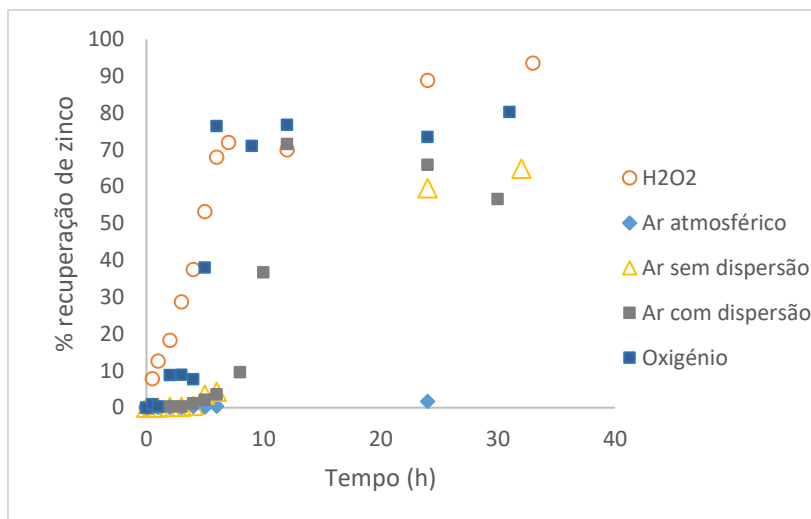


Figura 4. 17: Percentagem de recuperação de zinco- efeito do oxidante.

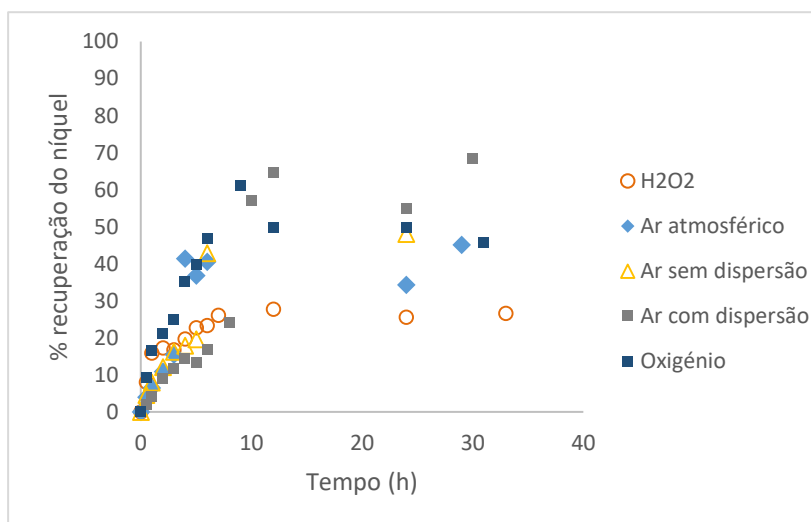


Figura 4. 18: Percentagem de recuperação de níquel- efeito do oxidante.

Através da análise da Figura 4.16 é possível aferir que ao fim de 30 horas de lixiviação o oxigênio foi o oxidante que permitiu obter maior percentagem de recuperação do cobre, aproximadamente 97 %. O peróxido de hidrogénio apresentou resultados muito idênticos com uma recuperação de 91 %. O ar com dispersão e o ar sem dispersão permitiram atingir uma percentagem de recuperação de cobre de cerca de 80 %. O ar atmosférico foi o oxidante menos eficiente na recuperação do cobre, sendo esta de cerca de 22 %.

Analisando a Figura 4.17, percebe-se que o comportamento dos oxidantes na recuperação do zinco foi bastante semelhante ao que aconteceu com a recuperação de cobre, no entanto foi o peróxido de hidrogénio que permitiu ao fim de 30 horas de lixiviação obter uma maior percentagem de recuperação deste metal.

Relativamente à lixiviação do níquel (Figura 4.18) durante as primeiras horas de lixiviação as percentagens de recuperação de níquel foram bastante idênticas, no entanto o ar com difusão foi o que permitiu obter maior recuperação de níquel, sendo esta de aproximadamente 68 % no final da lixiviação. O peróxido de hidrogénio, ao contrário do que aconteceu com os outros metais, não permitiu uma recuperação elevada de níquel. Contrariamente ao que acontece com o cobre e o zinco, o ar atmosférico permitiu lixiviar cerca de 45 % de níquel, percentagem superior em aproximadamente 25 % em relação aos outros dois metais, isto ao fim de 30 horas de lixiviação.

Segundo Yazici e Deveci (2013) sistemas lixiviantes com sulfato de amónia requerem o uso de oxidantes como o peróxido de hidrogénio e iões de Fe^{3+} , já que estes possuem um potencial de redução elevados. É também necessário garantir a regeneração de Cu^{2+} , de modo a manter o rácio de Cu^{2+}/Cu , daí o ar e o oxigénio, especialmente, serem considerados bons oxidantes, este último promovendo um aumento de 14% na lixiviação de cobre das PCI. O aumento do caudal de oxigénio no sistema faz com que a cinética de extração do cobre aumente. No entanto, devido ao facto de o oxigénio ser um oxidante economicamente menos viável que o peróxido de hidrogénio, este último pode ser utilizado como oxidante para a lixiviação de metais como o cobre, já que permite atingir igualmente percentagens de recuperação bastante elevadas.

Xiao *et al.* (2013) concluíram que a eficiência das lixiviações pode diminuir ao longo do tempo, já que o peróxido de hidrogénio funciona como um oxidante forte, o qual previne a redução ou precipitação dos metais oxidados na solução. Este funciona bastante bem no sistema amoniacal, pois a sua adição faz com que haja uma rápida lixiviação inicial, no entanto pode fazer com que a amónia evapore e parte do oxigénio gerado escape se o sistema não for totalmente fechado, sendo por isso necessário controlar todos estes fatores.

4.3.2. *Microchips* e Condutores

Após a avaliação de alguns parâmetros intervenientes na lixiviação dos metais em estudo, foram realizadas lixiviações aos outros dois tipos de amostras das PCI.

Nos *microchips*, foram testadas as condições iniciais também aplicadas aos pins condutores, estas podem ser consultadas através da análise da Tabela 5 do Capítulo 3 e as condições ótimas seleccionadas com base nos resultados obtidos na lixiviação dos pins (2 x a quantidade estequiométrica, razão sólido/líquido 1:40 e velocidade de

agitação de 700 rpm). Nestas condições foram testadas as duas granulometrias obtidas após fragmentação.

As Figura 4.19, 4.20 e 4.21 apresentam os resultados obtidos para a recuperação do cobre, zinco e níquel para os *microchips*.

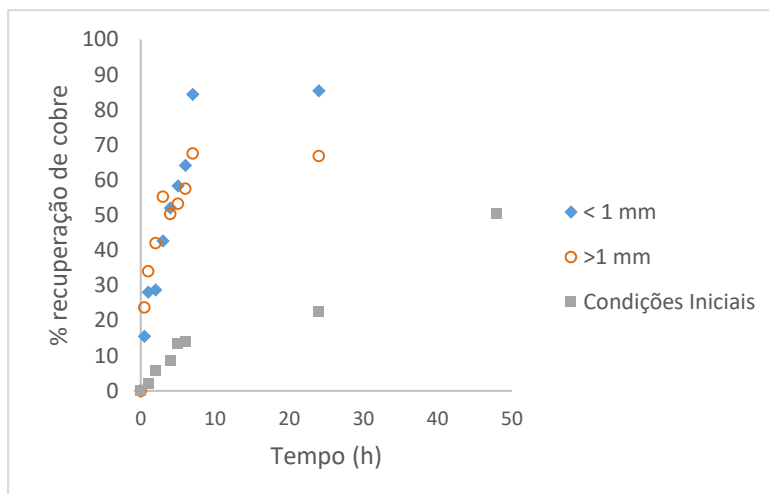


Figura 4. 19: Percentagem de recuperação de cobre nas condições iniciais e ótimas- Microchips.

