

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2018/2019

**Recuperação de cobre em Placas de Circuito Impresso:
Lixiviação por percolação usando uma solução amoniacal**

ANTÓNIO SÉRGIO SOUSA JORGE

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: Sílvia Cardinal Pinho

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

Coorientador: Manuel Afonso Magalhães da Fonseca Almeida

Professor Associado com agregação do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de
Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Outubro de 2019

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Prof^a. Sílvia Pinho, orientadora desta dissertação, por toda a ajuda prestada ao longo deste trabalho. Pela sua grande entrega e dedicação, mas também pela constante disponibilidade em ajudar e transmitir conhecimento. Sinto que sem a professora não teria conseguido realizar este trabalho.

Gostaria também de agradecer ao professor Fonseca Almeida, coorientador desta dissertação, por todo o conhecimento que me transmitiu ao longo do trabalho.

Queria também agradecer aos colegas de laboratório que me prestaram auxílio ao longo do decorrer de todo o processo, em especial à Cristiana Ribeiro e Josinaldo, pela ajuda dada nos diversos ensaios realizados.

Por fim, um especial e profundo agradecimento aos meus pais e irmã, por incondicional apoio e motivação para acabar esta etapa da minha vida. Sem eles não seria o que sou hoje.

Este trabalho foi financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC);

- Projeto “LEPABE-2-ECO-INNOVATION”, com a referência NORTE-01-0145-FEDER-000005, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).



Resumo

Com o aumento da taxa populacional e o elevado ritmo da evolução tecnológica estima-se uma produção de resíduos elevada. Dos resíduos gerados destacam-se os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), uma vez que o seu crescimento acompanha o desenvolvimento populacional e tecnológico. As placas de circuito impresso (PCI) estão presentes em quase todos os tipos de REEE, são geralmente compostas por polímeros, material cerâmico e metais. A fração metálica das PCI pode variar entre 28 % e 40 % do seu peso, dos metais presentes, destacam-se o cobre, que corresponde a 20 % em peso. A quantidade de resíduos de PCI enviadas para aterro aumenta ano após ano, o que faz com que metais valiosos e materiais tóxicos sejam depositados em aterros, provocando efeitos nefastos direta ou indiretamente no meio ambiente.

O presente trabalho teve como objetivo a recuperação de cobre nas PCI usando um processo hidrometalúrgico seguido da extração de cobre por electrólise.

Neste trabalho foram usadas PCI provenientes de computadores obsoletos, inicialmente as placas foram fragmentadas e reduzidas as duas granulometrias +1,0 -1,4 e +0.850 -1,0 mm. O ensaio de lixiviação foi realizado por percolação usando sistema amónia-sulfato de amónia, na presença de peróxido de hidrogénio como oxidante. A eficiência de lixiviação do cobre foi de 96,2 % para a granulometria superior e 98,4 % para a granulometria inferior, nas condições estequiométricas de 5 M de NH_3 , 0,5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, e 2 M de H_2O_2 .

Na lixiviação do zinco, obtiveram-se eficiências de 93,4 % na granulometria superior e 96,8 % para a granulometria inferior. Relativamente ao níquel, as percentagens obtidas foram de 34,5 % e 30,6 % respetivamente para as duas granulometrias. A recuperação do cobre por electrólise foi de 99,1 %, durante o processo verificou-se uma co-deposição de zinco e níquel.

Palavras chave: placas de circuito impresso; amónia; processo hidrometalúrgico; electrólise

Abstract

With the rising population rate and the rapid pace of technological developments, high waste production is estimated. Waste generated includes waste from electrical and electronic equipment (WEEE), as its growth accompanies population and technological development. Printed circuit boards (PCB) are present in almost all types of WEEE, and are usually composed of polymers, ceramic material and metals. The metallic fraction of the PCB can vary between 28 % and 40 % of its weight, of the present metals, the copper stands out, which corresponds to 20 % by weight. The amount of PCB waste sent to landfill increases year after year, causing valuable metals and toxic materials to be landfilled, causing direct or indirect harmful effects on the environment.

The present work aimed to recover copper from PCB using a hydrometallurgical process followed by copper electrolysis extraction.

In this work is used PCB from obsolete computers, initially the boards were fragmented and reduced the two particle sizes: +1.0 -1.4 and +0.85 -1.0 mm. The leaching test was performed by percolation using ammonia-ammonium sulfate system in the presence of hydrogen peroxide as oxidant. Copper leaching efficiency was 96.2% for upper grain and 98.4% for lower grain under stoichiometric conditions of 5 M NH_3 , 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, and 2 M H_2O_2 .

In zinc leaching, efficiencies of 93.4% were obtained in the upper particle size and 96.8 % for the smaller particle size. For a nickel, the percentages obtained were 34.5 % and 30.6 % respectively for the two particle sizes. The recovery of copper by electrolysis was 99.1 %, during the process there was a co-deposition of zinc and nickel.

Keywords: printed circuit boards; ammonia; hydrometallurgical process; leaching

Índice

1. Introdução	1
1.1. Relevância do Estudo	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Estrutura da Tese	4
2. Estado da Arte.....	5
2.1. Caracterização das PCI	5
2.2. Reciclagem da PCI	7
2.3. Processos Físicos/Mecânicos	7
2.3.1. Separação Gravítica	8
2.3.2. Separação por Flutuação	8
2.3.3. Separação Electroestática	8
2.3.4. Separação Magnética	9
2.4. Processos Metalúrgicos	9
2.4.1. Processos Pirometalúrgicos	10
2.4.2. Processos Hidrometalúrgicos	11
2.4.2.1. Lixiviação com Cianeto	12
2.4.2.2. Lixiviação com Tioureia	13
2.4.2.3. Lixiviação com Tiosulfato	14
2.4.2.4. Lixiviação com Halogenetos	14
2.4.2.5. Lixiviação com Amónia	15
2.4.3. Processos Biometalúrgicos	17
2.5. Métodos de Extração de Metais das soluções de Lixiviação	18
3. Metodologia	21
3.1. Processamento Físico e Mecânico PCI	21
3.1.1. Desmantelamento e Fragmentação PCI	21
3.1.2. Separação por Granulometrias.....	22
3.2. Caracterização das Amostras	23
3.2.1. Análise por Fluorescência de Raios-X	23
3.2.2. Digestão com Água-Régia	23
3.2.3. Determinação de Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).....	24
3.2.4. Ensaio de Lixiviação Amoniacal em Coluna	25

3.2.5. Caracterização da solução de lixiviado	26
3.2.6. Ensaio de Eletrodeposição de cobre	26
4. Discussão de resultados	29
4.1. Caracterização das amostras por Fluorescência de Raios-X	29
4.2. Caracterização das amostras por digestão em Água-Régia e Determinação de Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)	29
4.3. Lixiviação dos Metais	30
4.4. Caracterização da solução lixiviada	35
4.5. Eletrólise	37
5. Conclusões	39
6. Considerações para trabalhos futuros	41
7. Referencias bibliográficas	43
Anexos	48
Anexo I – Curvas de calibração dos Metais	48
Anexo II – Cálculo dos reagentes utilizados nos ensaios de lixiviação	52
Anexo III – Resultados após digestão em Água-Régia	54
Anexo IV – Resultado após lixiviação	61

Índice de Figuras

Figura 1.1 - EEE colocados no Mercado e REEE recolhidos e tratados, UE-28, 2010–2016 (1 000 toneladas) Fonte: Eurostat adaptado.	2
Figura 1.2 - EEE colocados no Mercado por categoria, 2016 Fonte: Eurostat adaptado	2
Figura 2.1 - PCI do tipo FR-4 de um aparelho obsoleto	6
Figura 3.1 - Componentes retirados das PCI (microships, condensadores, bobinas, etc.)	21
Figura 3.2 - Equipamentos utilizados para desmantelamento e fragmentação das PCI (Guilhotina, Fragmentador, amostra fragmentada)	22
Figura 3.3 - Agitador de peneiro vibratório.	22
Figura 3.4 - Digestão em banho termostático.	24
Figura 3.5 - Espectrofotómetro de absorção atómica UNICAM	24
Figura 3.6 - Esquema do sistema de lixiviação (esquerda) e coluna de lixiviação (direita).....	26
Figura 3.7 - Eletrolise do cobre.	27
Figure 4.1 - Eficiência da de lixiviação de cobre nas duas granulometrias ao longo do tempo.	33
Figura 4.2 - Eficiência de lixiviação de zinco ao longo do tempo.	34
Figura 4.3 - Eficiência de lixiviação de níquel ao longo do tempo.	35
Figura 4.4 - Variação da amónia ao logo do tempo para granulometria superior. ...	36
Figura I.1- Reta de calibração cobre.....	48
Figura I.2 - Reta de calibração Zinco.....	48
Figura I.3 - Reta de calibração níquel	49
Figura I.4 - Reta de calibração alumínio.....	49
Figura I.5 - Reta de calibração chumbo.....	49
Figura I.6 -Reta de calibração ferro.....	50
Figura I.7 - Reta de calibração estanho.....	50
Figura I.8 - Reta calibração ouro.....	50
Figura I.9 - Reta de calibração cádmio.....	51
Figura I.10 - Reta de calibração prata.....	51

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Percentagem de metais presentes nas PCI.	6
Tabela 4.1 - Percentagem de metais presentes nas PCI determinados por fluorescência de raio X.....	29
Tabela 4.2 - Percentagem de metais presentes nas PCI usadas nos ensaios de lixiviação.	30
Tabela 4.3 – Metais lixiviados granulometria +1 mm -1,4mm.	31
Tabela 4.4 - Metais lixiviados granulometria +0,85 mm -1 mm.....	31
Tabela 4.5 - Metais não lixiviados no resíduo para ambas as granulometrias.	32
Tabela 4.6 - Logaritmo das constantes de estabilidade dos complexos amoniacais de cobre, zinco e níquel. (fonte: Sawyer, 1994).....	33
Tabela 4.7 - Concentração de metais na solução lixiviada.	36
Tabela 4.8 - Eficiência eletrodeposição cobre	37
Tabela 4.9 - Concentração de zinco e níquel antes e após eletrólise	37
Tabela III.1 - Concentração de cobre na solução de digestão das PCI com maior granulometria	54
Tabela III.2 - Concentração de zinco na solução de digestão das PCI com maior granulometria.....	54
Tabela III.3 - Concentração de níquel na solução de digestão das PCI com maior granulometria.....	54
Tabela III. 4 - Concentração de chumbo na solução de digestão das PCI com maior granulometria.....	55
Tabela III. 5- Concentração de ferro na solução de digestão das PCI com maior granulometria.....	55
Tabela III. 6 - Concentração de cádmio na solução de digestão das PCI com maior granulometria.....	55
Tabela III. 7 - Concentração de prata na solução de digestão das PCI com maior granulometria.....	56
Tabela III. 8 - Concentração de alumínio na solução de digestão das PCI com maior granulometria.....	56
Tabela III. 9 - Concentração de estanho na solução de digestão das PCI com maior granulometria.....	56

Tabela III. 10 - Concentração de ouro na solução de digestão das PCI com maior granulometria.....	56
Tabela III. 11- Concentração de cobre na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	57
Tabela III. 12 - Concentração de zinco na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	57
Tabela III. 13 - Concentração de níquel na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	57
Tabela III. 14 - Concentração de chumbo na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	57
Tabela III. 15 - Concentração de ferro na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	58
Tabela III. 16 - Concentração de cádmio na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	58
Tabela III. 17 - Concentração de prata na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	58
Tabela III. 18 - Concentração de alumínio na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	58
Tabela III. 19 - Concentração de estanho na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	59
Tabela III. 20 - Concentração de ouro na solução de digestão das PCI com menor granulometria.....	59
Tabela III. 21 - Concentração de cobre no resíduo de lixiviação de maior granulometria.	59
Tabela III. 22 - Concentração de zinco no resíduo de lixiviação de maior granulometria.	59
Tabela III. 23 - Concentração de níquel no resíduo de lixiviação de maior granulometria.....	60
Tabela III. 24 - Concentração de cobre no resíduo de lixiviação de menor granulometria.....	60
Tabela III. 25 - Concentração de zinco no resíduo de lixiviação de menor granulometria.....	60
Tabela III. 26 - Concentração de níquel no resíduo de lixiviação de menor granulometria.....	60

Tabela IV.1 - Concentração de cobre na solução de lixiviação das PCI com maior granulometria.....	61
Tabela IV.2 - Concentração de zinco na solução de lixiviação das PCI com maior granulometria.....	61
Tabela IV.3 - Concentração de níquel na solução de lixiviação das PCI com maior granulometria.....	61
Tabela IV.4 - Concentração de cobre na solução de lixiviação das PCI com menor granulometria.....	62
Tabela IV.5 - Concentração de zinco na solução de lixiviação das PCI com menor granulometria.....	62
Tabela IV.6 - Concentração de níquel na solução de lixiviação das PCI com menor granulometria.....	62
Tabela IV.7 - Concentração de metais na solução de lixiviação das PCI com maior granulometria.....	63

Lista de Abreviaturas e Siglas

Abs - Absorvância

Al - Alumínio

Au - Ouro

Cd - Cadmio

CN⁻ - ião cianeto

Cu - Cobre

EEE - Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

EAA - Espectrofotometria de Absorção Atômica

Fe - Ferro

FR - *Flame Retardant*

H₂O₂ - Peróxido de Hidrogénio

Ni - Níquel

Pb - Chumbo

Pt - Platina

PCI - Placa de circuito impresso

REEE - Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

Sn - Estanho

UE - União Europeia

V- Volume

Zn – Zinco

1. Introdução

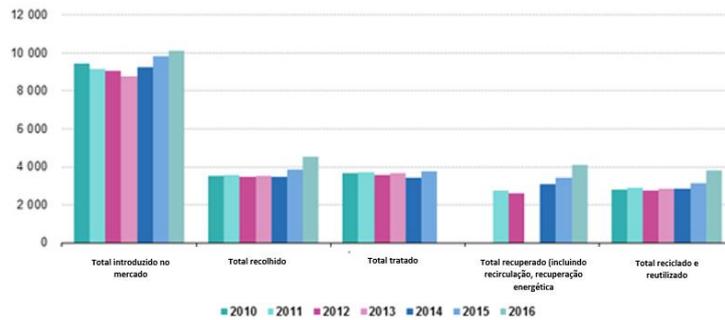
1.1 Relevância do estudo

Estima-se, que nos próximos 30 anos, a população mundial aumente dos 7,7 bilhões para os 9,7 bilhões de pessoas o que corresponde a um aumento aproximadamente 26 % (United Nations, 2019). O aumento da população e a evolução tecnológica dos próximos anos terão como consequência a produção de toneladas de resíduos. De modo a minimizar o impacto destes no meio ambiente será de extrema importância o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento associadas a uma gestão adequada e eficiente.

