

**MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2016/2017**

**RECICLAGEM DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO: UMA ALTERNATIVA DE  
DESMANTELAMENTO**

**MARCO RAFAEL VENÂNCIO FERREIRA**

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

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

*Porto, janeiro de 2017*



## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com a contribuição de um largo grupo de pessoas, sendo que, sem elas, dificilmente teria corrido tão bem.

Primeiramente, queria agradecer à Professora Sílvia Cardinal Pinho, orientadora da dissertação, por todo o interesse e apoio durante todo o desenvolvimento da dissertação, sendo o seu conhecimento sobre a temática essencial para o trabalho desenvolvido.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer ao Professor Fonseca Almeida, coorientador da dissertação, por toda a experiência que trouxe e por todas as sugestões feitas ao longo deste tempo.

Um agradecimento também ao assistente operacional José Ramiro de Sousa Soares por todo o apoio em algumas das tarefas que desenvolvi.

Queria também agradecer a todos os meus colegas que laboratório, que contribuíram para a dissertação oferecendo o seu interesse e conhecimento sobre todos os ensaios que realizei, nas diferentes fases do semestre. São eles o Emanuel Costa, Joab Silva, João Borges e Sandra Carvalho.

Um agradecimento especial aos meus pais pelo apoio incondicional durante toda a minha jornada na Faculdade de Engenharia.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto:

- (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, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER)."



## Resumo

Em pleno século XXI, o desenvolvimento tecnológico acontece a um ritmo elevadíssimo, e todos os equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) estão em constante atualização. Como consequência, são geradas elevadas quantidades de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE). As placas de circuito impresso (PCI) estão presentes em quase todos os REEE, embora representem uma pequena fração destes requerem uma gestão adequada. As PCI têm algumas substâncias tóxicas sob o ponto de vista ambiental e devem ser recicladas, pois nelas estão presentes vários metais valiosos.

O trabalho apresentado teve como objetivo o estudo de uma alternativa ao desmantelamento manual de PCI, promovendo a remoção dos componentes metálicos soldados na sua superfície e a separação das suas multicamadas nomeadamente, a camada epóxi, camada de fibra de vidro e a camada condutora de cobre.

Inicialmente, as PCI foram reduzidas a dimensões de aproximadamente 2x2 cm<sup>2</sup>, para que pudessem ser inseridas num reator Parr com 400 ml. Neste foram efetuados vários ensaios para encontrar condições operatórias de destruição da solda, recorrendo somente a água, e a soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 0,1 M e 1 M. Na tentativa de remover posteriormente os componentes, procedeu-se ainda a uma etapa de agitação.

A remoção dos componentes e separação das camadas presentes nas PCI, conseguiram-se quando estas foram sujeitas à temperatura de 280 °C durante 30 minutos com uma solução de NaOH de 1 M. Foi assim possível separar a camada epóxi, a camada de fibra de vidro e a camada condutora de cobre.

A solução resultante foi caracterizada em alguns elementos e substâncias dissolvidos e apresentou alumínio elevado, com 160,5 g/kg PCI, 28,8 mg/kg de cobre, 19,1 mg/kg de zinco, 6,4 mg/kg de ferro, 80,7 mg/kg de chumbo, 12,6 g/kg de estanho e 11,5 mg/kg níquel. Dissolveram-se também 74,1 mg/kg de compostos fenólicos, 1,9 g/kg de halogenetos e o carbono orgânico total (COT) foi de 138,9 g/kg.

**Palavras-chave:** Placas de circuito impresso, reciclagem, metais



## Abstract

In the 21<sup>st</sup> century, technology is constantly evolving and all electrical and electronic equipments are constantly updated, as a consequence. As a result, huge amounts of waste electrical and electronic equipment (WEEE) are generated. Printed circuit boards (PCB) are present in almost all WEEE. Although they represent a small fraction of these, they require proper management. The PCB are made of some toxic substances and, from the environmental point of view, should be recycled. However, several valuable metals are present in the PCB, which justifies their recycling.

The aim of this work was to study the possibility of manual dismantling of PCB by removing the welded metal components on the surface. Another aim was trying to separate the multilayers of the PCB.

Initially, the PCB were reduced to dimensions of approximately 2x2 cm<sup>2</sup>, so that they could be inserted into the reactor. Several experiments were carried out to optimize the soldering conditions, using only water solutions and aqueous solutions of sodium hydroxide (NaOH) with a concentration of 0.1 M and 1 M. In an attempt to remove the components, a stirring step was carried out.

The removal of the components and the separation by layers present in the PCB were achieved when they were subjected to the temperature of 280 °C for 30 minutes with a 1 M NaOH solution. At these conditions, it was possible to separate the glass fiber layer and the copper layer.

After that, the resulting solution was analyzed to find out which components would possibly have been dissolved. The results showed high aluminum contents, 160.5 g/kg PCl, and significant copper contents, 28.8 mg/kg, zinc, 19.1 mg/kg, iron, 6.4 mg/kg, lead, 80.7 mg/kg, tin, 12.6 g/kg and nickel 11.5 mg/kg. There were also found 74.1 mg phenolic compounds/kg, and 1.9 g halides/kg and the total organic carbon (TOC) was 138.9 g/kg.

**Keywords:** Printed circuit boards, recycling, metals



## Índice

|  |     |
|--|-----|
| Agradecimentos.....  | iii |
| Resumo .....   | v   |
| Abstract .....   | vii |
| Índice de Tabelas .....                                    | xi  |
| Índice de Figuras .....                                    | xii |
| Notação e Glossário .....                                  | xiv |
| 1. Introdução.....   | 1   |
| 1.1. Contextualização e Relevância do Estudo.....          | 1   |
| 1.1.1. Reciclagem de REEE/ PCI: Vantagens e Desafios ..... | 3   |
| 1.1.2. Reciclagem de REEE/ PCI: Desafios a superar.....    | 4   |
| 1.2. Objetivos .....                                       | 4   |
| 1.3. Estrutura da tese .....                               | 5   |
| 2. Estado da arte .....                                    | 7   |
| 2.1. Caracterização das PCI.....                           | 7   |
| 2.2.1. Processos mecânicos/físicos de reciclagem.....      | 11  |
| 2.2.1.1. Fragmentação em duas etapas .....                 | 11  |
| 2.2.1.2. Separação Magnética.....                          | 12  |
| 2.2.1.3. Separação por Gravidade.....                      | 12  |
| 2.2.1.4. Separação por Granulometria.....                  | 13  |
| 2.2.1.5. Separação Eletrostática.....                      | 13  |
| 2.2.1.6. Separação Eletrostática Corona .....              | 13  |
| 2.2.2. Fluidos Supercríticos .....                         | 14  |
| 2.2.3. Processos Hidrometalúrgicos .....                   | 15  |
| 2.2.3.1. Lixiviação com cianeto.....                       | 16  |
| 2.2.3.2. Lixiviação com tiosulfato .....                   | 17  |
| 2.2.3.3. Lixiviação com tioureia .....                     | 18  |
| 2.2.3.4. Lixiviação com Halogenetos .....                  | 19  |
| 2.2.3.5. Lixiviação com outros reagentes.....              | 20  |
| 2.2.4. Pirometalurgia .....                                | 21  |
| 2.2.4.1. Pirólise a vácuo .....                            | 22  |
| 2.2.5. Pirólise com radiação de micro-ondas .....          | 23  |
| 2.2.6. Biometalurgia.....                                  | 24  |
| 3. Metodologia .....                                       | 27  |
| 3.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento .....          | 27  |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 3.2.   | Ensaio de remoção dos componentes .....                                  | 27 |
| 3.3.   | Caracterização das soluções resultantes da remoção dos componentes ..... | 32 |
| 3.3.1. | Análise de metais .....  | 32 |
| 3.3.2. | Quantificação dos compostos fenólicos .....                              | 33 |
| 3.3.3. | Análise de halogenetos .....   | 33 |
| 3.3.4. | Análise de carbono orgânico total (COT) .....                            | 33 |
| 4.     | Resultados e Discussão .....   | 35 |
| 4.1.   | Análise de CDV .....   | 35 |
| 4.2.   | Ensaio de remoção dos componentes .....                                  | 35 |
| 4.3.   | Caracterização das soluções resultantes.....                             | 39 |
| 4.3.1. | Análise de metais .....  | 39 |
| 4.3.2. | Análise de Halogenetos.....  | 45 |
| 4.3.3. | Análise de Compostos Fenólicos.....                                      | 45 |
| 4.3.4. | Carbono Orgânico Total (COT).....  | 46 |
| 4.4.   | Tratabilidade das soluções .....   | 47 |
| 5.     | Conclusões.....  | 51 |
| 6.     | Considerações para trabalhos futuros .....                               | 53 |
| 7.     | Referências .....  | 55 |
|        | Anexos.....  | 61 |

## Índice de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1.1 – Dados referentes aos EEE em Portugal (INE, 2016).....  | 2  |
| Tabela 1.2 – Categorias dos EEE descritas no decreto-lei nº 230/2004.....                                     | 3  |
| Tabela 2.1 – Composição da fração metálica de PCI de computadores pessoais em % do peso.....                  | 8  |
| Tabela 3.1 – Ensaio realizado com água a diferentes temperaturas.....   | 30 |
| Tabela 3.2 – Condições experimentais dos ensaios 8 e 9.....   | 31 |
| Tabela 3.3 – Condições experimentais dos ensaios 10 e 11.....   | 31 |
| Tabela 3.4 – Condições experimentais dos ensaios 12, 13, 14 e 15.....   | 32 |
| Tabela 3.5 – Condições experimentais dos ensaios 16, 17, 18 e 19.....   | 32 |
| Tabela 3.6 – Condições experimentais do ensaio com solução 10 M NaOH....                                      | 32 |
| Tabela 4.1 – VLE segundo a legislação em vigor e valores obtidos nos ensaios realizados somente com água..... | 48 |
| Tabela 4.2 – VLE segundo a legislação em vigor e valores obtidos nos ensaios realizados com 0,1 M NaOH.....   | 48 |
| Tabela 4.3 – VLE segundo a legislação em vigor e valores obtidos nos ensaios realizados com 1 M NaOH.....     | 49 |

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1- Produção de PCI no mercado global (Zeng, et al., 2012).....   | 7  |
| Figura 2.2 – Representação dos elementos químicos presentes numa PCI (Lu e Xu, 2016).....   | 8  |
| Figura 2.3 – Quantidade de cobre presente nas PCI em diferentes EEE (Choubey <i>et al.</i> , 2015).....   | 9  |
| Figura 2.4 – Representação esquemática dos processos que podem ser aplicados para recuperação de metais de REEE (Akcil <i>et al.</i> , 2015).....                                       | 10 |
| Figura 2.5- Equipamentos de tratamento físico de PCI: (a) máquina de corte; (b) moinho de martelos (Huang <i>et al.</i> , 2009).....  | 12 |
| Figura 3.1- Placa de Circuito Impresso de computador obsoleto.....  | 27 |
| Figura 3.2- Remoção de grandes componentes plásticos e metálicos.....   | 28 |
| Figura 3.3- a) Corte das PCI recorrendo à guilhotina; b) PCI após o corte.....  | 28 |
| Figura 3.4- Estado final das PCI depois do desmantelamento manual.....  | 29 |
| Figura 3.5- Representação esquemática dos ensaios realizados no reator.....   | 29 |
| Figura 3.6- a) Reator utilizado nos ensaios; b) Painel de controlo do reator.....   | 30 |
| Figura 3.7- Agitador.....   | 31 |
| Figura 3.8- Espectrofotómetro de Absorção Atómica de Chama utilizado na quantificação dos metais.....   | 32 |
| Figura 3.9- Equipamento utilizado na medição do COT.....  | 33 |
| Figura 4.1- Análise de CDV realizada à solda existente nas PCI.....   | 35 |
| Figura 4.2- a) PCI do ensaio a 220 °C após agitação; b) PCI do ensaio a 225 °C após agitação; c) PCI do ensaio a 230 °C após agitação.....  | 36 |
| Figura 4.3- a) PCI resultante do ensaio a 240 °C após agitação; b) PCI resultante do ensaio a 260 °C após agitação.....   | 36 |
| Figura 4.4- a) PCI do ensaio a 220 °C à saída do reator; b) PCI do ensaio a 240 °C após agitação; c) PCI do ensaio a 260 °C após agitação; d) PCI do ensaio a 280 °C após agitação..... | 37 |
| Figura 4.5- a) PCI do ensaio a 220 °C após agitação; b) PCI do ensaio a 240 °C após agitação; c) PCI do ensaio a 260 °C após agitação; d) PCI do ensaio a 280 °C à saída do reator..... | 38 |
| Figura 4.6- a) Camada condutora de cobre; b) fibra de vidro.....  | 38 |
| Figura 4.7- a) PCI no início do ensaio; b) PCI depois do ensaio.....  | 39 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.8- a) Concentração de alumínio, em g/kg, nas soluções resultantes.....                             | 40 |
| Figura 4.9- Resultados da medição de chumbo, em mg/kg, nas soluções resultantes.....                        | 41 |
| Figura 4.10- Resultados da medição de cobre, ferro, zinco e níquel, em mg/kg, nas soluções resultantes..... | 42 |
| Figura 4.11 – Resultados da medição de estanho, em mg/kg, nas soluções resultantes.....                     | 44 |
| Figura 4.12- Resultados da medição de halogenetos, em mg/kg, nas soluções resultantes.....                  | 45 |
| Figura 4.13- Resultados da medição de compostos fenólicos, em mg/kg, nas soluções resultantes.....          | 46 |
| Figura 4.13- Resultados da medição de COT, em g/kg, nas soluções resultantes.....                           | 47 |

## Notação e Glossário

Abs – Absorvância

Abs<sub>corr</sub> – Absorvância corrigida

[Al] – Concentração de alumínio

[Al]<sub>corr</sub> – Concentração de alumínio ajustada pelo fator de diluição corrigido

[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O] – Concentração de fenol

[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O]<sub>corr</sub> – Concentração de fenol ajustada pelo fator de diluição

COT – Carbono orgânico total

COT<sub>corr</sub> – carbono orgânico total ajustado pelo fator de diluição

[Cu] – Concentração de cobre

[Cu]<sub>corr</sub> – Concentração de cobre ajustada pelo fator de diluição corrigido

DOC – *Dissolved Organic Carbon*

CDV – Calorimetria Diferencial de Varrimento

EAA – Espectrofotometria de absorção atômica de chama

EEE – Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

[Fe] – Concentração de ferro

[Fe]<sub>corr</sub> – Concentração de ferro ajustada pelo fator de diluição corrigido

FR – *Flame Retardant*

G – Gauss

[Hal] – Concentração de halogenetos

[Hal]<sub>corr</sub> – Concentração de halogenetos ajustada pelo fator de diluição corrigido

HDMI – *High-Definition Multimedia Interface*

INE – Instituto Nacional de Estatística

MM- massa molar

m<sub>f</sub> – massa final de Placas de Circuito Impresso

[Ni] – Concentração de níquel

[Ni]<sub>corr</sub> – Concentração de níquel ajustada pelo fator de diluição corrigido

[Pb] – Concentração de chumbo

- [Pb]<sub>corr</sub> – Concentração de chumbo ajustada pelo fator de diluição corrigido
- PCI – Placa de Circuito Impresso
- P<sub>final</sub> – Pressão final no reator
- PVC – Policloreto de vinilo
- REEE – Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
- SEC – Separação Eletrostática Corona
- StEP – *Solving the E-waste Problem*
- S/L – Sólido/Líquido
- [Sn] – Concentração de estanho
- [Sn]<sub>corr</sub> – Concentração de estanho ajustada pelo fator de diluição corrigido
- TIC – Tecnologias de Informação e Comunicação
- T<sub>a</sub> – Temperatura na agitação
- T<sub>e</sub> – Temperatura do ensaio
- T<sub>r</sub> – Temperatura no reator
- t<sub>r</sub> – tempo de contacto no reator
- UE – União Europeia
- UPC – Unidade de Processamento Central
- USB – *Universal Serial Bus*
- V<sub>i</sub> – Volume inicial da solução
- VLE – Valor limite de emissão
- V AgNO<sub>3</sub> gasto – Volume de solução de nitrato de prata utilizado na titulação
- V HNO<sub>3</sub> – Volume de ácido nítrico adicionado
- V<sub>sol</sub> – Volume da solução
- [Zn] – Concentração de zinco
- [Zn]<sub>corr</sub> – Concentração de zinco ajustada pelo fator de diluição corrigido



## 1. Introdução

### 1.1. Contextualização e Relevância do Estudo

A ideia de que as tecnologias de informação e comunicação (TIC) estão a transformar as sociedades e economias em todo o mundo (Williams, 2011) é globalmente aceite, bem como a tendência de que as TIC podem ser usadas para reduzir os impactes ambientais, em diversas áreas, como por exemplo, através da otimização de processos industriais. O impacto das TIC no dia-a-dia das sociedades já é indiscutível, e elas vão continuar a mudar o mundo em que vivemos e a contribuir para o crescimento económico global (Williams, 2011).

Os EEE tornaram-se nas últimas décadas indispensáveis no modo de vida das sociedades atuais (Huang *et al.*, 2009) , e por isso, a produção e o consumo destes equipamentos tem aumentado substancialmente, ao mesmo tempo que o seu tempo de vida útil tem diminuído. Um exemplo é o tempo de vida útil de um computador portátil ou de uma unidade de processamento central (UPC), entre 1992 e 2005, que diminuiu de 4,5 para 2 – 3 anos e de 4 – 6 para 2 anos, respetivamente. E a tendência é de continuar a diminuir (Yazici e Deveci, 2013).

O curto período de vida útil dos EEE tem como consequência a geração de muitas toneladas de REEE. O período de vida tem diminuído devido essencialmente a três razões, o lançamento constante para o mercado de dispositivos cada vez mais sofisticados e a preços mais baixos; o rápido crescimento do padrão de vida da população em geral, o que permite que adquiram cada vez mais bens materiais (Akcil *et al.*, 2015); e o alto custo de reparação dos equipamentos comparativamente com o preço de compra de um equipamento novo (Guan *et al.*, 2012).

Considerando que o tempo de vida útil de um telemóvel é de aproximadamente 1 ano e de um computador entre 2 e 5 anos, estima-se que aproximadamente 100 milhões de telemóveis e 17 milhões de computadores sejam rejeitados anualmente em todo o mundo devido não só a avarias, mas também porque se tornam obsoletos face ao fabrico de equipamentos mais atuais (Cui e Forssberg, 2003).

Assumindo que o peso médio de um telemóvel é cerca de 100 gramas, estima-se que aproximadamente 10 milhões de quilogramas destes aparelhos são rejeitados anualmente (Yamane *et al.*, 2011). Outro exemplo são as UPC, cujo peso é de aproximadamente 3 kg, ou seja, todos os anos são rejeitados aproximadamente 51 milhões de quilogramas de UPC (Yamane *et al.*, 2011). Nos valores estimados não

estão contabilizados os tubos de raios catódicos e os ecrãs de cristais líquidos dos computadores (Cui e Zhang, 2008; Wong *et al.*, 2007).

A produção de REEE ocorre globalmente, mas tem maior expressão em países industrializados tais como Índia, China, Grécia, etc. (Jha *et al.*, 2011). Nas últimas décadas a sua produção tem registado um aumento substancial, sendo o fluxo de resíduos cuja produção mais cresce anualmente, entre 3 e 5 % (Afroz *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2015). Em termos mais concretos, estima-se que a produção global atual de REEE cresça sustentadamente a uma taxa de 20 a 25 milhões de toneladas por ano (Wang *et al.*, 2015).

A plataforma “Solving the E-Waste Problem” (StEP) estimou que, em 2012, se produziram globalmente cerca de 49 milhões de toneladas de REEE e estima que em 2017 sejam produzidos 65,4 milhões de toneladas (Yoshida *et al.*, 2016).

Na União Europeia (UE), a taxa de crescimento dos REEE está a aumentar entre 16 a 28 % a cada cinco anos, o que resulta numa taxa de crescimento três vezes mais elevada do que a de produção de resíduos sólidos urbanos (Rahmani *et al.*, 2014).

Em Portugal, de acordo com os dados mais recentes do Instituto Nacional de Estatística (INE), no ano de 2014, foram recolhidas cerca de 50 mil toneladas de REEE sendo a sua maioria, cerca de 92 %, valorizada (Instituto Nacional de Estatística, 2016).

Na Tabela 1.1 estão apresentados os valores de EEE colocados no mercado, REEE recolhidos e valorizados e a proporção de resíduos valorizados, nos anos de 2007 a 2014, em Portugal.

**Tabela 1.1 – Dados referentes aos EEE em Portugal (INE, 2016)**

| Ano  | 2007    | 2008    | 2009    | 2010    | 2011    | 2012    | 2013    | 2014    |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| <b>Total de EEE colocados no mercado</b>     | 179 089 | 173 812 | 169 049 | 157 065 | 129 732 | 117 001 | 121 582 | 121 944 |
| <b>Total de REEE recolhidos</b>              | 25 851  | 41 231  | 45 190  | 46 660  | 55 779  | 39 808  | 44 499  | 50 255  |
| <b>Total de REEE valorizado</b>              | 12 557  | 35 463  | 38 733  | 40 549  | 50 140  | 35 088  | 42 076  | 47 019  |
| <b>Proporção de resíduos valorizados (%)</b> | 48,6    | 86,0    | 85,7    | 86,9    | 89,9    | 88,1    | 94,6    | 93,6    |

Devido à grande diversidade de EEE existentes no mercado, UE dividiu os REEE em dez categorias. Esta classificação foi posteriormente transposta para a legislação nacional pelo Decreto-Lei n.º 67/2014, de 7 de maio, que aprova o regime jurídico da gestão de REEE, estabelecendo medidas de proteção do ambiente e da saúde humana,

com o objetivo de prevenir ou reduzir os impactes adversos decorrentes da produção e gestão desses resíduos, diminuir os impactes globais da utilização dos recursos, melhorar a eficiência dessa utilização e contribuir para o desenvolvimento sustentável. O diploma transpôs para o direito nacional a Diretiva n.º 2012/19/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 4 de julho de 2012, relativa aos REEE, revogando o anterior Decreto-Lei n.º 230/2004, de 10 de dezembro.

Até 14/08/2018, o Decreto-Lei n.º 67/2014 é aplicável aos EEE cuja funcionalidade esteja refletida numa das seguintes 10 categorias, apresentadas na Tabela 1.2.

**Tabela 1.2 – Categorias dos EEE descritas no decreto-lei nº 230/2004**

| Categoria | Equipamento   |
|-----------|---|
| 1         | Grandes eletrodomésticos;   |
| 2         | Pequenos eletrodomésticos;  |
| 3         | Equipamentos informáticos e de telecomunicações;  |
| 4         | Equipamento de consumo e painéis fotovoltaicos;   |
| 5         | Equipamento de iluminação;  |
| 6         | Ferramentas elétricas e eletrônicas, com exceção de ferramentas industriais fixas de grandes dimensões; |
| 7         | Brinquedos e equipamento de desporto e lazer;   |
| 8         | Dispositivos médicos ou acessórios, com exceção de todos os produtos implantados e infetados;           |
| 9         | Instrumentos de monitorização e controlo;   |
| 10        | Distribuidores automáticos.   |

### 1.1.1. Reciclagem de REEE/ PCI: Vantagens e Desafios

De todos os componentes dos REEE, as PCI estão presentes de uma forma expressiva, sendo um dos seus principais componentes. A percentagem de PCI nos REEE varia entre 3 % e 6 % da sua constituição total (Jha *et al.*, 2012; Lu e Xu, 2016; Yamane *et al.*, 2011).