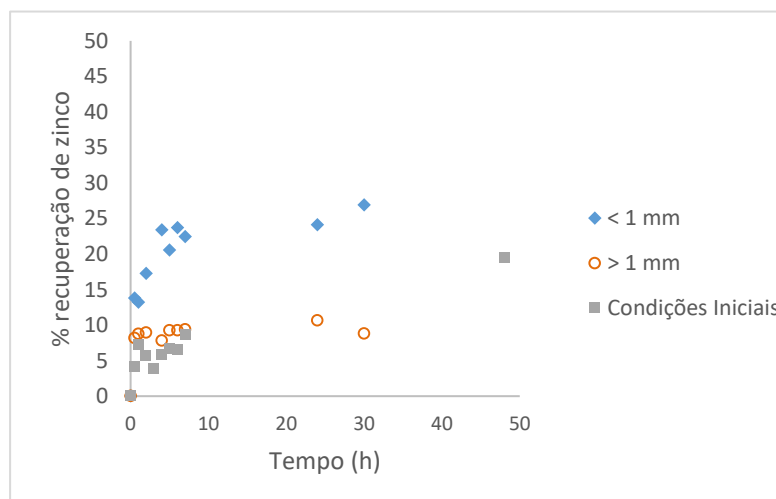


Figura 4. 20: Percentagem de recuperação de zinco nas condições iniciais e ótimas- Microchips.

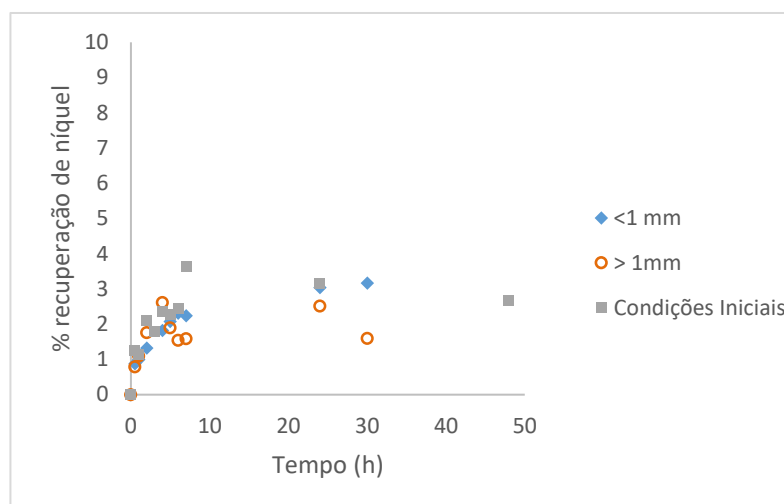


Figura 4. 21: Percentagem de recuperação de níquel nas condições iniciais e ótimas- *Microchips*.

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram que a recuperação do cobre e do zinco foi superior para as condições ótimas aplicadas. Atingiu-se uma percentagem de recuperação de 85 % de cobre nestas condições para os fragmentos de menores dimensões, 67 % para os fragmentos de maiores dimensões e de apenas 22 % nas condições iniciais ao fim de 24 horas. Tal deve-se ao facto de a velocidade de agitação ser de apenas 500 rpm nas condições iniciais, podendo assim impedir a criação de uma dispersão ampla das partículas originando uma diminuição da área superficial a lixiviar.

A percentagem de níquel recuperado foi bastante baixa nos três casos (Figura 4.21). Os resultados obtidos para as condições ótimas podem ser explicados tendo em conta as características das amostras obtidas a partir de cada granulometria de *microchips*, já que com os fragmentos de granulometria superior a 1 mm se encontrava ainda bastante material polimérico (cerca de 30 % do peso total da amostra). Este facto poderá ter contribuído para que a percentagem de recuperação de cobre, e também dos outros metais, fosse inferior relativamente à percentagem de recuperação nos fragmentos de menores dimensões.

Nestes ensaios verificou-se que houve lixiviação de outros metais que inicialmente se encontravam em concentrações consideráveis, como foi o caso do ferro e do chumbo. Nos *microchips* de granulometria inferior, ao fim de 24 horas, foi possível lixiviar-se 12,8 % de ferro e 50,7 % de chumbo, enquanto nos de maior granulometria as percentagens de recuperação de ferro e chumbo foram de 0,51 % e 24,8 %, respetivamente.

Quanto ao estanho, este não foi detetado nas soluções pelo método de análise utilizado neste trabalho.

Relativamente aos condutores foram testadas as condições iniciais também aplicadas aos *microchips* e as condições ótimas selecionadas após lixiviação dos pins condutores. Os resultados encontram-se expressos nas Figuras 4.22 e 4.23.

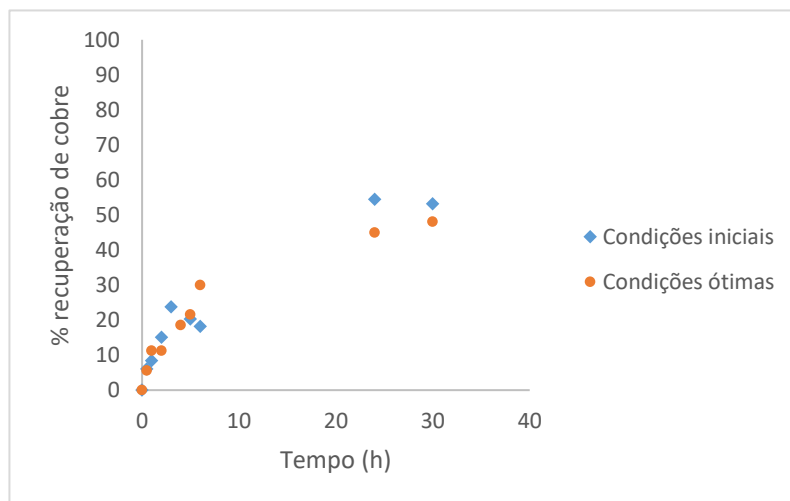


Figura 4. 22: Percentagem de recuperação de cobre- Condutores.

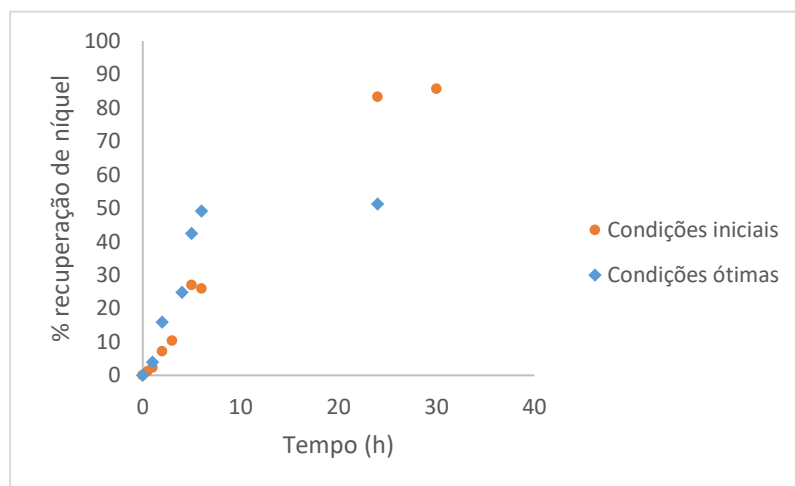


Figura 4. 23: Percentagem de recuperação de níquel-Condutores.

Contrariamente aos outros componentes, as condições ótimas testadas não se mostraram mais eficazes na lixiviação do cobre e do níquel (Figura 4.22) embora nas primeiras horas de lixiviação a percentagem de recuperação de cobre dos condutores para ambas as condições é bastante semelhante ao longo do tempo de lixiviação, atingindo ao fim de 30 horas de reação aproximadamente 50 % de recuperação. Já em termos de recuperação do níquel, esta tem um comportamento exponencial durante as primeiras 6 horas de lixiviação, sendo que nas condições ótimas permitem a

recuperação de cerca de 85 % deste metal, ou seja 25 % mais do que nas condições iniciais (Figura 4.23).

Relativamente à lixiviação do ferro, elemento presente nos condutores, este não foi detetado nas soluções.

No Anexo IV encontra-se um exemplo de cálculo para os resultados obtidos após lixiviação.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a recuperação de metais em três componentes de placas de circuito impresso recorrendo ao processo hidrometalúrgico.

A etapa de processamento físico-mecânico foi fundamental, já que permitiu a separação do material polimérico do material metálico.

A quantificação dos metais presentes em cada componente permitiu determinar a viabilidade da extração dos mesmos, sobretudo cobre, zinco e níquel. Assim, os pins condutores foi o componente que apresentou maior concentração de cobre com 65,1 %, seguido dos *microchips* com 56,9 % e dos condutores com 17,2 %. Quanto ao ouro, foram os condutores que apresentaram maior concentração deste metal, 0,42 %. Na lixiviação dos pins condutores conclui-se que alterando a razão sólido/líquido, as variações de recuperação são pouco significativas, podendo optar-se pela que permite uma maior poupança de reagentes. Quanto à quantidade estequiométrica do lixiviante é a de 2 vezes que permite atingir maior recuperação de metais, 91 % no caso do cobre. A velocidade de agitação superior, 700 rpm, foi a que apresentou melhores resultados de recuperação dos metais lixiviados. Relativamente ao oxidante, o oxigénio assegura 97 % de recuperação de cobre ao fim de 30 horas de lixiviação, contudo o peróxido de hidrogénio possibilita a lixiviação de 91 % deste metal, podendo este ser um oxidante mais satisfatório a nível económico. O carbonato de amónia ao fim de 24 horas de lixiviação conseguiu maior recuperação de cobre relativamente ao sulfato de amónia, sendo esta 7 % superior, no entanto para posterior extração o sulfato de amónia favorece a formação de cobre metálico puro com menor consumo energético, sendo, então, vantajoso a sua utilização.