Dos vários tipos de resíduos produzidos, destacam-se os REEE (resíduos equipamentos elétricos e eletrônicos), o seu crescimento está diretamente ligado ao desenvolvimento populacional e tecnológico de um país. Estima-se que até 2030, serão produzidos cerca de 400 a 700 milhões de computadores nos países em desenvolvimento e 200 a 300 milhões nos países desenvolvidos, o que irá acarretar uma enorme quantidade deste tipo de resíduos (Yu *et al.*, 2011). A produção e o consumo dos equipamentos eletrônicos têm aumentado substancialmente, ao mesmo tempo que o seu tempo de vida útil diminui. O período de vida destes equipamentos tem vindo a diminuir devido ao aparecimento de num espaço de tempo cada vez mais curto, de novos aparelhos eletrônicos cada vez mais sofisticados a preços mais reduzidos, substituindo outros ainda funcionais, mas que não são tão avançados (Ongondo *et al.*, 2011).

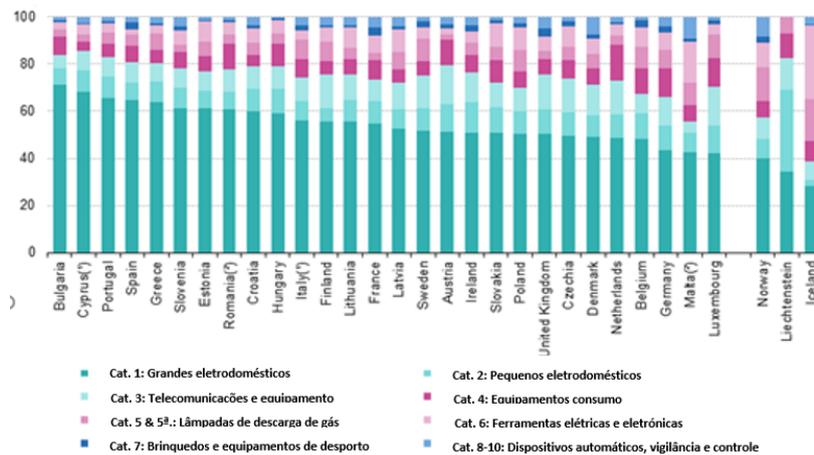
A Figura 1.1 apresenta a quantidade de EEE colocados no mercado Europeu pelos países pertencentes à União Europeia (UE), bem como os totais dos equipamentos recolhidos, reciclados e reutilizados, entre 2010 e 2016. De acordo com a Figura 1.1 é possível estimar que a tendência atual é do crescimento do número de EEE colocados no mercado, excetuando o período de 2010 a 2013 onde se verificou um decréscimo na quantidade colocada no mercado devido ao período de recessão económica e financeira sofrida globalmente. Entre 2015 e 2016, verificou-se um aumento na produção de resíduos de 9,8 milhões para 10,1 milhões de toneladas, cerca de 2,9 %, entre os anos de 2010 e 2016 o crescimento foi de 6,8 %

(Eurostat, 2019). Dos EEE que entram nos países da UE, a categoria que domina o total de dos equipamentos são os grandes eletrodomésticos, seguido dos equipamentos de comunicação e computadores, como é possível observar na Figura 1.2.



eurostat

Figura 1.1 -EEE colocados no Mercado e REEE recolhidos e tratados, UE-28, 2010–2016 (1 000 toneladas) Fonte: Eurostat adaptado.



eurostat

Figura 1.2 - EEE colocados no Mercado por categoria, 2016
Fonte: Eurostat adaptado.

Dos EEE colocados no mercado menos de metade é efetivamente reciclado e reutilizado, o que indica que ainda existe muito a fazer em relação à gestão deste tipo de resíduo. A nível legislativo, a União Europeia em 2002 implementou a diretiva 2002/95/CE, que embora tenha contribuído para a redução das substâncias perigosas nos EEE, o teor de componentes perigosos continua a ser uma grande preocupação na gestão destes, sendo que a sua reciclagem ainda não é feita de forma eficiente, perdendo-se assim recursos valiosos. A diretiva 2012/19/UE que revoga a anterior diretiva comunitária 2002/95/CE, tem como principal objetivo contribuir para uma produção e um consumo sustentáveis de EEE, para além de prevenir a produção de REEE, através da reutilização, reciclagem e outras formas de valorização destes. O que torna a gestão deste tipo de resíduos tão interessante é o valor que ainda pode advir da sua correta valorização.

As placas de circuito impresso (PCI), que são parte integrante dos componentes eletrónicos e, estão presentes em quase todos os EEE (XU *et al.*, 2016), apresentam peculiar importância, uma vez que possuem um elevado teor de metais com valor económico, tais como o cobre, ouro, prata, zinco e níquel. Neste tipo de resíduos, em especial nos resíduos de computadores, estão ainda presentes alguns metais pesados (chumbo e cádmio), que se não forem devidamente tratados apresentam elevados riscos ambientais em especial para os organismos aquáticos (Robinson *et al.*, 2009).

Assim, o estudo de novas tecnologias de reciclagem e de recuperação dos metais mais eficientes e também mais amigas do ambiente, é cada vez mais crucial (Xu *et al.*, 2016).

1.2 Objetivos

Este trabalho foi realizado no âmbito da disciplina “Dissertação”, unidade curricular que faz parte do ciclo de estudos do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, e teve como principal objetivo a recuperação de cobre de placas de circuito impresso, usando um processo hidrometalúrgico seguido de extração por eletrodeposição.

Assim, foram utilizadas PCI de computadores obsoletos, que inicialmente foram fragmentadas em porções de menores dimensões e divididas em diferentes granulometrias, e posteriormente submetidas a ensaios de lixiviação por percolação usando a amônia como lixiviante.

1.3 Estrutura da tese

1: Introdução – Neste capítulo é feita a contextualização e a relevância do estudo do tema. É feita uma abordagem ao panorama da produção de EEE e REE na Europa bem como a legislação aplicada.

2: Estado da arte – Neste capítulo é feita uma caracterização das PCI, sendo abordados os processos de reciclagem aplicados a estes materiais e uma breve referência aos métodos de extração de metais.

3: Metodologia – Descrevem-se os processos que foram utilizados ao longo do trabalho para a extração do cobre das PCI.

4: Resultados e discussão – São apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho laboratorial bem como a discussão dos mesmos.

5: Conclusões - Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas com o trabalho

6: Considerações para futuros trabalhos – Apresentação de possíveis sugestões para eventuais trabalhos a ser feitos sobre esta temática.

7: Referências – Apresentação das referências bibliográficas consultadas durante a realização deste trabalho.

2. Estado da arte

2.1. Caracterização das PCI

As PCI estão presentes em quase todos os tipos de EEE e apresentam na sua constituição metais, aproximadamente 40 % do seu peso, material polimérico (30 %) e material cerâmico (30 %) (Zeng *et al.*, 2012). Existem dois tipos de PCI consoante a matriz utilizada no seu fabrico, as *FR-2* e *FR-4*. As matrizes de *FR-2* são basicamente produzidas à base de um composto de resina fenólica e papel de celulose possuindo uma cor usualmente acastanhada. Este tipo de PCI, devido à sua composição ser à base de celulose, e sendo este material altamente higroscópico, em ambientes húmidos absorviam água provocando deformações na sua estrutura. Para evitar este tipo de problema foram criadas as placas do tipo *FR-4*, que vieram suceder as *FR-2*, sendo estas constituídas por um polímero de resina epoxy reforçada com fibra de vidro, que permite que as placas sejam hidrofóbicas e mais resistentes. Atualmente as PCI *FR-4* são as mais comumente encontrados nos EEE, sendo as *FR-2* encontradas apenas em equipamentos mais antigos ou de baixa qualidade. O termo *FR* advém do termo Inglês *flame retardant*, que significa retardador de chama, este é adicionado às placas para oferecer alguma resistência à inflamação (Oliveira,2012). A Figura 2.1 apresenta uma PCI do tipo *FR-4*



Figura 2.1- PCI do tipo FR-4 de um aparelho obsoleto

A quantidade de metal presente nas PCIs depende de vários fatores tais como: ano do fabrico, tipo do comportamento eletrônico, fabricante, etc.,

A Tabela 2.1 reporta, de acordo com diferentes autores, a percentagem dos metais mais representativos que podem ser encontrados nas PCI. O cobre é o metal que se encontra em maior quantidade, devido às suas excelentes propriedades condutoras e relativo baixo custo. A presença de cobre nas PCI varia consoante o tipo de EEE, sendo os computadores os equipamentos mais ricos neste metal. Seguem-se o ferro, estanho alumínio e chumbo, que são metais base das placas. Em quantidades muito pequenas é possível ainda encontrar metais preciosos como o ouro e a prata.

Tabela 2.1-Percentagem de metais presentes nas PCI.

Referências	Metal (%)								
	Cobre	Zinco	Níquel	Ferro	Estanho	Chumbo	Prata	Ouro	Alumínio
Jha et al., 2012	20,13	2,78	0,66	7,19	3,27	2,10	-	-	3,59
Park and Fray, 2009	15	1	1	5	3	2	0,01	0,03	5
Duan et al., 2011	26,80	1,50	0,47	5,30	8,80	2,10	-	-	3,59
Oishi et al., 2011	26	2,60	1,50	3,40	4,90	3	0,06	-	3,20
Cui e Zhang, 2008	26,80	-	0,47	5,30	-	-	0,33	0,01	1,90

O tratamento deste tipo de resíduo torna-se vital, uma vez que contém poluentes, como o caso do chumbo e cádmio, que são componentes inorgânicos que quando

depositados em aterro sanitário produzem lixiviados altamente prejudiciais para o meio ambiente (Guo *et al.*, 2015). Uma vez que as PCI são bastante complexas e muito heterogêneas no que toca às suas características, o conhecimento mais minucioso da sua constituição é de extrema importância para a sua correta gestão e reciclagem.

2.2 Reciclagem das PCI

Atualmente, existem vários processos que podem ser utilizados na reciclagem das PCI. Estes usualmente englobam, numa fase inicial, um tratamento físico, que visa a separação das placas em diferentes frações (metálica, plástica entre outras) através da aplicação de processos de separação magnética, electrostática e gravítica (Williams, 2006). Após a separação, dos diferentes materiais, seguem-se os processos metalúrgicos que se dividem em: hidrometalúrgico, pirometalúrgico e biometalúrgico, podendo existir a aplicação em simultâneo de um ou dois destes últimos processos (Cui e Zhang, 2008).

2.3 Processos físicos/mecânicos

Este tipo de processamento visa essencialmente a fragmentação das PCI e a posterior separação em material metálico e não metálico. A fragmentação das placas é realizada com o recurso a dois tipos de moinhos de laminas, com rotor horizontal e com rotor vertical, que permitem uma elevada libertação de metais (sendo os moinhos de rotor vertical mais direccionados para o processamento de resíduos já previamente fragmentados) (Kirchner *et al.*, 1999). A sua utilização tem como intuito a obtenção de PCI em frações de menores dimensões, onde se verifica a maior libertação dos metais (Kirchner *et al.*, 1999).

2.3.1 Separação gravítica

Este tipo de separação baseia-se na resposta comportamental que os materiais apresentam quando sujeitos à ação de forças de gravidade e de fluídos (Cui e Forssberg, 2003). A separação gravítica depende da densidade, forma e granulometria das partículas sendo pois essencial um rigoroso controle do tamanho destas para que exista uma separação eficaz (Cui e Forssberg, 2003).

Existem vários tipos de separação gravítica, como por exemplo as mesas separadoras, hidrociclonagem, jigagem, entre outros, dependendo a sua aplicação do tamanho das partículas que se pretende separar (Dias Mara, 2013).

2.3.2 Separação por flutuação

O processo de separação por flutuação apesar de ser amplamente aplicado na separação de minérios pode também ser aplicado na separação do plástico do conteúdo metálico das PCI, uma vez que o plástico possui propriedades naturais hidrofóbicas. Este método consiste essencialmente na introdução do material a separar num tanque com água, onde este é agitado e atravessado por um fluxo de bolhas que promove a agregação das partículas hidrofóbicas às bolhas de ar enquanto que as partículas hidrofílicas permanecem no tanque (Dias Mara, 2013).