É sabido que existem grandes vantagens na reciclagem das PCI (Petter *et al.*, 2014). Isto porque, as PCI contêm dezenas de substâncias, que necessitam de ser recicladas adequadamente, quer devido à sua perigosidade, quer devido ao seu valor económico. A sua reciclagem permite a redução da extração de novos metais, dos minérios, o que conseqüentemente reduzi a emissão de gases causadores de efeito de estufa (Menikpura *et al.*, 2014). Por exemplo, 1 tonelada de computadores rejeitados tem mais ouro do que o que pode ser extraído de 17 toneladas de minério (Park e Fray, 2009).

Além destes fatores, existe ainda a preocupação da chamada “economia circular”, ou seja, se se recuperarem metais presentes nas PCI, estes podem ser novamente incorporados no fabrico de novas placas, havendo assim um aproveitamento destes

metais. Contudo, na realidade, uma grande parte dos metais com valor presentes nas PCI ainda se perde nos processos de reciclagem (Cucchiella *et al.*, 2015).

### **1.1.2. Reciclagem de REEE/ PCI: Desafios a superar**

A UE, nas últimas duas décadas, tentou criar as bases para o desenvolvimento de uma economia circular, em que resíduos de uma indústria possam ser recursos de outra e, assim, minimizar o desperdício e aumentar a sustentabilidade. De entre todos os fluxos de resíduos, a Comissão Europeia está especialmente focada no tratamento dos REEE devido à sua perigosidade (Cucchiella *et al.*, 2015).

Os metais preciosos presentes nas PCI representam entre 40 e 70 % do seu valor económico, o que justifica por si só um incentivo à sua reciclagem. Diversos estudos têm sido feitos no sentido de otimizar os processos de reciclagem de modo a que se tornem cada vez mais eficientes (Estrada-Ruiz *et al.*, 2016). Apesar da reciclagem dos REEE ser importantíssima, esta apresenta ainda algumas dificuldades.

Muitos dos componentes dos REEE são uma mistura de materiais heterogêneos com composição (metais, plásticos e cerâmicos), tamanho e forma diferentes (Khanna *et al.*, 2014).

Nos últimos anos surgiu, nomeadamente dos países em desenvolvimento, um negócio paralelo ilegal de gestão e reciclagem dos REEE, que opera com custos baixos. Este negócio tem apresentado um crescimento acentuado devido ao aumento da produção de REEE e da exportação ilegal a que estes por vezes são sujeitos nesses países. Este setor ilegal geralmente utiliza técnicas muito rudimentares de reciclagem, causando graves problemas ambientais (Khanna *et al.*, 2014).

Apesar da reciclagem das PCI ser bastante complicada devido à sua heterogeneidade e complexidade, esta operação de gestão é essencial na sociedade em que vivemos (Choubey *et al.*, 2015).

## **1.2. Objetivos**

Este trabalho, realizado na unidade curricular “Dissertação”, que faz parte do plano curricular do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, lecionado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, teve como principal objetivo a investigação de uma alternativa viável ao desmantelamento manual de PCI e aos processos de fragmentação já existentes. Atualmente, a remoção dos componentes presentes nas PCI, na sua maioria metálicos, é efetuada manualmente ou recorrendo a

pré-tratamentos físicos. Estes processos, também, não permitem a separação das várias camadas (fibras de vidro, camada condutora de cobre, camada epóxi), o que dificulta a recuperação da camada condutora de cobre na sua totalidade. Usualmente a recuperação deste metal, é efetuada recorrendo processos mais tradicionais, como a pirometalurgia e hidrometalurgia.

Neste trabalho pretendeu-se estudar um processo, em meio aquoso, de desmantelamento dos componentes e de separação das camadas presentes nas PCI, e caracterizar as soluções resultantes do processo.

### **1.3. Estrutura da tese**

O conteúdo de cada capítulo do presente documento encontra-se descrito abaixo.

**Capítulo 1: Introdução** - Neste capítulo encontra-se descrita a contextualização e relevância do estudo do tema, é feita uma bordagem à produção dos EEE e a legislação inerente a estes dispositivos na UE e à reciclagem dos resíduos. Estão também presentes neste capítulo os objetivos principais desta dissertação e a estrutura da presente tese.

**Capítulo 2: Estado da arte** – Neste capítulo é feita uma caracterização as PCI, são abordados os processos de reciclagem aplicados a estes resíduos e efetuada uma breve referência à recuperação de metais presentes nas placas.

**Capítulo 3: Metodologia** – Descrevem-se todos os processos que foram usados ao longo do trabalho para a extração dos componentes presentes nas PCI e os métodos aplicados para a caracterização dos efluentes.

**Capítulo 4: Resultados e Discussão** – Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados e a discussão dos mesmos.

**Capítulo 5: Conclusões** – São apresentadas as principais conclusões obtidas ao longo do trabalho.

**Capítulo 6: Considerações para trabalhos futuros** – São apresentadas algumas sugestões para futuros trabalhos sobre esta temática.

**Capítulo 7: Referências** – Descrição de todas as fontes bibliográficas (artigos científicos, livros e relatórios) consultadas.



## 2. Estado da arte

### 2.1. Caracterização das PCI

Nos últimos anos, a taxa média de produção mundial de PCI tem aumentado 8,7 % ao ano e a tendência é que continue a aumentar (Huang *et al.*, 2009). Na Figura 2.1, está representada a produção de PCI baseada no mercado global (Zeng *et al.*, 2012).

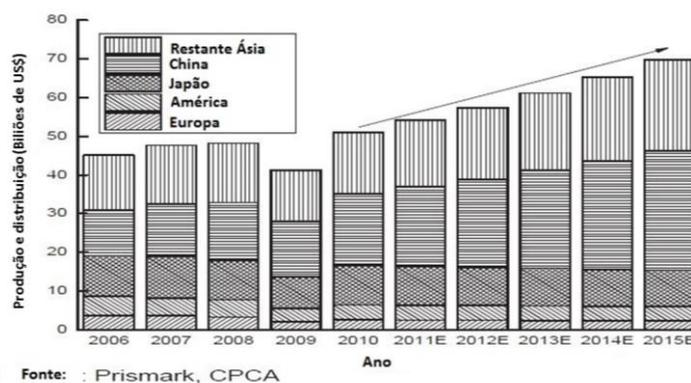


Figura 2.1- Produção de PCI no mercado global (Zeng, et al., 2012)

As PCI são utilizadas como suporte dos componentes eletrônicos, o circuito é constituído por trilhas condutoras de cobre presentes na superfície (Kim *et al.*, 2008). Estas placas são constituintes essenciais de quase todos os EEE e o seu desenvolvimento tem revolucionado a indústria destes equipamentos (Xu *et al.*, 2016).

As PCI são geralmente compostas por polímeros, material cerâmico e metais; contudo, estes três grupos de materiais não estão presentes em proporções iguais em todas as placas. As estruturas estão em constante atualização, tornando-se cada vez mais sofisticadas e complexas, o que resulta numa distribuição bastante heterogênea destes materiais nas PCI (Yamane *et al.*, 2011).

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, o ouro, que corresponde a uma percentagem que pode variar de 0,025 % a 0,039 %, o chumbo, que representa entre 1 % e 5 %, mas que mais comumente corresponde a 2 % do peso da placa e o estanho, que representa entre 2 % e 4 % do peso das placas. O chumbo e o estanho compõem as soldas e têm como objetivo manter os componentes presos à superfície das PCI (Choubey *et al.*, 2015; Guan *et al.*, 2012; Zeng *et al.*, 2012).

Os metais que são mais usualmente encontrados estão apresentados na Figura 2.2.

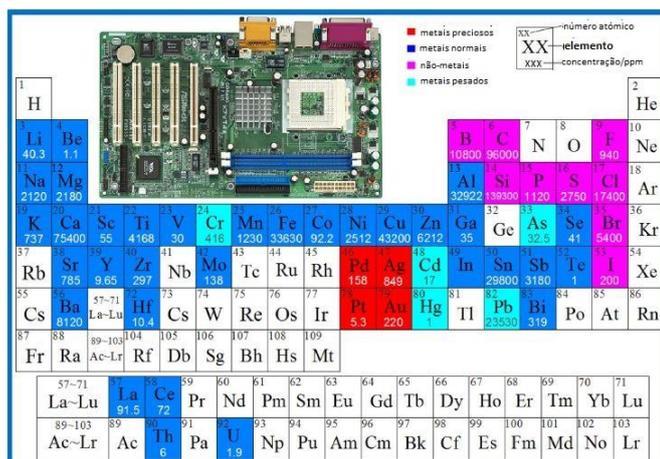


Figura 2.2 – Representação dos elementos químicos presentes numa PCI (Lu and Xu, 2016)

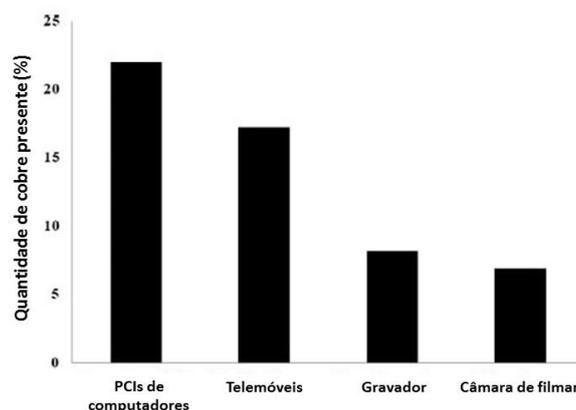
Na Tabela 2.1, é apresentada, em percentagem, a composição da fração metálica nas PCI de computadores reportada por vários autores. É notório a diferença entre as percentagens de metais base das placas (cobre, ferro, zinco, alumínio, chumbo, estanho) relativamente aos metais preciosos.

Tabela 2.1 – Composição da fração metálica de PCI de computadores pessoais em % do peso

| Metais presentes nas PCI (% do peso) |      |      |      |      |      |      |         |       |       |                    |        |                                |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|---------|-------|-------|--------------------|--------|--------------------------------|
| Cu                                   | Fe   | Al   | Sn   | Zn   | Pb   | Ni   | Ag      | Au    | Pd    | Bi, Sb, Ta, outros | Outros | Referência                     |
| 20,13                                | 7,19 | 3,59 | 3,27 | 2,78 | 2,10 | 0,66 | -       | -     | -     | -                  | -      | (Jha <i>et al.</i> , 2012)     |
| 16                                   | 5    | 5    | 3    | -    | 2    | 1    | 0,1     | 0,025 | 0,010 | 0,01               | -      | (Jha <i>et al.</i> , 2010)     |
| 10-20                                | -    | -    | -    | -    | 1-5  | 1-3  | 0,3-0,4 |       |       | -                  | -      | (Veit <i>et al.</i> , 2005)    |
| 16                                   | -    | -    | 4    | -    | -    | 2    | -       | -     | -     | -                  | 0,1    | (Zhou e Qiu, 2010)             |
| 16                                   | 3    | -    | 2    | -    | 2    | 2    | 0,05    | 0,03  | 0,01  | <0,01              | -      | (Kumar <i>et al.</i> , 2015)   |
| 17                                   | 3    | -    | 2    | -    | 2    | 2    | -       | -     | -     | -                  | -      | (Murugan <i>et al.</i> , 2008) |
| 15,0                                 | 5,0  | 5,0  | 3,0  | 1,0  | 2,0  | 1,0  | 0,010   | 0,025 | 0,010 | -                  | -      | (Park and Fray, 2009)          |
| 16                                   | 3    | -    | 4    | 1    | -    | 2    | 0,156   | 0,039 | 0,009 | -                  | -      | (Lu e Xu, 2016)                |
| 20                                   | 8    | -    | 4    | 1    | 2    | 2    | 0,2     | 0,1   | 0,005 | -                  | -      | (He <i>et al.</i> , 2006)      |

As PCI têm na sua constituição mais de 20 % de cobre. Este elemento é essencial na produção de placas de circuitos, fios elétricos, tomadas, condensadores, interruptores, elétrodos, etc (Van Nguyen *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2016).

A presença de cobre (constituente metálico) nas PCI varia consoante o tipo de EEE, sendo os computadores os equipamentos mais ricos neste metal. A Figura 2.3 apresenta a quantidade de cobre que pode ser encontrada em alguns EEE (Gameiro *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2008).



**Figura 2.3 – Quantidade de cobre presente nas PCI em diferentes EEE (Choubey *et al.*, 2015)**

O cobre é um metal não ferroso com uma vasta aplicação devido às suas características físicas e químicas: boa ductilidade, grande condutividade térmica e elétrica e bastante resistência à corrosão. O cobre é utilizado em diversas indústrias, como a de construção, de defesa, entre outras (Xu *et al.*, 2016)

As PCI são, geralmente, classificadas em dois tipos: O FR-4 e o FR-2, em que FR advém de Flame Retardant (Hadi *et al.*, 2015). O tipo mais comum de PCI é feito de resina epóxi reforçada com fibra de vidro, comercialmente chamadas de FR-4. Estas PCI são usadas em computadores e outros equipamentos de comunicação (Hall e Williams, 2007).

No entanto, na generalidade dos eletrodomésticos são usadas PCI feitas de resina fenólica reforçada com celulose de papel, cujo nome comercial é FR-2 (Hall e Williams, 2007).

Atualmente, os EEE de grande valor contêm cada vez mais PCI do tipo FR-4 devido à sua grande resistência térmica e absorção de água infinitesimal (Hadi *et al.*, 2015). Para temperaturas mais elevadas do que as praticadas em equipamentos com placas FR-4, são utilizadas outras resinas tais como cianatos, politetrafluoretileno, outros polímeros fluorados, e até material cerâmico é muitas vezes utilizado (Hadi *et al.*, 2015).

Ao contrário dos resíduos sólidos urbanos, os resíduos contendo as PCI podem ser uma ameaça séria tanto para a saúde pública, como para o ambiente (Guo *et al.*, 2015). Estes resíduos contêm alguns componentes perigosos que podem ser divididos em orgânicos (por exemplo, retardadores de chama que são constituídos por compostos halogenados) e inorgânicos (por exemplo, mercúrio, chumbo e cádmio) (Yazici e Deveci, 2013). Estes podem poluir seriamente o ambiente se não forem tratados

adequadamente (Cui e Forssberg, 2003; Zhou *et al.*, 2011). No caso da sua deposição em locais inapropriados, por exemplo em aterros para resíduos sólidos urbanos, da interação entre os lixiviados presentes e os metais constituintes das PCI resulta a formação de lixiviados poluentes que podem infiltrar-se no solo, poluindo desta forma as águas subterrâneas, o que indiretamente pode afetar a saúde humana, nomeadamente causando problemas do foro hormonal e do sistema nervoso. Este problema é particularmente sério nos países menos desenvolvidos, onde muitas vezes a deposição é feita em locais sem as condições necessárias e de forma pouco regulamentada (Jha *et al.*, 2012; Yazici e Deveci, 2013).

## 2.2. Processos de reciclagem aplicados às PCI

Atualmente, diferentes processos de reciclagem são utilizados nas PCI, tais como tratamentos mecânicos, hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos e biometalúrgicos. Além destes, mais recentemente foram desenvolvidos processos recorrendo a fluidos supercríticos e pirólise com radiações micro-ondas (Xu *et al.*, 2016), podendo haver uma combinação de diferentes processos dependendo do tipo de materiais, e respetivas quantidades, que se pretendem recuperar (Cui e Zhang, 2008). A Figura 4 ilustra um esquema representativo dos processos que podem ser aplicados para recuperação de metais de REEE.

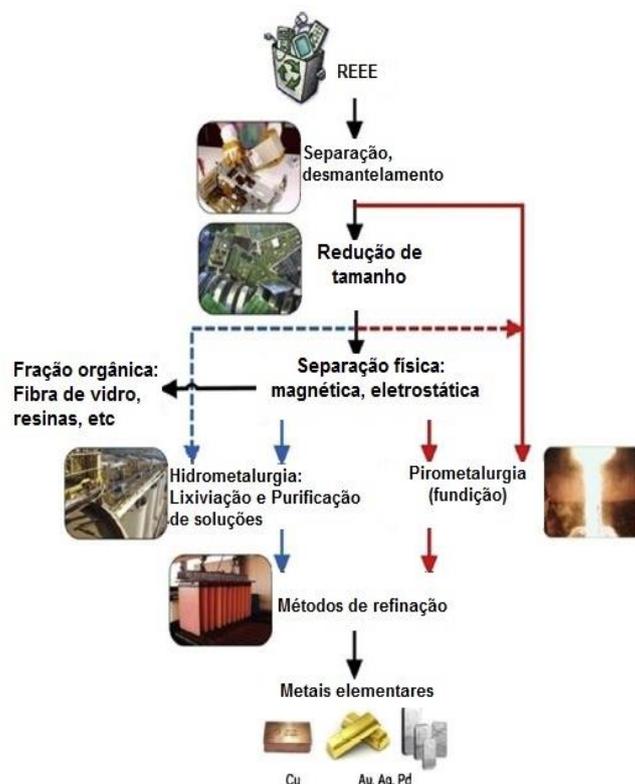


Figura 2.4 – Representação esquemática dos processos que podem ser aplicados para recuperação de metais de REEE (Akcil *et al.*, 2015)

### **2.2.1. Processos mecânicos/físicos de reciclagem**

Vários métodos de separação têm sido estudados, envolvendo a separação físico-mecânica, nomeadamente: fragmentação; separação magnética; separação granulométrica; separação gravítica; separação eletrostática; e ainda a combinações destes. Estas técnicas de separação geralmente baseiam-se nas diferentes propriedades físicas entre fração metálica e fração não metálica das PCI (Huang *et al.*, 2009).

Estes processos são geralmente aplicados como um tratamento preliminar que tem como objetivo a separação das frações e a concentração dos metais para posterior recuperação (Tuncuk *et al.*, 2012).

#### **2.2.1.1. Fragmentação em duas etapas**

A fragmentação em duas etapas é um processo eficaz e adequado para tratamento físico de PCI (Lu e Xu, 2016).

A primeira etapa consiste na utilização de uma máquina de corte (shearing machine), cuja ação de corte tem como objetivo fragmentar as PCI em pequenos pedaços. Em seguida, numa segunda etapa, estas peças são novamente fragmentados num moinho de martelos (hammer grinder) (Lu e Xu, 2016). Estes equipamentos são apresentados na Figura 2.5.

O moinho de martelos não só promove a separação completa dos metais das placas, mas também diminui a probabilidade de fios ficarem presos em alguma das peças do equipamento (Li *et al.*, 2007). Os resultados de um estudo efetuado por Li *et al.* (2007) indicaram que, para garantir uma excelente remoção de metal das placas, o diâmetro ideal dos furos no moinho de martelos, deveria ser de 1 mm e a velocidade circular e raio do rotor de 2000 rpm e 0,2 m, respetivamente. Relativamente à máquina de corte, o mesmo estudo reportou que as condições ótimas para a velocidade circular e para o raio do rotor foram de 1440 rpm e 0,25 m, respetivamente.



Figura 2.5- Equipamentos de tratamento físico de PCI: (a) máquina de corte; (b) moinho de martelo (Huang *et al.*, 2009)

### 2.2.1.2. Separação Magnética

Este processo é amplamente utilizado na separação dos metais ferromagnéticos dos materiais não magnéticos. Apesar de ser aplicado um íman para fazer a separação, este método apresenta algumas limitações (Hadi *et al.*, 2015).

Um dos maiores problemas deste processo é a aglomeração de partículas não-metálica à fração metálica, o que origina uma diminuição substancial da eficiência do método (Veit *et al.*, 2005). Vários estudos têm sido feitos com o objetivo de otimizar os processos de separação magnética.

Veit *et al.* (2005) aplicou um campo magnético de 6000-6500 Gauss (G) para separar os elementos ferromagnético ferro e níquel. A fração magnética tinha, em média, na sua constituição, 43 % de ferro e 15,2 % de níquel. Contudo, existia também uma quantidade considerável de impurezas de cobre na fração magnética.

Yoo *et al.* (2009) aplicou um método de separação magnética de duas etapas. Na primeira, foi aplicado um campo magnético de 700 G, que resultou na separação de 83 % de níquel e de ferro na fração magnética e de 92 % de cobre na fração não magnética. A segunda separação magnética foi conduzida a uma intensidade de campo magnético de 3000 G. A maioria dos elementos metálicos ferromagnéticos que permaneceram na fração não magnética após a primeira separação magnética puderam ser recuperados na segunda separação magnética.

### 2.2.1.3. Separação por Gravidade

Na separação por gravidade, a diferença na densidade dos componentes é a base da separação (Cui e Forssberg, 2003). No entanto, a separação não é dependente só das densidades dos componentes, mas também da sua granulometria. Assim, para

haver uma separação adequada, deve haver um controlo da granulometria das partículas (Cui e Forssberg, 2003).

Este processo é muitas vezes aplicado na separação das frações poliméricas, visto que os plásticos são naturalmente hidrofóbicos, a utilização de um líquido de densidade intermédia entre dois tipos plásticos, permite a sua fácil separação (Shent *et al.*, 1999).

#### **2.2.1.4. Separação por Granulometria**

A separação granulométrica é utilizada para concentrar o conteúdo metálico que já foi cominuído (Cui e Forssberg, 2003). Dois estudos efetuados por Tan *et al.* (2011) e Murugan *et al.* (2008) concluíram que a distribuição granulométrica pode ser influenciada pelo tipo de moinho, composição, tamanho do resíduo, velocidade de rotação e fluxo de entrada.

#### **2.2.1.5. Separação Eletrostática**

Os separadores eletrostáticos são usados para separar a fração de metais não ferrosos das restantes frações. Este processo geralmente segue-se após um processo de separação magnética primária (Yamane, 2012). A separação eletrostática é um processo de concentração de minérios que se baseia nas diferenças de algumas propriedades, tais como condutividade elétrica, forma geométrica, densidade, entre outras. Para promover a separação é necessário um campo elétrico de intensidade suficiente para desviar uma partícula eletricamente carregada e uma carga elétrica superficial das partículas que lhes permitam sofrer a influência do campo elétrico (Wu *et al.*, 2008). Os produtos restantes dos processos de separação sofrem enriquecimento em certos metais (Yamane, 2012).

#### **2.2.1.6. Separação Eletrostática Corona**

A Separação Eletrostática Corona (SEC) é um sistema bastante eficiente, económico e amigo do ambiente. Este processo é baseado nas diferenças de densidade, na condutividade elétrica dos materiais metálicos e não metálicos, granulometria, entre outros. Esta tecnologia é considerada uma tecnologia promissora para a recuperação de metais de PCI pulverizadas (Huang *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2008).

No entanto, as limitações da SEC de um rolo, tal como a baixa pureza de metais, baixa capacidade de produção e baixa estabilidade do processo de separação não podem ser ignoradas. No sentido de minimizar estes problemas foi desenvolvida a SEC de 6 rolos (Li e Xu, 2010). Este método foi concebido e investigado para satisfazer as necessidades a nível industrial. Estudos efetuados utilizando este método indicaram uma pureza acima de 95% para 97,5% dos metais recuperados (Li e Xu, 2010).