Relativamente aos *microchips* foi estudada a lixiviação de duas granulometrias distintas, sendo que a recuperação do cobre foi mais elevada nas partículas de menor granulometria (85 %), já que estas eram bastante uniformes. Nestes componentes também se verificou lixiviação de ferro e chumbo, embora em pequenas quantidades, em adição ao cobre, zinco e níquel.

Os condutores, componentes com menor percentagem de cobre na sua constituição, apresentaram a menor percentagem de recuperação deste metal face aos outros componentes. A percentagem de recuperação para ambas as condições estudadas (iniciais e ótimas) foi bastante semelhante, de aproximadamente 50 %. O sistema amoniacal permitiu a lixiviação de níquel, sendo que o ferro não foi lixiviado.

6. CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A recuperação de metais das PCI é um tema bastante atual na medida em que são produzidas cada vez maiores quantidades de REEE.

Assim, seria interessante o estudo da recuperação de metais dos componentes das PCI aqui tratados variando outros parâmetros de lixiviação, tais como temperatura e utilização de outros sais amoniacais.

Devido ao facto de a amónia ser um elemento bastante volátil, seria também interessante estudar a lixiviação num sistema completamente fechado, de modo a ser possível avaliar eventuais perdas de solução.

Quanto aos microchips, era interessante o estudo de outros processos de separação das frações metálica e não metálica, possibilitando-se maior eficiência na recuperação dos metais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abrantes, R., (2009). *Reciclagem de Placas de Circuito Impresso: Otimização da Operação de Processamento Físico*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico

Akcil, A., Erust, C., Sekhar, C., Ozgun, M., Sahin, M., Tuncuk, A., (2015). *Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants - A review*, Waste Management, 45, pp. 258-271

Alam, M.S., Tanaka, M., Koyama, K., Oishi, T., Lee, J.C., (2007). *Electrolyte purification in energy-saving monovalent copper electrowinning processes*, Hydrometallurgy, 87 (1-2) pp. 36-44

Alguacil, F. J., Caravaca, C., Mochón, J., Sastre, A. (1997). *Solvent extraction of Au (CN)₂-1 with mixtures of the amine Primene JMT and the phosphine oxide Cyanex 923*. Hydrometallurgy, 44(3), pp. 359-369

APA: Agência Portuguesa do Ambiente, (2016). *Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos (REEE)*

Birloaga, I., Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., Vegliò, F., (2013). *Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery*, Waste Management, 33(4), pp. 935-941

Bralla, J.G., (1996). *Design for Excellence*

Cayumil, R., Ikram-Ul-Haq, M., Khanna, R., Saini, R., Mukherjee, P.S., Mishra, B.K., Sahajwalla, V., (2017). *High temperature investigations on optimising the recovery of copper from waste printed circuit boards*, Waste Management

Choi, M.S., Cho, K.S., Kim, D.S., Kim, D.S., (2004). *Microbial Recovery of Copper from Printed Circuit Boards of Waste Computer by Acidithiobacillus ferrooxidans*, Journal of Environmental Science and Health, 39

Creamer, N.J., Baxter-Plant, V.S., Henderson, J., Potter, M., Macaskie, L.E., (2006). *Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by Desulfovibrio desulfuricans*, Biotechnol, pp. 1475-1484

Cui, J., Forssberg, E., (2003). *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review*, Journal of Hazardous Materials, 99(3), pp. 243-263

Cui, J., Zhang, L., (2008). *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review*, Journal of Hazardous Materials, 158 (2-3), pp.228-256

Dangtungee, R., Somchua, S., Siengchin, S., (2012). *Recycling glass fiber/epoxy resin of waste printed circuit boards: morphology and mechanical properties*, Journal of Mechanics of Composite Materials, 48(3), pp. 325-330

Dorin, R., Woods, R., (1991). *Determination of leaching rates of precious metals by electrochemical techniques*, Journal of Applied Electrochemistry, 21(5), pp. 419-424

Duan, H., Hou, K., Li, J., Zhu, X., (2011). *Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns*, Journal of Environmental Management, 92(3), pp. 392-399

Duan, H., Wang, Z., Yuan, X., Wang, S., Guo, H., Yang, X., (2017). *A novel sandwich supported liquid membrane system for simultaneous separation of copper, nickel and cobalt in ammoniacal solution*, Separation and Purification Technology, 173, pp.323-329

European Standard: Digestion of soil, sludge and biowaste and waste for the extraction of aqua regia soluble elements

Ficeriová, J., Balaz, P., Gock, E., (2011). *Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste*, Acta Montanistica Slovaca

Fiúza, A., Processos de concentração e purificação. In Hidromineralurgia (pp. 187-281), 2015, Porto.

Flandinet, L., Tedjar, F., Ghetta, V., Fouletier, J., (2012). *Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts*, Journal of Hazardous Materials, 213, pp.485-490

Fouad, O.A., Abdel Basir, S.M., (2005). *Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards*, Powder Technology, 159 (3), pp.127-134

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

Goosey, M., Kellner, R., (2003). *Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs)*, Circuit World, 29 (3), pp.33-37

Guo, J., Guo, J., Xu, Z., (2009). *Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review*, Journal of Hazardous Materials, 168 (2), pp.567-590

Ha, V., Lee, J.C., Jeong, J., Hai, H.T., Jha, M.K., (2010). *Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones*, Journal of Hazardous Materials, 178 (1), pp. 1115-1119

Hall, W.J., Williams, P.T., (2007). *Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. Resources, Conservation and Recycling*, 51 (3). pp. 691-709

He, W., Xu, M., Huang, C., Ma, X., Li, G., Huang, J., (2006). *WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China*, Journal of Hazardous Materials, 136, pp. 502-512

Huang, Z., Xie, F., Ma, Y., (2011). *Ultrasonic recovery of copper and iron through the simultaneous utilization of printed circuit boards (PCB) spent acid etching solution and PCB waste sludge*, Journal of Hazardous Materials, 185, pp. 155-161

Hyk, W., Kitka, K., (2017). *Highly efficient and selective leaching of silver from electronic scrap in the base-activated persulfate - ammonia system*, Waste Management, 60, pp. 601-608

Jadhav, U., Hocheng, H., (2015). *Hydrometallurgical recovery of metals from large printed circuit boards pieces*, Scientific Reports, 5

Jing-Ying, L., Xiu-Li, X., Wen-Quan, L., (2012). *Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones*, Waste Management, 32 (6), pp. 1209-1212

Khanna, R., Cayumil, R., Mukherjee, P.S., Sahajwalla, V., (2014). *A Novel Recycling Approach for Transforming Waste Printed Circuit Boards into a Material Resource*, *Procedia Environmental Sciences*, 21, pp. 42-54

Kim, E., Kim, M., Lee, J., Pandey, B.D., (2011). *Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process*, *Journal of Hazardous Materials*, 198, pp. 206-215

Koyama, K., Tanaka, M., Lee, J., (2006). *Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution* *Materials Transactions*, 47 (7), pp. 1788 -1792

Koyanaka, S., Endoh, S., Ohya, H., Iwata, H., (1997). *Particle shape of copper milled by swing-hammer-type impact mill* *Powder Technology*, 90(2), pp. 135-140

Koyanaka, S., Ohya, H., Lee, J., Iwata, H., Endoh, S., (2000). *Impact milling of printed circuit board wastes for resources recycling and evaluation of the liberation using heavy medium separation*, *Journal Society Powder Technology*, 18, pp. 194-199

Li, J., Xu, X., Liu, W., (2012). *Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones*, *Waste Management*, 32 (6), pp. 1209-1212

Liu, J.C., Kao T.H., (2003) *Extraction of Cu and Pb from printed circuit board sludge using ammonia solutions*, *Water Society Technology*, 47 (1), pp. 167-172

Liu, R., Shieh, R., Ruth, R.S., Yeh, Y.L. Lin, C.H., (2009). *The general utilization of scrapped PC board*, *Waste Management*, 29 (11), pp. 2842-2845

