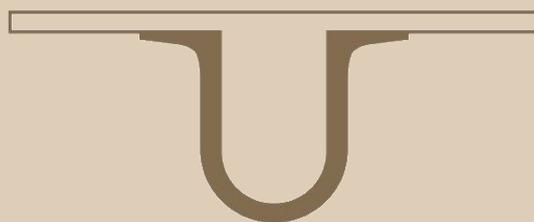




UNIVERSIDADE DE
COIMBRA



Carolina Belchior Calado da Silva

**RECUPERAÇÃO DE METAIS PRECIOSOS DE
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO OBSOLETAS
ATRAVÉS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR
SOLVENTES**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química,
orientada pelo Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e
Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro
e apresentada ao Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra**

Setembro de 2018

Carolina Belchior Calado da Silva

Recuperação de metais preciosos de placas de circuito impresso obsoletas através do processo de extração por solventes

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Orientadores:

Prof. Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira
Prof. Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro

Coimbra, setembro 2018



UNIVERSIDADE D
COIMBRA



Study hard what interests you the most in the most undisciplined, irreverent and original manner possible.

Richard Feynmann

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer em primeiro lugar aos meus orientadores, Doutor Licínio Ferreira e Doutora Maria da Graça Rasteiro por toda a orientação, motivação, conhecimentos partilhados e sobretudo por despertarem em mim o gosto pela área do tratamento de metais, obrigada por todo o auxílio prestado ao longo desta dissertação. Agradeço também aos “professores” de laboratório Carolina Pinheiro, Aline Arim e Luciano Andrade, pela disponibilidade e pelos ensinamentos nas longas horas passadas no laboratório. À empresa Reci Qwerty pela disponibilização da matéria-prima utilizada ao longo deste estudo, ao departamento das ciências da terra pela disponibilização do equipamento de moagem. Às minhas colegas de laboratório Filipa Ferreira, Carmina Rodrigues e Andreia Santos por toda a ajuda e amizade ao longo deste semestre. Ao Adriano Dias, à Joana Ramos e à Cristina Silvério, pelo vosso tempo e energia dispensados na oficina a cortar e desincorporar placas de circuito impresso, um grande obrigado por todo o apoio e amizade. Aos meus amigos Carolina Curado, Tita, Beatriz Azevedo, Alessando, Sérgio e Telmo pelo companheirismo diário e pela força que me transmitiram.

Por último, à minha família e amigos, um grande obrigado por estes cinco anos inesquecíveis.

RESUMO

Este trabalho consistiu no desenvolvimento e otimização de uma metodologia hidrometalúrgica para a recuperação de metais presentes nas placas de circuito impresso (PCI) em fim de vida. Inicialmente, as PCI foram sujeitas a um tratamento físico/mecânico que possibilitou a sua fragmentação e consequente redução de tamanho utilizando equipamentos como guilhotinas para o corte e moinhos de lâminas para a redução a tamanhos inferiores a 2 mm.

Procedeu-se em seguida à caracterização quantitativa dos metais, onde foram analisados individualmente quatro lotes, cada um com diferentes componentes associados às PCI, sendo que para cada um destes foi feita uma separação granulométrica em duas frações – oversize ($> 0,707$ mm) e undersize ($< 0,707$ mm). Verificou-se que o metal presente em maior quantidade é o cobre, sendo que este se encontra maioritariamente na fração oversize, com uma concentração máxima de 50 % (m/m). Os metais preciosos como o ouro e a prata encontram-se em quantidades promissoras na fração undersize, com cerca de $0,4 \text{ mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ e $0,2 \text{ mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{resíduo}}$, respetivamente. Nesta caracterização química foram testados três métodos de digestão, o que se revelou mais eficiente para a digestão da maioria dos metais básicos (Cu, Fe, Zn, Ni, etc.) foi aquele que utilizou ácido fluorídrico como reagente principal. Quanto à digestão dos metais preciosos, o método que se revelou mais adequado foi aquele que usou água-régia e peróxido de hidrogénio.