Apesar dos métodos mecânicos serem eficazes na separação da fração metálica da fração não metálica, e serem uma etapa importante no pré-tratamento na temática da reciclagem das PCI (Xu *et al.*, 2016), estes não conseguem obter os metais puros, sendo para isso necessário recorrer a processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos.

### 2.2.2. Fluidos Supercríticos

O novo método de utilização de fluidos supercríticos para a separação da fração metálica da não metálica tem vindo a ser cada vez mais estudado na temática dos REEE.

A utilização de água supercrítica (temperatura  $\geq 374^{\circ}\text{C}$ , pressão  $\geq 22,1$  MPa) (Xiu e Zhang, 2012) não produz substâncias tóxicas, e por isso é tida como um processo “amigo” do ambiente (Xing e Zhang, 2013). Além disso, a água supercrítica funciona quer como ácido forte quer como base porque a constante de dissociação para a água é maior no ponto crítico (Xing e Zhang, 2013). Assim sendo, a utilização de água em condições supercríticas é um bom pré-tratamento para a recuperação de metais de PCI (Xing e Zhang, 2013).

Chien *et al.* (2000) indicaram que a oxidação de placas de circuito impresso de resíduos foi altamente reforçada na presença de hidróxido de sódio, dado que o bromo permaneceu na fase líquida e o cobre permaneceu no resíduo sólido como óxido de cobre e hidróxido de cobre.

Xiu *et al.* (2013) combinaram a degradação supercrítica com um processo eletrocinético e recuperaram cobre e chumbo em condições supercríticas e eletrocinéticas ótimas. Tanto a taxa de recuperação como a pureza dos metais recuperados mostraram-se suficientemente elevadas.

Li e Xu (2015) utilizaram esta tecnologia para decompor resinas epóxi halogenadas e recuperar metais. Os resultados indicaram que a resina epóxi é fácil e rapidamente removida nas condições analisadas e que as fibras de vidro e as camadas metálicas foram soltas e recuperadas. A taxa de recuperação de metais alcançou 99,8 % (Li e Xu, 2015).

Além da água supercrítica, outros fluidos supercríticos também foram utilizados para a reciclagem de PCI.

Sanyal *et al.* (2013) usou dióxido de carbono supercrítico como solvente com uma pequena quantidade adicional de água para separar os componentes de PCI em folha de cobre, fibra de vidro e polímero. A falta de formação de hidrocarbonetos e substâncias nocivas, também observada na pirólise de PCI, reforça a natureza ambientalmente correta do processo de reciclagem de dióxido de carbono supercrítico.

Wang *et al.* (2004) investigaram a extração de retardadores de chama de PCI residuais usando dióxido de carbono supercrítico e demonstraram a alta eficiência do processo.

Xiu e Zhang (2010) utilizaram metanol supercrítico para produzirem óleo que tinha na sua constituição fenol, e gás contendo bromo. Sob baixas temperaturas de tratamento, o óleo continha uma quantidade considerável de retardadores de chama, quando temperaturas elevadas resultaram na decomposição completa de retardadores de chama. Além disso, o brometo de hidrogénio (HBr) pode ser recuperado a partir do gás para reutilização adicional. Acrescentar, verificou-se que um alto teor de metais foi retido no resíduo sólido.

### **2.2.3. Processos Hidrometalúrgicos**

A recuperação de metais de REEE através da hidrometalurgia surgiu na década de 60 do século passado nos países do ocidente (Xu *et al.*, 2016).

Este processo consiste em mergulhar PCI numa solução lixiviante ácida ou alcalina, com o objetivo de separar os metais com valor económico dos restantes materiais.

Posteriormente, as soluções lixiviantes, que contêm metais são sujeitas a processos de separação e purificação, tais como precipitação de impurezas, extração por solventes, adsorção em carbono ativado, permuta iónica com resinas e cementação química para isolar e concentrar os metais que têm interesse (Akcil *et al.*, 2015).

Navarro *et al.* (2010), utilizaram a permuta iónica, usando como reagente o ácido clorídrico (HCl), com uma lixiviação de 24 horas, uma razão S/L de 2 g/L e agitação de 150 rpm. A temperatura definida variou entre os 10 °C e 40 °C. A taxa de recuperação de ouro foi de 99 %.

### 2.2.3.1. Lixiviação com cianeto

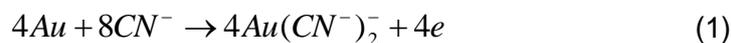
A lixiviação de ouro e prata a partir de minérios, por via da cianetação tem sido aplicada durante séculos (Almeida, 1987), resultando numa recuperação altamente eficiente usando um processo simples (Akcil *et al.*, 2015). No entanto, o cianeto é um produto químico tóxico que representa sérias ameaças ao meio ambiente (Akcil *et al.*, 2015; Almeida, 1987). Por esse motivo, têm vindo a ser feitos estudos para testar outros possíveis lixiviantes como halogenetos, tiocianato, tiosulfato e tioureia para metais preciosos, como ouro (Au), prata (Ag) e platina (Pt) (Akcil *et al.*, 2015). Estes lixiviantes permitem um processo mais seguro e amigo do ambiente e apresentam uma cinética de lixiviação razoavelmente boa (Pant *et al.*, 2012).

O ião cianeto é um anião que pode ser encontrado sob a forma de complexos como cianeto livre ou como compostos simples em soluções de cianetação (Akcil *et al.*, 2015). Dependendo do pH da solução, o "cianeto livre" pode estar na forma de anião cianeto (CN<sup>-</sup>) ou ácido cianídrico (HCN). O HCN é um ácido relativamente fraco sendo facilmente encontrado em águas com pH abaixo de aproximadamente 8,5, onde a volatilização do cianeto acontece (Akcil *et al.*, 2015).

A um pH de 10,5 ou superior, ótimo para a extração de ouro, a maior parte do cianeto livre na solução está na forma CN<sup>-</sup>, e a perda de cianeto por volatilização é limitada. Caso contrário, o processo de cianetação não seria prático, seguro, nem economicamente e ambientalmente viável (Kuyucak e Akcil, 2013).

A solubilidade do ouro na solução de cianeto depende da concentração de oxigénio, temperatura, pH, área superficial do minério de ouro, taxa de agitação e outros aniões / catiões (Akcil *et al.*, 2015).

O mecanismo de dissolução do ouro na solução de cianeto é essencialmente um processo eletroquímico. As reações gerais estão representadas nas equações (1) e (2) (Dorin e Woods, 1991).



O efeito do pH na taxa de dissolução de metais valiosos (ouro, prata, paládio e platina) foi investigada por Dorin e Woods (1991). Estes autores concluíram que a dissolução máxima destes metais na solução de cianato acontece na gama de pH entre 10 e 10,5. Sendo a ordem de atividade para os metais nobres igual a Au>Ag>Pd>Pt.

Embora o cianeto seja tóxico para o ser humano e nocivo para o ambiente, a informação disponível sobre o cianeto é suficientemente boa para o manuseamento em segurança (Akcil *et al.*, 2015).

Vários estudos têm sido conduzidos ao longo dos anos sobre a utilização do cianeto como reagente, em diferentes condições.

Montero *et al.* (2012) reportaram um estudo sobre a lixiviação de metais com cianeto aplicado a PCI. Utilizaram como matéria de estudo partículas de PCI com tamanho entre 0,43 a 3,33 mm. Os ensaios foram realizados com uma solução de cianeto de sódio 4 g/L, um fluxo de 20 L/d/kg PCI, o valor de pH variou entre 10,5 e 11, durante 15 dias. Os resultados indicaram uma recuperação de 46,6 % para o ouro e 51,3 % para a prata.

Como alternativa ao uso do cianeto, têm vindo a ser estudados o tiosulfato, a tioureia, o iodo, o cloreto, entre outros (Syed, 2012).

### 2.2.3.2. Lixiviação com tiosulfato

A lixiviação recorrendo a uma solução de tiosulfato de amónio como lixiviante tem sido vastamente pesquisada e desenvolvida nas últimas duas décadas (Akcil *et al.*, 2015). Os ensaios de lixiviação realizados com solução de tiosulfato de amónio como lixiviante resultaram numa recuperação relativamente baixa de ouro em comparação com a lixiviação com cianeto, bem como um consumo relativamente elevado das espécies reativas (Akcil *et al.*, 2015).

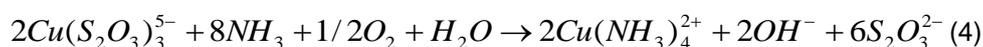
No entanto, os resultados obtidos também mostraram um consumo relativamente menor de tiosulfato lixiviante em comparação com o cianeto. Portanto, concluiu-se que a utilização do tiosulfato como lixiviante para recuperação de ouro deve ser aplicado de forma mais económica em minérios contendo carbonato e cobre em comparação com a lixiviação com cianeto (Akcil *et al.*, 2015).

A lixiviação de tiosulfato,  $S_2O_3^{2-}$ , não é tóxica e é mais económica do que a lixiviação usando cianeto. Portanto, mesmo apresentando uma eficiência de recuperação do ouro mais baixa o recurso à lixiviação com tiosulfato, pode ser uma tecnologia favorável ao meio ambiente. No entanto, a baixa recuperação de ouro torna o processo inviável em termos económicos nomeadamente em aplicações comerciais (Akcil *et al.*, 2015).

A dissolução de ouro em solução de tiosulfato amoniacal é uma reação eletroquímica catalisada pela presença de iões cúpricos (Cui e Zhang, 2008). As espécies de  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  presentes na solução adquirem eletrões na porção catódica da

superfície do ouro e é diretamente reduzida a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ . Ao mesmo tempo, os íons amônio ou tiosulfato reagem com os íons  $\text{Au}^+$  na superfície anódica do ouro e entram na solução para formar  $\text{Au}(\text{NH}_3)^{2+}$  ou  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ .

Dependendo da concentração de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$  converte em íons de  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ , e também para  $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ . Ambas as espécies  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  e as espécies  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$  em solução são então oxidadas a  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  com oxigênio. A reação catódica predominante dependerá das concentrações relativas das espécies em solução (Cui e Zhang, 2008). O papel dos íons de cobre (II) na oxidação do ouro metálico a íon  $\text{Au}^+$  pode ser simplificado como:



Vários estudos têm sido feitos recorrendo ao tiosulfato como lixiviante. Tripathi *et al.* (2012) usaram uma solução de tiosulfato de amônio de 0,1 M e uma solução de  $\text{CuSO}_4$  de 40 mM para recuperar ouro das PCI. Os ensaios foram realizados definindo um rácio S/L de 10 g/L, pH de 10 – 10,5, a 25 °C, durante em 8 horas com uma velocidade de agitação de 250 rpm. Com estas condições os autores obtiveram uma percentagem de recuperação de ouro das PCI de 78,8 %.

Ficeriová *et al.* (2011) conseguiram recuperar 98 % de ouro e 93 % de prata de PCI, utilizando soluções de 0,5 M de tiosulfato de amónia, 0,2 M de sulfato de cobre penta hidratado e 1 M de amoníaco. As condições do meio foram S/L de 80 g/L, pH 9, temperatura de 40 °C e um tempo de lixiviação de 48 horas.

### 2.2.3.3. Lixiviação com tioureia

A tioureia é um sulfureto orgânico, cujos cristais podem ser dissolvidos em água ou solução ácida, podendo reagir com ouro para produzir um complexo catiónico estável ou o íon de ouro (Birloaga *et al.*, 2013).

A tioureia é um potencial lixiviante para a recuperação de metais preciosos e tem sido amplamente aceite por vários investigadores devido à sua baixa toxicidade e cinética rápida (Akcil *et al.*, 2015; Almeida, 1987).

É assumido que a tioureia pode ser um potencial lixiviante não cianídrico para aplicação comercial e é altamente seletivo para metais preciosos (Gurung *et al.*, 2013).

Em condições ácidas, a tioureia dissolve o ouro, formando um complexo catiónico; a reação é rápida e podem ser obtidas extrações de ouro até 99 % (Hilson e Monhemius, 2006).

A reação anódica segue a reação (5):



Em geral, a tioureia permite alta taxa de lixiviação para o ouro (Almeida, 1987), mas simultaneamente tem potenciais efeitos carcinogénicos devido à sua baixa estabilidade química (Akcil *et al.*, 2015).

Vários estudos relativos às taxas de recuperação de metais utilizando soluções de tioureia foram efetuados ao longo dos anos.

Lee *et al.* (2010) utilizaram PCI com um tamanho de 0,84 mm, numa solução lixiviante de 200 mL, durante 24 h, a 20 °C e a 150 rpm. Foram utilizados como reagentes 14 g de tioureia, 2,6 g de sulfato de ferro e 3,6 N de ácido sulfúrico. A recuperação de metais das PCI foi de 100 % de ouro e 100 % de prata.

Birloaga *et al.* (2013) submeteram partículas de PCI com granulometria menor do que 2 milímetros a uma agitação de 600 rpm, e utilizaram como reagentes a tioureia com concentração de 20 g/L, 6 g/L de Fe<sup>3+</sup> e ácido sulfúrico com concentração de 10 g/L. Este estudo resultou na recuperação de 69 % de ouro e 75 % de cobre.

#### 2.2.3.4. Lixiviação com Halogenetos

##### ***Lixiviação com Iodo***

Estudos para a lixiviação de ouro com recurso a diferentes lixiviantes, tal como o iodo, tem vindo a ser realizados (Lu e Xu, 2016).

Sahin *et al.* (2015) investigou a lixiviação seletiva de ouro a partir de PCI usando uma solução de iodo (I) e peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e recuperou 100 % do ouro numa solução que com 3 % iodo, 1 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com uma razão de S/L de 15 % (Akcil *et al.*, 2015).

##### ***Lixiviação com Cloreto***

A lixiviação de metais preciosos, como por exemplo o ouro, é dependente de vários fatores, nomeadamente, baixo pH, alta temperatura, etc. Vários estudos já concluíram que a cloração é eficaz. Ojeda *et al.* (2009) recuperaram ouro utilizando cloreto como agente reativo, e os resultados indicaram que a extração de ouro foi favorecida pelo aumento da temperatura e tempo de reação. As percentagens de recuperação foram de 98,23% a 873 K e 3600 s e de 98,73 % a 873 K e 5400 s; além disso, um complexo

binário de cloreto de ouro ( $\text{AuCl}_3$ ) seria formado na presença de cloreto de ferro durante este processo. No entanto, a lixiviação de ouro com cloreto é difícil de ser aplicada devido a:

- (1) o cloreto, que é utilizado na lixiviação de ouro, é sempre altamente corrosivo;
- (2) são necessárias condições oxidantes.

O ouro forma complexos de Au(I) e Au(III) com cloreto, bromo e iodo dependendo das características químicas das soluções. Contudo, do grupo dos halogêneos, apenas o ião cloreto tem sido aplicado industrialmente a uma escala significativa (Cui e Zhang, 2008).

O método tradicional para dissolver ouro (e os metais preciosos, em geral) utilizando a água régia, que consiste numa mistura de três partes de ácido hidrocloreto concentrado com uma parte de ácido nítrico concentrado, tem sido o mais utilizado. As reações, envolvendo a água-régia, são as reações (6) e (7) (Sheng e Etsell, 2007).



#### 2.2.3.5. Lixiviação com outros reagentes

Vários estudos sobre a taxa de recuperação de alguns metais em PCI usando outros lixiviantes têm sido conduzidos ao longo dos anos.

Quinet *et al.* (2005), utilizaram soluções de HCl e cloreto de sódio (NaCl) e lixiviação oxidativa com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a 75 °C. A recuperação de Pd nas PCI foi de 93 – 95 %.

Petter *et al.* (2014) utilizaram como reagente 1/3 (v/v) de  $\text{HNO}_3$  a 25 °C e 60 °C, durante 2 horas e com uma razão S/L de 1/20 e obtiveram recuperação de 100 % de prata.

Entre todos os lixiviantes mencionados para a recuperação de ouro, a lixiviação com cianeto é a mais eficiente, econômica e fácil de controlar (Akcil *et al.*, 2015). A lixiviação usando tiourea pode apresentar percentagens de recuperação superiores a 90 % com tempos de lixiviação curtos. No entanto, o consumo de tiourea é demasiado elevado e é um processo caro em comparação com a lixiviação usando como lixiviante o cianeto e o tiosulfato (Tanriverdi *et al.*, 2005). Embora a tiourea apresente taxa de lixiviação elevada, tem efeitos carcinogênicos percebidos devido à baixa estabilidade química (Akcil *et al.*, 2015).

A lixiviação com tiosulfato é um processo de baixo custo, ambientalmente amigável, com baixa estabilidade química, no entanto apresenta baixa recuperação de metais.

O uso de halogenetos como agente de lixiviação (cloreto, iodo, entre outros) tem sido amplamente estudado nos últimos anos, embora com muito pouco sucesso, mas é relativamente seguro e confiável para lixiviação com alta estabilidade química (Tuncuk *et al.*, 2012).

#### **2.2.4. Pirometalurgia**

Um outro processo que se pode seguir aos processos físicos/mecânicos é a pirometalurgia.

A pirometalurgia é uma tecnologia tradicional que nas últimas duas décadas tem sido utilizada na recuperação de metais não ferrosos e também de metais preciosos das PCI (Huang *et al.*, 2009).

Os processos pirometalúrgicos incluem a incineração, pirólise, fusão, sinterização e gaseificação a elevadas temperaturas. Este conjunto de processos permite a volatilização de impurezas, possibilitando a concentração dos metais de interesse em escórias, posteriormente refinadas (Syed, 2012).

A recuperação de metais a partir de PCI através de processamento pirometalúrgico envolve a redução direta dos óxidos metálicos a temperaturas acima de 1000 °C, usando o carbono como agente redutor, e oxidação térmica das impurezas voláteis juntamente com os compostos orgânicos, formando como subprodutos: escórias (contendo óxidos de ferro e alumínio), o material particulado retido no filtro (rico em óxidos de zinco, chumbo e estanho) e os gases (impurezas voláteis), que deverão receber tratamento posterior, devido à sua toxicidade (Moraes, 2011).

O processo pirometalúrgico é um processo curto e não se consegue atingir valores muito elevados de recuperação de metais. Além disto, existe ainda a possibilidade de poluição secundária (Xu *et al.*, 2016). Outra desvantagem da pirometalurgia é a necessidade de grandes quantidades de energia (Tuncuk *et al.*, 2012).

A base das PCI é feita de fibra de vidro reforçada com polímeros pertencentes à classe dos plásticos termofixos que não são recicláveis, e a pirólise de PCI gera gases (dioxinas e furanos) que são tóxicos (Guo *et al.*, 2009); contudo, estudos de destruição térmica de PCI com acompanhamento da produção de furanos e dioxinas mostram que a incineração é uma opção viável se for usado equipamento de controlo de emissões gasosas (Tsydenova e Bengtsson, 2011).

Existem algumas instalações para recuperação de metais por pirometalurgia instaladas, tais como, na Boliden Ltd. Rönnskär Smelter (Suécia) e Noranda Inc. no Quebec (Canadá) (Huang *et al.*, 2009).

Os processos pirometalúrgicos ainda podem ser combinados com aplicação posterior de processos hidrometalúrgicos na recuperação de metais (Yamane, 2012).

Posteriormente a este processo, as soluções restantes devem ser igualmente submetidas a processos de purificação para serem recuperados os metais com interesse.

#### **2.2.4.1. Pirólise a vácuo**

Um processo inovador foi estudado por Zhou *et al.* (2010) e consiste numa pirólise a vácuo seguida de centrifugação.

A pirólise a vácuo tem sido muito investigada devido à vantagem de utilizar baixas pressões e temperaturas. Nestas condições, os componentes orgânicos são destilados como gases e líquidos, mas não sofrem decomposição. No entanto, o resíduo sólido ainda contém metais com as fibras de vidro não metálicas e requer processamento adicional. Além disso, existem evidências de que os processos de pirólise destroem os retardadores de chama e compostos organo-halogenados (Hadi *et al.*, 2015)

Zhou *et al.* (2010) analisaram os produtos resultados da pirólise de dois tipos de PCI. Em ambos os casos, foram obtidos 20 – 30 % em peso de óleo e 4 – 6 % em peso de gás que poderia ser usado como combustível, enquanto o resíduo de pirólise continha vários metais, fibras de vidro e outros materiais inorgânicos que poderiam ser reciclados para posterior processamento e utilização.

A análise do combustível por Long *et al.* (2010) revelou que o óleo obtido era composto principalmente de compostos fenólicos e furânicos e o gás reciclado consistia em monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), HBr e vários alcanos e alcenos.

Um processo inovador estudado por (Zhou et al., 2010) consiste numa pirólise a vácuo seguida de centrifugação. Na primeira etapa, as PCI foram aquecidas a uma temperatura de cerca de 240 °C por imersão num óleo diesel num tambor rotativo. O gás de pirólise sem condensação foi removido e recolhido sendo a solda o único componente a fundir a esta temperatura. Esta foi posteriormente separada do resíduo através da aplicação de uma força centrífuga rotativa do tambor. O resíduo foi posteriormente colocado no reator de pirólise e aplicada uma pressão de vácuo inferior a 1,5 kPa. O reator foi aquecido a 600 °C utilizando o gás de pirólise da primeira fase, o

forno foi mantido a esta temperatura durante um tempo específico. Os líquidos e gases foram condensados e recolhidos. O objetivo da separação centrífuga a vácuo foi a separação da solda da placa de base utilizando o ponto de fusão baixo da solda em comparação com o resto dos resíduos de pirólise.

Os resultados experimentais indicaram que a solda era totalmente separada dos resíduos, quando estes eram aquecidos a 400 °C, em vácuo, com agitação de 1200 rpm durante 10 minutos.

Os resíduos resultantes da pirólise após a separação da solda continuam a conter diversos materiais, como fibras de vidro e outros materiais inorgânicos, que podem ser separados e recuperados posteriormente (Zhou *et al.*, 2010).

### **2.2.5. Pirólise com radiação de micro-ondas**

Uma tecnologia bastante recente de pirólise é a utilização de radiação micro-ondas.

A escolha do micro-ondas como fonte de aquecimento, tem como vantagem, comparativamente com o aquecimento convencional, o aquecimento tem lugar a partir do interior do material, bem como do exterior. Isto abre possibilidades para melhorar o processo de aquecimento para materiais com baixa condutividade térmica como os plásticos, que com a pirólise convencional forma uma crosta de carbono elementar que reduz as possibilidades de um processo completo de pirólise. Além disso, pode assumir-se que o aquecimento é mais eficiente devido ao elevado teor de plástico (Appleton *et al.*, 2005).

O objetivo do trabalho desenvolvido por Andersson *et al.* (2012) foi mostrar que a pirólise com radiação micro-ondas pode ser uma alternativa plausível para reciclar a fração residual dos atuais métodos de reciclagem, ou seja, que a fração orgânica das PCI pode ser reduzida e os metais presentes reciclados (Andersson *et al.*, 2012).

Foram analisadas e pirolisadas seis frações diferentes (de poeira leve a partículas de tamanho 7-12 mm) de resíduos de aterro. As diferentes frações contêm entre 3 % e 9 % em peso de Cu. As experiências de pirólise foram realizadas num reator de pirólise de micro-ondas de laboratório (Andersson *et al.*, 2012).