Madenoglu, H., (2005). *Recovery of some metals from electronic scrap*, Master Thesis, Ege University, Institute of Science, Izmir

Maguyon, M.C.C., Catalino, G., Alfafara, G., Migo, V.P., Movillon, J.L., Rebanco, C.M., (2012). *Recovery of copper from spent solid printed circuit board (PCB) wastes of a PCB manufacturing facility by two-step sequential acid extraction and electrochemical deposition*, *Journal of Environmental Science and Management*, 15 (1)

Mata, Y.N., Torres, E., Blásquez, M.L., Ballester, A., González, F., Munoz, J.A., (2008). *Gold (III) biosorption and bioreduction with the brown alga Fucus vesiculosus*, Journal Hazard Materials, 166 (2-3)

Montero, R., Guevara, A., de la Torre, E., (2012). *Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using Leaching Column Technique*, Journal of Earth Science and Engineering 2, pp. 590-595

Oh, C.J., Lee, S.O., Yang, H.S., Ha, T.J., Kim, M.J., (2003). *Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards*, Journal of the Air and Waste Management Association, 53 (7), pp. 897-902

Oishi, T., Koyama, K., Konishi, H., Tanaka, M., Lee, J.C., (2007). *Influence of ammonium salt on electrowinning of copper from ammoniacal alkaline solutions*, Electrochimica Acta, 53 (1), pp. 127-132

Oishi, T., Koyama, K., Alam, S., Tanaka, M. Lee, J.-C., (2007). *Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions*, Hydrometallurgy, 89 (1-2), pp. 82-88

Oliveira, P. (2012). *Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia*. Tese de Doutorado. Instituto Superior Técnico

Ongondo, F.O., Williams, I.D., Cherrett, T.J., (2011). *How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes*, Waste Management, 31, pp. 714-730

Park, Y.J., Derek, J., (2009). *Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards*, Journal of Hazardous Materials, 164 (2-3) pp. 1152-1158

Peng, M., Layiding, W., Dong, X., Jiangang, G., Guanghong, D., (2004). *A physical process for recycling and reusing waste printed circuit boards*, IEEE, USA

Petter, P.M., Halmenschlager, Veit, H.M., Bernardes, A.M., (2015). *Leaching of gold and silver from printed circuit board of mobile phones*, Revista Escola de Minas, 68(1), pp. 61-68

Quinet, P., Proost, J., Van Lierde, A., (2005). *Recovery of Precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes*

Khanna, R., Cayumil, R., Mukherjee, P.S., Sahajwalla, V., (2014). *A novel recycling approach for transforming waste printed circuit boards into a material resource*, *Procedia Environmental Sciences*, 21, pp. 42-54

Robinson, B.H., (2009). *E-waste: An assessment of global production and environmental impacts*, *Science of The Total Environment*, 408(2) pp. 183-191

Santos, D., *Gestão de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos-Proposta de Modelo Integrado de Operação*, Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, UTAD, Vila Real, 2014;

Sheng P.P., Etsell, T.H., (2007). *Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia*. *Waste Management Resources*, (4)

Sun, Z.H.I., Xiao, Y., Sietsma, J., Agterhuis, H., Yang, Y., (2016). *Complex electronic waste treatment -an effective process to selectively recover copper with solutions containing different ammonium salts*, *Waste Management*, 57, pp. 140-148

Syed, S. (2012). *Recovery of gold from secondary sources—A review*, *Hydrometallurgy*, 115-116, pp. 30-51

Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H. (2012). *Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling*, *Minerals Engineering*, 25(1), pp. 28-37

Veit, H.M., Diehl, T.R., Salami, A.P., Rodrigues, J.S., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., (2005). *Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap*, *Waste Management*, 25(1), pp. 67-74

Veit, H.M., Pereira, CC., Bernardes, A.M., (2002). *Using mechanical processing in recycling printed wiring boards*, 54(6), pp 45-47

Veit, H.M., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Tenório, J.A.S., Malfatti, C.F., (2006). *Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy*, Journal of Hazardous Materials, 137 (3), pp. 1704-1709

Wang, J., Bai, J., Xu, J., Liang, B., (2009). *Bioleaching of metals from printed wire boards by and their mixture*, Journal of Hazardous Materials, 172 (2), pp.1100-1105

Xiang, Y., Wu, P., Zhu, N., Zhang, T., Liu, W., Wu, J., Li,P., (2010). *Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage*, Journal of Hazardous Materials, 184 (1), pp. 812-818

Xiao,Y., Yang, Y., van den Berg, J., Sietsma, J., Agterhuis, H., Visser, G., Bol,D.,(2013). *Hydrometallurgical recovery of copper from complex mixtures of end-of-life shredded ICT products*, Hydrometallurgy, 140, pp. 128-134

Yang, J-G., Wu, Y-T., Li, J., (2012). *Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards*, Hydrometallurgy, 121-124, pp. 1-6

Yazici, E.Y., Deveci, H., (2013). *Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in HSO-CuSO-NaCl solutions*, Hydrometallurgy, 139, pp. 30-38

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

Zhang, S., Forssberg, E., (1997). *Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap*, Resources, Conservation and Recycling, 21 (4), pp. 247-269

Zhou, Y., Qiu, K., (2010). *A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards*, Journal of Hazardous Materials, 175 (1-3) pp. 823-828

Anexos

Anexo I - Retas de Calibração dos Metais

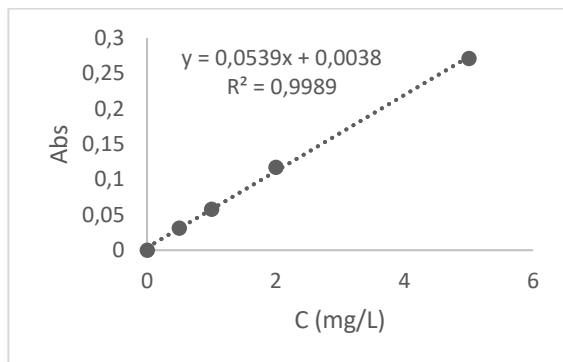


Figura I. 1: Retas de calibração do cobre.

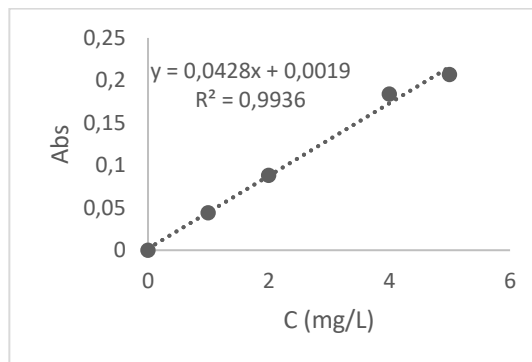


Figura I. 2: Retas de calibração da prata.

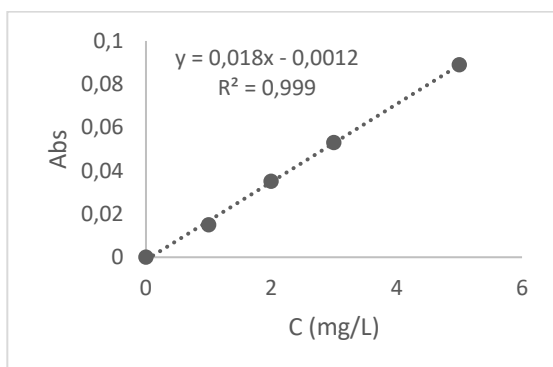


Figura I. 3: Retas de calibração do ferro.

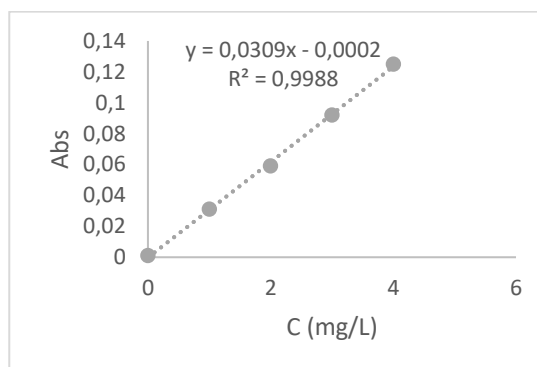


Figura I. 4: Retas de calibração do níquel.