2.3.3 Separação electroestática

A separação electroestática faz uso do campo elétrico para dividir as partículas de diferentes condutividades e resistências elétricas (Cui e Forssberg, 2003). De entre os três tipos de separação electroestática conhecidos, separação Corona, separação por correntes Eddy e separação triboelétrica, a separação por Corona é a mais utilizada (Cui e Forssberg, 2003).

A razão para a separação Corona ser bastante utilizada está ligada à sua grande eficácia (principalmente em partículas entre os 0,1 e 5 mm), sendo ao mesmo tempo

um processo igualmente económico. Este método, consiste essencialmente na utilização das diferentes condutividades dos materiais metálicos e não metálicos para a sua separação (Cui e Forssberg, 2003).

2.3.2. Separação magnética

A separação magnética baseia-se na utilização das propriedades magnéticas dos metais para efetuar a separação dos produtos metálicos ferromagnéticos dos não magnéticos (Cui e Forssberg, 2003). Este método torna-se mais eficiente com a utilização de um separador magnético que possibilite a geração de um elevado campo magnético (Veit *et al.*, 2005). Contudo, este tipo de separação pode apresentar em alguns casos, a aglomeração de partículas não metálicas às metálicas, corrompendo substancialmente a sua eficácia (Veit *et al.*, 2005).

Os separadores magnéticos são classificados consoante a intensidade do campo magnético, alto e baixo, e a sua utilização; via seca e via húmida. Sendo que para o tratamento das PCI são mais utilizados os separadores de alto campo e via seca (Veit *et al.*, 2005).

Apesar dos processos físicos/mecânicos serem uma etapa importante no que toca à separação das frações metálica e não metálica, não são capazes de recuperar e extrair os metais no seu estado puro ou quase puro, para tal existe a necessidade de recorrer à aplicação de processos metalúrgicos.

2.4. Processos metalúrgicos

Os processos metalúrgicos encontram-se divididos essencialmente em três tipos: pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e biometalúrgicos. O primeiro processo recorre a altas temperaturas para produzir as reações dos componentes metálicos, enquanto que o segundo baseia-se na solubilização dos metais em meio aquosos para a extração destes. O terceiro recorre a microrganismos para a recuperação dos metais segundo as interações destes com os próprios metais.

2.4.2. Processos Pirometalúrgicos

Fazem parte dos processos de reciclagem das PCI por via pirometalúrgica a incineração, fusão, pirólise, gaseificação, etc. A incineração é um dos processos mais utilizados, aproximadamente 70 % dos REE são reciclados por este método. É a forma mais comum de eliminar os materiais poliméricos e outros materiais orgânicos que estejam presentes nas PCI, durante o processo da queima são destruídos, obtendo-se um resíduo final metálico (Oliveira, 2012).

Do processo de pirólise resultam gases e líquidos provenientes da degradação térmica dos polímeros e resinas presentes das PCI, estas podem servir como combustível noutros processos reduzindo assim o consumo de energia e emissão de gases (Quan et al. 2009).

Neste tipo de processamento os metais são fundidos e refinados posteriormente para que sejam produzidos metais com um grau de pureza elevado.

Como o maior constituinte metálico presente nas PCI é o cobre, os resíduos destas são encaminhados para fornos de fusão (Smelters), resultando em cobre fundido com a denominação de cobre negro (mais de 80 % em Cu), o qual é purificado em convertedores, onde ocorre a oxidação do sulfureto de ferro e a conversão do sulfureto de cobre em cobre metálico. Por fim acontece a refinação, processo no qual se obtém cobre puro (Zhang et al., 2016).

O cobre obtido, que contenha metais nobres, pode ainda ser submetido a processos hidrometalúrgicos, como a lixiviação e eletrodeposição, para a obtenção de Cobre de elevadíssima pureza (Yamane, 2012).

Este processo apresenta algumas desvantagens, como o alto consumo energético e a emissão de dioxinas, furanos e metais voláteis resultantes da degradação dos polímeros (Guo et al., 2009). Daí a importância do uso de equipamentos de monitorização e controlo de emissões gasosas, para que este processo seja uma opção viável.

2.4.3. Processos Hidrometalúrgicos

Neste tipo de processos a extração de metais dá-se em meio aquoso, ácido ou básico, seguido normalmente de eletrodeposição. Este processo acarreta uma preparação dos materiais onde se pretende uma intervenção mais exigente, com a aplicação de etapas prévias de tratamento dos materiais, como por exemplo fragmentação, uma vez que os materiais metálicos têm de estar acessíveis para o reagente lixiviante, caso contrário a velocidade de reação poderá ser mais demorada (Oliveira, 2012). Em comparação com os outros tipos de processos metalúrgicos, este é o que acarreta menos custos, apresenta elevadas taxas de extração de metais e com reduzido impacto ambiental, embora apenas possa ser aplicado a projetos de pequena escala (Cui & Zhang, 2008; Tuncuk et al., 2012).

Normalmente um processo hidrometalúrgico engloba uma etapa de lixiviação, seguido de processos de purificação, tais como extração por solventes, eletrodeposição, redução química ou cristalização, adsorção e permuta iónica com o intuito de separar e aglomerar os metais de interesse (Cui & Zhang, 2008, Ackil et al., 2015).

Numa lixiviação, o principal objetivo é a solubilização dos metais do estado sólido para o estado líquido, sendo que esta por ser dividida em três etapas: 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.

Cada etapa apresenta diferentes velocidades de extração que são influenciadas 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 consequentemente, 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.

A eficiência de uma lixiviação está relacionada com a seleção do agente lixiviante, existem vários reagentes que podem ser utilizados na lixiviação das PCI, sendo que

os mais usuais são os cianetos, halogenetos, tioureia e tiosulfato (Cui & Zhang, 2008).

2.4.3.1. Lixiviação com cianeto

A lixiviação por cianetação é usualmente utilizada para a extração de ouro sendo um processo simples, eficaz e de baixo custo (Akcil et al., 2015; Syed, 2012). Apesar destas desvantagens, o cianeto é um agente altamente tóxico e que apresenta risco ambientais elevados (Akcil et al., 2015).

A lixiviação com cianeto depende de diversas variáveis como: pH da solução; concentração de cianeto e oxigênio; temperatura; velocidade de agitação (Yamane, 2012).

A reação da lixiviação do ouro por cianetação, que é basicamente um processo eletroquímico, pode ser descrita pelas seguintes equações (Dorin e Woods, 1991):



Segundo Dorin e Woods (1991), a máxima dissolução de ouro em cianeto dá-se quando o pH da solução se encontra entre 10 e 10,5, sendo a ordem de atividade para os metais nobres a seguinte Au>Ag>Pd>Pt.

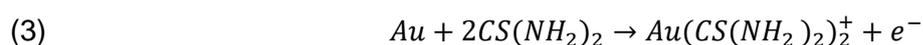
Têm sido realizados estudos da aplicação deste processo de lixiviação na recuperação de metais em PCI. Montero et al. (2012) reportaram um estudo onde utilizaram PCI fragmentadas, com granulometria entre 0,33 e 0,43 mm, às quais adicionaram uma solução de 4 g/L de cianeto, com um fluxo de 20 L/Kg PCI e pH entre 10 e 10,5, durante 15 dias. Como resultado obtiveram percentagens de extração de 46,6 % de ouro, 51,3 % de prata e 62,3 % de cobre.

Apesar dos vários estudos efetuados com recurso ao cianeto como lixiviante, este não deixa de apresentar um elevado risco de toxicidade para o ser humano (podendo mesmo ser letal), sendo esta a sua principal desvantagem. Outra desvantagem prende-se com a questão de o ião cianeto não ser seletivo do ouro, reagindo também com outros metais presentes em maiores quantidades (como o caso do cobre), levando a consumos excessivos de reagente (Yamane, 2012). Assim a procura de outros substituintes como reagentes para a extração de ouro tem ganho maior ênfase, como é o caso do tiosulfato e a tioureia (Syed, 2012).

2.4.3.2. Lixiviação com Tioureia

A tioureia em condições ácidas é capaz de dissolver ouro, através da formação de complexos catiónicos, sendo uma reação rápida de extração (Cui e Forssberg, 2003). Em comparação com o cianeto, trata-se de um reagente com um grau de toxicidade menor tendo, portanto, um menor impacto ambiental, para além de ser extremamente seletivo para o ouro e prata e possuir uma cinética rápida (Akçil et al., 2015).

A reação da anódica é representada pela equação:



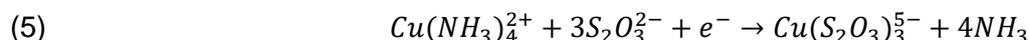
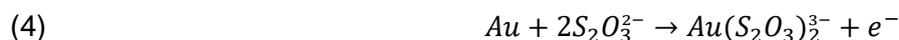
Em 2013, Birloaga et al. realizaram um estudo sobre a lixiviação de PCI recorrendo à tioureia em condições ácidas, usando ácido sulfúrico. Para tal foram utilizados fragmentos de placas com granulometria inferior a 2 mm, tendo sido usados 2 g de material em 100 mL de solução com 20 g/L de $CS(NH_2)_2$ e 6 g/L de Fe^{3+} , este último foi usado como oxidante. O processo de lixiviação com agitação, 250 rpm, decorreu durante três horas. As taxas de recuperação de cobre e ouro obtidas foram respetivamente 76 % e 69 %.

2.4.3.3. Lixiviação com Tiosulfato

A lixiviação recorrendo ao tiosulfato de amónia tem vindo a ganhar terreno como alternativa ao cianeto na extração de ouro, não pela sua eficácia na extração de ouro (taxa de extração mais baixa do que a do cianeto), mas sim pelo seu reduzido impacte ambiental e baixo consumo de reagente, tornando-se mais económica (quando comparado à utilização com cianeto) (Akcil et al., 2015).

Para aumentar a eficiência do processo de extração de ouro, recorre-se à adição de iões cúpricos (Cu^{2+}), que funcionam como catalisadores em baixas concentrações e, amónia para que estes fiquem estáveis (uma vez que os iões Cu^{2+} decompõem o tiosulfato) (Akcil et al., 2015).

A reação de lixiviação de ouro utilizando tiosulfato de amónia na presença de cobre é representada pelas seguintes equações:



Vários estudos foram realizados usando tiosulfato de amónia para a recuperação de metais PCI. Ficeriová et al. (2011) utilizaram uma solução de 0,5 M de tiosulfato de amónia, 0,2 M de sulfato de cobre penta hidratado e 1 M de amoníaco. Foi utilizada uma razão sólido/líquido de 80 g/L, pH de 9, e temperatura de 40 °C. As condições foram monitorizadas e ao final de 48 horas, obtiveram uma recuperação de 98 % de ouro e 84 % de cobre.

2.4.3.4. Lixiviação com Halogenetos

A utilização de halogenetos como método de extração de ouro, é amplamente utilizada, mas de entre os halogenetos, o cloro é aquele que se destaca pela sua vasta utilização a nível industrial. O processo de lixiviação usando cloro é favorecido

pelo pH baixo, elevadas temperaturas e grandes superfícies de contacto (Cui & Zhang, 2008).

Em comparação com o cianeto a dissolução do ouro com o cloro é bastante mais rápida, mas devido ao cloro gasoso que é formado durante a lixiviação, a sua aplicação torna-se mais difícil. Isto porque, o cloro em forma de gás é altamente corrosivo e extremamente prejudicial à saúde humana (Cui & Zhang, 2008).

O bromo apesar de apresentar algumas vantagens, tais como a rápida dissolução do ouro e poder ser utilizado numa vasta gama de pH, a reação de lixiviação produz compostos tóxicos prejudiciais (Syed, 2012).

O recurso ao iodo, como lixiviante, não tem sido alvo de grandes estudos, principalmente devido ao seu elevado custo. Apesar de a sua velocidade de lixiviação ser bastante elevada e produzir complexos com o ouro bastante estáveis (Syed, 2012; Yang et al., 2012).

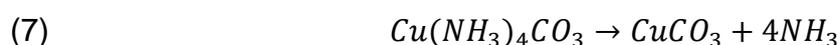
2.4.3.5. Lixiviação com Amónia

A lixiviação por sistema amoniacal tem demonstrado ser seletiva para a extração de cobre, atingindo taxas de recuperação na ordem dos 90 % estando, portanto, a ser utilizada por vários autores como método de lixiviação de metais em PCI (Sun *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2009).

Liu *et al.* (2009), desenvolveram um método de recuperação de cobre de PCIs pertencentes a computadores. Estas foram trituradas e lixiviadas usando um sistema amoniacal do tipo NH_3/NH_5CO_3 , e com arejamento. A dissolução do cobre seguiu a seguinte reação:



De seguida, após o resíduo ser filtrado, a solução foi aquecida de forma a remover o NH_3 , o $CuCO_3$ foi precipitado e extraído da solução de acordo com a seguinte reação:



O carbonato resultante foi então aquecido até 550 °C, resultando na formação de óxido de cobre, através da reação abaixo apresentada:



Estes autores concluíram que para dissolver totalmente o cobre seria necessário mais do que uma vez a estequiometria do sistema $\text{NH}_3/\text{NH}_5\text{CO}_3$. Concluíram também que quanto maior a concentração de $\text{NH}_3/\text{NH}_5\text{CO}_3$, maior seria a concentração de íons de cobre presentes na solução de lixiviação. Durante o arejamento da solução constataram que inicialmente este processo era benéfico, existindo inicialmente um aumento da concentração dos íons cobre, mas que com o passar do tempo esta diminuía, devido ao arrastamento da amónia para o exterior da solução provocado pelo arejamento. Apesar de o cobre ser lixiviado em quantidades muito superiores, foram também extraídos o níquel e o zinco, sendo que estes formam também complexos com a amónia.