O processo produziu com êxito óleo, gás e um resíduo sólido, e a redução de massa foi determinada em função do tempo de processo. A redução de massa mostrou ser bastante estável, independente da dispersão de temperatura durante a pirólise e foi observada uma redução substancial para todos os materiais (Andersson *et al.*, 2012).

A maior parte da redução de massa foi observada na fase de aquecimento já acima de 100 °C, e a velocidade de aquecimento foi mais lenta para os materiais em partículas (Andersson *et al.*, 2012).

Embora exista uma quantidade significativa de pesquisas para a pirólise de PCI, a maioria deles é terminada em dispositivos aquecidos externamente, como analisador termogravimétrico, forno rotativo, reator de leito fixo, etc.

Estes processos de pirólise são caracterizados por aquecimento externo via condução, convecção e radiação. Sendo notavelmente diferente, o aquecimento por micro-ondas mostra seletividade para diferentes materiais e pode ser considerado como um modo de aquecimento interno e volumétrico (Sun *et al.*, 2011).

Apenas devido à característica seletiva, a pirólise de PCI induzida por micro-ondas é eficiente energeticamente.

A pirólise induzida por micro-ondas combinada com o processamento mecânico é comprovadamente uma forma eficaz e rentável de reciclar este tipo de resíduos perigosos e ricos em recursos.

Na pirólise, os componentes orgânicos refratários podem ser transformados em gás combustível e óleo que têm um bom poder calorífico e elevado potencial de utilização. Após a pirólise, os metais serão enriquecidos e os resíduos ficarão mais frágeis (Sun *et al.*, 2011).

A combinação de pirólise induzida por micro-ondas e processamento mecânico é um método promissor de reciclagem das PCI. Os resíduos sólidos são ricos em metais; o óleo é abundante e os fenóis podem ser recuperados como produtos químicos ou combustíveis; e o gás é combustível com poder calorífico de 4504 kcal/m<sup>3</sup>.

Sun *et al.* (2011) concluíram que o processamento mecânico, incluindo o esmagamento e a separação são apropriados para a recuperação dos resíduos metálicos da pirólise. Mais de 99 % dos metais, em peso, podem ser libertados no moinho de martelos, na etapa da fragmentação; a reciclagem e o grau de pureza de metais na separação podem ascender a 95 % e 96,5 %, respetivamente. A avaliação económica revela que o tratamento combinado é surpreendentemente rentável e muito promissor para enfrentar os desafios colocados pelos REEE.

### **2.2.6. Biometalurgia**

A biometalurgia, através da biolixiviação e biossorção, tem sido usada para recuperação de metais preciosos e cobre de minérios há já vários anos (Ehrlich, 1997).

A biolixiviação, através de reações assistidas por bactérias, foi aplicada com sucesso na recuperação de metais a partir de sulfuretos metálicos, espécies minerais úteis para fornecer muitos metais base e preciosos (Morin *et al.*, 2006). A extração de metais como Co, Mo, Ni, Pb e Zn a partir de minérios de sulfuretos por biolixiviação é considerada tecnicamente viável (Ehrlich, 1997).

O processo de biossorção é uma interação físico-química passiva entre os grupos superficiais carregados de microrganismos vivos ou mortos e íões em solução. Numerosos microrganismos, incluindo algas, bactérias, leveduras e fungos (Sağ, 2001) são conhecidos por acumular metais pesados e metais preciosos ativamente.

Em comparação com outros métodos, a biometalurgia oferece uma série de vantagens, incluindo baixos custos operacionais, menos poluição, minimização do volume de lamas químicas e/ou biológicas a ser manipuladas e alta eficiência no tratamento de efluentes (Cui e Zhang, 2008). Contudo, a bactéria conhecida que é adequada para o tratamento de PCI é difícil de cultivar, e o ciclo de biometalurgia na recuperação de metais preciosos é demasiado longo (Huang *et al.*, 2009).

Portanto, há ainda que fazer muito mais trabalho para encontrar e modificar biomassa de modo a ter alta capacidade de captação e boas características de biossorção (Huang *et al.*, 2009).

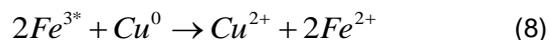
Em comparação com a lixiviação química, a biolixiviação é mais “verde”, devido à menor produção de efluentes líquidos e gasosos; no entanto, a biolixiviação é apenas aplicável a certos metais (Akcil *et al.*, 2015).

O uso de microrganismos para extrair metais gerando ácidos orgânicos mais fracos economizará na produção dos ácidos inorgânicos fortes atualmente utilizados para lixiviação de metais e também será mais amigável ambientalmente em termos de tratamento e eliminação de resíduos (Hadi *et al.*, 2015).

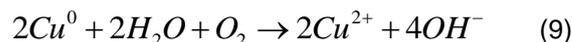
Com o avanço da biolixiviação, deve ser possível desenvolver estirpes para atingir metais específicos e, conseqüentemente, realizar extração seletiva de metais a partir dos resíduos, minimizando assim as tecnologias de tratamento adicionais e reduzindo ainda mais a poluição. A remoção dos componentes metálicos via biolixiviação deixará então a fração não metálica para processamento com uma contaminação relativamente baixa de ácidos fracos de lixiviação orgânica (Hadi *et al.*, 2015).

(Choi *et al.*, 2004) estudaram a biolixiviação do cobre presente em PCI usando *Acidithiobacillus ferrooxidans* e mostraram que o teor de cobre lixiviado a partir deste resíduo aumentou à medida que cresceu a quantidade de ião ferroso na solução até

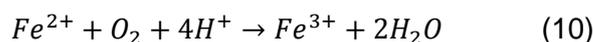
7g/L. Esses autores atribuíram este fenômeno ao potencial de oxidação do ião ferroso de acordo com a equação 8:



A lixiviação química direta de uma parte de cobre, através da equação 9, também foi presumida como auxiliando parcialmente o processo:



O aumento do pH do lixiviado confirmou a formação de iões hidróxido através da reação (9). Foi apontado que o  $Fe^{2+}$  produzido pode ser oxidado novamente para  $Fe^{3+}$  na presença de *a. ferrooxidans* expressa na equação 10:



Além disso, verificou-se que uma grande porção dos iões de cobre lixiviados estava fixada no precipitado. A adição de ácido cítrico, é que agente complexante, aumentou a solubilidade dos iões metálicos lixiviados e aumentou a quantidade de cobre na solução em vez do precipitado.

Yang *et al.* (2009) investigaram os fatores que influenciam a biolixiviação de cobre e descobriram que as variáveis do processo, como a concentração de iões ferrosos, o nível de pH do meio e a quantidade de solução afeta significativamente a biolixiviação de cobre.

Liang *et al.* (2010) investigaram o efeito da cultura mista de dois acidófilos, nomeadamente *Acidithiobacillus thiooxidans* e *A. ferrooxidans*, na biolixiviação de cobre, níquel, zinco e chumbo. A conclusão atesta que a eficiência de extração de todos os metais é aumentada quando se aplica cultura mista em comparação com culturas individuais. Assim, atribuíram o acréscimo da biolixiviação ao maior potencial redox e ao menor pH reduzido no caso da cultura mista.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A análise por calorimetria diferencial de varrimento (CDV) foi realizada à solda existente das PCI com o objetivo de determinar a sua temperatura de fusão. Os ensaios foram realizados num cadinho de alumina a uma velocidade de aquecimento de 10 °C, até aos 230 °C.

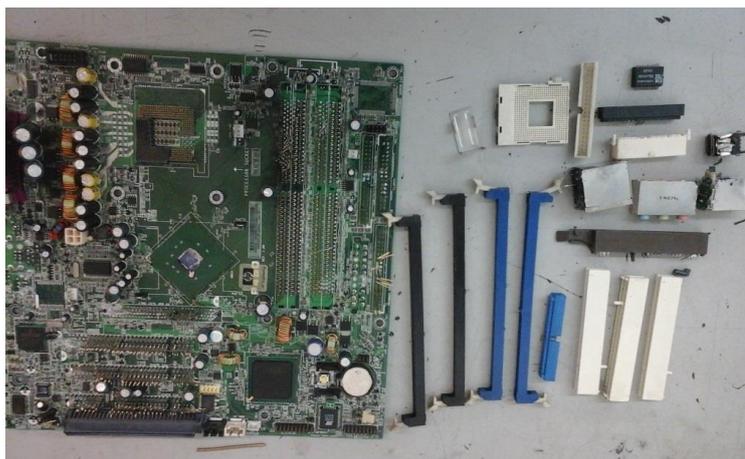
#### 3.2. Ensaio de remoção dos componentes

As placas de circuito impresso utilizadas em todos os ensaios foram provenientes de computadores obsoletos pertencentes à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Na Figura 3.1 está representada uma PCI com os respetivos componentes.



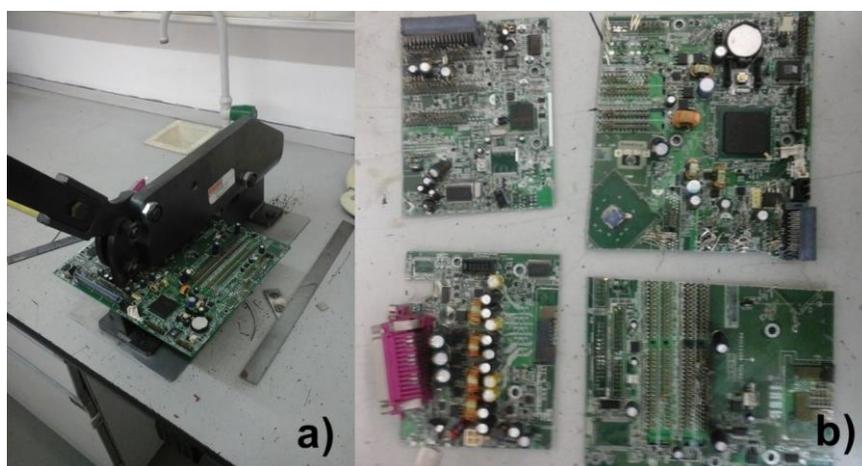
Figura 3.1- Placa de Circuito Impresso de computador obsoleto

Devido ao tamanho do reator usado nos ensaios realizados foi necessário cortar as PCI em dimensões mais pequenas, e proceder ao desmantelamento manual dos componentes plásticos e alguns metálicos de maior dimensão, tais como entradas Universal Serial Bus (USB) e High-Definition Multimedia Interface (HDMI) (Figura 3.2).



**Figura 3.2- Remoção de grandes componentes plásticos e metálicos**

Posteriormente, as PCI foram cortadas em porções mais pequenas, de aproximadamente 10x10 cm com a ajuda da guilhotina, representada na Figura 3.3.



**Figura 3.3- a) Corte das PCI recorrendo à guilhotina; b) PCI após o corte**

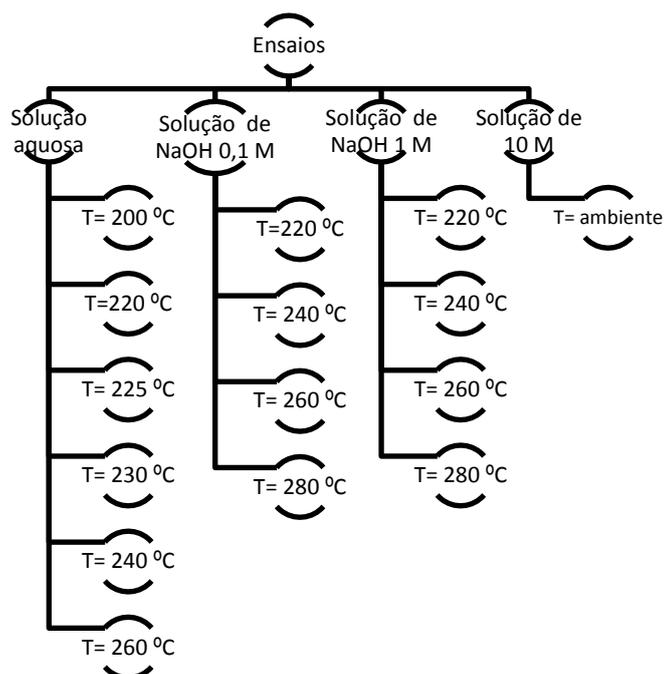
Com as PCI cortadas em pedaços de menor tamanho, recorreu-se a uma tesoura apropriada ao corte de metais para as reduzir em dimensões de aproximadamente 2 x 2 cm, como pode ser observado na figura 3.4.



**Figura 3.4- Estado final das PCI depois do desmantelamento manual**

Com o objetivo de remover os componentes soldados nas PCI foram realizados vários ensaios para otimizar as condições operatórias de destruição da solda.

Os ensaios foram realizados em meio aquoso, tendo-se testado a água e soluções NaOH com concentração de 0,1 M, 1 M e 10 M, a diferentes temperaturas, seguidos de uma etapa de agitação, que variou entre 15 minutos e 13 horas. Na Figura 3.5 está representado um diagrama com as condições operatórias utilizadas nos ensaios efetuados. A quantidade de PCI utilizadas em cada ensaio variou entre 4,05 g e 10,37 g.



**Figura 3.5- Representação esquemática dos ensaios realizados no reator**

Todos os ensaios mencionados na Figura 3.5, à exceção do ensaio realizado com uma concentração de NaOH 10 M, foram realizados num reator Parr, com capacidade de 400 ml, agitação, controlador de temperatura e pressão (Figura 3.6).



Figura 3.6- a) Reator utilizado nos ensaios; b) Painel de controlo do reator

Inicialmente os ensaios foram realizados com água destilada a diferentes temperaturas. A Tabela 3.1 apresenta as condições operatórias.

Tabela 3.1- Ensaios realizados com água a diferentes temperaturas

| Nº do ensaio | $T_r$ (°C) | Volume da solução (mL) | Tempo de ensaio (min) | $P_{final}$ (atm) |
|--------------|------------|------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1            | 200        | 100                    | 30                    | 19,1              |
| 2            | 220        | 100                    | 30                    | 20,4              |
| 3            | 225        | 100                    | 30                    | 20,4              |
| 4            | 230        | 100                    | 30                    | 24,5              |
| 5            | 240        | 100                    | 30                    | 31,3              |
| 6            | 260        | 100                    | 30                    | 43,5              |

De seguida, testou-se qual o efeito da agitação na desagregação dos componentes das placas à temperatura ambiente, as soluções foram colocadas a agitar num agitador que roda no sentido dos ponteiros do relógio e oferece a possibilidade de se efetuarem três ensaios de agitação em simultâneo. Este dispositivo está representado na Figura 3.7.



Figura 3.7- Agitador

Posteriormente, estudou-se a influência da agitação a quente, fazendo mais três ensaios (ensaio 8 e 9), sendo que um deles serviu apenas de controlo (ensaio 7).

No ensaio de controlo as PCI não se sujeitaram a qualquer tratamento no reator, apenas se colocaram em água destilada, seguindo-se a agitação. O ensaio de controlo permitiu um termo de comparação com os restantes ensaios. As condições dos dois ensaios estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Condições experimentais dos ensaios 8 e 9

| Nº do ensaio | T <sub>r</sub> (°C) | Volume da solução (mL) | P <sub>final</sub> (atm) | Tempo de agitação (min) | T <sub>ag</sub> (°C) |
|--------------|---------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|
| 8            | 220                 | 100                    | 20,4                     | 15                      | 60                   |
| 9            | 225                 | 100                    | 20,4                     | 15                      | 60                   |

No sentido de verificar a influência do tempo de permanência no reator, foram realizados dois ensaios com tempos de permanência de, respetivamente, 30 e 60 minutos, seguidos de agitação, ambos, em triplicado (ensaios 10 e 11).

Na Tabela 3.3 estão descritas as condições destes ensaios.

Tabela 3.3- Condições experimentais dos ensaios 10 e 11

| Nº do ensaio | T <sub>r</sub> (°C) | Volume da solução (mL) | P <sub>final</sub> (atm) | Tempo do ensaio no reator (min) |
|--------------|---------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 10           | 220                 | 300                    | 20,4                     | 30                              |
| 11           | 220                 | 300                    | 20,4                     | 60                              |

Nos ensaios realizados com as soluções de NaOH 0,1 M e 1 M variou-se a temperatura entre 220 °C e 280 °C. Nas Tabela 3.4 e 3.5 estão apresentadas as condições operatórias, e, para verificar a reprodutibilidade dos ensaios, realizou-se o ensaio 13, em triplicado.

**Tabela 3.4- Condições experimentais dos ensaios 12, 13, 14 e 15**

| Nº do ensaio | Concentração NaOH (M) | T <sub>r</sub> (°C) | Volume da solução (mL) | P <sub>final</sub> (atm) | Tempo do ensaio no reator (min) |
|--------------|-----------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 12           | 0,1                   | 220                 | 100                    | 31,3                     | 30                              |
| 13           |                       | 240                 | 300                    | 31,3                     | 30                              |
| 14           |                       | 260                 | 100                    | 43,5                     | 30                              |
| 15           |                       | 280                 | 100                    | 64,0                     | 30                              |

**Tabela 3.5- Condições experimentais dos ensaios 16, 17, 18 e 19**

| Nº do ensaio | Concentração NaOH (M) | T <sub>r</sub> (°C) | Volume da solução (mL) | P <sub>final</sub> (atm) | Tempo do ensaio no reator (min) |
|--------------|-----------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 16           | 1                     | 220                 | 100                    | 19,1                     | 30                              |
| 17           |                       | 240                 | 100                    | 30,0                     | 30                              |
| 18           |                       | 260                 | 100                    | 42,2                     | 30                              |
| 19           |                       | 280                 | 100                    | 62,6                     | 30                              |

O ensaio com a solução de 10 M de NaOH foi realizado à temperatura ambiente durante 24h, num copo de precipitação, de plástico, dada a alcalinidade da solução. As condições do ensaio estão patentes na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6- Condições experimentais do ensaio com solução 10 M NaOH**

| Nº do ensaio | Concentração NaOH (M) | Volume da solução (mL) | T <sub>e</sub> (°C) | P <sub>final</sub> (psi) | Tempo de ensaio (h) |
|--------------|-----------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|
| 20           | 10                    | 100                    | ambiente            | ambiente                 | 24                  |

### 3.3. Caracterização das soluções resultantes da remoção dos componentes

#### 3.3.1. Análise de metais

As soluções preservadas no frigorífico foram acidificadas com ácido nítrico e os metais Al, Zn, Cu, Fe, Pb, Sn e Ni foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (EAA). Para esta determinação, foi utilizado um espectrofotômetro UNICAM 969 AA SPECTROMETER, que está apresentado na Figura 3.8.


**Figura 3.8- Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama utilizado na quantificação dos metais**

### 3.3.2. Quantificação dos compostos fenólicos

Após filtração, as soluções resultantes do tratamento das PCI, em meio aquoso, foram preservadas no frigorífico para posterior caracterização.

Na determinação dos fenóis foi utilizado o Método Fotométrico Direto (5530 D) de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater “, 20ª edição (APHA, 1998). O protocolo detalhado pode ser encontrado no Anexo 2.

### 3.3.3. Análise de halogenetos

Na determinação de halogenetos presentes nas soluções, usou-se o Método Argentométrico – 4500 B. de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20ª edição (APHA, 1998). O protocolo detalhado pode ser encontrado no Anexo 3.

### 3.3.4. Análise de carbono orgânico total (COT)

Este parâmetro, foi analisado de acordo com a norma EN 1484:1997, Water analysis. Determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), usando um equipamento da Shimadzu, modelo TOC-V CSH (Figura 3.9).



Figura 3.9- Equipamento utilizado na medição do COT



## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Análise de CDV

A análise de CDV à placa indicou que a solda apresentava uma temperatura de fusão de 190,14 °C. A Figura 4.1 apresenta gráfico de CDV.

A seleção da temperatura mínima utilizada nos ensaios foi baseada na temperatura de fusão da solda, para que deste modo fosse possível danificar a solda e consequentemente libertar os componentes.

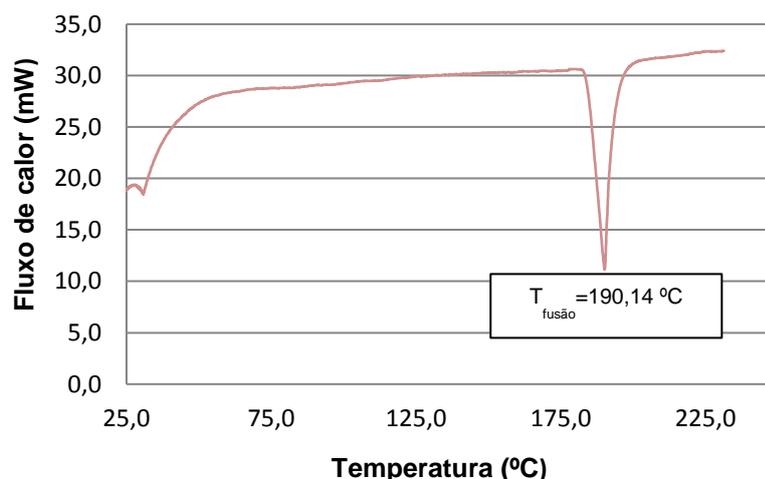


Figura 4.1- Análise de CDV realizada à solda existente nas PCI

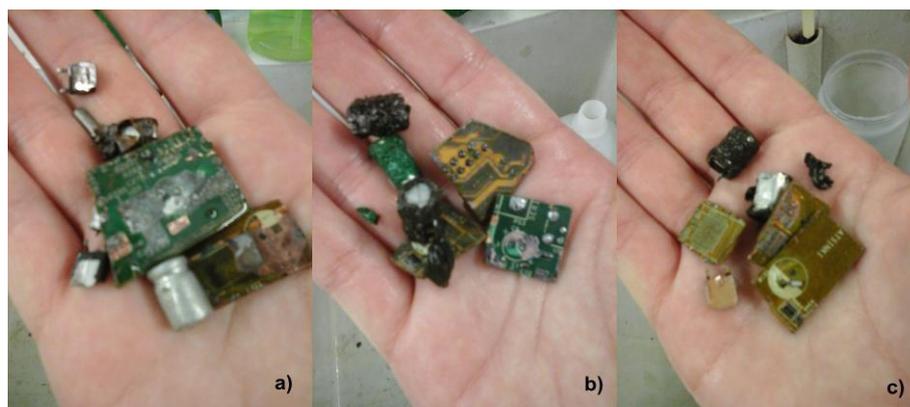
### 4.2. Ensaios de remoção dos componentes

#### *Efeito da temperatura*

Os ensaios utilizando a água, somente, realizados entre 200 °C e 260 °C não se mostraram eficazes na remoção total dos componentes, nem da camada química protetora das PCI. No entanto, no ensaio realizado à temperatura de 260 °C, verificou-se a remoção parcial da camada protetora. Mas, de facto, todos os componentes ficaram ainda presos nas placas embora a superfície de alguns deles estivesse bastante danificada.

Após o processo de aquecimento no reator as placas foram sujeitas a uma etapa de agitação. Os ensaios realizados a 220 °C, 225 °C e 230 °C quando sujeitos ao mesmo tempo de agitação não apresentaram diferenças significativas entre eles. Nestas condições verificou-se que só um dos componentes não se soltou e várias porções da camada revestidora das placas ficaram suspensas na solução.