Finalmente foram realizados ensaios de lixiviação para a extração do cobre e do ouro, utilizando dois estágios sequenciais. No primeiro estágio visando a recuperação seletiva do cobre, usaram-se como reagentes uma solução de amónia e peróxido de hidrogénio como agente oxidante, procurando conjugar elevados níveis de eficiência de extração assim como um baixo impacto ambiental. Foram otimizados dois parâmetros operatórios relevantes (razão líquido/sólido e a concentração de reagentes) com recurso a um planeamento fatorial a 3 níveis, tendo-se obtido um rendimento máximo de 100% para a extração do cobre, e uma seletividade de 77 % para uma razão L/S =5 e uma concentração máxima de reagente (72,4% (v/v)). No segundo estágio o objetivo foi a recuperação do ouro, recorrendo a um solvente orgânico (ácido acético) como reagente principal e ácido clorídrico, peróxido de hidrogénio e cloreto de sódio, com tempos de reação na ordem dos segundos/minutos. No entanto, os resultados relativos à extração do ouro foram inconclusivos.

Palavras chave: placas de circuito impresso (PCI), hidrometalúrgica, tratamento físico/mecânico, extração, rendimento.

ABSTRACT

This work consisted in the development and optimization of a hydrometallurgical methodology for the recovery of metals present in end-of-life printed circuit boards (PCB). Initially, the PCB were submitted to a physical / mechanical treatment that allowed their fragmentation and consequent size reduction using equipment such as cutting guillotines and blade mills for its reduction to particle sizes smaller than 2 mm.

The quantitative characterization of the metals was then carried out, where four batches, each with different components associated to the PCB, were individually analyzed, and for each of them a particle size separation was performed in two fractions – oversize ($>0,0707$ mm) and undersize ($<0,0707$ mm). It has been found that the most present metal is copper, which is mostly found in the oversize fraction, with a maximum concentration of 50% (m / m). Precious metals such as gold and silver are also present in promising quantities in the undersize fraction, with about 0.4 mg metal / gresidue and 0.2 mg metal / waste, respectively.. In this chemical characterization, three digestion methods were tested, hydrofluoric acid proved to be the most effective reagent for the digestion of the majority of basic metals (Cu, Fe, Zn, Ni, etc.).As for the digestion of the precious metals, the most suitable method was the one that uses aqua-regia and hydrogen peroxide.

Finally, leaching tests were carried out to extract copper and gold using two sequential stages. In the first stage for the selective recovery of copper, a solution of ammonia and hydrogen peroxide was used as the oxidizing agent, aiming to conjugate high levels of extraction efficiency as well as a low environmental impact. Two relevant operative parameters (liquid / solid ratio and reagent concentration) were optimized using factorial planning at 3 levels, yielding an optimal yield of 100% and a selectivity of 77% for a ratio L/S= 5 and a maximum concentration of reagent (72.4% v/v). At the statistical level, the two parameters did not reveal a significant contribution. In the second stage the objective was to recover the gold, using an organic solvent (acetic acid) as the main reactant and hydrochloric acid, hydrogen peroxide and sodium chloride, reaction times in the order of seconds / minutes. However, the gold extraction results were inconclusive.

Keywords: printed circuit boards (PCB), hydrometallurgical, physical / mechanical treatment, extraction, yield.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
SIMBOLOGIA E SIGLAS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Metodologia.....	2
1.4 Estrutura da dissertação	2
2 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS (REEE).....	5
2.1 O que são REEE	5
2.2 Mercado Europeu e Português	6
2.3 Mercado mundial dos REEE.....	9
2.4 Legislação Portuguesa	11
2.5 Constituição dos REEE.....	13
2.6 Cotação dos metais em bolsa.....	15
2.7 Perigos associados às substâncias perigosas presentes nos REEE	16
3 REVISÃO DO ESTADO DA ARTE	19
3.1 Etapas de reciclagem de PCI	19
3.2 Processamento físico.....	20
3.3 Processamento metalúrgico	23
3.3.1 Processos pirometalúrgicos	23
3.3.2 Processos hidrometalúrgicos	26
3.3.3 Processos biometalúrgicos.....	32
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	35
4.1 Matéria-prima	35
4.2 Processamento físico/mecânico	36
4.2.1 Desmantelamento	36
4.2.2 Moagem.....	36
4.2.3 Peneiração.....	37
4.3 Caracterização das PCI	38
4.3.1 Métodos de digestão	38
4.4 Recuperação de metais.....	39
4.4.1 Recuperação do cobre.....	39
4.4.2 Recuperação do ouro	42
4.5 Planeamento de experiências	43
5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	47
5.1 Análise granulométrica	47