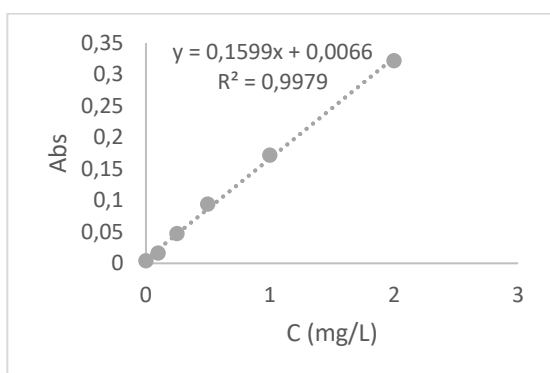


Figura I. 5: Retas de calibração do zinco.

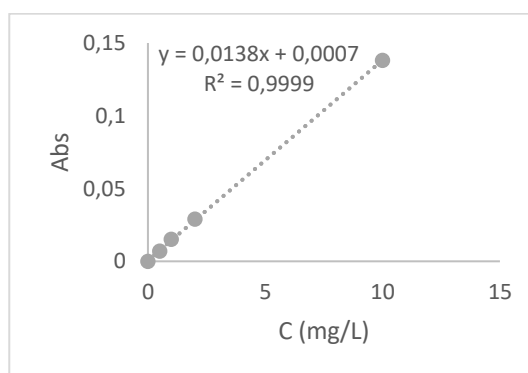


Figura I. 6: Retas de calibração do ouro.

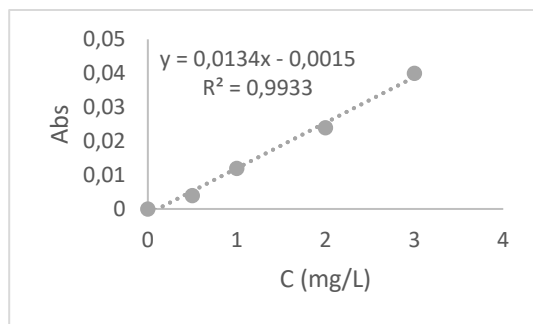


Figura I. 7: Reta de calibração do estanho.

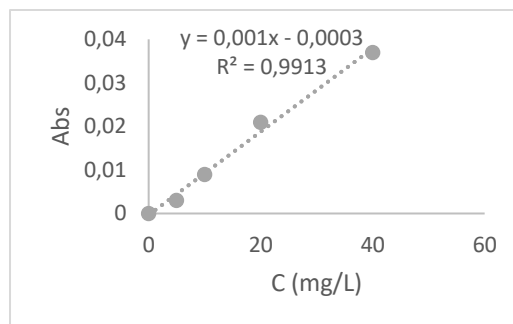


Figura I. 8: Reta de calibração do chumbo.

Anexo II - Cálculos dos Reagentes Utilizados nas Lixiviações

Sulfato de Amónia:

$$C = 2 \text{ M}$$

$$C = 2 \times 132,14 = 264,28 \text{ M}$$

$$m = 0,1 \times 264,28 = 26,43 \text{ g}$$

Carbonato de Amónia:

$$C = 2 \text{ M}$$

$$C = 2 \times 96,09 = 192,18 \text{ M}$$

$$m = 0,1 \times 192,18 = 19,22 \text{ g}$$

Amónia:

$$C = 5 \text{ M}$$

$$C = 5 \times 17 = 85 \text{ M}$$

$$m = 0,1 \times 85 = 8,5 \text{ g}$$

$$(100 \text{ g} \times 8,5 \text{ g}) / 28 \text{ g NH}_3 = 30,4 \text{ g}$$

$$\rho = m/V \leftrightarrow V = 0,90 \times 30,4 = 34 \text{ mL}$$

Anexo III - Resultados Após Digestão em Água-Régia

Tabela III. 1: Percentagem de cobre determinada por EAA nos microchips, nos pins condutores e nos condutores.

Amostras	Massa Componente (g)	Fator de diluição	C (mg/L)	C (%)	C média (%)	Desvio
MC I	1,0052	1000	5058,9	50,3	56,9	4,0
MC II	1,0111		6180,4	61,1		
MC III	1,0034		5858,7	58,4		
MC IV	1,0824		6189,6	57,2		
MC V	1,0802		6189,6	57,3		
P I	1,0752	500	6951,7	64,7	65,1	1,4
P II	1,0276		6501,3	63,3		
P III	1,0585		7009,3	66,2		
P IV	1,0485		6943,5	66,2		
CI	1,1422	500	1652,35	14,47	17,2	2,4
CII	1,0154		1853,5	18,25		
CIII	1,1440		2152,4	18,81		

Tabela III. 2: Percentagem de prata determinada por EAA nos microchips e nos pins condutores.

Amostras	Massa Metal (g)	Fator de diluição	C (mg/L)	C (%)	C média (%)	Desvio
MC I	1,0052	50	1,295	1,29E-02	0,11	0,02
MC II	1,0111		12,455	1,23E-01		
MC III	1,0034		10,085	1,01E-01		
MC IV	1,0824		3,775	3,49E-02		
MC V	1,0802		11,85	1,10E-01		
P I	1,0752	s/diluição	0,0932	8,67E-04	0,0010	0,0004
P II	1,0276		0,0919	8,94E-04		
P III	1,0585		0,0873	8,25E-04		
P IV	1,0485		0,1619	1,54E-03		

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela III. 3: Percentagem de ferro determinada por EAA nos microchips, pins condutores e condutores.

Amostras	Massa Metal (g)	Fator de diluição	C (mg/L)	C (%)	C média (%)	Desvio
MC I	1,0052	1000	1246,2	12,40	11,8	0,7
MC II	1,0111		1275,8	12,62		
MC III	1,0034		1167,7	11,64		
MC IV	1,0824		1185	10,95		
MC V	1,0802		1216,1	11,26		
P I	1,0752	s/diluição	3,8265	0,04	0,003	0,008
P II	1,0276		2,8792	0,03		
P III	1,0585		1,738	0,02		
P IV	1,0485		2,7553	0,03		
CI	1,1422	s/diluição	0,6912	0,01	0,01	0,00
CII	1,0154		0,6981	0,01		
CII	1,1440		0,6098	0,01		

Tabela III. 4: Percentagem de níquel determinada por EAA nos microchips, pins condutores e condutores.

Amostras	Massa Metal (g)	Fator de diluição	C (mg/L)	C (%)	C média (%)	Desvio
MC I	1,0052	1000	784,2	7,80	7,9	0,3
MC II	1,0111		817,7	8,09		
MC III	1,0034		828,8	8,26		
MC IV	1,0824		817,7	7,55		
MC V	1,0802		839,2	7,77		
P I	1,0752	100	76,1	0,71	0,8	0,0
P II	1,0276		80,4	0,78		
P III	1,0585		80,2	0,76		
P IV	1,0485		83,06	0,79		
CI	1,1422	50	91,91	0,80	1,23	0,41
CII	1,0154		127,765	1,26		
CIII	1,1440		186,455	1,63		

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela III. 5: Percentagem de zinco determinada por EAA nos microchips e nos pins condutores.

Amostras	Massa Metal (g)	Fator de diluição	C (mg/L)	C (%)	C média (%)	Desvio
MC I	1,0052	50	12,305	0,12	0,2	0,1
MC II	1,0111		23,5	0,23		
MC III	1,0034		15,74	0,16		
MC IV	1,0824		28,065	0,26		
MC V	1,0802		50,44	0,47		
P I	1,0752	1000	2177,9	20,26	19,7	1,1
P II	1,0276		2060,9	20,06		
P III	1,0585		1908,8	18,03		
P IV	1,0485		2143,9	20,45		

Tabela III. 6: Percentagem de ouro determinada por EAA nos microchips, pins condutores e condutores.

Amostras	Massa Metal (g)	Fator de diluição	C (mg/L)	C (%)	C média (%)	Desvio
MC I	1,0052	s/diluição	1,721	1,71E-02	0,02	0,04
MC II	1,0111		0,9097	9,00E-03		
MC III	1,0034		0,8397	8,37E-03		
MC IV	1,0824		1,2786	1,18E-02		
MC V	1,0802		1,399	1,30E-02		
P I	1,0752	s/diluição	0,8226	7,65E-03	0,01	0,007
P II	1,0276		0,7887	7,68E-03		
P III	1,0585		2,3711	2,24E-02		
P IV	1,0485		1,1425	1,09E-02		
CI	1,1422	10	40,694	0,36	0,42	0,06
CII	1,0154		43,581	0,43		
CIII	1,1440		55,18	0,48		

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela III. 7: Percentagem de chumbo determinada por EAA nos microchips e nos pins condutores.