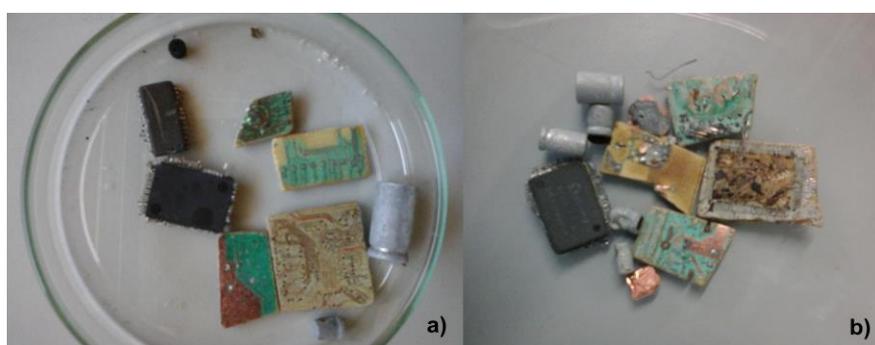
Na Figura 4.2 estão apresentadas as PCI resultantes dos três ensaios após agitação.



**Figura 4.2- a) PCI do ensaio a 220 °C após agitação; b) PCI do ensaio a 225 °C após agitação; c) PCI do ensaio a 230 °C após agitação**

Em relação aos ensaios efetuados a 240 °C e 260 °C, verificou-se que à saída do reator não existiam diferenças significativas entre eles; contudo, na etapa de agitação, o ensaio realizado a 240 °C necessitou de 8 h e 30 minutos, para que todos os componentes e a camada protetora fossem removidos, enquanto que o ensaio realizado a 260 °C apenas necessitou de 5 h de agitação. Na Figura 4.3 estão apresentadas as PCI resultantes de ambos os ensaios após a etapa de agitação.

Dos ensaios realizados com a agitação a quente não resultaram diferenças relevantes comparativamente com os ensaios agitados à temperatura ambiente.



**Figura 4.3- a) PCI resultante do ensaio a 240 °C após agitação; b) PCI resultante do ensaio a 260 °C após agitação**

#### *Efeito do tempo no reator*

O aumento do tempo de contacto no reator, de 30 minutos (ensaio 10) para 60 minutos (ensaio 11), não acrescentou qualquer vantagem: à saída do reator, a superfície dos componentes das PCI apresentava-se apenas parcialmente danificada, o mesmo se verificou após a etapa de agitação, ambas as placas necessitaram de aproximadamente 12 h para a remoção total dos componentes.

*Efeito da concentração de NaOH*

Os ensaios realizados com a solução de NaOH a 0,1 M – ensaios 12 a 15 – mostraram-se mais eficazes na remoção da camada química protetora, comparativamente com os ensaios utilizando com água; a camada protetora “descolou” inteira, ao contrário dos ensaios anteriores onde esta apenas se fragmentou. A superfície dos componentes também se mostrou bastante danificada, resultado da alcalinidade da solução.

Nos ensaios a 220 °C, 240 °C, 260 °C e 280 °C verificou-se uma diferença bastante significativa nos tempos de agitação com o aumento da temperatura, no ensaio a 220 °C foram necessárias 12 h contrastando com 3 h 30 min para o ensaio a 280 °C.

Na Figura 4.4 estão apresentadas as PCI resultantes dos ensaios realizados com a solução de NaOH de 0,1 M a diferentes temperaturas.



**Figura 4.4- a) PCI do ensaio a 220 °C à saída do reator; b) PCI do ensaio a 240 °C após agitação; c) PCI do ensaio a 260 °C após agitação; d) PCI do ensaio a 280 °C após agitação**

Nos ensaios realizados com a solução de NaOH a 1 M – ensaios 16 a 19 – verificou-se que com o aumento temperatura (de 220 °C para 280 °C), o número de componentes soltos na solução aumentava e a camada epóxi protetora bem como a superfície dos componentes das PCI apresentavam-se cada vez mais danificados.

Verificou-se, também, uma diminuição no tempo de agitação, necessário para desmantelamento das PCI, com o aumento da temperatura. Nos ensaios realizados a

220 °C, 240 °C e 260 °C foram necessárias 6 h 45 min, 30 min e 15 min de agitação, respectivamente.

Contrariamente aos restantes ensaios, o ensaio realizado a 280 °C não necessitou de agitação, visto que à saída do reator, todos os componentes e camada protetora haviam sido removidos.

Na Figura 4.5, estão representados os ensaios realizados com a solução de NaOH de 1 M, após os respectivos períodos de agitação.

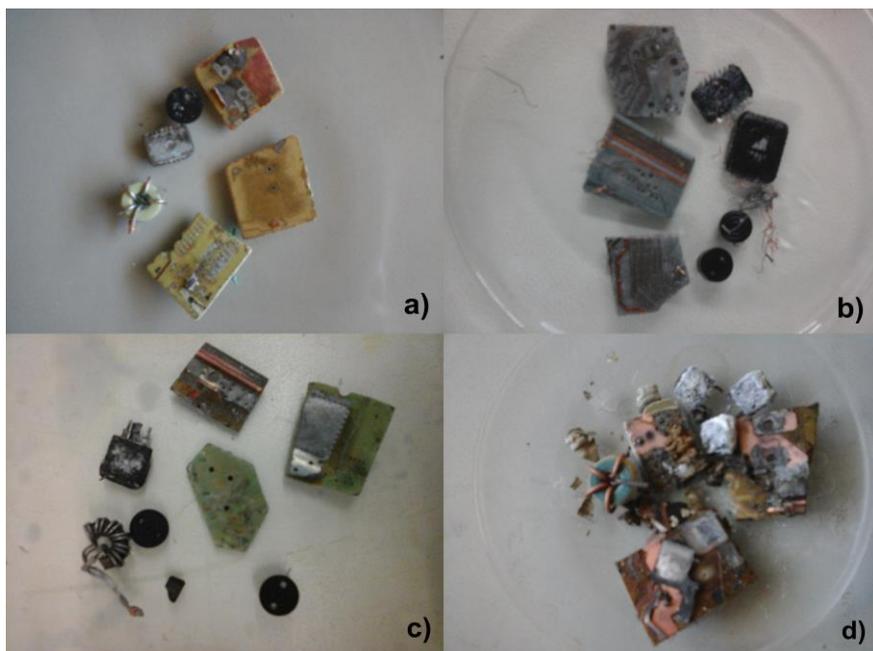


Figura 4.5- a) PCI do ensaio a 220 °C após agitação; b) PCI do ensaio a 240 °C após agitação; c) PCI do ensaio a 260 °C após agitação; d) PCI do ensaio a 280 °C à saída do reator

Nas condições mais severas (1 M NaOH e 280 °C) foi possível separar manualmente as camadas que constituem as PCI, depois destas serem lavadas com água destilada e secas. A Figura 4.6 apresenta a camada condutora de cobre e a fibra de vidro presentes nas PCI.

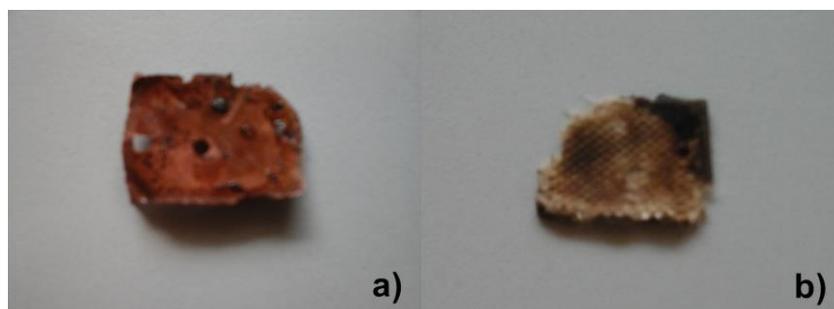


Figura 4.6- a) Camada condutora de cobre; b) fibra de vidro

Verma *et al.* (2016) reportaram um resultado idêntico usando um solvente orgânico, dimetilformamida, a 135 °C durante 4 horas. No entanto, estes autores apenas estudaram dissolução e a separação da resina epóxi das PCI e não a remoção dos seus componentes.

No ensaio realizado com a solução de NaOH de 10 M, à temperatura ambiente, as placas permaneceram visualmente inalteradas. Todos os componentes, à exceção de um, estavam presos.

É notório que a temperatura é o fator condicionante do processo, visto que os resultados obtidos neste ensaio mesmo usando uma concentração 10 – 100 vezes superior à utilizada nos ensaios realizados com as soluções de NaOH não danificaram minimamente as placas.

Na Figura 4.7, estão apresentadas as PCI utilizados neste ensaio antes e depois do tratamento.

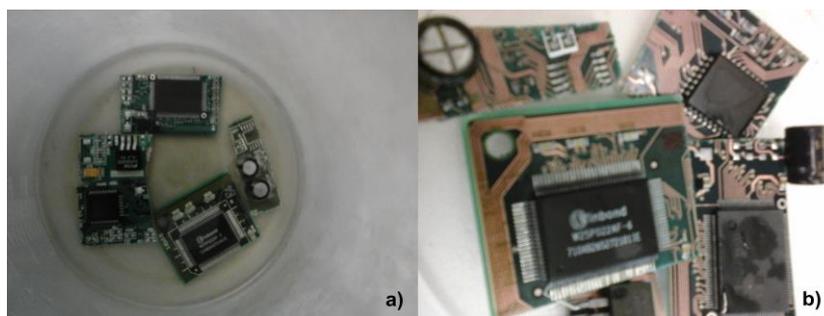


Figura 4.7- a) PCI no início do ensaio; b) PCI depois do ensaio

### 4.3. Caracterização das soluções resultantes

#### 4.3.1. Análise de metais

Nos ensaios realizados com água, a concentração de alumínio nas soluções foi bastante reduzida. O valor máximo de concentração nestes ensaios foi de 0,09 g/kg, e o valor mínimo foi 0,03 g/kg. Estes valores não se encontram representados Figura 4.8. As soluções resultantes dos ensaios de NaOH apresentaram valores elevados de alumínio, sendo este facto mais notório na concentração de NaOH 1 M.

Em relação às soluções de NaOH 0,1 M não existe um padrão observável, contudo quando a concentração aumenta para 1 M, verifica-se um aumento sustentado da concentração de alumínio nas soluções, à medida que se aumenta a temperatura.

O valor obtido deste metal é bastante superior ao reportado por Jha *et al.* (2010) que indicaram que 5 % do peso de uma PCI corresponde à sua fração em

alumínio, ou seja, 50 g/kg, contudo, não são suficientemente claros sobre se este valor inclui ou não os componentes presentes nas placas. Pode-se admitir que elevado teor deste metal na solução é também proveniente dos componentes das PCI, visto que alguns deles são ricos neste metal, nomeadamente os condensadores.

Era previsível que a concentração de alumínio nas soluções fosse mais elevada comparativamente com restantes metais visto que este metal é o mais reativo o que faz com que seja retirado das PCI em primeiro lugar.

O teor em alumínio nas soluções, expressos em gramas de alumínio por quilogramas de PCI, estão apresentados na Figura 4.8.

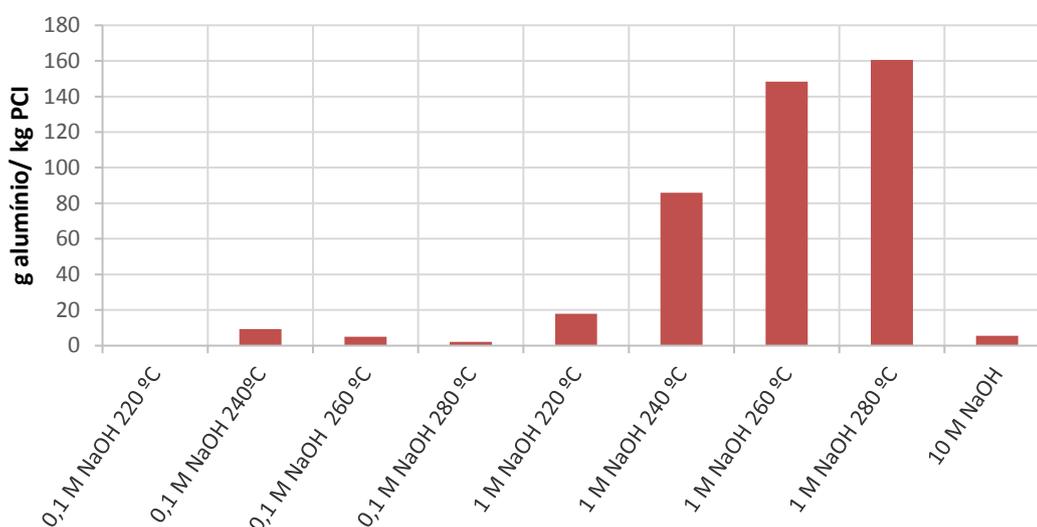
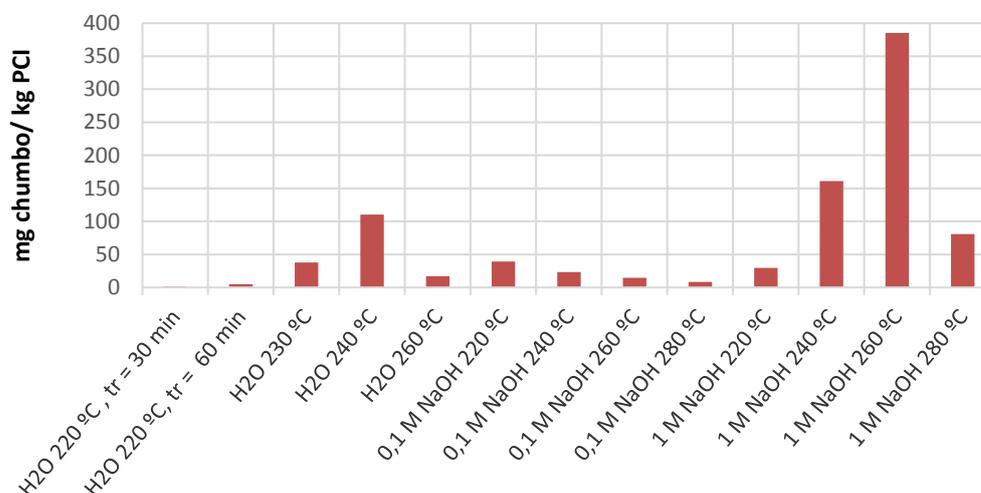


Figura 4.8- Resultados da medição de alumínio, em g/kg, nas soluções resultantes

O ensaio realizado com a solução de NaOH de 10 M apresentou uma concentração de alumínio baixa, de 5,46 g/kg, comparativamente com os ensaios realizados com concentração de NaOH de 1 M. No entanto, Jadhav e Hocheng (2015) obtiveram, num ensaio idêntico 325 mg/kg, o que é bastante inferior ao valor obtido.

### Chumbo



**Figura 4.9- Resultados da medição de chumbo, em mg/kg, nas soluções resultantes**

Os resultados da análise de chumbo presente nas soluções, expressos em miligramas de elemento por quilogramas de PCI, estão apresentados na Figura 4.9.

Em relação aos ensaios realizados com água, à medida que as condições dos ensaios foram mais agressivas, a dissolução de chumbo nas soluções aumentou, especialmente no ensaio de 240 °C.

Nos ensaios com concentração de 0,1 M de NaOH, todas as concentrações foram extremamente baixas.

O mesmo resultado não se verificou nos ensaios com a concentração de 1 M, que obteve o valor máximo à temperatura de 260 °C. Kumar *et al.* (2015) descreveram que 2 % de uma PCI é chumbo, ou seja, 20 000 mg/kg. De facto, os valores obtidos neste estudo são muito menores, o que indica que apenas se dissolveu, no ensaio com a concentração de 1M e 260 °C, 0,038% do chumbo disponível.

## Cobre, Ferro, Zinco e Níquel

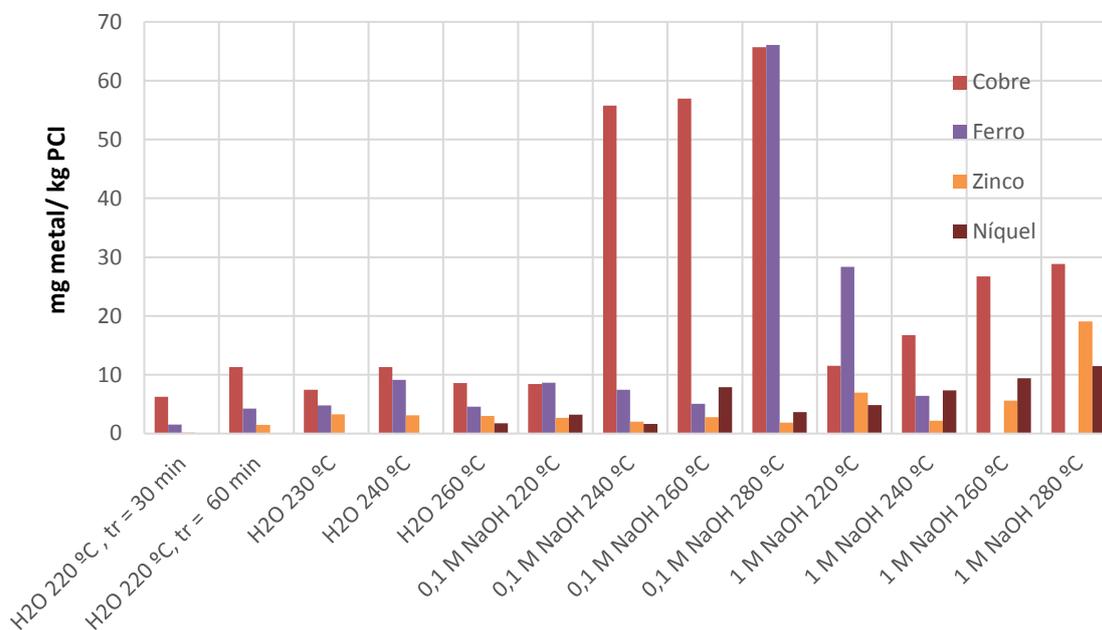


Figura 4.10- Resultados da medição de cobre, ferro, zinco e níquel, em mg/kg, nas soluções resultantes

De todos os metais apresentados na Figura 4.10, o cobre foi o metal mais dissolvido.

Nos ensaios realizados com a concentração de 0,1 M de NaOH, destacam-se os valores bastante elevados obtidos nas soluções resultantes dos ensaios a 240 °C, 260 °C e 280 °C, sendo este último o valor mais elevado em todas as soluções.

Nas soluções com a NaOH há uma tendência de subida da concentração de cobre com o aumento da temperatura.

Apesar de algum cobre ter sido dissolvido, a quantidade não é significativa – a maior concentração de cobre foi de 65,70 mg/kg, correspondendo a 0,41 % da quantidade total existente nas PCI. Este valor é muito baixo comparativamente ao existente nas PCI reportado por Kumar *et al.* (2015).

Nos ensaios realizados somente com água e com soluções de NaOH de 0,1 M, as concentrações de ferro são bastante pequenas. O valor mais elevado foi de 9,10 mg/kg.

Nas soluções 1 M, a concentração de ferro diminuiu com o aumento da temperatura. Jha *et al.* (2012) indicaram que 7,19 %, o que corresponde a 71 900 mg/kg, do peso de uma PCI corresponde a ferro, valor muito superior ao valor máximo obtido, que foi de 25,60 mg/kg dissolvidos das PCI para as soluções. Este valor corresponde apenas a 0,003 % do ferro disponível nas PCI.

Estes valores tão reduzidos são justificados pelo ferro ser muito insolúvel em soluções alcalinas, particularmente sob a valência 3+.

Nos ensaios realizados em água e com soluções de NaOH 0,1 M, a concentração de zinco nunca ultrapassou 5 mg/ kg.

A solução que apresentou o teor mais elevado foi a do ensaio realizado nas condições mais agressivas (1 M NaOH;  $T_r = 280$  °C), a solução apresentou uma concentração de 19,1 mg/kg.

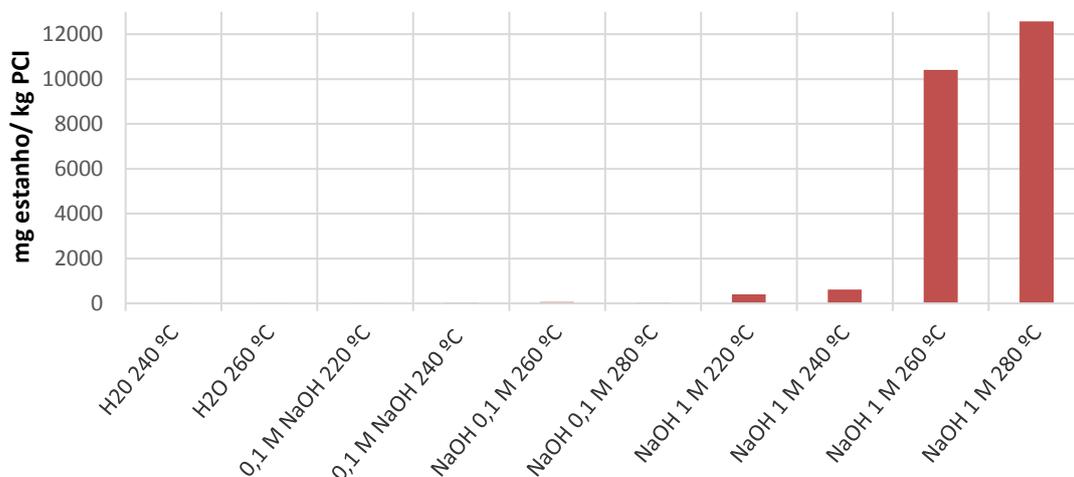
Lu e Xu (2016) indicaram que a contribuição do zinco, no peso de uma PCI, é de apenas 1 %, que corresponde a 10 000 mg/kg, tendo em conta este valor apenas 0,18 % de zinco passou para a solução.

Nas soluções resultantes dos ensaios realizados com água apenas no ensaio realizado a 260 °C foi encontrado níquel.

A partir do ensaio realizado com 0,1 M a 280 °C, a concentração de níquel aumentou até ao último ensaio, inclusive.

O ensaio que apresentou maior concentração de níquel foi o realizado a 280 °C, com concentração de NaOH 1 M, com 11,5 mg/kg de PCI. De acordo com o teor de níquel reportado por Kumar *et al.* (2015) de 2 % em peso de PCI, ou seja, 20 000 mg/kg, de acordo com esta concentração foram dissolvidas para a solução 0,00191 % do níquel disponível.

*Estanho*



**Figura 4.11- Resultados da medição de estanho, em mg/kg, nas soluções resultantes**

Na Figura 4.11, a concentração de estanho nas soluções resultantes é reduzido nas primeiras 8 analisadas, sendo o valor mais elevado deste conjunto de ensaios 611 mg/kg.

Nos ensaios a 260 °C e 280 °C, com concentração de 1 M NaOH, houve efetivamente estanho dissolvido nas soluções, registrando-se 10,4 g/kg e 12,6 g/kg, respetivamente.

Lu e Xu (2016) reportaram que o estanho constituiu 4 % de uma PCI, o que corresponde a 40 g/kg. No ensaio com as condições experimentais mais agressivas – 1 M NaOH; 280 °C – conseguiu dissolver-se 12,6 g/kg de estanho, o que corresponde 1,26 % de todo o estanho presente na PCI.