Apesar da elevada seletividade para o cobre, quando comparada com outros métodos de lixiviação, a lixiviação com amónia apresenta um inconveniente quando se encontram presentes o zinco e o níquel, pois ambos formam complexos amoniacais estáveis (Duan *et al.*, 2017).

Vários autores estudaram a comparação entre utilização do sistema amoniacal com outros tipos de lixiviante.

Xiao et al. (2013) comparou o ácido sulfúrico ao sistema amoniacal amónia-sulfato de amónia, para a recuperação de cobre em resíduos provenientes de EEE, tendo sido utilizados como agentes oxidantes, o peróxido de hidrogénio e o ar atmosférico. Os ensaios foram realizados à temperatura de 22 °C, com e sem agitação e diversas razões S/L bem como diferentes quantidade de lixiviante. Os resultados demonstram que a recuperação com amónia foi mais eficaz e que o peróxido de hidrogénio se trata de um oxidante importante para a obtenção de elevadas percentagens de extração de cobre, tendo sido extraído cerca de 90 % deste metal.

Oishi et al. (2012) comparou a eficácia de recuperação de cobre em PCI utilizando sulfato de amónia e soluções contendo cloro. As amostras foram lixiviadas durante 24 horas, a 25 °C e a 500 rpm com sulfato de amónia e amónia e óxido de cobre II,

tendo sido testadas também soluções lixiviantes de cloro. O sistema de sulfato de amônia revelou novamente ser mais eficaz para a lixiviação do cobre quando comparado com cloro.

2.4.3. Processos Biometalúrgicos

Estes processos têm vindo a tornar-se num dos mais promissores métodos de extração de metais, pois trata-se de uma alternativa de baixo custo de operação e energético, e de menor impacte ambiental (Cui e Zhang, 2008). Como pontos negativos destacam-se, o ciclo de biometalúrgia para a recuperação de metais ser muito longo e o cultivo das bactérias adequadas à extração das PCI ser difícil de realizar (Huang *et al.*, 2009).

A Biometalúrgia encontra-se dividido em duas vertentes principais, a biolixiviação e a bioissorção (Cui & Zhang, 2008). Na biolixiviação a recuperação de metais é obtida a partir de sulfuretos metálicos, enquanto que na bioissorção a extração de conseguida a partir de interações físico-químicas recorrendo a materiais biológicos (preparados a partir de diferentes microrganismos como algas, fungos, leveduras, etc.) (Cui e Forssberg, 2003; Sag, 2001).

Ilyas *et al.* (2007), estudaram o efeito capacitivo lixiviante de dois tipos de bactérias acidofílicas quimilitotróficas e heterotróficas em resíduos provenientes de PCI. Foram efetuados várias amostragens, algumas das quais foram lavadas previamente com cloreto de sódio. Alguns microrganismos sofreram um processo de adaptação prévio aos metais presentes nas PCI. Estes concluíram que os metais que estavam presentes em maior concentração nas PCI foram os mais lixiviados. As amostras que não foram lavadas previamente e as quais os microrganismos não sofreram qualquer adaptação prévia, tiveram piores resultados quando comparados às que foram lavadas e as culturas adaptadas. A taxa de remoção de metais mais elevada (89 % Cu, 81 % Ni e 83 % de Zn) ocorreu nas amostras em que existiam mistura das duas culturas, superando os resultados destas em separado. Conferiu-se também que quanto maior a taxa de crescimento das bactérias, maior a taxa de remoção de metais.

2.5. Métodos de extração de metais das soluções de lixiviação

Após o processo de solubilização dos metais, estes podem ser extraídos com recurso a diversos métodos tais como, precipitação, cementação, permuta iónica, extração por solventes, adsorção e eletrodeposição.

A extração por solventes tem por base a reação entre o metal de interesse em fase aquosa e um solvente orgânico, ocorrendo a formação de complexos MO (metal- orgânico) (Fiúza, 2012 b). Após extração, o solvente é lavado de maneira a serem retiradas as impurezas que foram extraídas com o metal extraído. De seguida o metal é passado novamente à fase aquosa, formando-se uma solução mais concentrada deste metal, num processo denominado de reextração. Este método implica depois a aplicação de outro tipo de extração como a eletrodeposição para a remoção do metal alvo (Fiúza, 2012b).

A eletrodeposição recorre ao uso de uma célula eletrolítica constituída por um ânodo inerte (chumbo ou titânio) e um cátodo mergulhado na solução contendo os metais (Gosh et al., 2012). A deposição dos cátions metálicos ocorre no cátodo quando é aplicada uma corrente elétrica entre os dois elétrodos, enquanto que no ânodo ocorre a libertação de oxigénio (Oishi et al., 2007). Este método é muito utilizado na extração de cobre, sendo a reação que ocorre neste processo apresentada pela equação 9 (Veit, et al., 2005).



A recuperação de cobre por este meio é muito eficaz (atingindo-se valores na ordem dos 90 %) e acarreta impactes ambientais reduzidos, mas pode existir a corrosão do ânodo de Chumbo devido a presença de impurezas nas soluções, impurezas estas que também podem acarretar gastos de energia superiores (com o aumento da voltagem necessária para realizar a eletrodeposição).

Outro processo de extração de metais em solução é a permuta iónica, que se dá através da adsorção de iões da solução com o recurso a resinas sintéticas. Após o processo de adsorção pelas resinas, os iões-alvo são removidos através de um

processo denominado de eluição. As resinas sintéticas funcionam como um eletrólito no qual os iões se ligam formando uma matriz insolúvel (Fiúza, 2012b).

No processo de cementação ocorre a precipitação de um metal numa solução aquosa, através da ação de um outro metal, a partir dos seus potenciais de oxidação-redução. O metal com menor potencial fica na solução sob a forma iónica, enquanto o com maior potencial precipita. Sendo por isso essencial a utilização de um metal, agente cementante, com menor potencial redox, em comparação com o metal que se pretende extrair (Fiúza, 2012a).

3. Metodologia

3.1. Processamento físico e mecânico das PCI

3.1.1. Desmantelamento e fragmentação PCI

Neste trabalho foram utilizadas PCI provenientes de computadores fora de uso. As placas foram pré-selecionadas de modo a serem utilizadas somente as placas do tipo FR-4. Foram retirados a maior parte dos componentes tais como, resistências, bobinas, condensadores, díodos, circuitos integrados, transístores, microships etc.,.

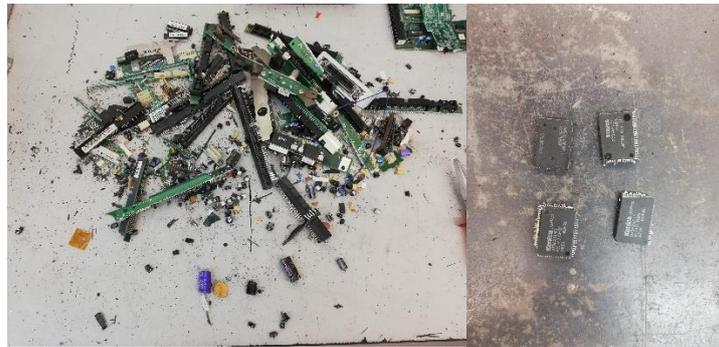


Figura 3.1- Componentes retirados das PCI (microships, condensadores, bobinas, etc.).

Posteriormente estas foram cortadas, com o recurso a uma guilhotina, em pedaços com dimensões mais reduzidas de aproximadamente 10x10 cm, em seguida foram trituradas num moinho de lâminas da RETSCH SM 200 com uma grelha de 4 mm.



Figura 3.2- Equipamentos utilizados para desmantelamento e fragmentação das PCI (Guilhotina, Fragmentador, amostra fragmentada).

3.1.2. Separação por granulometrias

A amostra resultante da fragmentação foi inicialmente classificada em quatro granulometrias, recorrendo a um agitador de peneiro vibratório (RETSCH AS 200): - 0,45 mm, +0,45 mm e -1,0 mm, +1,0 mm e -1,4 mm e +1,4 mm. Sendo posteriormente dividida na granulometria entre +0,85 mm e -1,0 mm para o segundo ensaio de lixiviação.



Figura 3.3- Agitador de peneiro vibratório.

As amostras foram previamente lavadas, para retirar eventuais poeiras e materiais que poderiam implicar gasto extra de reagente no processo de lixiviação, e secas a 100 °C até peso constante.

3.2. Caracterização das amostras

3.2.1. Análise por Fluorescência de Raios X

Inicialmente, foi realizada uma análise qualitativa dos metais presentes nas PCI recorrendo a um analisador de fluorescência de raios X. A análise foi realizada na granulometria de +1,0 mm -1,4 mm.

3.2.2. Digestão com água régia

A quantificação dos metais presentes nas PCI fragmentadas e nas PCI após o ensaio de lixiviação foi realizada, primeiramente, com 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, onde foram introduzidas 5 g de amostra e 30 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 durante três horas em banho termostático a 90 °C (Sheng, 2007). Ao fim das três horas de digestão, as amostras foram arrefecidas até a temperatura ambiente, e posteriormente foi adicionado mais 10 mL de água-régia, estas foram novamente digeridas no banho a 90 °C durante mais 2 horas para garantir a total extração dos metais (Figura 3.4). De referir que os ensaios foram feitos no mínimo em triplicado. Após a digestão, as soluções foram filtradas através de papéis de filtro e diluídas com água destilada para balões de 100 mL.



Figura 3.4 - Digestão em banho termostático.

3.2.3. Determinação de Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)

A determinação de metais nas amostras obtidas durante o processo de lixiviação e nas soluções resultantes da digestão, foi realizada num espectrofotômetro de adsorção UNICAM, modelo 969 AA spectrometer (Figura 3.5). As curvas de calibração referentes aos metais analisados estão representadas no Anexo I.



Figura 3.5- Espectrofotômetro de absorção atômica UNICAM.

3.2.4. Ensaio de lixiviação amoniacal em coluna

Nos ensaios de lixiviação foi utilizado como lixiviante o sistema amónia-sulfato de amónia, na presença de peróxido de hidrogénio como oxidante. Os ensaios foram realizados por percolação usando uma coluna em tubo de acrílico de dimensões de 40 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro. A coluna foi ligada a dois reservatórios, num sistema fechado, um dos reservatórios servia de alimentação à coluna e o outro de depósito da solução, o transporte da solução entre a coluna e os reservatórios foi efetuado através da ação de uma bomba gravimétrica. A lixiviação decorreu em contínuo em fluxo ascendente na coluna, de modo a que o gradiente de concentração fosse maior e que a amostra fosse banhada na totalidade pela solução lixiviante. A bomba gravimétrica foi acionada em intervalos de 30 minutos durante um período de 20 segundos de modo a que todo o líquido de um reservatório fosse transportado na totalidade para outro. Na Figura 3.6 encontra-se representado o sistema de lixiviação usado nos ensaios.

Num primeiro ensaio foi utilizada uma amostra de 652 g de PCI fragmentadas de calibre +1,0 mm -1,4 mm e num segundo ensaio a amostra foi usada uma amostra de 563 g de PCI com o calibre +0,85 mm -1,0 mm. A solução com o agente lixiviante e o oxidante utilizada foi de 5 M de NH_3 , 0,5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, e 2 M de H_2O_2 . A amostragem, de 1 mL, foi realizada ao longo do tempo, sendo a solução retirada através de um tubo ligado a um "T" que se encontrava selado por uma pinça de Mohr. Ao longo do tempo determinou-se a amónia, o pH e a concentração de cobre, zinco e níquel no lixiviado. A lixiviação deu-se como terminada quando o teor em cobre no lixiviado permaneceu constante.

Os cálculos das quantidades de reagentes utilizados encontram-se descritos no Anexo II.



Figura 3.6- Esquema do sistema de lixiviação (esquerda) e coluna de lixiviação (direita).

3.2.5. Caracterização da solução lixiviada

A amónia e os nitratos foram determinados de acordo com o método seletivo 4500-D e o método 4500 H, respetivamente, do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. A quantificação de metais foi realizada de acordo com o descrito na secção 3.2.3. A determinação do peróxido de hidrogénio foi efetuada por volumetria usando permanganato de potássio como titulante.

3.2.6. Ensaio de eletrodeposição de cobre

A extração do cobre da solução resultante da lixiviação foi realizada por electrodeposição usando como ânodo uma placa grafite de aproximadamente 8 cm × 2,5 cm e como cátodo uma placa de alumínio com as mesmas dimensões. A distância entre o cátodo e o ânodo foi de aproximadamente 3 cm. A electrodeposição foi realizada durante 12 horas, com densidade de corrente e potencial constantes de

200 A/m² e 2 V. A densidade de corrente aplicada foi similar à corrente convencional de deposição de cobre a partir de soluções amoniacais. A eficiência da eletrólise foi avaliada ao longo do tempo monitorizando o teor em cobre nas soluções através da sua quantificação por EAA.