Amostras	Massa Metal (g)	Fator de diluição	C (mg/L)	C (%)	C média (%)	Desvio
MC I	1,0052	100	242,38	2,41	3,0	0,4
MC II	1,0111		286,66	2,84		
MC III	1,0034		313,58	3,13		
MC IV	1,0824		322,9	2,98		
MC V	1,0802		367,07	3,40		
P I	1,0752	10	10,177	0,09	0,2	0,1
P II	1,0276		6,86	0,07		
P III	1,0585		37,775	0,36		
P IV	1,0485		18,275	0,17		

Tabela III. 8: Percentagem de estanho determinada por EAA nos microchips e nos pins condutores.

Amostras	Massa Metal (g)	Fator de diluição	C (mg/L)	C (%)	C média (%)	Desvio
MC I	1,0052	50	1358,27	13,51	13,1	3,2
MC II	1,0111		817,2	8,08		
MC III	1,0034		1617,87	16,12		
MC IV	1,0824		1693,6	15,65		
MC V	1,0802		1308,61	12,11		
P I	1,0752	s/diluição	57,5249	0,54	1,0	0,7
P II	1,0276		42,2036	0,41		
P III	1,0585	10	204,436	1,93		
P IV	1,0485		103,402	0,99		

Anexo IV - Resultados das Lixiviações

Tabela IV-1: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores a 130 rpm com $C_i = 16\,7435\text{ mg/L}$.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	2,9262	500	1463,1	8,90
1	3,4408		1720,4	10,47
2	4,8138		2406,9	14,65
3	1,0404	2500	2601	15,83
4	1,1469		2867,25	17,45
5	1,3547		3386,75	20,61
6	1,5827		3956,75	24,08
7	1,7712		4428	26,94
24	2,182		5455	33,19
48	2,5166		6291,5	38,28

Tabela IV-3: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores a 130 rpm com $C_i = 202\text{ mg/L}$.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,8039	100	80,39	39,80
1	1,132		113,2	56,05
2	1,0679		106,79	52,88
3	1,0418		104,18	51,58
4	1,1918		119,18	59,01
5	1,1949		119,49	59,16
6	1,244		124,4	61,60
7	1,2732		127,32	63,04
24	1,4067		140,67	69,65
48	1,2415		124,15	61,47

Tabela IV-2: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores a 130 rpm com $C_i = 2485\text{ mg/l}$.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,885	500	442,5	8,90
1	1,0708		535,4	10,77
2	1,3543		677,15	13,62
3	0,5601	2500	1400,25	28,15
4	0,4773		1193,25	23,99
5	0,5462		1365,5	27,46
6	0,6631		1657,75	33,33
7	0,7257		1814,25	36,48
24	0,8077		2019,25	40,60
48	1,0238		2559,5	51,46

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-4: Resultados para o cobre das lixiviações de pins condutores a 500 rpm, 4 vezes a quantidade estequiométrica e razão líquido/sólido de 40 com $C_i = 16\ 320$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	2,3178	500	1158,875	9
1	3,5800		1789,975	14
2	1,8675	2500	4668,75	19
3	2,9550		7387,375	28
4	1,8380		4594,875	27
5	3,0580		7644,9375	33
6	3,5439		8859,625	46
24	4,5892		11473	66
48	5,3123		13280,75	77

Tabela IV-6: Resultados para o níquel das lixiviações de pins condutores a 500 rpm, 4 vezes a quantidade estequiométrica e razão líquido/sólido de 40 com $C_i = 200$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,0321	100	103,210	51
1	1,3401		134,010	67
2	1,3688		136,880	68
3	1,4143		141,430	69
4	1,4785		147,855	72
5	1,5605		156,054	76
6	1,6425		164,253	79
24	1,8338		183,383	88
48	1,8612		186,116	89

Tabela IV-5: Resultados para o zinco das lixiviações de pins condutores a 500 rpm, 4 vezes a quantidade estequiométrica e razão líquido/sólido de 40 com $C_i = 2\ 470$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,0518	500	525,9	11
1	1,2621		631,05	17
2	0,6340	2500	1584,875	22
3	1,0940		2735	34
4	0,8664		2165,875	42
5	1,1844		2960,875	42
6	1,2468		3117	63
24	1,4933		3733,25	68
48	1,4711		3677,75	71

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-7: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores a 700 rpm com $C_i = 16\,325$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação	
0	0	–	–	0	
0,5	1,2737	2500	3184,25	19,50	
1	1,7698		4424,5	27,10	
2	2,425		6062,5	37,13	
3	3,2009		8002,25	49,01	
4	4,1296		10324	63,23	
5	4,8656		12164	74,50	
6	4,9301		12325,25	75,49	
24	6,0222		15055,5	89,00	
30	6,1288		15322	90,10	
48	3,3568		5000	16784	98,19

Tabela IV-9: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores a 700 rpm com $C_i = 100$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,2103	100	121,03	60,32
1	1,2819		128,19	63,89
2	1,3484		134,84	67,20
3	1,3897		138,97	69,26
4	1,2842		128,42	64,00
5	1,1844		118,44	59,03
6	1,2597		125,97	62,78
24	1,323		132,3	65,94
30	1,3435		134,35	66,96
48	1,5248		152,48	76,00

Tabela IV-8: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores a 700 rpm com $C_i = 2\,470$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,2995	500	649,75	13,15
1	2,2174		1108,7	22,44
2	0,6329	2500	1582,25	32,02
3	0,8164		2041	41,31
4	0,9614		2403,5	48,65
5	1,1932		2983	60,37
6	1,1449		2862,25	57,93
24	0,4106	6250	2566,25	51,94
30	0,401		2506,25	50,72
48	0,43		2687,5	54,39

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-10: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com 1 vez a quantidade estequiométrica com $C_i = 16\ 555\ \text{mg/L}$.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,5423	500	271,15	1,64
1	0,4727		236,35	1,43
2	0,2812		140,6	0,85
3	2,1728		1086,4	6,56
4	2,0383		1019,15	6,16
5	1,3756	2500	3439	20,77
6	1,3986		3496,5	21,12
24	3,0177		7544,25	45,57
30	4,3171		10792,75	65,20
48	2,9054		7263,5	43,88

Tabela IV-12: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com 1 vez a quantidade estequiométrica com $C_i = 204\ \text{mg/L}$.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,2247	10	2,247	1,10
1	1,1698		11,698	5,75
2	2,2753		22,753	11,18
3	3,3521		33,521	16,48
4	4,6058		46,058	22,64
5	0,7555	100	75,55	37,14
6	0,6352		63,52	31,22
24	0,5855		58,55	28,78
30	0,6911		69,11	33,97
48	0,5505		55,05	27,06

Tabela IV-11: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com 1 vez a quantidade estequiométrica com $C_i = 5\ 005\ \text{mg/L}$.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,1072	100	110,72	2,21
1	0,4213	500	210,65	4,20
2	0,5889		294,45	5,88
3	1,0247		512,35	10,23
4	1,1320		566	11,30
5	1,0973		548,65	10,95
6	1,2921	646,05	12,90	
24	1,8135	906,75	18,10	
30	1,8135	906,75	18,10	
48	1,914	957	19,10	

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-13: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com 2 vezes a quantidade estequiométrica com $C_i = 16\ 375\ \text{mg/L}$.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,9727	500	986,325	6
1	3,0219		1510,925	9
2	1,6577		828,825	10
3	1,1820	2500	2954,875	18
4	1,8606		4651,375	28
5	2,6752		6687,875	40
6	3,6867		9216,625	55
7	4,0428		10106,88	60
12	5,7711		14427,75	85
24	5,8561		14640,19	86
33	6,2328		15582	91

Tabela IV-15: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com 2 vezes a quantidade estequiométrica com $C_i = 200\ \text{mg/L}$.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,7813	10	17,8125	8
1	3,5600		35,5995	16
2	3,8767		38,7665	17
3	3,7917		37,9165	17
4	4,4606		44,606	20
5	5,0907		50,9065	23
6	5,2555		52,555	23
7	5,4028		54,028	26
12	5,7914		57,914	28
24	5,8560		58,56	26
33	6,1304		61,304	27

Tabela IV-14: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com 2 vezes a quantidade estequiométrica com $C_i = 4\ 955\ \text{mg/L}$.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,7802	500	390,1	8
1	1,2598		629,9	13
2	1,8370		918,475	18
3	0,5792	2500	1447,875	29
4	0,7585		1896,125	38
5	1,0829		2707,25	53
6	1,3891		3472,75	68
7	1,4647		3661,75	72
12	1,4510		3627,5	70
24	1,8344		4585,875	89
33	1,9419		4854,625	94