### 4.3.2. Análise de Halogenetos

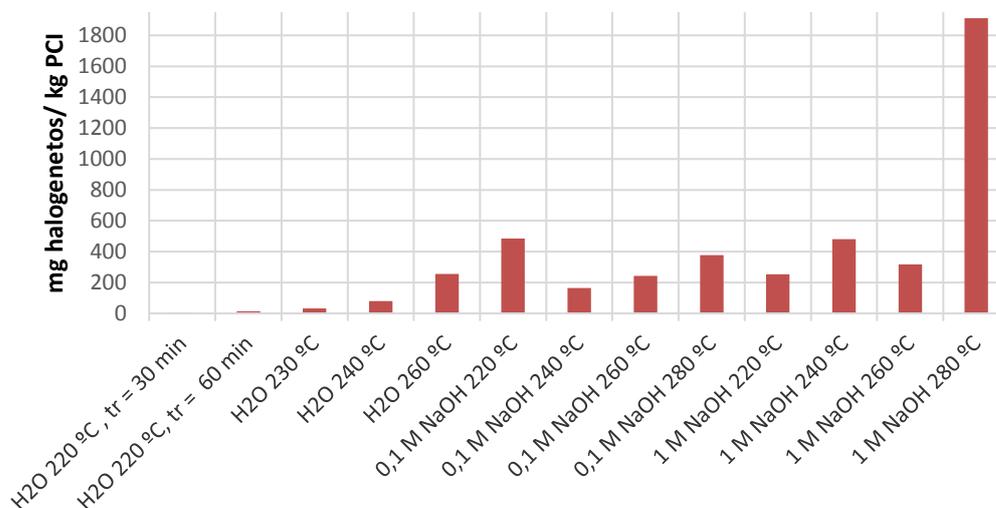


Figura 4.12- Resultados da medição de halogenetos, em kg/kg, nas soluções resultantes

Nos ensaios 11, a 220 °C, e tempo de contacto no reator de 60 min a solução tem significativamente mais halogenetos do que nos ensaios 10, a 220 °C, e tempo de contacto no reator de 30 min.

Nos ensaios com concentração de 0,1 M NaOH, de temperatura mais baixa foi o teve maior concentração de halogenetos. De seguida, o ensaio efetuado a 240 °C teve menos halogenetos que este, e os dois seguintes registaram aumentos consecutivos de halogenetos, mas nunca atingindo o valor registado no ensaio com  $T_r = 220$  °C.

O ensaio realizado a 280 °C foi o que apresentou maior quantidade de halogenetos (1,9 g/kg). Os halogenetos dissolvidos nas soluções, nomeadamente o brometo, são provenientes dos retardadores de chama presentes nas PCI e, o cloreto que também poderá estar presente é originário dos plásticos particularmente do policloreto de vinilo (PVC).

### 4.3.3. Análise de Compostos Fenólicos

A concentração de fenol, quase residual em todas as soluções dos ensaios com água resultantes de aquecimentos às temperaturas mais baixas ultrapassando os 1,4 mg/kg (Figura 4.13).

No ensaio 5, a 240 °C, registou-se um aumento da concentração de fenóis na solução (4,5 mg/kg) e no ensaio 6 ( $T_r = 260$  °C), o valor mais que duplicou, fixando-se nos 10,4 mg/kg, o que permite verificar que, para esta gama de temperaturas, o aumento da temperatura influencia a dissolução de fenóis para a solução.

Nos ensaios com NaOH 0,1 M existe uma tendência crescente de concentração de fenóis, a acompanhar o aumento da temperatura definida nos ensaios, contudo verifica-se uma exceção – o Ensaio 13.

Verifica-se um aumento substancial entre os ensaios 14 e 15, o que permite verificar que um aumento de 20 °C, de 260 °C para 280 °C, teve um efeito muito significativo na dissolução dos compostos fenólicos para as soluções.

Em relação aos ensaios com concentração de NaOH de 1 M, pode verificar-se primeiramente que a concentração de fenóis em todos os ensaios é maior do que os ensaios à mesma temperatura com concentrações de 0,1 M. Os últimos dois ensaios registaram valores muito semelhantes, 75,7 mg/kg e 74,1 mg/kg, respetivamente.

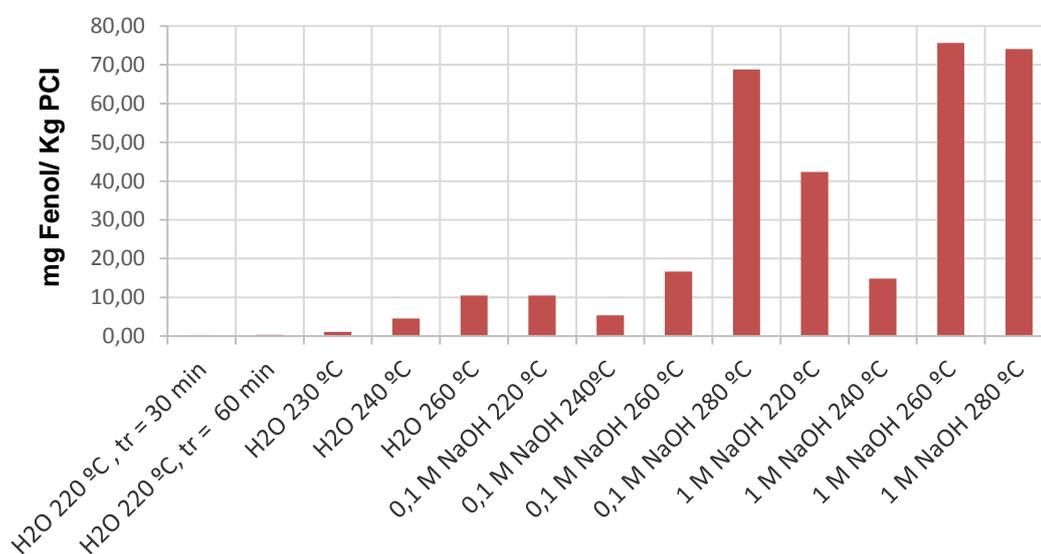


Figura 4.13- Resultados da medição de compostos fenólicos, em mg/kg, às soluções resultantes

#### 4.3.4. Carbono Orgânico Total (COT)

Os primeiros 3 ensaios revelaram valores de COT muito semelhantes entre si, sendo eles 1,56 g/kg, 1,15 g/kg e 1,24 g/kg, respetivamente.

Nos ensaios realizados com NaOH verificou-se um aumento do COT nas soluções com o aumento da temperatura. No entanto, as soluções resultantes dos ensaios, realizados com a concentração de NaOH 1 M, apresentaram valores de COT muito semelhantes. O ensaio realizado à temperatura 280 °C apresentou indiscutivelmente a solução com um maior teor em COT (138,9 g/ kg PCI).

Os resultados da medição do COT nas soluções, expressos em miligramas de COT por quilogramas de PCI, estão apresentados na Figura 4.14.

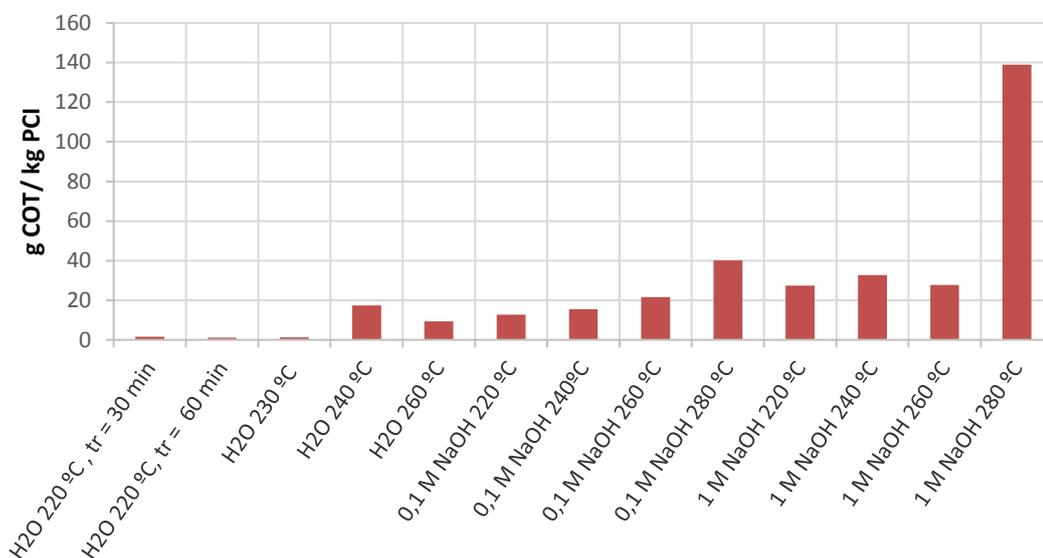


Figura 4.14- Resultados da medição de COT, em g/kg, nas soluções resultantes

Todos os resultados da análise de metais, compostos fenólicos e COT podem ser consultados no Anexo I.

#### 4.4. Tratabilidade das soluções

Embora o teor de metais dissolvidos nas soluções foi pouco significativo relativamente ao teor existente nas PCI, estas apresentaram teores significativos relativamente aos valores limites de descarga. Nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 estão apresentadas as concentrações de diferentes elementos nas soluções resultantes dos ensaios, e os respetivos VLE, de acordo com o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto, no Anexo XVIII, define os Valores Limite de Emissão (VLE) na descarga de águas residuais.

**Tabela 4.1- VLE segundo a legislação em vigor e valores obtidos nos ensaios realizados somente com água**

|                                       | 220 °C,<br>tr = 30 min | 220 °C,<br>tr = 60 min | 230 °C | 240 °C | 260 °C | VLE       |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------|--------|--------|--------|-----------|
| Al, mg/L                              | < L.D.                 | < L.D.                 | < L.D. | 2,99   | 9,06   | 10        |
| Cu, total mg/L                        | 3,0                    | 2,6                    | 0,9    | 1,1    | 0,84   | 1,0       |
| Fe, total mg/L                        | < L.D.                 | 0,35                   | 0,5    | 0,47   | 0,94   | 2,0       |
| Zn, mg/L                              | 0,077                  | 0,33                   | 0,22   | 0,31   | 0,30   | -         |
| Ni, total mg/L                        | < L.D.                 | < L.D.                 | < L.D. | < L.D. | 0,22   | 2,0       |
| Sn, mg/L                              | < L.D.                 | < L.D.                 | < L.D. | 1,54   | 1,93   | -         |
| Halogenetos, mg/L                     | 200                    | 325                    | 400    | 400    | 250    | 1,0       |
| Pb, total mg/L                        | 0,83                   | 1,2                    | 4,71   | 11     | 1,6    | 1,0       |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O, mg/L | 0,03                   | 0,07                   | 0,14   | 0,50   | 1,03   | 0,5       |
| pH                                    | 7,70                   | 6,95                   | 4,77   | 6,69   | 7,73   | 6,0 – 9,0 |
| COT, mg/L                             | 990                    | 350                    | 206    | 1930   | 1213   | -         |

As soluções resultantes dos ensaios realizados somente com água apresentaram concentrações de alumínio, ferro total e níquel total inferiores aos VLE, o mesmo se verificou para o valor de pH. O chumbo presente nas soluções foi sempre superior ao VLE, com exceção do primeiro ensaio realizado a 220 °C.

Em relação ao cobre total, apenas as soluções de 225 °C e 260 °C não ultrapassaram o VLE e no que toca ao fenol, apenas a solução de 260 °C ultrapassou o VLE, no entanto, a solução resultante do ensaio a 240 °C atingiu o limite legal.

Em relação ao zinco e ao estanho não existe um VLE estabelecido, por isso não pode ser feita uma análise a este metal.

Os halogenetos estão presentes em grandes quantidades nas soluções, sendo que ultrapassam largamente o VLE estipulado, contudo, existe apenas o valor para a concentração de cloretos, não havendo referência ao bromo ou iodo. Sendo assim, a concentração de halogenetos foi comparada com o VLE para o cloro total.

Relativamente ao COT, não existe referência na legislação analisada; contudo, sabe-se que este é um indicador de poluição de águas. E as soluções analisadas contêm valores muito elevados deste parâmetro.

**Tabela 4.2- VLE segundo a legislação em vigor e valores obtidos nos ensaios realizados com 0,1 M NaOH**

|                                       | 220 °C | 240°C | 260 °C | 280 °C | VLE       |
|---------------------------------------|--------|-------|--------|--------|-----------|
| Al, mg/L                              | 13,43  | 701,9 | 335,1  | 164,0  | 10        |
| Cu, total mg/L                        | 0,87   | 4,2   | 3,7    | 4,9    | 1,0       |
| Fe, total mg/L                        | 0,35   | 0,57  | 0,55   | 0,33   | 2,0       |
| Zn, mg/L                              | 0,28   | 0,15  | 0,18   | 0,14   | -         |
| Ni, total mg/L                        | 0,38   | 0,17  | 0,57   | 0,32   | 2,0       |
| Sn, mg/L                              | 2,32   | 3,10  | 3,86   | 3,85   | -         |
| Halogenetos, mg/L                     | 250    | 1874  | 400    | 700    | 1,0       |
| Pb, total mg/L                        | 4,0    | 1,8   | 1,0    | 0,63   | 1,0       |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O, mg/L | 1,09   | 0,41  | 1,09   | 5,12   | 0,5       |
| pH                                    | 10,06  | 11,80 | 10,65  | 10,15  | 6,0 – 9,0 |
| COT, mg/L                             | 1753   | 1405  | 1889   | 3144   | -         |

Nas soluções 0,1 M NaOH, os parâmetros ferro total e níquel total estão em todas as soluções abaixo do VLE. Contrariamente aos restantes parâmetros que ultrapassam os limites legislados em quase todas as soluções.

O alumínio, os halogenetos e o pH encontram-se acima do VLE em todas as soluções analisadas, não podendo ser libertadas para o ambiente sem tratamento adicional.

**Tabela 4.3- VLE segundo a legislação em vigor e valores obtidos nos ensaios realizados com 1 M NaOH**

|  | 220 °C | 240°C | 260 °C | 280 °C | VLE       |
|--|--------|-------|--------|--------|-----------|
| <b>Al, mg/L</b>                          | 1158   | 6011  | 7145   | 10563  | 10        |
| <b>Cu, total mg/L</b>                    | 0,7    | 1,1   | 1,4    | 1,9    | 1,0       |
| <b>Fe, total mg/L</b>                    | 0,63   | 0,27  | 1,8    | 0,47   | 2,0       |
| <b>Zn, mg/L</b>                          | 0,45   | 0,23  | 0,18   | 1,26   | -         |
| <b>Ni, total mg/L</b>                    | 0,36   | 0,43  | 0,62   | 0,74   | 2,0       |
| <b>Sn, mg/L</b>                          | 25,7   | 24,75 | 865,4  | 826,9  | -         |
| <b>Halogenetos, mg/L</b>                 | 400    | 375   | 250    | 250    | 1,0       |
| <b>Pb, total mg/L</b>                    | 1,9    | 15,6  | 13,4   | 5,3    | 1,0       |
| <b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O, mg/L</b> | 2,75   | 3,06  | 1,23   | 4,88   | 0,5       |
| <b>pH</b>                                | 12,88  | 13,35 | 13,02  | 13,25  | 6,0 – 9,0 |
| <b>COT, mg/L</b>                         | 1871   | 1472  | 3063   | 9622   | -         |

Em relação aos ensaios realizados com soluções 1 M NaOH, os parâmetros ferro total e níquel total ficaram novamente abaixo dos VLE definidos pela legislação.

O parâmetro cobre está abaixo do VLE na primeira solução testada (220 °C), contudo, nas restantes ultrapassa este valor.

O alumínio, chumbo total, halogenetos, fenóis e pH estão claramente acima dos VLE definidos para estes parâmetros.

De facto, todas as soluções resultantes deste processo de desmantelamento apresentam valores superiores ao VLE o que condicionaria a sua descarga. Nomeadamente, as soluções resultantes dos ensaios realizados com NaOH apresentam valores de pH, halogenetos, COT e alumínio muito elevados pelo que necessitariam de um pré-tratamento de modo a cumprir os requisitos de descarga de águas residuais



## 5. Conclusões

Os ensaios realizados com as soluções de NaOH mostraram-se mais eficientes na remoção dos componentes presentes nas PCI.

O ensaio realizado com as condições mais agressivas, temperatura de 280 °C e concentração de NaOH de 1 M, foi o mais eficaz na remoção dos componentes, visto que não necessitou de qualquer etapa de agitação, ao contrário de todos os demais. Nestas condições foi também possível separar a camada epóxi, a camada de fibra de vidro e a camada condutora de cobre.

A dissolução dos metais presentes nas PCI para as soluções, à exceção do alumínio, foi pouco significativa. O alumínio foi o metal mais dissolvido, 152,5 g/kg PCI, devido essencialmente à danificação dos componentes ricos neste metal. No entanto, as soluções apresentaram valores acima dos permitidos para descarga de águas residuais na maioria dos parâmetros, o que impossibilita a descarga para o meio ambiente e, conseqüentemente, a necessidade de um tratamento prévio antes da descarga.



## 6. Considerações para trabalhos futuros

A extração de metais de PCI é feita atualmente através de várias técnicas – pirometalurgia, hidrometalurgia, biometalurgia, entre outras; contudo, a técnica usada neste trabalho é inovadora: A remoção de componentes e das diferentes camadas de PCI apenas recorrendo a temperatura e a uma solução de NaOH de 0,1 M ou 1 M. Seria interessante avaliar o uso de outros solventes para o mesmo fim, podendo ser orgânicos ou inorgânicos.

Também seria igualmente interessante o uso de diferentes tipos de PCI (fenólicas, epóxicas, entre outras) e discutir quais as variações resultantes deste fator, quando sujeitas às mesmas condições experimentais.

Fica também como consideração para trabalhos futuros, a aplicação de técnicas para a recuperação dos metais dissolvidos nas soluções, visto que alguns apresentam concentrações elevadas.

Em relação às PCI cujas camadas conseguem ser separadas (280 °C; 1 M NaOH), seria interessante a purificação da camada condutora de cobre que se consegue retirar e a sua possível utilização num outro processo.



## 7. Referências

- Afroz, R., Masud, M. M., Akhtar, R., and Duasa, J. B., 2013, Survey and analysis of public knowledge, awareness and willingness to pay in Kuala Lumpur, Malaysia—a case study on household WEEE management: *Journal of Cleaner Production*, v. 52, p. 185-193.
- Akcil, A., Erust, C., Gahan, C. S., Ozgun, M., Sahin, M., and Tuncuk, A., 2015, Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants—a review: *Waste Management*, v. 45, p. 258-271.
- Almeida, M. A. M. d. F., 1987, Hidrometalurgia dos minérios auríferos.
- Andersson, M., Wedel, M. K., Forsgren, C., and Christéen, J., 2012, Microwave assisted pyrolysis of residual fractions of waste electrical and electronics equipment: *Minerals Engineering*, v. 29, p. 105-111.
- APHA, 1998, Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA American Public Health Association.
- Appleton, T., Colder, R., Kingman, S., Lowndes, I., and Read, A., 2005, Microwave technology for energy-efficient processing of waste: *Applied energy*, v. 81, no. 1, p. 85-113.
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., and 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*, v. 33, no. 4, p. 935-941.
- Chien, Y.-C., Wang, H. P., Lin, K.-S., and Yang, Y.-W., 2000, Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water: *Water Research*, v. 34, no. 17, p. 4279-4283.
- Choi, M.-S., Cho, K.-S., Kim, D.-S., and Kim, D.-J., 2004, Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*: *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 39, no. 11-12, p. 2973-2982.
- Choubey, P. K., Panda, R., Jha, M. K., Lee, J.-c., and Pathak, D., 2015, Recovery of copper and recycling of acid from the leach liquor of discarded Printed Circuit Boards (PCBs): *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 269-275.
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., Koh, S. L., and Rosa, P., 2015, Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p. 263-272.
- Cui, J., and Forssberg, E., 2003, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review: *Journal of hazardous materials*, v. 99, no. 3, p. 243-263.
- Cui, J., and Zhang, L., 2008, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review: *Journal of hazardous materials*, v. 158, no. 2, p. 228-256.
- Dorin, R., and Woods, R., 1991, Determination of leaching rates of precious metals by electrochemical techniques: *Journal of applied electrochemistry*, v. 21, no. 5, p. 419-424.
- Ehrlich, H., 1997, Microbes and metals: *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 48, no. 6, p. 687-692.
- Estrada-Ruiz, R., Flores-Campos, R., Gámez-Altamirano, H., and Velarde-Sánchez, E., 2016, Separation of the metallic and non-metallic fraction from printed circuit boards employing green technology: *Journal of hazardous materials*, v. 311, p. 91-99.
- Ficeriová, J., Baláž, P., and Gock, E., 2011, Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste: *Acta Montanistica Slovaca*, v. 16, no. 2, p. 128.
- Gameiro, M. L. F., Machado, R. M., Ismael, M. R. C., Reis, M. T. A., and Carvalho, J. M., 2010, Copper extraction from ammoniacal medium in a pulsed sieve-plate column with LIX 84-I: *Journal of hazardous materials*, v. 183, no. 1, p. 165-175.

- Guan, J., Wang, J., Min, X., and Wu, W., 2012, The products characteristics of calcium-basic compounds pyrolysis with waste printed circuit boards (PCB): *Procedia Environmental Sciences*, v. 16, p. 461-468.
- Guo, J., Guo, J., and Xu, Z., 2009, Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: a review: *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, no. 2, p. 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*, v. 156, p. 199-205.
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., and Alam, S., 2013, Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin: *Hydrometallurgy*, v. 133, p. 84-93.
- Hadi, P., Xu, M., Lin, C. S., Hui, C.-W., and McKay, G., 2015, Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization: *Journal of hazardous materials*, v. 283, p. 234-243.
- Hall, W. J., and Williams, P. T., 2007, Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards: *Resources, Conservation and Recycling*, v. 51, no. 3, p. 691-709.
- He, W., Li, G., Ma, X., Wang, H., Huang, J., Xu, M., and Huang, C., 2006, WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China: *Journal of hazardous materials*, v. 136, no. 3, p. 502-512.
- Hilson, G., and Monhemius, A., 2006, Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?: *Journal of Cleaner production*, v. 14, no. 12, p. 1158-1167.
- 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*, v. 164, no. 2, p. 399-408.
- Instituto Nacional de Estatística, I. P., 2016, *Estatísticas dos Resíduos 2014*, p. 106.
- Jadhav, U., and Hocheng, H., 2015, Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces: *Scientific reports*, v. 5.
- Jha, M. K., Choubey, P. K., Kumari, A., Kumar, R., Kumar, V., and Lee, J.-c., Leaching of lead from solder material used in electrical and electronic equipment, *in* *Proceedings Proceedings of second symposium on Recycling of waste II2011*, National Metallurgy Laboratory, Jamshedpur, p. 25-31.
- Jha, M. K., Kumari, A., and Choubey, P. K., 2010, E-waste recycling: alternative metal resources: *Mineral and Metal Review*, no. 5, p. 50-53.
- Jha, M. K., Kumari, A., Choubey, P. K., Lee, J.-c., Kumar, V., and Jeong, J., 2012, Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs): *Hydrometallurgy*, v. 121, p. 28-34.
- Khanna, R., Cayumil, R., Mukherjee, P., and Sahajwalla, V., 2014, A novel recycling approach for transforming waste printed circuit boards into a material resource: *Procedia Environmental Sciences*, v. 21, p. 42-54.
- Kim, E.-y., Kim, M.-s., Lee, J.-c., Jha, M. K., Yoo, K., and Jeong, J., 2008, Effect of cuprous ions on Cu leaching in the recycling of waste PCBs, using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution: *Minerals Engineering*, v. 21, no. 1, p. 121-128.
- Kumar, V., Lee, J.-c., Jeong, J., Jha, M. K., Kim, B.-s., and Singh, R., 2015, Recycling of printed circuit boards (PCBs) to generate enriched rare metal concentrate: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 805-813.
- Kuyucak, N., and Akcil, A., 2013, Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes: *Minerals Engineering*, v. 50, p. 13-29.
- Lee, C.-H., Tang, L.-W., and Popuri, S. R., 2010, A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching: *Waste Management & Research*.