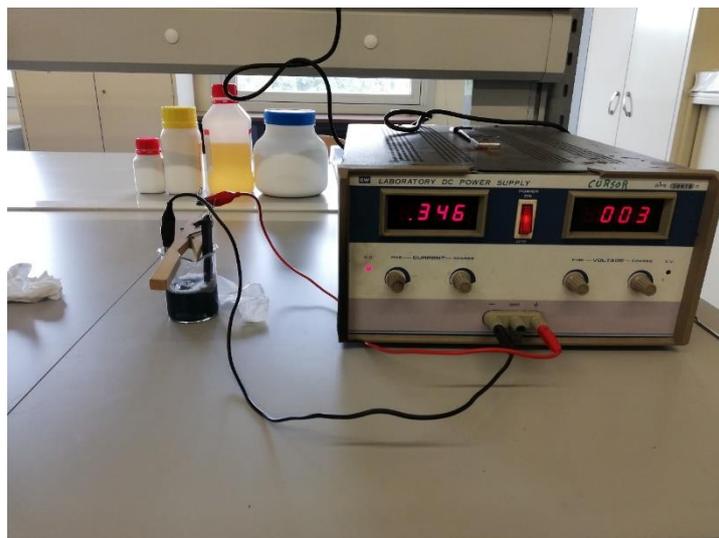


Figura 3.7. - Eletrólise do cobre

4. Discussão de resultados

4.1. Caracterização das amostras por Fluorescência de Raios X

A análise por fluorescência de raios X permitiu efetuar uma caracterização qualitativa de metais presentes na amostra de granulometria +1,0 mm -1,4 mm e +0,85 mm -1,0 mm. Os resultados obtidos mostraram que o cobre é o metal encontrado em maior percentagem, seguido do ferro e do estanho (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. - Percentagem de metais presentes nas PCI determinados por fluorescência de raio X.

Metais (%)							
Granulometria	Cu	Zn	Fe	Sn	Ni	Ag	Au
+1,0 mm -1,4 mm	11,03±0,07	0,21±0,01	0,53±0,02	0,30±0,02	0,07±0,01	0,03±0,007	0,03±0,007
+0,85 mm -1,0 mm	9,18 ±0,08	0,12±0,01	0,52±0,03	0,34±0,02	0,02±0,01	0,03±0,007	0,03±0,007

4.2. Caracterização das Amostras por Digestão em Água-Régia e Determinação de Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica

A caracterização da amostra por digestão com água-régia revelou que o cobre foi o elemento presente em maior quantidade, com 11,7 %, o que corrobora com o resultado obtido na análise de fluorescência de raio X. O valor de zinco foi de 0,9 % e o níquel 0,27 %. Os metais preciosos como o ouro e prata apresentam quantidades muito reduzidas. Os resultados referentes à caracterização das PCI encontram-se na Tabela 4.2.

De acordo com a literatura era de esperar que as amostras tivessem uma quantidade de metais superior, principalmente de cobre, ferro e alumínio, o que pode ser explicado pelo facto de alguns dos componentes terem sido retirados aquando do desmantelamento das placas, mas também à grande heterogeneidade das amostras em análise, uma vez que apenas 5 gramas de amostra foram utilizadas para a

realização da digestão. No entanto, Park and Fray (2009) reportaram valores de cobre, de zinco, estanho e prata similares aos obtidos (Tabela 2.1).

Tabela 4.2. - Percentagem de metais presentes nas PCI usadas nos ensaios de lixiviação.

Metais (%)	Granulometria	
	+1,0 mm -1,4 mm	+0,85 mm -1,0 mm
Cu	11,7±0,3	10,8 ±1,6
Zn	0,9±0,2	0,7±0,1
Ni	0,27±0,05	0,19±0,04
Fe	0,93±0,25	0,93±0,1
Al	0,68±0,10	0,56±0,5
Sn	2,58±0,57	2,17±0,33
Pb	0,38±0,01	0,41±0,01
Ag	0,013±0,002	0,017±0,002
Au	0,013±0,004	0,031±0,001
Cd	(0,4±0,1)E-03	(0,2±0,1)E-03

4.3. Lixiviação dos metais

Embora, a lixiviação utilizando o sistema amoniacal seja considerada muito seletiva para o cobre, na presença de zinco e níquel será de esperar que ocorra a lixiviação destes elementos, uma vez que formam complexos com a amónia (Liu *et al.*, 2009). Assim, durante os ensaios de lixiviação foram quantificados os três metais. As Tabelas 4.3. e 4.4, reportam a quantidade de cobre, zinco e níquel lixiviada ao longo do tempo, para as duas granulometrias estudadas. Ao longo do tempo de lixiviação verificou-se alguma oscilação nos valores obtidos para o zinco e níquel, que podem ser justificados por problemas ocorridos durante a amostragem e ou diluição.

Tabela 4.3. – Metais lixiviados granulometria +1,0 mm -1,4mm.

Tempo de lixiviação (h)	Massa (g/Kg)		
	Cobre	Zinco	Níquel
24	68,9	1,17	0,65
46	71,2	1,70	0,94
60	72,2	2,36	1,09
100	76,5	3,9	1,44
153	79,6	4,41	1,51
208	85,7	4,7	1,79
262	96,6	4,88	2,18
330	104,6	5,54	2,10

Tabela 4.4. - Metais lixiviados granulometria +0,85 mm -1,0 mm.

Tempo de lixiviação (h)	Massa (g/Kg)		
	Cobre	Zinco	Níquel
24	100,99	4,96	1,14
48	112,03	6,68	1,54
96	124,38	7,14	2,19
144	138,82	6,89	2,18
168	139,46	6,90	2,47
216	142,50	7,29	2,38
288	141,68	6,90	2,36
336	143,34	7,55	2,47

Para melhor controlar a incerteza devido à heterogeneidade da amostra de PCI utilizados nos testes de lixiviação, os respectivos resíduos finais foram digeridos com água régia e os metais (cobre, zinco e níquel) determinados por EAA nas soluções de digestão. A eficiência de lixiviação foi determinada pelo balanço de massa, entre a quantidade de metal presente nos resíduos e a quantidade de metal nas soluções lixiviadas (exemplo de cálculo Anexo III). A Tabela 4.5 apresenta a concentração dos metais em gramas por quilograma de amostra, analisados no resíduo após a digestão.

Tabela 4.5. - Metais não lixiviados no resíduo para ambas as granulometrias.

Amostra	Massa (g/Kg)		
	Cobre	Zinco	Níquel
Granulometria +1,0 mm -1,4mm	4,17±0,07	0,39±0,07	3,99±0,60
Granulometria +0,85 mm -1,0 mm	2,39±0,20	0,25±0,05	5,56±0,11

Como era de esperar, devido à elevada afinidade da amónia com o cobre, obteve-se uma eficiência de lixiviação de cobre de 98,4 %, nas PCI de granulometria mais pequena. Yang *et al.* (2012) obtiveram cerca de 99,6 % de eficiência de lixiviação, usando o sistema amoniacal, no entanto os ensaios realizados por estes autores foram em condições estequiométricas e de temperatura otimizadas. Como é possível observar na Figura 4.1, a maior eficiência ocorreu nas primeiras 24 horas, foram extraídas cerca de 100 gramas de cobre por quilograma de amostra, o que corresponde a uma eficiência de extração de 69,3 %. Este facto pode ser explicado por um lado porque existe uma maior disponibilidade de amoníaco, uma vez que em excesso este reagente aumenta a taxa de lixiviação de cobre (Yang *et al.* 2012), e por outro lado o contacto com a superfície das partículas da amostra é maior nas primeiras horas de lixiviação. Outro fator que poderá explicar esta elevada eficiência inicial é o facto de o oxidante utilizado (peróxido de hidrogénio), ser um oxidante forte, permitindo uma rápida lixiviação inicial. Importa referir também o papel do peróxido de hidrogénio como oxidante uma vez que não permitiu a deposição dos metais oxidados durante todo o processo, não se verificando um decréscimo na eficiência de lixiviação ao longo do tempo.

No ensaio realizado usando PCI com a granulometria superior verificou-se uma eficiência de lixiviação inferior à obtida com as PCI de granulometria +0,85 -1,0 mm. Nas primeiras 24 horas a eficiência de lixiviação foi de 63,4 %, e ao fim das 336 h foi atingida uma eficiência de lixiviação de 96,2 %.

A principal razão porque granulometria inferior se atingiu maiores eficiências de lixiviação de cobre foi devido, essencialmente, ao maior contacto que ocorre entre as partículas que contêm cobre e a solução lixiviante. Nas granulometrias superiores a área superficial de contacto entre o cobre e a solução é menor (Olubambi *et al.*, 2006).

A eficiência da lixiviação do zinco foi inferior à obtida para o cobre, o que pode ser explicado pelas constantes de estabilidade dos complexos amoniacais apresentados na Tabela 4.6. As constantes de estabilidade dos complexos amoniacais de zinco são inferiores às dos complexos amoniacais de cobre.

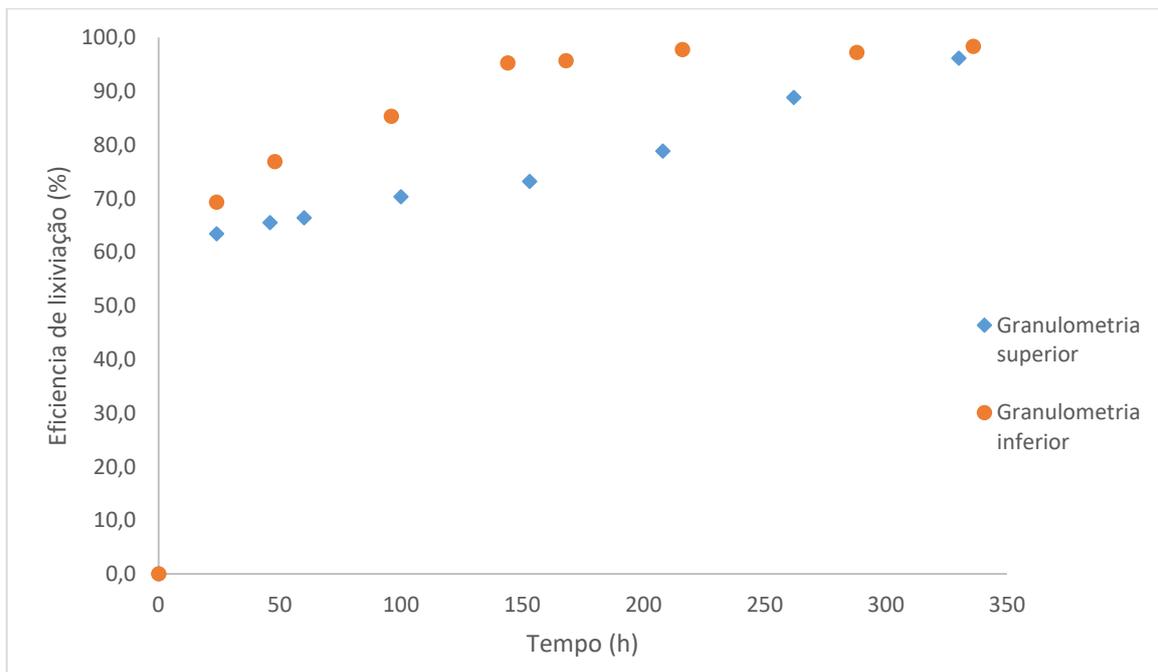


Figure 4.1. – Eficiência da de lixiviação de cobre nas duas granulometrias ao longo do tempo.

Tabela 4.6. - Logaritmo das constantes de estabilidade dos complexos amoniacais de cobre, zinco e níquel

(fonte: Sawyer, 1994).

Elemento	β_1	β_2	β_3	β_4
Cobre	3,99	3,34	2,73	1,97
Zinco	2,18	2,25	2,31	1,96
Níquel	3,00	2,18	1,64	1,16

Para a granulometria superior a maior eficiência de lixiviação de zinco foi de 93,4 %, que corresponde a 5,54 gramas de zinco por quilograma de amostra.

Para a granulometria inferior, a maior quantidade extraída foi de 7,55 gramas por quilograma de amostra, o que corresponde a uma eficiência de 96,8 %, valor superior ao ensaio realizado para a granulometria superior.

A eficiência de lixiviação de níquel foi significativamente inferior à obtida para o cobre e o zinco, como seria de esperar de acordo com as constantes de estabilidade dos complexos amoniacais de níquel que são inferiores às dos complexos amoniacais de cobre e zinco. Ao contrário dos resultados obtidos para o cobre e zinco a eficiência de lixiviação foi bastante similar para as duas granulometrias estudadas.

No final da lixiviação, a eficiência foi de 34,5 % e 30,6 % para as granulometrias superior e inferior, respectivamente.