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-16: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 20 com $C_i = 32\ 580$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,8111	2500	2027,75	6,22
1	1,9719		4929,75	14,98
2	4,1811		10452,75	31,44
3	6,4583		16145,75	48,07
4	8,2470		20617,5	60,75
5	8,9414		22353,5	65,18
6	8,1324		20331	58,66
7	10,1344		25336	72,32
12	11,0657		27664,25	78,12
24	12,7099		31774,75	88,75
48	12,0653		30163,25	83,32

Tabela IV-18: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 20 com $C_i = 400$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,9733	100	97,33	24,33
1	1,4720		147,2	36,43
2	1,8500		185	45,33
3	1,7574		175,74	42,62
4	2,0535		205,35	49,28
5	1,6993		169,93	40,36
6	1,0563		105,63	24,82
7	1,1500		115	26,74
12	1,3811		138,11	31,77
24	1,3803		138,03	31,40
48	1,5346		153,46	34,53

Tabela IV-17: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 20 com $C_i = 9\ 860$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,9440	2500	2360	23,94
1	1,1891		2972,75	29,85
2	1,4231		3557,75	35,36
3	1,6178		4044,5	39,79
4	1,1035		5517,5	53,72
5	1,3334		6667	64,24
6	1,2939	5 000	6469,5	61,68
7	1,3305		6652,5	62,75
12	1,3431		6715,5	62,66
24	0,5862		5862	54,10
48	0,6031	10 000	6031	55,05

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-19: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 80 com $C_i = 8\ 140$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação	
0	0	—	—	0	
0,5	1,1606	500	580,3	7,13	
1	1,6555		827,75	10,17	
2	—	—	—	—	
3	2,7858	500	1392,9	17,11	
4	4,2780		2139	26,28	
5	1,2650	2500	3162,5	38,86	
6	0,9720		2430	29,86	
24	2,6177		6544,25	80,41	
48	2,8604		7151	7151	87,86

Tabela IV-21: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 20 com $C_i = 100$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	0,8903	10	8,903	8,90
1	2,2932		22,932	22,93
2	—	—	—	—
3	3,0021	10	30,021	30,02
4	3,2136		32,136	32,13
5	3,5565		35,565	35,56
6	3,7571		37,571	37,56
24	0,5053	100	50,53	50,52
48	0,4870		48,7	48,69

Tabela IV-20: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com razão líquido/sólido de 80 com $C_i = 2\ 463$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação	
0	0	—	—	0	
0,5	0,1047	500	52,35	2,13	
1	0,1325		66,25	2,69	
2	—	—	—	—	
3	0,3659	500	182,95	7,43	
4	0,6944		347,2	14,10	
5	0,7369	2500	1842,25	74,80	
6	1,6246		4061,5	164,91	
24	0,2526		631,5	25,64	
48	0,5764		1441	1441	58,51

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-22: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 160 mL/min com $C_i = 16\,375$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,0353	10	10,353	0,06
1	2,9192		29,192	0,18
2	2,6488		26,488	0,16
3	0,5689	100	1,7067	0,01
4	1,0086		3,0258	0,02
5	2,0950		10,475	0,06
6	0,9095	500	454,75	2,78
24	3,2170	2500	8042,5	47,40
30	2,5654	6250	16033,75	94,00

Tabela IV-24: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 160 mL/min com $C_i = 100$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,7202	10	7,202	0,15
1	1,7811		17,811	0,36
2	2,3777		23,777	0,48
3	2,9227		29,227	0,59
4	3,1768		31,768	0,64
5	4,1582		41,582	0,84
6	0,8013	100	80,13	1,62
24	1,6158		161,58	3,26
30	1,7684		176,84	82,33

Tabela IV-23: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 160 mL/min com $C_i = 4\,955$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,5209	10	5,209	0,11
1	1,0016		10,016	0,20
2	1,0118		10,118	0,20
3	1,9693	100	19,693	0,40
4	0,3932		39,32	0,79
5	0,9522		95,22	1,92
6	0,3495	500	174,75	3,53
24	0,2748	2500	687	13,86
30	1,6997		4249,25	82,33

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-25: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 800 mL/min com $C_i = 16\ 285$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,8559	10	18,559	0,11
1	2,1672		21,672	0,13
2	4,1983		41,983	0,26
3	0,7544	100	75,44	0,46
4	1,7364		173,64	1,07
5	3,4636		346,36	2,13
6	0,9019	500	450,95	2,77
8	2,5155		1257,75	7,72
10	1,2720		3180	19,53
12	2,572	2500	6430	39,48
24	4,355		10887,5	66,85
30	3,2682		16341	94,82

Tabela IV-27: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 800 mL/min com $C_i = 200$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação	
0	0	–	–	0	
0,5	0,4091	10	4,091	2,04	
1	0,8362		8,362	4,18	
2	1,7846		17,846	8,92	
3	2,3352		23,352	11,67	
4	2,9134		29,134	14,56	
5	2,7322		27,322	13,65	
6	3,4567		34,567	17,27	
8	0,5076	100	50,76	25,36	
10	1,2243		122,43	61,17	
12	1,4181		141,81	70,86	
24	1,2707		127,07	63,49	
30	1,6171			161,71	76,41

Tabela IV-26: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com ar com dispersão a 800 mL/min com $C_i = 4\ 930$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,7510	10	7,51	0,15
1	1,0216		10,216	0,21
2	1,6404		16,404	0,33
3	0,1672	100	16,72	0,34
4	0,5878		58,78	1,19
5	1,0805		108,05	2,19
6	1,8457	500	184,57	3,75
8	0,9990		499,5	10,14
10	0,7796		1949	39,55
12	1,5522	2500	3880,5	78,74
24	1,5026		3756,5	76,22
30	1,3226		3306,5	67,09

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-28: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com ar atmosférico com $C_i = 16\,460$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	1,2899	10	12,899	0,08
1	0,8148		8,148	0,05
2	1,4015		14,015	0,09
3	4,2989		42,989	0,26
4	1,2190	100	121,9	0,74
5	1,9531		195,31	1,19
6	4,2258		422,58	2,57
24	6,2867	500	3143,35	19,10
29	8,4268		4213,4	25,60

Tabela IV-30: : Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com ar atmosférico com $C_i = 202$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	0,7892	10	7,892	3,90
1	1,3079		13,079	6,47
2	2,2258		22,258	11,00
3	3,1756		31,756	15,70
4	0,8548	100	85,48	42,26
5	0,7642		76,42	37,78
6	0,8460		84,6	41,83
24	0,7996		79,96	39,53
29	1,0772		107,72	53,26

Tabela IV-29: : Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com ar atmosférico com $C_i = 4\,980$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	0,5389	10	5,389	0,11
1	0,3548		3,548	0,07
2	0,2080		2,08	0,04
3	0,3927		3,927	0,08
4	0,1744	100	17,44	0,35
5	0,0957		9,57	0,19
6	0,2235		22,35	0,45
24	0,1977	500	98,85	1,98
29	1,0882		544,1	10,92

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-31: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com ar sem dispersão com $C_i = 16\,620$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,6439	10	6,439	0,04
1	1,0488		10,488	0,06
2	3,0827		30,827	0,19
3	1,4324	50	71,62	0,43
4	2,8051		140,255	0,84
5	2,5558	500	1277,9	7,69
6	1,4641		732,05	4,40
24	4,6866	2500	11716,5	70,49
32	6,2587		15646,75	90,38

Tabela IV-32: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com ar sem dispersão com $C_i = 5\,030$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,1144	10	1,144	0,02
1	0,4234		4,234	0,08
2	1,1100		11,1	0,22
3	0,2142	50	10,71	0,21
4	0,5269		26,345	0,52
5	0,3690	500	184,5	3,67
6	0,4515		225,75	4,49
24	1,3866	2500	3466,5	66,50
32	1,5458		3864,5	73,76

Tabela IV-33: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com sem dispersão com $C_i = 205$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,9329	10	9,329	4,57
1	1,6274		16,274	7,97
2	2,4866		24,866	12,17
3	3,3593		33,593	16,45
4	3,7270		37,27	18,25
5	4,1068		41,068	20,11
6	0,2885	100	28,85	14,12
24	1,0134		101,34	49,61
32	1,1627		116,27	56,92

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-34: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com oxigênio com $C_i = 16\,340$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,3204	500	160,2	0,98
1	0,9998		499,9	3,06
2	0,7461		373,05	2,28
3	1,3787		689,35	4,22
4	4,9869		2493,45	15,26
5	2,2708	2500	5677	34,74
6	3,4047		8511,75	50,53
9	2,0672	6520	13478,14	75,12
12	2,4128		15731,46	85,83
24	2,6255		17118,26	91,39
31	2,9401		19169,45	97,15