- Li, J., Lu, H., Guo, J., Xu, Z., and Zhou, Y., 2007, Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards: *Environmental science & technology*, v. 41, no. 6, p. 1995-2000.
- Li, J., and Xu, Z., 2010, Environmental friendly automatic line for recovering metal from waste printed circuit boards: *Environmental science & technology*, v. 44, no. 4, p. 1418-1423.
- Li, K., and Xu, Z., 2015, Application of supercritical water to decompose brominated epoxy resin and environmental friendly recovery of metals from waste memory module: *Environmental science & technology*, v. 49, no. 3, p. 1761-1767.
- Liang, G., Mo, Y., and Zhou, Q., 2010, Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles: *Enzyme and Microbial Technology*, v. 47, no. 7, p. 322-326.
- Long, L., Sun, S., Zhong, S., Dai, W., Liu, J., and Song, W., 2010, Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards: *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, no. 1, p. 626-632.
- Lu, H.-z., Li, J., Guo, J., and Xu, Z.-m., 2008, Dynamics of spherical metallic particles in cylinder electrostatic separators/purifiers: *Journal of hazardous materials*, v. 156, no. 1, p. 74-79.
- Lu, Y., and Xu, Z., 2016, Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective: *Resources, Conservation and Recycling*, v. 113, p. 28-39.
- Menikpura, S., Santo, A., and Hotta, Y., 2014, Assessing the climate co-benefits from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) recycling in Japan: *Journal of Cleaner Production*, v. 74, p. 183-190.
- Montero, R., Guevara, A., and dela Torre, E., 2012, Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using Leaching Column Technique: *Journal of Earth Science and Engineering*, v. 2, no. 10, p. 590.
- Moraes, V. T. d., 2011, Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos: Universidade de São Paulo.
- Morin, D., Lips, A., Pinches, T., Huisman, J., Frias, C., Norberg, A., and Forssberg, E., 2006, BioMinE—Integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe: *Hydrometallurgy*, v. 83, no. 1, p. 69-76.
- Murugan, R. V., Bharat, S., Deshpande, A. P., Varughese, S., and Haridoss, P., 2008, Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model: *Powder Technology*, v. 183, no. 2, p. 169-176.
- Navarro, R., Saucedo, I., Lira, M., and Guibal, E., 2010, Gold (III) recovery from HCl solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with an ionic liquid (Cyphos IL-101): *Separation Science and Technology*, v. 45, no. 12-13, p. 1950-1962.
- Ojeda, M., Perino, E., and Ruiz, M. d. C., 2009, Gold extraction by chlorination using a pyrometallurgical process: *Minerals Engineering*, v. 22, no. 4, p. 409-411.
- Pant, D., Joshi, D., Upreti, M. K., and Kotnala, R. K., 2012, Chemical and biological extraction of metals present in E waste: a hybrid technology: *Waste management*, v. 32, no. 5, p. 979-990.
- Park, Y. J., and Fray, D. J., 2009, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards: *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, no. 2, p. 1152-1158.
- Petter, P., Veit, H. M., and Bernardes, A. M., 2014, Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones: *Waste management*, v. 34, no. 2, p. 475-482.
- Quinet, P., Proost, J., and Van Lierde, A., 2005, Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes: *Minerals and Metallurgical Processing*, v. 22, no. 1, p. 17-22.

- Rahmani, M., Nabizadeh, R., Yaghmaeian, K., Mahvi, A. H., and Yunesian, M., 2014, Estimation of waste from computers and mobile phones in Iran: Resources, Conservation and Recycling, v. 87, p. 21-29.
- Sağ, Y., 2001, Biosorption of heavy metals by fungal biomass and modeling of fungal biosorption: a review: Separation & Purification Reviews, v. 30, no. 1, p. 1-48.
- Sahin, M., Akcil, A., Erust, C., Altynbek, S., Gahan, C. S., and Tuncuk, A., 2015, A Potential Alternative for Precious Metal Recovery from E-waste: Iodine Leaching: Separation Science and Technology, v. 50, no. 16, p. 2587-2595.
- Sanyal, S., Ke, Q., Zhang, Y., Ngo, T., Carrell, J., Zhang, H., and Dai, L. L., 2013, Understanding and optimizing delamination/recycling of printed circuit boards using a supercritical carbon dioxide process: Journal of cleaner production, v. 41, p. 174-178.
- Sheng, P. P., and Etsell, T. H., 2007, Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia: Waste management & research, v. 25, no. 4, p. 380-383.
- Shent, H., Pugh, R., and Forssberg, E., 1999, A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics: Resources, Conservation and Recycling, v. 25, no. 2, p. 85-109.
- Sun, J., Wang, W., Liu, Z., and Ma, C., 2011, Recycling of waste printed circuit boards by microwave-induced pyrolysis and featured mechanical processing: Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, no. 20, p. 11763-11769.
- Syed, S., 2012, Recovery of gold from secondary sources—a review: Hydrometallurgy, v. 115, p. 30-51.
- Tan, Z., He, Y., Xie, W., Duan, C., Zhou, E., and Yu, Z., 2011, Size distribution of wet crushed waste printed circuit boards: Mining Science and Technology (China), v. 21, no. 3, p. 359-363.
- Tanriverdi, M., Mordoğan, H., and İpekoğlu, Ü., 2005, Leaching of Ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate: Minerals engineering, v. 18, no. 3, p. 363-365.
- Tripathi, A., Kumar, M., Sau, D., Agrawal, A., Chakravarty, S., and Mankhand, T., 2012, Leaching of gold from the waste mobile phone printed circuit boards (PCBs) with ammonium thiosulphate: International Journal of Metallurgical Engineering, v. 1, no. 2, p. 17-21.
- Tsydenova, O., and Bengtsson, M., 2011, Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment: Waste Management, v. 31, no. 1, p. 45-58.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E., and Devenci, H., 2012, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling: Minerals engineering, v. 25, no. 1, p. 28-37.
- Van Nguyen, N., Lee, J.-c., Jha, M. K., Yoo, K., and Jeong, J., 2009, Copper recovery from low concentration waste solution using Dowex G-26 resin: Hydrometallurgy, v. 97, no. 3, p. 237-242.
- Veit, H. M., Diehl, T. R., Salami, A. P., Rodrigues, J. d. S., Bernardes, A. M., and Tenório, J. A. S., 2005, Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap: Waste management, v. 25, no. 1, p. 67-74.
- Verma, H. R., Singh, K. K., and Mankhand, T. R., 2016, Dissolution and separation of brominated epoxy resin of waste printed circuit boards by using di-methyl formamide: Journal of Cleaner Production, v. 139, p. 586-596.
- Wang, F., Zhao, Y., Zhang, T., Duan, C., and Wang, L., 2015, Mineralogical analysis of dust collected from typical recycling line of waste printed circuit boards: Waste Management, v. 43, p. 434-441.
- Wang, H., Hirahara, M., Goto, M., and Hirose, T., 2004, Extraction of flame retardants from electronic printed circuit board by supercritical carbon dioxide: The Journal of supercritical fluids, v. 29, no. 3, p. 251-256.

- Williams, E., 2011, Environmental effects of information and communications technologies: *Nature*, v. 479, no. 7373, p. 354-358.
- Wong, M., Wu, S., Deng, W., Yu, X., Luo, Q., Leung, A., Wong, C., Luksemburg, W., and Wong, A., 2007, Export of toxic chemicals—a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling: *Environmental Pollution*, v. 149, no. 2, p. 131-140.
- Wu, J., Li, J., and Xu, Z., 2008, Electrostatic separation for multi-size granule of crushed printed circuit board waste using two-roll separator: *Journal of Hazardous materials*, v. 159, no. 2, p. 230-234.
- Xing, M., and Zhang, F.-S., 2013, Degradation of brominated epoxy resin and metal recovery from waste printed circuit boards through batch sub/supercritical water treatments: *Chemical engineering journal*, v. 219, p. 131-136.
- Xiu, F.-R., Qi, Y., and Zhang, F.-S., 2013, Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process: *Waste management*, v. 33, no. 5, p. 1251-1257.
- Xiu, F.-R., and Zhang, F.-S., 2010, Materials recovery from waste printed circuit boards by supercritical methanol: *Journal of hazardous materials*, v. 178, no. 1, p. 628-634.
- , 2012, Size-controlled preparation of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles from waste printed circuit boards by supercritical water combined with electrokinetic process: *Journal of hazardous materials*, v. 233, p. 200-206.
- Xu, Y., Li, J., and Liu, L., 2016, Current Status and Future Perspective of Recycling Copper by Hydrometallurgy from Waste Printed Circuit Boards: *Procedia Environmental Sciences*, v. 31, p. 162-170.
- Yamane, L. H., 2012, Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico: Universidade de São Paulo.
- Yamane, L. H., de Moraes, V. T., Espinosa, D. C., and Tenorio, J. A., 2011, Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers: *Waste Manag*, v. 31, no. 12, p. 2553-2558.
- Yang, T., Xu, Z., Wen, J., and Yang, L., 2009, Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*: *Hydrometallurgy*, v. 97, no. 1, p. 29-32.
- Yazici, E., and Deveci, H., 2013, Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-NaCl solutions: *Hydrometallurgy*, v. 139, p. 30-38.
- Yoo, J.-M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J.-c., and Kim, W., 2009, Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill: *Waste Management*, v. 29, no. 3, p. 1132-1137.
- Yoshida, A., Terazono, A., Ballesteros, F. C., Nguyen, D.-Q., Sukandar, S., Kojima, M., and Sakata, S., 2016, E-waste recycling processes in Indonesia, the Philippines, and Vietnam: A case study of cathode ray tube TVs and monitors: *Resources, Conservation and Recycling*, v. 106, p. 48-58.
- Zeng, 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*, v. 16, p. 590-597.
- Zhou, Y., and Qiu, K., 2010, A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards: *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, no. 1, p. 823-828.
- Zhou, Y., Wu, W., and Qiu, K., 2010, Recovery of materials from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis and vacuum centrifugal separation: *Waste management*, v. 30, no. 11, p. 2299-2304.
- , 2011, Recycling of organic materials and solder from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis-centrifugation coupling technology: *Waste management*, v. 31, no. 12, p. 2569-2576.

## Anexos

## ANEXO I – CURVAS DE CALIBRAÇÃO E CÁLCULOS AUXILIARES

## Curva de calibração de alumínio

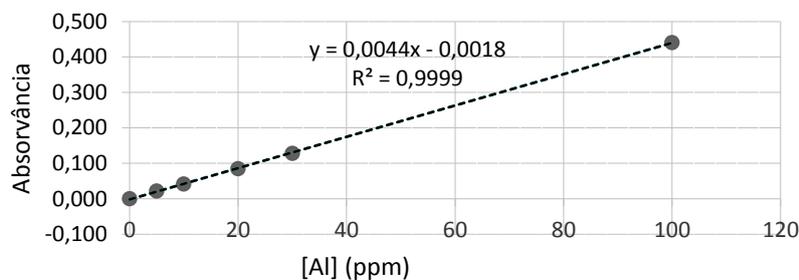


FIGURA I. 1- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA ALUMÍNIO

TABELA I. 1- RESULTADOS DA ANÁLISE AO ALUMÍNIO

|                         | Abs <sub>corr</sub> | [Al]<br>(mg/L) | V <sub>sol</sub><br>(mL) | Fator<br>diluição<br>corrigido | [Al] <sub>corr</sub><br>(mg/L) | [Al] (g)/<br>V <sub>sol</sub> | m <sub>f</sub> (g) | [Al]<br>(mg/kg) |
|-------------------------|---------------------|----------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> O 240 °C | 0,011               | 2,91           | 100                      | 1,0                            | 3,0                            | 0,3                           | 9,96               | 30,1            |
| H <sub>2</sub> O 260 °C | 0,038               | 9,05           | 100                      | 1,0                            | 9,1                            | 0,9                           | 9,78               | 92,7            |
| 0,1 M NaOH 220 °C       | 0,057               | 13,36          | 100                      | 1,0                            | 13,4                           | 1,3                           | 10,37              | 129,5           |
| 0,1 M NaOH 240 °C       | 0,029               | 7,00           | 300                      | 100,3                          | 701,9                          | 210,6                         | 22,80              | 9235,1          |
| 0,1 M NaOH 260 °C       | 0,057               | 13,36          | 100                      | 25,1                           | 335,1                          | 33,5                          | 6,58               | 5092,6          |
| 0,1 M NaOH 280 °C       | 0,027               | 6,55           | 100                      | 25,1                           | 164,0                          | 16,4                          | 7,44               | 2203,8          |
| 1 M NaOH 220 °C         | 0,018               | 4,50           | 100                      | 257,3                          | 1157,6                         | 115,8                         | 6,49               | 17837           |
| 1 M NaOH 240 °C         | 0,117               | 27,00          | 100                      | 264,6                          | 7145                           | 714,5                         | 8,31               | 85979           |
| 1 M NaOH 260 °C         | 0,253               | 57,91          | 100                      | 103,8                          | 6011                           | 601,1                         | 4,05               | 148419          |
| 1 M NaOH 280 °C         | 0,183               | 42,00          | 100                      | 251,5                          | 10563                          | 1056,3                        | 6,58               | 160532          |

## Curva de calibração de zinco

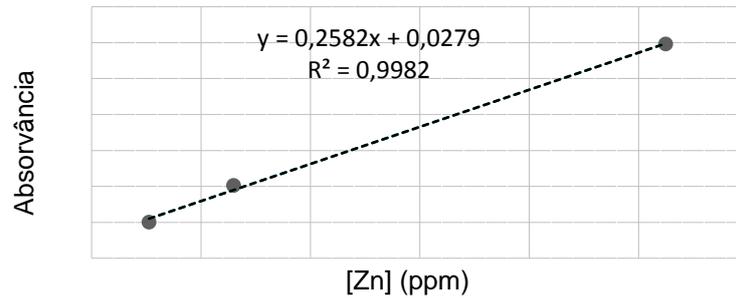


FIGURA I. 2- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O ZINCO

TABELA I. 2- RESULTADOS DA ANÁLISE AO ZINCO

|                                      | Abs    | [Zn]<br>(mg/L) | Vi<br>(ml) | Fator<br>diluição<br>corr. | [Zn]<br>Corr<br>(mg/L) | [Zn]<br>(g)/V <sub>sol</sub> | mf (g) | [Zn]<br>(mg/kg) |
|--------------------------------------|--------|----------------|------------|----------------------------|------------------------|------------------------------|--------|-----------------|
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 30 min | 0,000  | 0,0772         | 100        | 1,001                      | 0,077                  | 0,008                        | 47,56  | 0,162           |
| H <sub>2</sub> O 225 °C, tr = 60 min | 0,068  | 0,3318         | 100        | 1,001                      | 0,332                  | 0,033                        | 22,8   | 1,457           |
| H <sub>2</sub> O 225 °C              | 0,0378 | 0,2187         | 100        | 1,001                      | 0,219                  | 0,022                        | 6,68   | 3,278           |
| H <sub>2</sub> O 240 °C              | 0,062  | 0,3094         | 100        | 1,001                      | 0,310                  | 0,031                        | 9,96   | 3,109           |
| H <sub>2</sub> O 260 °C              | 0,058  | 0,2944         | 100        | 1,002                      | 0,295                  | 0,029                        | 9,78   | 3,016           |
| 0,1 M NaOH 220 °C                    | 0,053  | 0,2757         | 100        | 1,005                      | 0,277                  | 0,028                        | 10,37  | 2,671           |
| 0,1 M NaOH 240°C                     | 0,020  | 0,1521         | 300        | 1,003                      | 0,152                  | 0,046                        | 22,8   | 2,006           |
| 0,1 M NaOH 260 °C                    | 0,028  | 0,1820         | 100        | 1,003                      | 0,183                  | 0,018                        | 6,58   | 2,775           |
| 0,1 M NaOH 280 °C                    | 0,016  | 0,1371         | 100        | 1,002                      | 0,137                  | 0,014                        | 7,44   | 1,846           |
| 1 M NaOH 220 °C                      | 0,097  | 0,4404         | 100        | 1,029                      | 0,453                  | 0,045                        | 6,49   | 6,983           |
| 1 M NaOH 240 °C                      | 0,025  | 0,1708         | 100        | 1,059                      | 0,181                  | 0,018                        | 8,31   | 2,175           |
| 1 M NaOH 260 °C                      | 0,038  | 0,2195         | 100        | 1,038                      | 0,228                  | 0,023                        | 4,05   | 5,625           |
| 1 M NaOH 280 °C                      | 0,046  | 0,2494         | 100        | 5,030                      | 1,255                  | 0,125                        | 6,58   | 19,068          |

## Curva de calibração de cobre

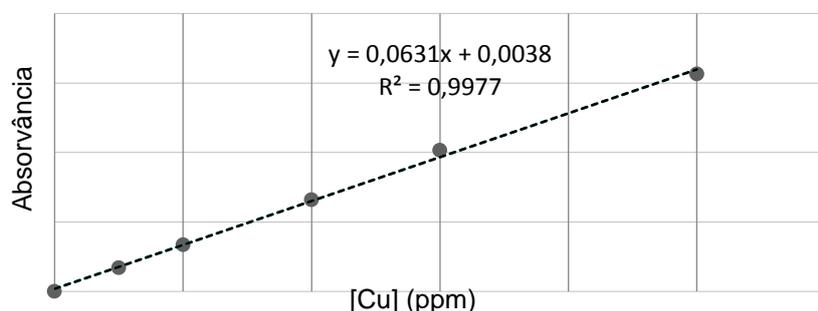


FIGURA I. 3- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O COBRE

TABELA I. 3- RESULTADOS DA ANÁLISE AO COBRE

|                                      | Abs   | [Cu]<br>(mg/L) | V <sub>i</sub><br>(mL) | Fator<br>diluição<br>corr. | [Cu]<br>corr.<br>(mg/L) | [Cu]<br>(g)/V <sub>sol</sub> | m <sub>f</sub> (g) | [Cu]<br>(mg/kg) |
|--------------------------------------|-------|----------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 30 min | 0,183 | 2,960          | 100                    | 1,00                       | 2,963                   | 0,296                        | 47,56              | 6,23            |
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 60 min | 0,159 | 2,580          | 100                    | 1,00                       | 2,583                   | 0,258                        | 22,8               | 11,33           |
| H <sub>2</sub> O 225 °C              | 0,055 | 0,932          | 100                    | 1,00                       | 0,933                   | 0,093                        | 12,49              | 7,47            |
| H <sub>2</sub> O 240 °C              | 0,067 | 1,122          | 100                    | 1,00                       | 1,123                   | 0,112                        | 9,96               | 11,28           |
| H <sub>2</sub> O 260 °C              | 0,049 | 0,837          | 100                    | 1,00                       | 0,838                   | 0,084                        | 9,78               | 8,57            |
| 0,1 M NaOH 220 °C                    | 0,051 | 0,868          | 100                    | 1,01                       | 0,873                   | 0,087                        | 10,37              | 8,42            |
| 0,1 M NaOH 240 °C                    | 0,263 | 4,228          | 300                    | 1,00                       | 4,239                   | 1,272                        | 22,8               | 55,78           |
| 0,1 M NaOH 260 °C                    | 0,232 | 3,737          | 100                    | 1,00                       | 3,748                   | 0,375                        | 6,58               | 56,96           |
| 0,1 M NaOH 280 °C                    | 0,304 | 4,878          | 100                    | 1,00                       | 4,888                   | 0,489                        | 7,44               | 65,70           |
| 1 M NaOH 220 °C                      | 0,042 | 0,726          | 100                    | 1,03                       | 0,747                   | 0,075                        | 6,49               | 11,51           |
| 1 M NaOH 240 °C                      | 0,079 | 1,312          | 100                    | 1,06                       | 1,389                   | 0,139                        | 8,31               | 16,71           |
| 1 M NaOH 260 °C                      | 0,062 | 1,043          | 100                    | 1,04                       | 1,082                   | 0,108                        | 4,05               | 26,73           |
| 1 M NaOH 280 °C                      | 0,020 | 0,377          | 100                    | 5,03                       | 1,897                   | 0,190                        | 6,58               | 28,83           |

## Curva de calibração de ferro

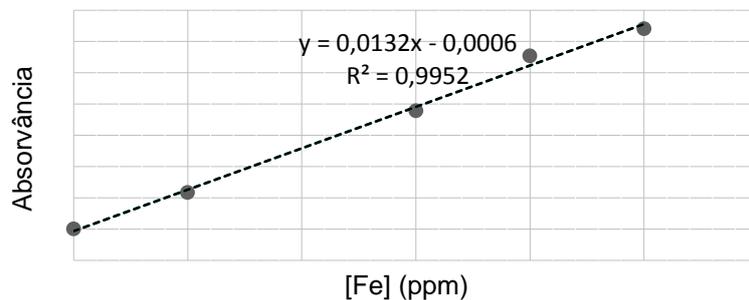


FIGURA I. 4- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O FERRO

TABELA I. 4- RESULTADOS DA ANÁLISE AO FERRO

|                                      | Abs    | [Fe]<br>(mg/L) | V <sub>i</sub><br>(ml) | Fator<br>diluição<br>corr. | [Fe]<br>corr.<br>(mg/L) | [Fe]<br>(g)/V <sub>sol</sub> | m <sub>f</sub><br>(g) | [Fe]<br>(mg/kg) |
|--------------------------------------|--------|----------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 60 min | 0,0040 | 0,348          | 100                    | 1,00                       | 0,349                   | 0,035                        | 22,8                  | 1,53            |
| H <sub>2</sub> O 225 °C              | 0,0064 | 0,530          | 100                    | 1,00                       | 0,531                   | 0,053                        | 12,49                 | 4,25            |
| H <sub>2</sub> O 260 °C              | 0,0056 | 0,470          | 100                    | 1,00                       | 0,471                   | 0,047                        | 9,78                  | 4,81            |
| 0,1 M NaOH 220 °C                    | 0,0118 | 0,939          | 100                    | 1,01                       | 0,944                   | 0,094                        | 10,37                 | 9,10            |
| 0,1 M NaOH 240°C                     | 0,0040 | 0,348          | 300                    | 1,00                       | 0,349                   | 0,105                        | 22,8                  | 4,60            |
| 0,1 M NaOH 260 °C                    | 0,0069 | 0,568          | 100                    | 1,00                       | 0,570                   | 0,057                        | 6,58                  | 8,66            |
| 0,1 M NaOH 280 °C                    | 0,0067 | 0,553          | 100                    | 1,00                       | 0,554                   | 0,055                        | 7,44                  | 7,45            |
| 1 M NaOH 220 °C                      | 0,0036 | 0,318          | 100                    | 1,03                       | 0,327                   | 0,033                        | 6,49                  | 5,04            |
| 1 M NaOH 240 °C                      | 0,0027 | 1,038          | 100                    | 5,29                       | 5,492                   | 0,549                        | 8,31                  | 66,09           |
| 1 M NaOH 260 °C                      | 0,0074 | 1,105          | 100                    | 1,04                       | 1,147                   | 0,115                        | 4,05                  | 28,33           |
| 1 M NaOH 280 °C                      | 0,0040 | 0,384          | 100                    | 1,10                       | 0,423                   | 0,042                        | 6,58                  | 6,42            |