5.1.1	Caracterização da fração oversize para cada lote de componentes	47
5.1.2	Caracterização da fração undersize para cada lote de componentes	50
5.2	Processo de extração do cobre	52
5.2.1	Caracterização do resíduo.....	52
5.2.2	Ensaio exploratório de lixiviação para o cobre	59
5.2.3	Planeamento fatorial dos ensaios de lixiviação	62
5.3	Recuperação do ouro	70
6	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	71
	BIBLIOGRAFIA	73
	ANEXOS	77
I.	ANEXO I- Métodos de digestão	77
II.	ANEXO II - Resultados exploratórioS.....	78
III.	ANEXO III - Resultados obtidos no banho termostático	79
IV.	ANEXO IV - Parâmetros L/S e concentração de reagente.....	79
V.	ANEXO V - Parâmetros L/S e temperatura	80
VI.	ANEXO VI - Recuperação de ouro.....	81
VII.	ANEXO VII - Fichas de segurança.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Evolução do mercado de EEE e do seu tratamento (Adaptado de:[8]).	7
Figura 2.2 - Recolha de REEE em 2008 e 2015 (kg de resíduo por habitante) (Adaptado de: [8]).	8
Figura 2.3 - Gestão de REEE em 2015 e 2012, respetivamente, (Adaptado de:[10]).	8
Figura 3.1 - Diagrama ilustrativo dos vários processos de recuperação de metais presentes em REEE.	19
Figura 3.2 - Condensador eletrolítico.	20
Figura 3.3 - Flutuação por espumas numa célula de flutuação com agitação mecânica, (Adaptado de: [34],[35]).	21
Figura 3.4 - Equipamento de separação magnética, (Adaptado de :[36]).	22
Figura 3.5 - Princípio de funcionamento da corrente de Eddy, (Adaptado de :[37]).	23
Figura 3.6 - Representação esquemática do processo Noranda, Canadá (Adaptado de: [2])...	24
Figura 3.7 - Diagrama potencial-pH, Cu-NH ₃ -H ₂ O, (Adaptado de: [50]).	31
Figura 4.1 - Sequências de operações.	35
Figura 4.2 - a) Guilhotina e b) Material fragmentado.	36
Figura 4.3 - a) Moinho P25 da FRITCSH e b) Crivo de moagem.	37
Figura 4.4 - a) Peneiro de 0,707 mm b) over e undersize.	38
Figura 4.5 - Primeiro reator teste.	39
Figura 4.6 - Equipamento utilizados nos ensaios de lixiviação.	41
Figura 4.7 - Estágios de recuperação do cobre e do ouro adaptado de [54].	43
Figura 4.8 - Blackbox processo de extração.	44
Figura 5.1 - Resultado final, etapa de calcinação.	48
Figura 5.2 - Concentração dos metais a) cobre e b) ouro nas diferentes frações granulométricas.	50
Figura 5.3 - Comparação dos dois métodos de digestão a) fração oversize e b) fração undersize.	54
Figura 5.4 - Fração oversize com filamentos de maiores dimensões.	55
Figura 5.5 - Resultado final da digestão com micro-ondas.	56
Figura 5.6 - Distribuição dos metais por granulometria.	57
Figura 5.7 - Rendimento para cada meta.	61
Figura 5.8 - Seletividade para cada metal.	61
Figura 5.9 - Rendimento da extração, para os diferentes metais em relação à concentração de reagente e à razão L/S.	64
Figura 5.10 - Seletividade dos metais cobre e zinco.	66
Figura 5.11 - Diagrama de Pareto para o metal cobre.	66