Tabela IV-36: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com oxigênio com $C_i = 101$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,8507	10	18,507	9,21
1	3,3578		33,578	16,71
2	4,2773		42,773	21,28
3	0,5080	100	50,8	25,27
4	0,7216		72,16	35,90
5	0,8185		81,85	40,72
6	0,9714		97,14	48,33
9	1,2898		128,98	60,96
12	1,0775		107,75	49,85
24	1,101		110,1	49,85
31	1,0598		105,98	45,61

Tabela IV-35: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com oxigênio com $C_i = 4\,945$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,0899	500	44,95	0,91
1	0,0328		16,4	0,33
2	0,1756		87,8	1,78
3	0,9000		450	9,10
4	0,7808		390,4	7,89
5	0,7715	2500	1928,75	39,00
6	1,5597		3899,25	78,85
9	0,7402	5000	3701	74,84
12	0,8168		4084	76,81
24	0,7992		3996	73,57
31	0,9181		4590,5	80,30

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-37: Resultados para o cobre da lixiviação de pins condutores com amônia-carbonato de amônia com $C_i = 16\,325$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	4,1507	500	2075,35	12,71
1	0,9646	2500	2411,5	14,77
2	1,0320		2580	15,80
3	1,1316		2829	17,33
4	1,3379		3344,75	20,49
5	1,3732		3433	21,03
6	1,6256		4064	24,89
7	2,1221		5305,25	32,50
24	2,4722	5000	12361	72,69
30	2,7166		13583	79,46

Tabela IV-39: Resultados para o níquel da lixiviação de pins condutores com amônia-carbonato de amônia com $C_i = 200$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	1,0467	100	104,67	52,34
1	1,2042		120,42	60,21
2	1,2347		123,47	61,74
3	1,1424		114,24	57,12
4	1,1915		119,15	59,58
5	1,1748		117,48	58,74
6	1,2496		124,96	62,48
7	1,2195		121,95	60,98
24	1,1239		112,39	56,20
30	1,1708		117,08	58,54

Tabela IV-38: Resultados para o zinco da lixiviação de pins condutores com amônia-carbonato de amônia com $C_i = 4\,940$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	0,9359	500	467,95	9,47
1	1,2659		632,95	12,81
2	1,5602		780,1	15,79
3	1,6255		812,75	16,45
4	1,6803		840,15	17,01
5	2,0587		1029,35	20,84
6	0,1778		2500	444,5
7	0,3133	783,25		15,86
24	0,8554	2138,5		43,29
30	0,9148	2287		46,30

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-40: Resultados para o cobre da lixiviação de microchips nas condições iniciais com $C_i = 14\,230$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,6361	2500	1590,25	11,18
1	0,1178		294,5	2,07
2	0,3406		851,5	5,98
3	1,4021		3505,25	24,63
4	0,4993		1248,25	8,77
5	0,7850		1962,5	13,79
6	0,8236		2059	14,47
7	2,4782		6195,5	43,54
24	1,3253		3313,25	23,28
48	2,9983		7495,75	52,68

Tabela IV-42: Resultados para o níquel da lixiviação de microchips nas condições iniciais com $C_i = 1\,990$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,4534	10	4,534	0,23
1	0,7373		7,373	0,37
2	0,9632		9,632	0,48
3	1,2694		12,694	0,64
4	1,4546		14,546	0,73
5	1,9292		19,292	0,97
6	3,7630		37,63	1,89
24	2,9131		29,131	1,46

Tabela IV-41: Resultados para o zinco da lixiviação de microchips nas condições iniciais com $C_i = 50$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,0414	500	20,7	4,14
1	0,0728		36,4	7,28
2	0,0578		28,9	5,78
3	0,0390		19,5	3,90
4	0,0597		29,85	5,97
5	0,0687		34,35	6,87
6	0,0670		33,5	6,70
7	0,0888		44,4	8,88
24	0,5165		258,25	51,65
48	0,2022		101,1	20,22

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-43: Resultados para o cobre da lixiviação de microchips ($D < 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 14\ 555$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	4,5297	500	2264,85	15,56
1	1,6433	2500	4108,25	28,23
2	1,6898		4224,5	29,02
3	—		—	—
4	2,5367		6341,75	43,57
5	3,1118		7779,5	53,45
6	3,5029		8757,25	60,17
7	3,8741		9685,25	66,54
24	5,0912		12728	84,39
30	5,1779		12944,75	85,38

Tabela IV-45: Resultados para o níquel da lixiviação de microchips ($D < 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 2\ 020$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	1,7848	10	17,848	0,88
1	2,0329		20,329	1,01
2	2,7104		27,104	1,34
3	—	—	—	—
4	3,7588	10	37,588	1,86
5	4,3025		43,025	2,13
6	4,8152		48,152	2,38
7	0,4697	100	46,97	2,33
24	0,6371		63,71	3,15
30	0,6678		66,78	3,31

Tabela IV-44: Resultados para o zinco da lixiviação de microchips ($D < 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 50$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	—	—	0
0,5	0,6907	100	69,07	13,81
1	0,6642		66,42	13,28
2	0,8723		87,23	17,45
3	—		—	—
4	1,1931		119,31	23,86
5	1,0548		105,48	21,10
6	1,2217		122,17	24,43
7	1,1629		116,29	23,26
24	1,2503		125,03	24,13
30	1,4006		140,06	26,89

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-46: Resultados para o cobre da lixiviação de microchips ($D > 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 14\ 675$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,3925	2500	3481,25	23,72
1	2,0069		5017,25	34,19
2	2,4951		6237,75	42,51
3	–		–	–
4	3,3127		8281,75	56,43
5	3,0308		7577	50,34
6	3,2251		8062,75	53,29
7	3,4989		8747,25	57,52
24	4,1107		10276,75	67,58
30	4,088		10220	66,86

Tabela IV-48: Resultados para o níquel da lixiviação de microchips ($D > 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 2\ 035$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	1,6034	10	16,034	0,79
1	2,2404		22,404	1,10
2	3,6152		36,152	1,78
3	–	100	–	–
4	0,5425		54,25	2,67
5	0,3962		39,62	1,95
6	0,3244		32,44	1,59
7	0,3353		33,53	1,65
24	0,5304		53,04	2,61
30	0,3383		33,83	1,66

Tabela IV-47: Resultados para o zinco da lixiviação de microchips ($D > 1$ mm) nas condições ótimas com $C_i = 50$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,4073	100	40,73	8,15
1	0,4404		44,04	8,81
2	0,4516		45,16	9,03
3	–		–	–
4	0,3976		39,76	7,95
5	0,4741		47,41	9,48
6	0,4762		47,62	9,52
7	0,4867		48,67	9,73
24	0,5504		55,04	11,01
30	0,4584		45,84	9,17

Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso-Lixiviação em Sistema Amoniacal

Tabela IV-49: Resultados para o cobre da lixiviação de condutores nas condições iniciais com $C_i = 4\,425$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	2,6861	100	268,61	6,07
1	3,7365		373,65	8,44
2	0,6767		676,7	15,29
3	1,0703	1000	1070,3	24,18
4	–		–	–
5	0,9229		922,9	20,85
6	0,8299		829,9	18,75
24	2,5113		2511,3	56,74
30	2,4522		2452,2	55,40

Tabela IV-51: Resultados para o cobre da lixiviação de condutores) nas condições ótimas com $C_i = 4\,500$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	2,5301	100	253,01	5,65
1	5,0774		507,74	11,34
2	0,5100		510	11,39
3	–	1000	–	–
4	0,8453		845,3	18,88
5	0,9853		985,3	22,01
6	1,3803		1380,3	30,83
24	2,0777		2077,7	46,40
30	2,2425		2242,5	50,08

Tabela IV-50: Resultados para o níquel da lixiviação de condutores nas condições iniciais com $C_i = 317$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	0,365	10	3,65	1,15
1	0,7263		7,263	2,29
2	2,3113		23,113	7,30
3	3,3360	100	33,36	10,54
4	–		–	–
5	0,8717		87,17	27,54
6	0,8433		84,33	26,64
24	2,7314		273,14	86,30
30	2,8248		282,48	89,25

Tabela IV-52: Resultados para o níquel da lixiviação de condutores nas condições ótimas com $C_i = 320$ mg/L.

Tempo (h)	Cf (mg/L)	Fator de diluição	C*diluição (mg/L)	% recuperação
0	0	–	–	0
0,5	–	10	–	–
1	1,2630		12,63	3,95
2	5,1319		51,319	16,04
3	–	100	–	–
4	0,8069		80,69	25,22
5	1,3855		138,55	43,30
6	1,6124		161,24	50,39
24	1,6913		169,13	52,85