## Curva de calibração de chumbo

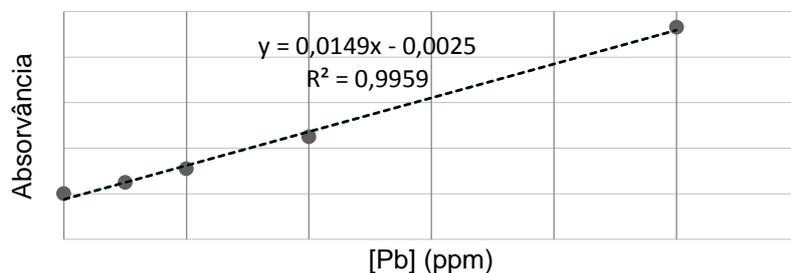


FIGURA I. 5- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CHUMBO

TABELA I. 5- RESULTADOS DA ANÁLISE AO CHUMBO

|                                      | Abs   | [Pb]<br>(mg/L) | V <sub>i</sub><br>(mL) | Fator<br>diluição<br>corr. | [Pb]<br>corr.<br>(mg/L) | [Pb]<br>(g)/V <sub>sol</sub> | m <sub>f</sub> (g) | [Pb]<br>(mg/kg) |
|--------------------------------------|-------|----------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 30 min | 0,010 | 0,830          | 100                    | 1,00                       | 0,83                    | 0,08                         | 47,56              | 1,75            |
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 60 min | 0,015 | 1,170          | 100                    | 1,00                       | 1,17                    | 0,12                         | 22,8               | 5,14            |
| H <sub>2</sub> O 225 °C              | 0,067 | 4,707          | 100                    | 1,00                       | 4,71                    | 0,47                         | 12,49              | 37,73           |
| H <sub>2</sub> O 240 °C              | 0,030 | 2,190          | 100                    | 5,01                       | 10,96                   | 1,10                         | 9,96               | 110,07          |
| H <sub>2</sub> O 260 °C              | 0,022 | 1,646          | 100                    | 1,00                       | 1,65                    | 0,16                         | 9,78               | 16,87           |
| 0,1 M NaOH 220 °C                    | 0,057 | 4,027          | 100                    | 1,01                       | 4,05                    | 0,40                         | 10,37              | 39,03           |
| 0,1 M NaOH 240 °C                    | 0,024 | 1,782          | 300                    | 1,00                       | 1,79                    | 0,54                         | 22,8               | 23,51           |
| 0,1 M NaOH 260 °C                    | 0,012 | 0,966          | 100                    | 1,00                       | 0,97                    | 0,10                         | 6,58               | 14,72           |
| 0,1 M NaOH 280 °C                    | 0,007 | 0,626          | 100                    | 1,00                       | 0,63                    | 0,06                         | 7,44               | 8,43            |
| 1 M NaOH 220 °C                      | 0,025 | 1,850          | 100                    | 1,03                       | 1,90                    | 0,19                         | 6,49               | 29,34           |
| 1 M NaOH 240 °C                      | 0,035 | 2,531          | 100                    | 5,29                       | 13,39                   | 1,34                         | 8,31               | 161,17          |
| 1 M NaOH 260 °C                      | 0,042 | 3,007          | 100                    | 5,19                       | 15,61                   | 1,56                         | 4,05               | 385,32          |
| 1 M NaOH 280 °C                      | 0,012 | 0,966          | 100                    | 5,50                       | 5,31                    | 0,53                         | 6,58               | 80,74           |

Curva de calibração de níquel

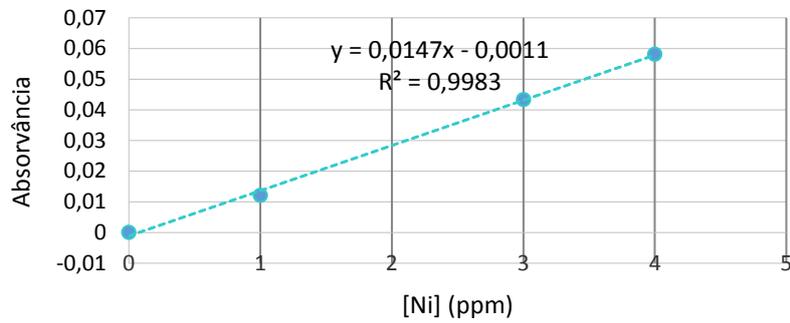


Figura I. 6- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O NÍQUEL

TABELA I. 6- RESULTADOS DA ANÁLISE AO NÍQUEL

|                         | Abs    | [Ni] (mg/L) | V <sub>i</sub> (mL) | Fator diluição corr. | [Ni] corr. (mg/L) | [Ni] (g)/V <sub>sol</sub> | m <sub>f</sub> (g) | [Ni] (mg/kg) |
|-------------------------|--------|-------------|---------------------|----------------------|-------------------|---------------------------|--------------------|--------------|
| H <sub>2</sub> O 260 °C | 0,0014 | 0,170       | 100                 | 1,00                 | 0,17              | 0,02                      | 9,78               | 1,74         |
| 0,1 M NaOH 220 °C       | 0,0038 | 0,333       | 100                 | 1,01                 | 0,34              | 0,03                      | 10,37              | 3,23         |
| 0,1 M NaOH 240°C        | 0,0007 | 0,122       | 300                 | 1,00                 | 0,12              | 0,04                      | 22,8               | 1,62         |
| 0,1 M NaOH 260 °C       | 0,0065 | 0,517       | 100                 | 1,00                 | 0,52              | 0,05                      | 6,58               | 7,88         |
| 0,1 M NaOH 280 °C       | 0,0029 | 0,272       | 100                 | 1,00                 | 0,27              | 0,03                      | 7,44               | 3,66         |
| 1 M NaOH 220 °C         | 0,0034 | 0,306       | 100                 | 1,03                 | 0,32              | 0,03                      | 6,49               | 4,85         |
| 1 M NaOH 240 °C         | 0,0068 | 0,576       | 100                 | 1,06                 | 0,61              | 0,06                      | 8,31               | 7,34         |
| 1 M NaOH 260 °C         | 0,0043 | 0,367       | 100                 | 1,04                 | 0,38              | 0,04                      | 4,05               | 9,41         |
| 1 M NaOH 280 °C         | 0,0090 | 0,687       | 100                 | 1,10                 | 0,76              | 0,08                      | 6,58               | 11,49        |

## Curva de calibração de estanho

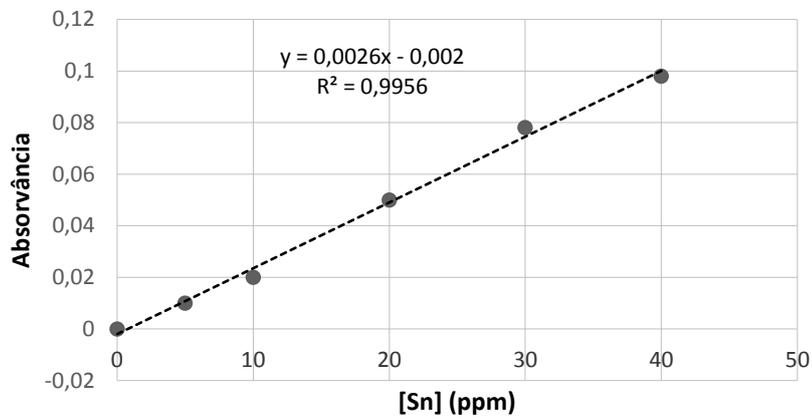


FIGURA I. 7- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O ESTANHO

TABELA I. 7- RESULTADOS DA ANÁLISE AO ESTANHO

|                              | Abs   | [Sn]<br>(mg/L) | V <sub>i</sub><br>(mL) | Fator<br>diluição<br>corr. | [Sn] corr.<br>(mg/L) | [Sn]<br>(g)/V <sub>sol</sub> | m <sub>f</sub> (g) | [Sn]<br>(mg/kg) |
|------------------------------|-------|----------------|------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------|-----------------|
| <b>H<sub>2</sub>O 240 °C</b> | 0,002 | 1,54           | 100                    | 1,0                        | 1,54                 | 0,15                         | 9,96               | 15,5            |
| <b>H<sub>2</sub>O 260 °C</b> | 0,003 | 1,92           | 100                    | 1,0                        | 1,93                 | 0,19                         | 9,78               | 19,7            |
| <b>0,1 M NaOH 220 °C</b>     | 0,004 | 2,31           | 100                    | 1,0                        | 2,32                 | 0,23                         | 10,37              | 22,4            |
| <b>0,1 M NaOH 240 °C</b>     | 0,006 | 3,08           | 300                    | 1,0                        | 3,09                 | 0,93                         | 22,8               | 40,6            |
| <b>0,1 M NaOH 260 °C</b>     | 0,008 | 3,85           | 100                    | 1,0                        | 3,86                 | 0,39                         | 6,58               | 58,6            |
| <b>0,1 M NaOH 280 °C</b>     | 0,008 | 3,85           | 100                    | 1,0                        | 3,85                 | 0,39                         | 7,44               | 51,8            |
| <b>1 M NaOH 220 °C</b>       | 0,063 | 25,00          | 100                    | 1,0                        | 25,73                | 2,57                         | 6,49               | 396,4           |
| <b>1 M NaOH 240 °C</b>       | 0,06  | 23,85          | 100                    | 1,0                        | 24,75                | 2,48                         | 8,31               | 611,2           |
| <b>1 M NaOH 260 °C</b>       | 0,043 | 17,31          | 100                    | 50,0                       | 865,4                | 86,54                        | 4,05               | 10414           |
| <b>1 M NaOH 280 °C</b>       | 0,041 | 16,54          | 100                    | 50,0                       | 826,9                | 82,69                        | 6,58               | 12567           |

## Curva de calibração de fenol

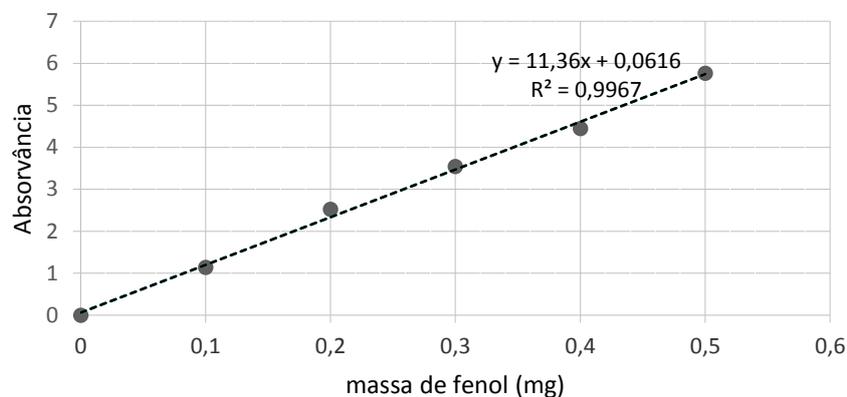


FIGURA I. 8- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O FENOL

TABELA I. 8- RESULTADOS DA ANÁLISE AO FENOL

|                                      | Abs    | [C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O]<br>(mg/L) | V <sub>i</sub><br>(mL) | Fator<br>diluição | [C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O]<br>corr.<br>(mg/L) | [C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O]<br>(g)/V <sub>sol</sub> | m <sub>f</sub> (g) | [C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O]<br>(mg/kg) |
|--------------------------------------|--------|---|------------------------|-------------------|--|---|--------------------|--|
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 30 min | 0,1866 | 0,0075                                      | 100                    | 4                 | 0,03   | 0,003   | 47,56              | 0,06   |
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 60 min | 0,2944 | 0,0170                                      | 100                    | 4                 | 0,07   | 0,007   | 22,8               | 0,30   |
| H <sub>2</sub> O 225 °C              | 0,4491 | 0,0341                                      | 100                    | 4                 | 0,14   | 0,014   | 0,82               | 1,09   |
| H <sub>2</sub> O 240 °C              | 0,6222 | 0,0451                                      | 100                    | 10                | 0,45   | 0,045   | 9,96               | 4,53   |
| H <sub>2</sub> O 260 °C              | 3,0103 | 0,2553                                      | 100                    | 4                 | 1,02   | 0,102   | 9,78               | 10,44  |
| 0,1 M NaOH 220 °C                    | 3,2144 | 0,2714                                      | 100                    | 4                 | 1,09   | 0,109   | 10,37              | 10,47  |
| 0,1 M NaOH 240 °C                    | 2,4362 | 0,2029                                      | 300                    | 2                 | 0,41   | 0,122   | 22,8               | 5,34   |
| 0,1 M NaOH 260 °C                    | 3,2144 | 0,2733                                      | 100                    | 4                 | 1,09   | 0,109   | 6,58               | 16,61  |
| 0,1 M NaOH 280 °C                    | 3,0103 | 0,2560                                      | 100                    | 20                | 5,12   | 0,512   | 7,44               | 68,81  |
| 1 M NaOH 220 °C                      | 1,663  | 0,1374                                      | 100                    | 20                | 2,75   | 0,275   | 6,49               | 42,33  |
| 1 M NaOH 240 °C                      | 3,6123 | 0,3083                                      | 100                    | 4                 | 1,23   | 0,123   | 8,31               | 14,84  |
| 1 M NaOH 260 °C                      | 3,6123 | 0,3064                                      | 100                    | 10                | 3,06   | 0,306   | 4,05               | 75,65  |
| 1 M NaOH 280 °C                      | 2,8719 | 0,2438                                      | 100                    | 20                | 4,88   | 0,488   | 6,58               | 74,10  |

TABELA I. 9- RESULTADOS DA ANÁLISE AOS HALOGENETOS

|                                      | V <sub>i</sub><br>(ml) | V <sub>sol</sub><br>matraz<br>(L) | Fator<br>diluição<br>corr. | V<br>AgNO <sub>3</sub><br>gasto(L) | n AgNO <sub>3</sub><br>(mol) | [Hal] (mol/L) | [Hal]<br>corr.<br>g/L | m <sub>f</sub><br>(g) | [Hal]<br>(mg/kg) |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 30 min | 100                    | 0,02                              | 1,00                       | 0,0008                             | 6,00E-05                     | 0,0040        | 0,200                 | 47,56                 | 4,2              |
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 60 min | 100                    |                                   | 1,00                       | 0,0013                             | 8,00E-05                     | 0,0065        | 0,325                 | 22,8                  | 14,3             |
| H <sub>2</sub> O 225 °C              | 100                    |                                   | 1,00                       | 0,0016                             | 1,60E-04                     | 0,0080        | 0,400                 | 12,49                 | 32,0             |
| H <sub>2</sub> O 240 °C              | 100                    |                                   | 2,00                       | 0,0016                             | 1,60E-04                     | 0,0080        | 0,800                 | 9,96                  | 80,4             |
| H <sub>2</sub> O 260 °C              | 100                    |                                   | 10,02                      | 0,001                              | 1,60E-04                     | 0,0050        | 2,504                 | 9,78                  | 256,0            |
| 0,1 M NaOH 220 °C                    | 100                    |                                   | 20,10                      | 0,001                              | 1,00E-04                     | 0,0050        | 5,023                 | 10,37                 | 484,4            |
| 0,1 M NaOH 240°C                     | 300                    |                                   | 2,01                       | 0,0075                             | 1,00E-04                     | 0,0375        | 3,758                 | 22,8                  | 164,8            |
| 0,1 M NaOH 260 °C                    | 100                    |                                   | 4,01                       | 0,0016                             | 7,50E-04                     | 0,0080        | 1,604                 | 6,58                  | 243,8            |
| 0,1 M NaOH 280 °C                    | 100                    |                                   | 4,01                       | 0,0028                             | 1,60E-04                     | 0,0140        | 2,804                 | 7,44                  | 376,9            |
| 1 M NaOH 220 °C                      | 100                    |                                   | 4,12                       | 0,0016                             | 2,80E-04                     | 0,0080        | 1,646                 | 6,49                  | 253,6            |
| 1 M NaOH 240 °C                      | 100                    |                                   | 5,19                       | 0,0015                             | 1,60E-04                     | 0,0075        | 1,945                 | 4,05                  | 480,4            |
| 1 M NaOH 260 °C                      | 100                    |                                   | 10,59                      | 0,001                              | 1,50E-04                     | 0,0050        | 2,645                 | 8,31                  | 318,3            |
| 1 M NaOH 280 °C                      | 100                    |                                   | 50,30                      | 0,001                              | 1,00E-04                     | 0,0050        | 12,570                | 6,58                  | 1910,3           |

Cálculos auxiliares:

$$MM(\text{AgNO}_3) = 169,87 \text{ g/mol}$$

$$V(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ L}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 8,4901 \text{ g}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{8,4901}{169,87} = 0,0500 \text{ mol}$$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0,0500}{0,5} = 0,100 \text{ mol/L}$$

TABELA I. 10- RESULTADOS DA ANÁLISE AO COT

|                                      | [COT]<br>(mg/L) | Fator<br>diluição | [COT]<br>corr.<br>(mg/L) | V <sub>i</sub><br>(ml) | COT<br>(g)/V <sub>sol</sub> | mf (g) | COT<br>(mg/kg) |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|--------|----------------|
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 30 min | 49,51           | 20                | 990                      | 75                     | 74,3                        | 47,56  | 1561           |
| H <sub>2</sub> O 220 °C, tr = 60 min | 41,25           | 5                 | 206                      | 75                     | 15,5                        | 22,8   | 1150           |
| H <sub>2</sub> O 225 °C              | 58,77           | 5                 | 294                      | 75                     | 22,0                        | 12,49  | 3299           |
| H <sub>2</sub> O 240 °C              | 193,05          | 10                | 1930                     | 90                     | 173,7                       | 9,96   | 17444          |
| H <sub>2</sub> O 260 °C              | 60,63           | 20                | 1213                     | 75                     | 90,9                        | 9,78   | 9299           |
| 0,1 M NaOH 220 °C                    | 17,53           | 100               | 1753                     | 75                     | 131,5                       | 10,37  | 12678          |
| 0,1 M NaOH 240°C                     | 46,84           | 30                | 1405                     | 250                    | 351,3                       | 22,8   | 15408          |
| 0,1 M NaOH 260 °C                    | 47,23           | 40                | 1889                     | 75                     | 141,7                       | 6,58   | 21532          |
| 0,1 M NaOH 280 °C                    | 62,87           | 50                | 3144                     | 95                     | 298,6                       | 7,44   | 40140          |
| 1 M NaOH 220 °C                      | 37,41           | 50                | 1871                     | 95                     | 177,7                       | 6,49   | 27381          |
| 1 M NaOH 240 °C                      | 29,44           | 50                | 1472                     | 90                     | 132,5                       | 4,05   | 32706          |
| 1 M NaOH 260 °C                      | 24,50           | 125               | 3063                     | 75                     | 229,7                       | 8,31   | 27644          |
| 1 M NaOH 280 °C                      | 96,22           | 100               | 9622                     | 95                     | 914,1                       | 6,58   | 138925         |

## ANEXO II – PROTOCOLO DE MEDIÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS

O princípio do método baseia-se no facto dos compostos fenólicos presentes numa solução reagirem com a 4-aminoantipirina a pH de  $7,9 \pm 0,1$ , na presença de ferrocianeto de potássio.

### Preparação das soluções

- Hidróxido de Sódio, NH<sub>4</sub>OH, 0,5 N – Diluem-se 35 ml da solução concentrada em 1 L de água desionizada;
- Solução tampão de fosfato - Dissolveram-se 104,5 g de hidrogenofosfato de potássio, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, e 72,3 g de dihidrogenofosfato de potássio, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, em 1 L de água desionizada e ajustou-se que o pH para 6,8.
- Solução de 4-Aminoantipirina – Dissolvem-se 2,0 g de 4-aminoantipirina em água desionizada até perfazer 100 ml.
- Solução de ferrocianeto de potássio, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> – Dissolvem-se 8,0 g de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> em água até perfazer até 100 ml. Esta solução mantém-se sem contacto com a luz.

Prepararam-se soluções de 100 ml, a partir dos lixiviados existentes. Uma a uma, são transferidas para um matraz de 250 ml. Prepara-se o branco, apenas com 100 ml

de água desionizada e os padrões de fenol contendo 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 mg de fenol dissolvidos também em 100 ml de água destilada.

Com todas as soluções preparadas (branco, padrões e soluções a foi adicionado 2,5 ml da solução preparada de hidróxido de sódio e ajusta-se imediatamente o pH para  $7,9 \pm 0,1$  com a solução tampão de fosfato. Adiciona-se por fim 1,0 ml da solução de 4-aminoantipirina, agita-se bem, e junta-se também 1,0 ml da solução de ferrocianeto de potássio, e volta a agitar-se bem.

De seguida deixaram-se as soluções repousar 15 minutos e analisam-se com comprimento de onda de 500 nanómetros, usando o espectrofotómetro UVmini – 1240 (Figura II.I).



**FIGURA II. 1- EQUIPAMENTO UTILIZADO NA MEDIÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS**

Com todas as soluções analisadas, calcula-se a quantidade de fenol através da curva de calibração que se constrói com as soluções-padrão e tendo em consideração as diluições efetuadas.

### **ANEXO III – PROTOCOLO DE MEDIÇÃO DOS HALOGENETOS**

Para o procedimento, retirou-se para um matraz de 250 ml, 2<sup>o</sup> ml da solução para analisar. De seguida, adicionou-se uma microespátula de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), para que o pH no ponto final se situe na gama entre os 6,5 e 10.

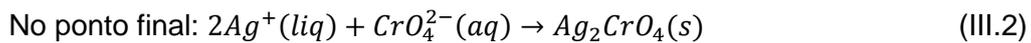
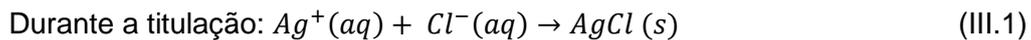
Com o pH ajustado na gama exigida, adicionam-se às soluções 20 gotas de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5%.

Encheu-se uma bureta com a solução de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M e foi-se adicionando gota a gota às soluções que contêm cloretos, até que a cor avermelhada que aparece na adição de cada gota comece a desaparecer com lentidão, o que indica que a maior parte do anião cloreto já precipitou. Continua-se a adicionar solução padrão, até que ocorra uma leve modificação de cor, para castanho-avermelhado, persistente à agitação. É importante referir que este castanho-avermelhado, que persiste à agitação, é já um excesso de titulante, por isso, deve ser o mais ténue possível.

Será importante a repetição do processo até se obter dois ensaios concordantes, no entanto, como não existe volume de solução suficiente em algumas das amostras, realizou-se apenas um ensaio.

O ponto final da titulação é indicado devido à formação de um precipitado corado, o cromato de prata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ).

As reações que ocorrem durante a titulação são as seguintes, equação III.1 e III.2:



Apesar de nas equações estar representado o cloreto, este método quantifica todos os halogenetos, ou seja, também o bromo, o iodeto e o cianeto.