Figura 5.12 - Diagrama de Pareto para o metal ouro.....	67
Figura 5.13 - Rendimento dos metais cobre e zinco, para três temperaturas diferentes.	69
Figura 5.14 - Seletividade dos metais cobre e zinco, para três temperaturas diferentes.	69
Figura I.1 - Equipamento de digestão com micro-ondas.....	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Recolha de REEE (toneladas) em Portugal no ano 2012 e 2015, (Adaptado de: [5]).....	8
Tabela 2.2 - REEE mundialmente gerados e seus sistemas de recolha (Adaptado de: [12])...	11
Tabela 2.3 - Resumo dos DL em Portugal[10].....	12
Tabela 2.4 - Apresenta a composição dos diferentes metais para vários equipamentos elétricos e eletrónicos[17].	14
Tabela 2.5 - Reservas de cobre em 2017[19].	14
Tabela 2.6 - Preço médio dos metais presentes nos REEE (Fonte: LME, 13/08/18).....	15
Tabela 2.7 - Cálculo da distribuição de valores para os diferentes resíduos	16
Tabela 2.8 - Valores máximos de concentração ponderal tolerados em REEE (Adaptado da Diretiva n.º 2011/65/EU).....	17
Tabela 2.9 - Riscos associados às substâncias tóxicas presentes nos EEE.....	17
Tabela 3.1- Métodos de recuperação pirometalúrgicos.....	25
Tabela 3.2 - Sumário dos principais reagentes extrativos para o Au.	27
Tabela 3.3 - Sumário dos principais reagentes extrativos para o Cu.....	28
Tabela 3.4 - Comparação dos vários reagentes para a extração do ouro, (Adaptado de: [2]).	28
Tabela 3.5 - Comparação dos vários reagentes para a extração do cobre.	29
Tabela 3.6 - Adsorventes utilizados para biossorção de metais, (Adaptado de [2]).....	34
Tabela 4.1 - Condições experimentais nos ensaios preliminares.	40
Tabela 4.2 - Eficiência da extração em função da quantidade de agente oxidante, (Adaptado de [54]).	42
Tabela 4.3 - Lista de reagentes utilizados na extração do cobre.	42
Tabela 4.4 - Lista de reagentes utilizados na extração do ouro.....	43
Tabela 4.5 -Valores dos fatores no planeamento fatorial a 3 níveis.....	45
Tabela 4.6 - Matriz do planeamento fatorial com as combinações de valores dos fatores.	45
Tabela 5.1 - Resultados da digestão com água-régia após calcinação da amostra.....	47
Tabela 5.2 - Determinação dos materiais através do método I.....	48
Tabela 5.3 - Resultados da digestão com água-régia sem calcinação.	49
Tabela 5.4 - Quantificação dos metais presentes na fração undersize.....	50
Tabela 5.5 - Intervalos de composição química típicos em percentagem mássica, para placas de circuito impresso de PC , encontrados na literatura e os respetivos resultados obtidos.	51
Tabela 5.6 - Intervalos de composição química em percentagem mássica para placas de circuito impresso de telemóveis encontrados na literatura e os respetivos resultados obtidos.	51
Tabela 5.7 - Digestão com HF para a fração oversize.....	52

Tabela 5.8 - Digestão com HF para a fração undersize.....	53
Tabela 5.9 - Digestão com água-régia para a fração oversize.....	53
Tabela 5.10 - Digestão com água régia para a fração undersize.....	53
Tabela 5.11 - Resultados da digestão assistida com micro-ondas.....	55
Tabela 5.12 - Valores encontrados na literatura, em função da granulometria [55].....	58
Tabela 5.13 - Rendimento da extração para cada elemento.....	59
Tabela 5.14 - Seletividade para cada elemento.....	59
Tabela 5.15 - Rendimentos das reações de lixiviação.....	63
Tabela 5.16 - Matriz de ensaios.....	68
Tabela 5.17 - Rendimento extração de ouro (%)......	70
Tabela II.1 - Resultados dos ensaios exploratórios.....	78
Tabela III.1 - Concentração dos diferentes metais da solução de extração.....	79
Tabela III.2 - Rendimento da reação de extração para cada metal.....	79
Tabela III.3- Seletividade para cada metal.....	79
Tabela IV.1 - Concentração dos diferentes metais na solução de extração.....	80
Tabela IV.2 - Seletividade para os diferentes metais.....	80
Tabela V.1 - Concentração dos diferentes metais da solução de extração.....	80
Tabela V.2 - Rendimento da reação de extração para cada metal.....	81
Tabela V.3 - Seletividade de cada metal.....	81
Tabela VI.1 - Digestão com HF do resíduo após extração do cobre ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{resíduo}}$).....	81
Tabela VI.2 - Resultados da extração ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{resíduo}}$).....	81
Tabela VII.1- Ficha de segurança dos reagentes.....	82