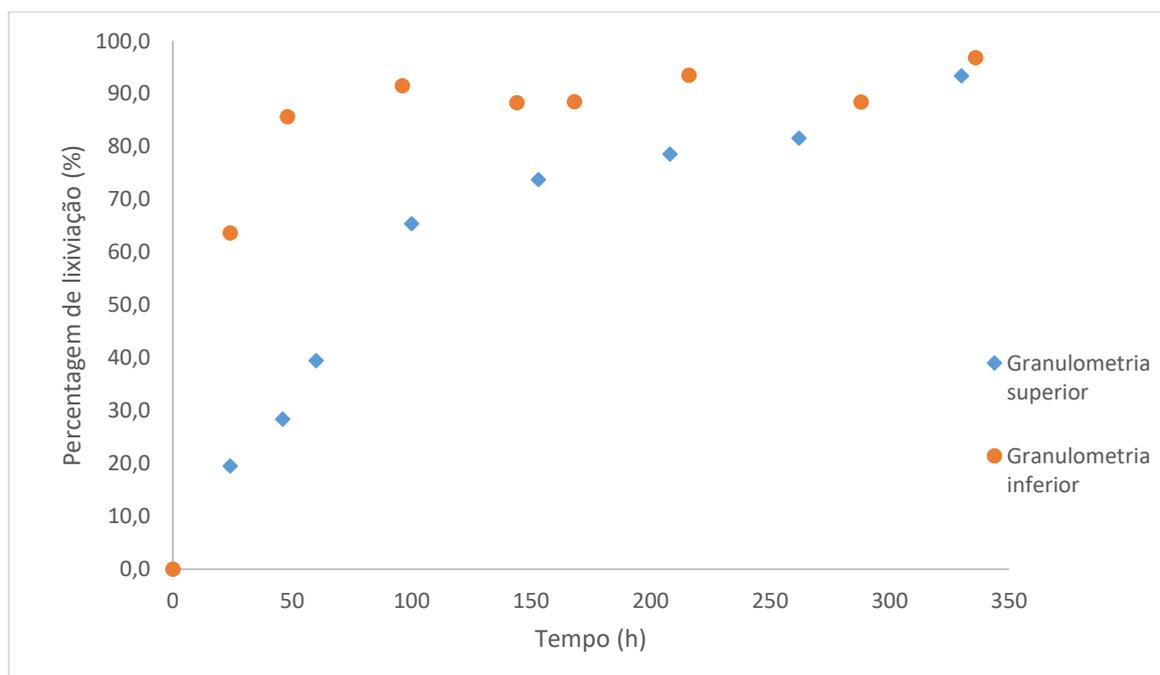


Figura 4.2. - Eficiência de lixiviação de zinco ao longo do tempo.

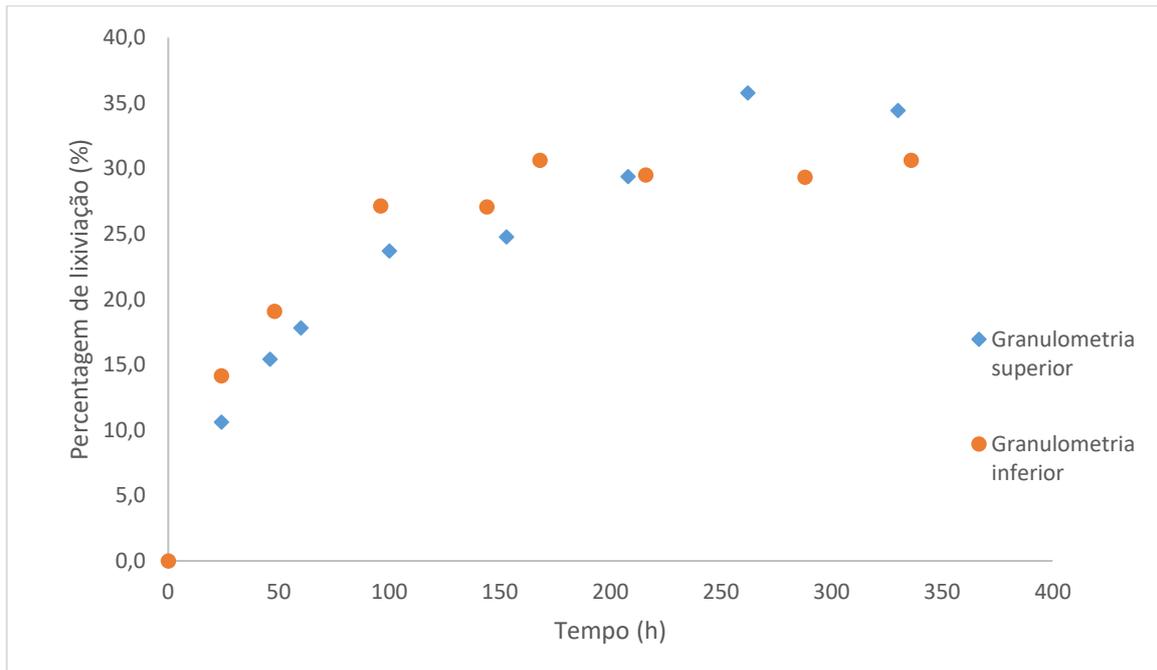


Figura 4.3. - Eficiência de lixiviação de níquel ao longo do tempo.

4.4. Caracterização da solução lixiviada

Durante o ensaio de lixiviação foi determinada a concentração de amónia ao longo do tempo. Como é possível observar na Figura 4.4. verificou-se uma diminuição da concentração de amónia ao longo do tempo, perdendo cerca de 20 % do seu valor inicial, apenas uma pequena parte deste, 860 mg/L, foi oxidado a nitratos. Sendo a amónia extremamente volátil e o sistema utilizado não ser hermético este reagente foi libertado para o exterior durante o processo de lixiviação.

Relativamente ao oxidante, peróxido de oxigénio, verificou-se um enorme decréscimo na sua concentração, sendo que a solução final apresentou um valor de 4,25 g/L.

O pH da solução manteve-se praticamente constante ao longo do tempo apresentando um pH inicial 12,3 e final de 11,8.

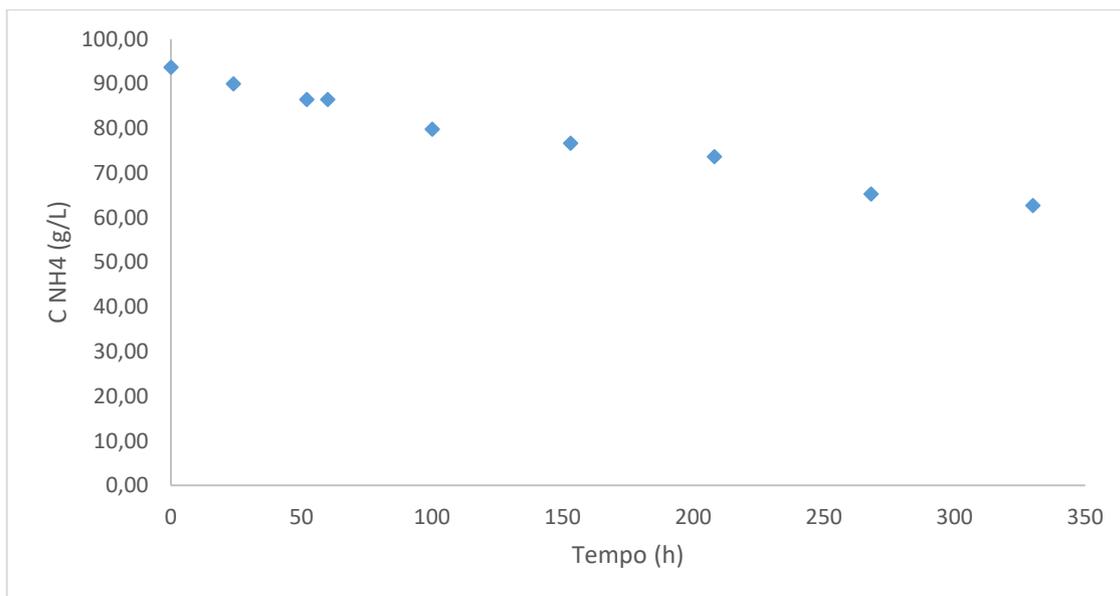


Figura 4.4. - Variação da amônia ao longo do tempo ensaio de granulometria superior

Embora a lixiviação usando o sistema amoniacal seja seletivo para os três metais estudados, foi realizada uma quantificação dos restantes metais presentes nas PCI na solução de lixiviação. A Tabela 4.7 reporta a concentração dos metais na solução final. Não era expectável o ferro e o chumbo terem sido lixiviados, no entanto estes dois metais apresentaram concentrações na ordem dos 910 mg/L e 669 mg/L, respetivamente. O alumínio, apesar de apresentar uma quantidade muito baixa, não era também expectável ser lixiviado. Na solução resultante da lixiviação não foram detetados, por EAA, o estanho, prata e ouro, como era de esperar pois estes não formam complexos amoniacais.

Tabela 4.7. - Concentração de metais na solução lixiviada

Metais	Chumbo	Alumínio	Ferro	Estanho	Cádmio	Prata	Ouro
C (mg/L)	668,94	27,01	909,96	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D

4.5. Eletrólise

O processo de eletrólise foi realizado na solução resultante da lixiviação com uma concentração de cobre de aproximadamente 29 g/L (Tabela 4.8). Durante o processo verificou-se a formação de espuma na superfície da solução, a qual foi associada à presença de oxidante na solução. Para diminuir a concentração de peróxido de hidrogénio foi adicionada à solução lixiviada um redutor – boro hidreto de sódio. Embora a concentração tivesse diminuído de 4,25 g/L para 0,75 g/L (de notar que a quantidade de peróxido não foi reduzida a zero, pois a solução não permitia a dissolução de mais quantidade de boro hidreto por se encontrar saturada), não se verificou nenhum benefício, uma vez que persistiu a formação de espuma durante a eletrólise. A recuperação de cobre obtida foi de 99,1 %.

Tabela 4.8. - Eficiência eletrodeposição cobre

C_{inicial} (mg/L)	C_{final} (mg/L)	Percentagem extração (%)
28673	270,3	99,1

Na solução resultante da eletrólise foi ainda determinado por EAA, o zinco e níquel, as concentrações estão mencionadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. - Concentração de zinco e níquel antes e após eletrólise

	zinco	níquel
C_{inicial} (mg/L)	1511	493,7
C_{final} (mg/L)	179,15	2,500

Perante a concentração destes dois metais na solução pode inferir-se que juntamente com o cobre foram também depositados zinco e níquel, metais que possuem algumas propriedades físico-químicas similares (Duan et al. 2017). Para se obter o cobre com pureza elevada seria necessário recorrer às operações complementares de purificação da solução inicial ou de refinação do depósito obtido.

5. Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo a recuperação de cobre existente em placas de circuito impresso, através de um sistema hidrometalúrgico.

A lixiviação por percolação usando amónia como lixiviante e peróxido de hidrogénio como oxidante revelou-se um método bastante eficaz na dissolução do cobre das placas de circuito impresso. A eficiência de lixiviação obtida foi elevada, respetivamente de 96,2 % e 98,4 % para as amostras de PCI fragmentadas a calibres entre +1,0 mm - 1,4 mm e entre + 0,85 mm – 1,0 mm. O rendimento de dissolução do cobre não foi igual nas 2 amostras, pois a dissolução dos metais depende significativamente do tamanho das partículas, isto é, da área superficial exposta à solução de lixiviação, que será maior na amostra de calibre mais reduzido. A aplicação deste sistema mostrou que a lixiviação do zinco e do níquel é também possível, embora em quantidades e com eficiências inferiores, pois estes metais formam complexos amoniacaes estáveis, mas com constantes de estabilidade inferiores às dos complexos amoniacaes de cobre.

A eletrodeposição mostrou ser um processo eficiente para recuperação do cobre das soluções amoniacaes obtidas, pois o rendimento da recuperação foi de 99,1 %. No entanto o zinco e o níquel co-depositam com o cobre, não se conseguindo obter cobre com elevada pureza por este método.

O efluente, isto é, a solução resultante da aplicação deste processo apresentou concentrações de metais elevadas, nomeadamente em chumbo, ferro, alumínio, zinco e cobre, também elevada concentração em amónia e valor elevado de pH, o que impossibilita a sua descarga sem que seja efetuado um tratamento prévio. Preferivelmente, por razões ambientais e económicas, esta solução deve ser reutilizada no processo.

6. Considerações para trabalhos futuros

Uma vez que os REEE são produzidos cada vez em maior quantidade, e sendo as PCI parte integrante destes, novas formas de recuperações de metais cada vez mais eficientes tornam-se de extrema importância.

Seria interessante estudar a aplicação deste método num sistema hermético de modo a minimizar as perdas de amoníaco, bem como a adição faseada do peróxido de hidrogénio, realizando a monitorização mais apertada do sistema ao longo da lixiviação.

Seria também importante estudar a viabilidade de reutilização da solução de lixiviação após a eletrodeposição, pois esta apresenta uma concentração elevada de amónia que pode ser ajustada o suficiente para ser usada numa próxima lixiviação minimizando assim gasto de reagente.

O processo de eletrodeposição mereceria um estudo mais cuidado no que se refere às condições operatórias de modo a controlar a co-deposição de zinco e níquel, evitando-a ou aumentando-a.

7. Referencias bibliográficas:

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 lixivants – A review, *Waste Management*, 45, pp.258-271.

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.

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.

Dias Mara, (2013) Separação de plásticos de REEE recorrendo à separação gravítica e flutuação por espumas.

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., (2017). 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.

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

Fiúza, A. (2012a). Acabamento – Precipitação, cementação, eletrolise. In *Hidromineralurgia* pp. 283-340.

Fiúza, A. (2012b.). Processos de concentração e purificação. In *Hidromineralurgia* pp. 187-281.

Gaidajis, G., Angelakoglou, K., & Aktsoglou, D. (2010). E-waste: Environmental Problems and Current Management. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 3(1), 193-199.

Guo, J. Guo, J., and Xu, Z., (2009), Recycling of non-metallic fractions from wasted printed circuit boards: a review: *Journal of Hazardous Materials*, 168(3), pp. 567-590 .