SIMBOLOGIA E SIGLAS

EEE- Equipamentos elétricos e eletrônicos

REEE- Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos

DL- Decreto de lei

PCI- Placas de circuito impresso

PC- Personal computer

LME- London metal Exchange

RoHs- Restriction of certain hazardous substances

WEEE- Waste Electrical and Electronic Equipment

PBB- Bifenilos polibromados

PBDE- Éteres difenilos polibromados

EPA- Environmental protection agency

I&D- Investigação e Desenvolvimento

ICSG- International Copper Study Group

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Atualmente o consumismo excessivo e descartável da sociedade gera uma crescente necessidade social de bens de consumo dados como indispensáveis pelos consumidores, provocando um aumento acentuado de resíduos a nível mundial. Para além dos resíduos urbanos, os resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos (REEE) têm vindo a aumentar consideravelmente, em parte devido ao aumento do poder de compra e também em função da tendência de decréscimo do preço destes equipamentos. Segundo um estudo da União Internacional de Telecomunicações das Nações Unidas, 44,7 milhões toneladas de REEE foram gerados, em todo o mundo, em 2016 e apenas 20% desses resíduos foram reciclados, os restantes 8% correspondem à percentagem de resíduos que foram encaminhados para aterro e/ou para incineradoras[1]. Estes resíduos são vistos como um problema ambiental grave, no entanto, são em simultâneo uma fonte secundária de metais e de terras raras, crescentemente importante em função da escassez de reservas minerais de alguns destes metais (indispensáveis na constituição de equipamentos elétricos e eletrónicos (EEE)), o que faz com que a sua recuperação seja considerada atrativa. A conjugação destes dois fatores, uma crescente pressão da sociedade para a proteção do ambiente que se tem vindo a traduzir em legislações muito mais restritivas aplicadas à reciclagem de EEE e o potencial económico de valorização, contribuem para que o tema dos métodos de recuperação de metais em REEE tenha um grande potencial de investigação, com aplicação e impacto na sociedade dos nossos dias.

Para uma abordagem sustentável destes resíduos em fim de vida, devem ser esgotados todos os tipos de alternativas de reciclagem antes que estes sejam depositados em aterro. Quanto à recuperação dos metais, esta pode ser feita a partir de vários processos: físico / mecânicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, biometalúrgicos ou uma combinação destes. O sucesso destes processos depende de vários fatores, nomeadamente o consumo de reagentes e de energia, a eficiência, os impactes ambientais, os impactos na saúde pública e o tratamento de resíduos resultantes de cada operação. É importante salientar que a rentabilidade destes processos está dependente da concentração de metais presentes no resíduo e do custo associado ao processamento de recuperação.

Considerando a composição química destes equipamentos, é possível inferir que a maior parte dos metais valiosos estão concentrados nas placas de circuito impresso (PCI), onde cerca

de 27% da sua constituição é cobre [2], para além disso o teor de ouro pode atingir os 80 ppm [2]. Tendo em conta estes valores é de enorme interesse apostar na recuperação dos metais cobre e ouro nestes dispositivos. De entre os quatro processos alternativos para a recuperação enunciados acima, os pirometalúrgicos são considerados os mais eficientes, no entanto, são igualmente aqueles que provocam um maior impacto ambiental. Neste contexto, os processos hidrometalúrgicos têm ganho relevância por serem igualmente eficazes e muito menos prejudiciais ao ambiente.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve como principal objetivo a otimização do processo de recuperação dos metais cobre e ouro presentes em placas de circuito impresso obsoletas através de um processo hidrometalúrgico aplicado à escala laboratorial.

1.3 Metodologia

De modo a fazer uma caracterização da matéria-prima utilizada (PCI), foi feito um estudo exaustivo de diferentes métodos de digestão. Os reagentes escolhidos para a recuperação dos diferentes metais foram previamente escolhidos com base na seletividade e eficiência da extração sobre cada um dos dois metais e principalmente tendo em conta o impacto ambiental de cada um dos reagentes. A otimização deste processo passou pelo estudo do efeito de dois parâmetros operacionais, a razão líquido/sólido e a concentração de reagentes. Para um eficaz planeamento de experiências, foi usado o método *full factorial experimental design* que consiste na análise simultânea da influência destes dois parâmetros no sistema em estudo.