Guo, X., Liu, J., Qin, H., Liu, Y., Tian, Q., and Li, D., (2015), Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion-leaching-separation process: *Hydrometallurgy*, 156, pp. 199-205.

Huang, K., Guo, J., and Xu, Z., 2009, Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China: *Journal of hazardous materials*, 164(2), pp.399-408.

Ilyas, S., Anwar, M. a., Niazi, S. B., & Afzal Ghauri, M. (2007). Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 88(1-4), pp. 180-188.

Williams, J.A.S., A review of electronics demanufacturing processes, *Resources, conservation and Recycling*, 47 (2006) 195-208.

Kirchner, J., G. Timmel, G. Schubert, Comminution of metals in shredders with horizontally and vertically mounted rotors – microprocesses and parameters, *Power Technology* 105 (1999).

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.

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..

Oishi, T., Koyama, K., Konishi, H., 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.

Olubambi P.A., Borode J.O., Ndlovu S., 2006. Sulphuric acid leaching of zinc and copper from Nigerian Comopex Sulphide ore in the presence of hydrogen peroxide. *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 106, pp.765-770

Ongondo, F., Williams, I., & Cherrett, T. (2011). How are WEEE doing? A global review of management of electrical and electronic wastes. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 31(4), 714-730

Quan, C., Li, A., Go, N. (2009). Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit boards wastes. *Waste Management*, 29 , pp. 2353-2360.

Robinson, B.H., (2009). E-waste: An assessment of global production and environmental impacts, *Science of The Total Environment*, 408(2) pp. 182-191.

Sag, Y., (2001), Biosorption of heavy metals by fungal biomass and modeling of fungal biosorption: a review: *Separation & Purification Reviews*, 30 (1), pp.1-48.

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 – and effective process to selectively recover copper with solutions containing ammonium salts, *Waste Management*, 57, pp. 140-148.

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

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(2), 28-37.

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

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.

Xu, Y., Li, J., and Liu, L., (2016). Current Status and Future Perspective of Recycling Cooper by Hidrometallurgy from waste Printed Circuit Boards: *Procedia Environmental Sciences*, 31(12), pp.200-206.

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

Yamane, L. H., (2012), *Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico: Universidade de São Paulo*.

Yang, J-G., Wu, Y-T., Li, J., (2012). Recovery of ultrafine cooper particles from metal components of waste printed circuit boards, *Hydrometallurgy*, 139, pp. 30-38.

Yu, L., & Xian, J. (2011). Research on "Three Wastes" Pollution in E-waste and Countermeasures, p.6. Beijing, China.

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.

Zheng, X., Zheng, L., Xie, H., Lu, B., Xia, K., Chao, K., Li, W., Yang, J., Lin, S., and Li, J., (2012). Current status and future perspective of waste printed circuit boards recycling: Procedia Environmental Sciences, 16, pp.590-597.

2019 Revision of World Population Prospects
https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_10KeyFindings.pdf
visitado a 15/7/2019.

Anexos

Anexo I – Retas de calibração dos Metais

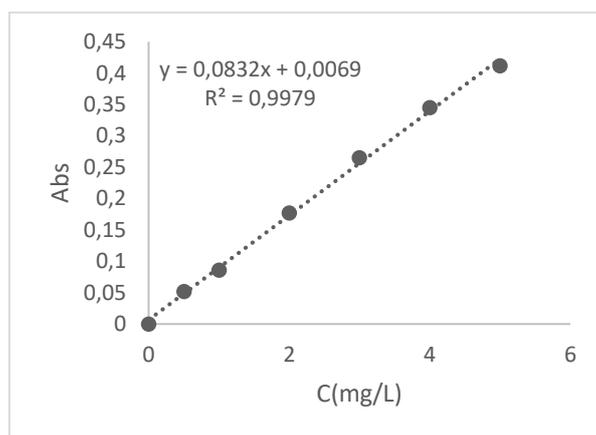


Figure I.1- Reta de calibração cobre.

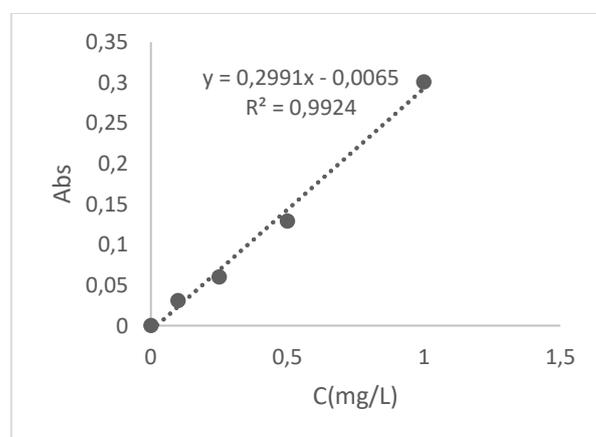


Figure I.2 - Reta de calibração Zinco

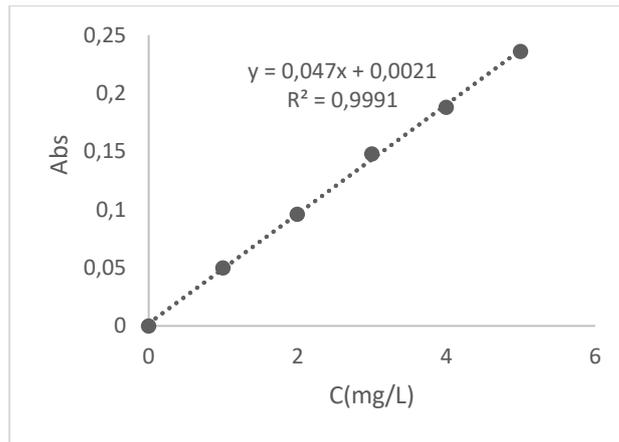


Figure 1.3 - Reta de calibração níquel

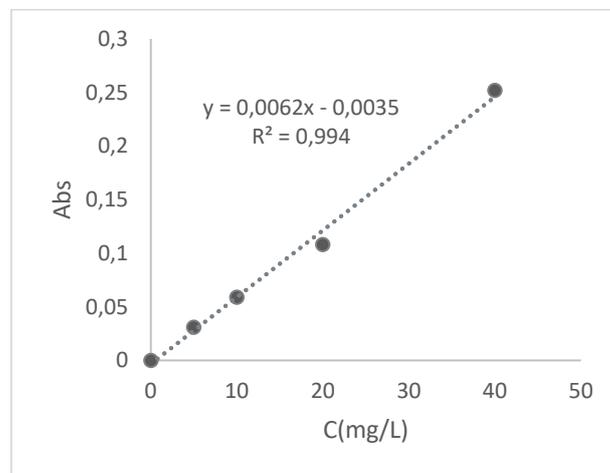


Figura 1.4 - Reta de calibração alumínio

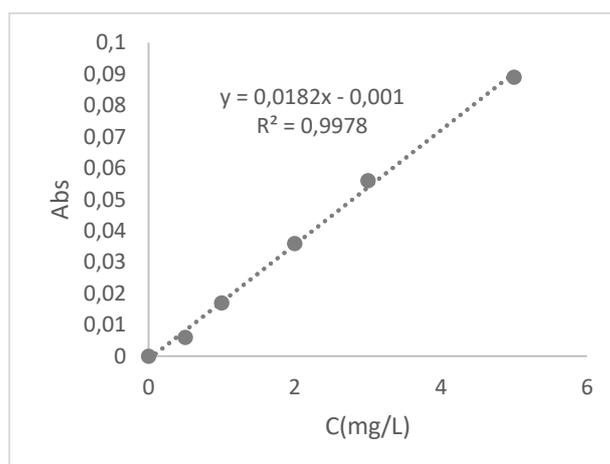


Figura 1.5 - Reta de calibração chumbo

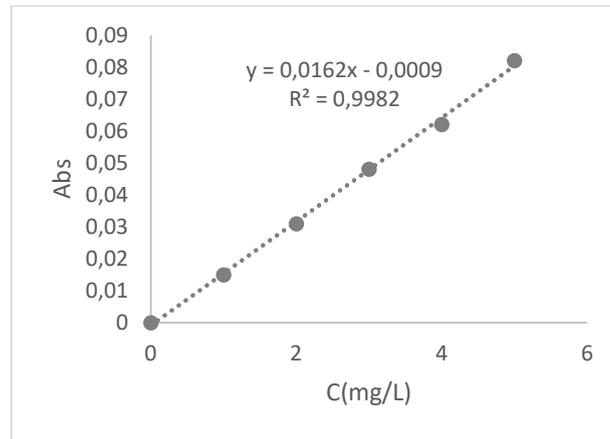


Figura I.6 - Reta de calibração ferro

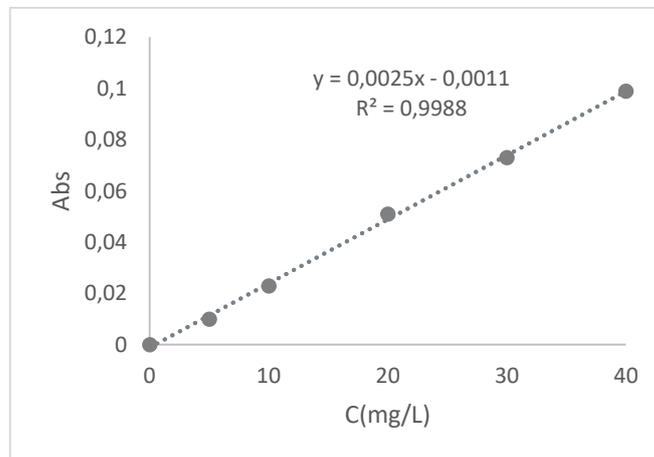


Figura I.7 - Reta de calibração estanho

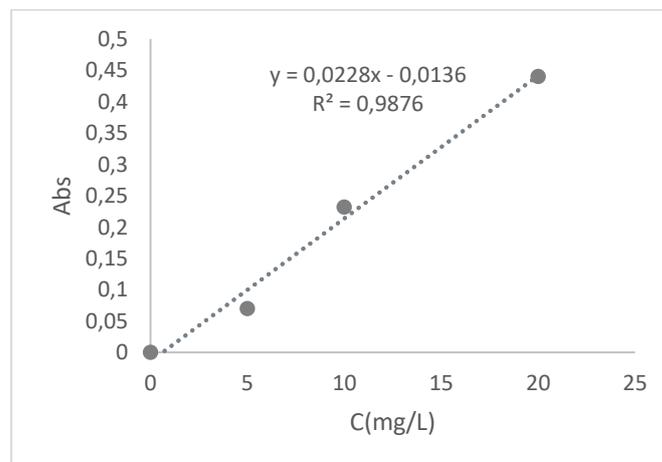


Figura I.8 - Reta calibração ouro

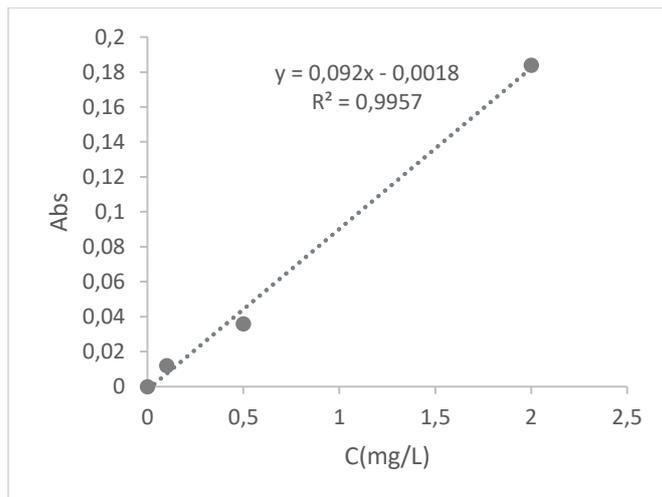


Figura I.9 - Reta de calibração cádmio

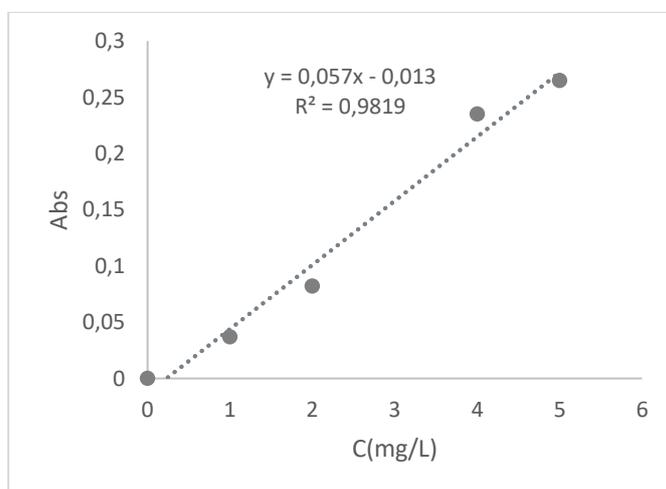


Figura I.10 - Reta de calibração prata

Anexo II – Cálculo dos reagentes utilizados nos ensaios de lixiviação

Ensaio de lixiviação I

- Determinação do volume da solução de lixiviação:

$$\text{Razão L/S} = 5,0$$

$$m = 651,5 \text{ g}$$

$$V = 5,0 \times 651,5 = 3,2 \text{ L}$$

- Determinação da massa de sulfato de amónia para o ensaio de lixiviação:

$$C = 0,5 \text{ M}$$

$$C = 0,5 \times 3,2 = 1,6 \text{ M}$$

$$m = 1,6 \times 132,14 = 211 \text{ g}$$

- Determinação do volume de amónia para o ensaio de lixiviação:

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

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

$$m = 85 \times 3,2 = 272 \text{ g}$$

$$m = 272 \times 100 / 25 = 1088 \text{ g}$$

$$\rho = m/V \leftrightarrow V = 1088 / 0,91 = 1196 \text{ mL}$$

- Determinação do volume de peróxido de hidrogénio para o ensaio de lixiviação:

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

$$C = 2 \times 3,2 = 6,4 \text{ M}$$

$$m = 6,4 \text{ M} \times 34 = 217,6 \text{ g}$$

$$\rho = m/V \leftrightarrow V = 217,6 / 1,10 = 198 \text{ mL}$$

Ensaio de lixiviação II

- Determinação do volume da solução de lixiviação:

$$\text{Razão L/S} = 5,0$$

$$m = 563,06 \text{ g}$$

$$V = 5,0 \times 563,06 = 2,8 \text{ L}$$

- Determinação da massa de sulfato de amónia para o ensaio de lixiviação:

$$C = 0,5 \text{ M}$$

$$C = 0,5 \times 2,8 = 1,4 \text{ M}$$

$$m = 1,4 \times 132,14 = 185 \text{ g}$$

- Determinação do volume de amónia para o ensaio de lixiviação:

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

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

$$m = 85 \times 2,8 = 238 \text{ g}$$

$$m = 238 \times 100 / 25 = 952 \text{ g}$$

$$\rho = m/V \leftrightarrow V = 952 / 0,91 = 1046 \text{ mL}$$

- Determinação do volume de peróxido de hidrogénio para o ensaio de lixiviação:

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

$$C = 2 \times 2,8 = 5,6 \text{ M}$$

$$m = 5,6 \text{ M} \times 34 = 221,5 \text{ g}$$

$$\rho = m/V \leftrightarrow V = 221,5 / 1,10 = 201,4 \text{ mL}$$

Anexo III – Resultados Após Digestão em Água-Régia

Tabela III.1 - Concentração de cobre na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg)média	Desvio
1	5,00	2500	0,209	2,42	121,2	116,9	3,1
2	5,00		0,199	2,31	115,6		
3	5,00		0,201	2,33	116,7		
4	5,00		0,197	2,28	114,0		

Tabela III.2 - Concentração de zinco na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	2500	0,053	0,19	9,85	8,90	1,90
2	5,00		0,042	0,16	8,11		
3	5,00		0,033	0,13	6,63		
4	5,00		0,060	0,22	11,01		

Tabela III.3 - Concentração de níquel na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	100	0,077	1,58	1,58	2,75	0,50
2	5,00		0,051	1,01	1,01		
3	5,00		0,074	1,50	1,50		
4	5,00		0,069	1,40	1,40		

Recuperação de Cobre em Placas de Circuito Impresso: Lixiviação por Percolação Usando uma Solução Amoniacal

Tabela III. 4 - Concentração de chumbo na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	50	0,012	3,77	3,77	3,80	0,11
2	5,00		0,011	3,67	3,67		
3	5,00		0,012	3,92	3,92		
4	5,00		0,012	3,85	3,85		

Tabela III. 5- Concentração de ferro na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	50	0,237	10,7	10,7	9,31	2,50
2	5,00		0,27	12,1	12,1		
3	5,00		0,152	6,8	6,8		
4	5,00		0,17	7,7	7,7		

Tabela III. 6 - Concentração de cadmio na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	100	0,009	0,015	0,003	0,004	0,001
2	5,00		0,011	0,028	0,006		
3	5,00		0,009	0,015	0,003		
4	5,00		0,009	0,016	0,003		

Recuperação de Cobre em Placas de Circuito Impresso: Lixiviação por Percolação Usando uma Solução Amoniacal

Tabela III. 7 - Concentração de prata na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C média	Desvio
1	5,00	10	0,026	0,48	0,10	0,19	0,02
2	5,00		0,022	0,41	0,08		
3	5,00		0,034	0,63	0,12		
4	5,00		0,026	0,48	0,10		

Tabela III. 8 - Concentração de alumínio na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C média	Desvio
1	5,00	10	0,197	32,06	6,41	6,85	1,09
2	5,00		0,261	42,26	8,45		
3	5,00		0,183	29,82	5,97		
4	5,00		0,203	33,01	6,60		

Tabela III. 9 - Concentração de estanho na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C média	Desvio
1	5,00	50	0,049	20,11	20,11	25,76	5,79
2	5,00		0,08	32,65	32,65		
3	5,00		0,069	28,36	28,36		
4	5,00		0,053	21,95	21,95		

Tabela III. 10 - Concentração de ouro na solução de digestão das PCI com maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	100	0,191	8,99	0,18	0,13	0,04
2	5,00		0,147	7,04	0,14		
3	5,00		0,103	5,09	0,10		
4	5,00		0,104	5,17	0,10		

Recuperação de Cobre em Placas de Circuito Impresso: Lixiviação por Percolação Usando uma Solução Amoniacal

Tabela III. 11- Concentração de cobre na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,0	1000	0,362	5,59	111,8	108,5	1,6
2	5,0		0,348	5,38	107,5		
3	5,0		0,344	5,31	106,2		

Tabela III. 12 - Concentração de zinco na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	1000	0,129	0,431	8,62	7,30	0,12
2	5,00		0,104	0,351	7,03		
3	5,00		0,092	0,313	6,25		

Tabela III. 13 - Concentração de níquel na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	50	0,093	2,266	2,27	1,92	0,424
2	5,00		0,059	1,443	1,44		
3	5,00		0,084	2,036	2,04		

Tabela III. 14 - Concentração de chumbo na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	50	0,015	3,92	3,92	4,10	0,17
2	5,00		0,016	4,26	4,26		
3	5,00		0,015	4,12	4,12		

Recuperação de Cobre em Placas de Circuito Impresso: Lixiviação por Percolação Usando uma Solução Amoniacal

Tabela III. 15 - Concentração de ferro na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	500	0,013	0,89	8,87	9,36	0,78
2	5,00		0,014	0,89	8,95		
3	5,00		0,016	1,02	10,25		

Tabela III. 16 - Concentração de cadmio na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	10	0,007	0,009	0,002	0,002	0,001
2	5,00		0,009	0,014	0,003		
3	5,00		0,008	0,011	0,002		

Tabela III. 17 - Concentração de prata na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	10	0,041	0,963	0,193	0,171	0,0240
2	5,00		0,036	0,874	0,175		
3	5,00		0,028	0,725	0,145		

Tabela III. 18 - Concentração de alumínio na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	10	0,156	25,5	5,10	5,56	0,52
2	5,00		0,188	30,6	6,12		
3	5,00		0,167	27,3	5,45		

Recuperação de Cobre em Placas de Circuito Impresso: Lixiviação por Percolação Usando uma Solução Amoniacal

Tabela III. 19 - Concentração de estanho na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	50	0,058	23,9	23,9	21,7	3,34
2	5,00		0,058	23,3	23,3		
3	5,00		0,043	17,8	17,8		

Tabela III. 20 - Concentração de ouro na solução de digestão das PCI com menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	10	0,021	1,50	0,300	0,313	0,012
2	5,00		0,023	1,58	0,316		
3	5,00		0,023	1,62	0,324		

Tabela III. 21 - Concentração de cobre no resíduo de lixiviação de maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,0	1000	0,027	0,28	0,55	0,61	0,07
2	5,0		0,029	0,29	0,59		
3	5,0		0,034	0,37	0,74		
4	5,0		0,029	0,30	0,61		
5	5,0		0,027	0,27	0,55		

Tabela III. 22 - Concentração de zinco no resíduo de lixiviação de maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,0	1000	0,06	0,21	0,41	0,39	0,07
2	5,0		0,07	0,24	0,47		
3	5,0		0,06	0,22	0,43		
4	5,0		0,05	0,18	0,37		
5	5,0		0,04	0,14	0,28		

Recuperação de Cobre em Placas de Circuito Impresso: Lixiviação por Percolação Usando uma Solução Amoniacal

Tabela III. 23 - Concentração de níquel no resíduo de lixiviação de maior granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	1000	0,116	2,29	4,58	3,99	0,60
2	5,00		0,120	2,38	4,75		
3	5,00		0,082	1,61	3,22		
4	5,00		0,100	1,97	3,94		
5	5,00		0,088	1,73	3,46		

Tabela III. 24 - Concentração de cobre no resíduo de lixiviação de menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	1000	0,11	2,29	2,29	2,39	0,20
2	5,00		0,12	2,62	2,62		
3	5,00		0,11	2,49	2,49		
4	5,00		0,10	2,18	2,18		

Tabela III. 25 - Concentração de zinco no resíduo de lixiviação de menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	1000	0,077	0,268	0,27	0,25	0,05
2	5,00		0,077	0,270	0,27		
3	5,00		0,084	0,290	0,29		
4	5,00		0,047	0,169	0,17		

Tabela III.26 - Concentração de níquel no resíduo de lixiviação de menor granulometria

Amostras	Massa Componente (g)	Fator diluição	Abs	C(mg/L)	C(g/Kg)	C(g/Kg) média	Desvio
1	5,00	50	0,116	2,29	4,58	5,59	1,11
2	5,00		0,120	2,38	4,75		
3	5,00		0,082	1,61	3,22		
4	5,00		0,100	1,97	3,94		

Anexo IV – Resultados após lixiviação

Tabela IV.1. - Concentração de cobre na solução de lixiviação das PCI com maior granulometria

Amostra	Abs	Fator de diluição	C (mg/L)	C (mg/L) corrigida	C (g/Kg)
1	0,197	5000	2,756	13778	68,945
2	0,204		2,846	14231	71,207
3	0,207		2,885	14425	72,177
4	0,219		3,056	15281	76,461
5	0,228		3,178	15899	79,558
6	0,246		3,427	17135	85,740
7	0,275		3,861	19305	96,599
8	0,246		3,452	17260	104,59

Tabela IV.2. - Concentração de zinco na solução de lixiviação das PCI com maior granulometria

Amostra	Abs	Fator de diluição	C (mg/L)	C (mg/L) corrigida	C (g/Kg)
1	0,196	1000	0,9668	966,8	4,837
2	0,099		0,4725	472,5	2,364
3	0,179		0,8809	880,9	4,407
4	0,16		0,7815	781,5	3,910
5	0,053		0,2341	234,1	1,171
6	0,073		0,3400	340	1,701
7	0,223		1,1078	1107,8	5,543
8	0,197		0,9729	972,9	4,868

Tabela IV.3. - Concentração de níquel na solução de lixiviação das PCI com maior granulometria

Amostra	Abs	Fator de diluição	C (mg/L)	C (mg/L) corrigida	C (g/Kg)
1	0,005	1000	0,1291	129,1	0,6459
2	0,008		0,1877	187,7	0,9392
3	0,009		0,2169	216,9	1,085
4	0,012		0,2885	288,5	1,444
5	0,013		0,3014	301,4	1,508
6	0,015		0,3575	357,5	1,788
7	0,019		0,4353	435,3	2,178
8	0,018		0,4192	419,2	2,097

Recuperação de Cobre em Placas de Circuito Impresso: Lixiviação por Percolação Usando uma Solução Amoniacal

Tabela IV.4. - Concentração de cobre na solução de lixiviação das PCI com menor granulometria

Amostra	Abs	Fator de diluição	C (mg/L)	C (mg/L) corrigida	C (g/Kg)
1	0,166	10000	2,0202	20202	100,99
2	0,184		2,2409	22409	112,03
3	0,203		2,488	24880	124,38
4	0,226		2,7768	27768	138,82
5	0,227		2,7896	27896	139,46
6	0,232		2,8506	28506	142,50
7	0,231		2,8341	28341	141,68
8	0,233		2,8673	28673	143,34

Tabela IV.5. - Concentração de zinco na solução de lixiviação das PCI com menor granulometria

Amostra	Abs	Fator de diluição	C (mg/L)	C (mg/L) corrigida	C (g/Kg)
1	0,024	10000	0,0993	993,0	4,964
2	0,035		0,1337	1337	6,684
3	0,037		0,1428	1428	7,139
4	0,036		0,1378	1378	6,889
5	0,036		0,1381	1381	6,904
6	0,038		0,1459	1459	7,294
7	0,036		0,1380	1380	6,899
8	0,040		0,1511	1511	7,554

Tabela IV.6. - Concentração de níquel na solução de lixiviação das PCI com menor granulometria

Amostra	Abs	Fator de diluição	C (mg/L)	C (mg/L) corrigida	C (g/Kg)
1	0,009	1250	0,1824	228,0	1,140
2	0,012		0,246	307,5	1,537
3	0,017		0,3499	437,4	2,186
4	0,017		0,3491	436,4	2,181
5	0,019		0,3950	493,8	2,468
6	0,019		0,3805	475,6	2,378
7	0,018		0,3784	473,0	2,365
8	0,019		0,3950	493,8	2,468

Tabela IV.7. - Concentração de metais na solução de lixiviação das PCI com maior granulometria

Metal	Abs	Fator diluição	C (mg/L)	C (mg/L) corrigida
Chumbo	0,010	200	3,35	669
Alumínio	0,026	200	4,80	27,0
Ferro	0,024	400	2,28	910