1.4 Estrutura da dissertação

Este trabalho está organizado em seis capítulos. O primeiro inclui a introdução onde se descreve a motivação e o enquadramento do trabalho, o seu objetivo, a metodologia e a estrutura deste. No segundo capítulo é feito um levantamento das quantidades de resíduos elétricos e eletrónicos produzidas a nível europeu e mundial, é abordada a composição química destes resíduos assim como a cotação dos metais constituintes em bolsa. É também feito um pequeno levantamento dos impactos dos REEE na saúde e no ambiente, assim como o seu enquadramento legislativo em Portugal. No capítulo três é apresentado o estado da arte onde se enunciam vários processos de recuperação: físicos, pirometalúrgicos, biometalúrgicos e hidrometalúrgicos com enfoque nestes últimos, onde são referidos diferentes solventes para a recuperação de metais como o ouro, cobre e estanho. No capítulo quatro é apresentada a

metodologia experimental e as técnicas analíticas. O quinto capítulo contém os resultados e a respetiva discussão, por fim, no último capítulo são apresentadas as conclusões finais e uma lista de sugestões de trabalhos futuros.

2 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÓNICOS (REEE)

2.1 O que são REEE

O desenvolvimento tecnológico que se tem verificado nas últimas décadas incentivou uma dependência de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE). Por exemplo, sabe-se-que existe aproximadamente um telemóvel ativo por cada pessoa no mundo[3]. Os REEE são resíduos resultantes da utilização dos EEE, em que o detentor tem a intenção de descartar, incluindo todos os componentes, subconjuntos e materiais que fazem parte do mesmo. Os EEE são equipamentos dependentes de corrente elétrica ou de campos eletromagnéticos, bem como equipamentos para geração, transferência e medição dessas correntes e campos[4]. Podem ser divididos em dez categorias [5]:

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.

Estes resíduos arrastam com eles materiais perigosos, que ultimamente têm sido alvo de atenção por parte dos governos e do público em geral, para além disso também possuem inúmeros materiais de elevado interesse económico. Hoje em dias as principais opções para EEE em fim de vida passam por [2]:

- Reutilização

Venda do equipamento, passando a ser um equipamento em segunda mão. Esta deve ser a primeira opção, visto que estamos a prolongar a sua vida útil e a diminuir a quantidade de lixo eletrónico.

- Recuperar

É um processo onde os equipamentos são desmontados, limpos, reparados, atualizados e remontados, são aproveitadas algumas das componentes para a produção de novos equipamentos.

- Reciclagem

Implica a desmontagem e a destruição completa dos componentes para a recuperação dos materiais de interesse.

- Incineração

A incineração é um processo perigoso, uma vez que o cobre, metal dominante nestes componentes, funciona como catalisador na formação de dioxinas que se formam quando os retardadores de chama (compostos bromados) são queimados. Estima-se que são emitidas cerca de 36 toneladas por ano de mercúrio e 16 toneladas de cádmio na comunidade europeia, provindas de processos de incineração [6]

- Deposição em aterro

Nenhum aterro é completamente impermeável ao longo de todo o seu ciclo de vida, com a agravante que a mistura de materiais promove reações de lixiviação entre metais e químicos (ex. lixiviação do mercúrio), assim como a evaporação de substâncias perigosas. Cerca de 70% dos metais pesados nos aterros dos Estados Unidos são provenientes dos REEE, estes são também responsáveis por 40% da presença de chumbo nesses mesmos aterros[7]. Esta prática agrava-se quando estes resíduos eletrónicos são depositados em aterros não controlados-lixeiros. Segundo a conferência para o planeamento da gestão de resíduos, em 1997, aproximadamente de 70 % dos aterros existentes na Grécia não eram controlados e neste mesmo ano cerca de 300 aterros em Portugal também não o eram. [6] Felizmente hoje em dia, já não existem lixeiras em Portugal. No ano de 2016, em Portugal, 44,7% dos resíduos sólidos urbanos foram depositados em aterro, 24,4% foram incinerados, 14,1% foram reciclados e 16,7% sofreram valorização orgânica.

2.2 Mercado Europeu e Português

Segundo a Eurostat, em 2016 foram colocados no mercado Europeu cerca de 10,9 milhões de toneladas de REEE e foram recolhidos cerca de 3,88 milhões de toneladas de REEE. Estimou-se que uma percentagem significativamente elevada dos restantes REEE foram

direcionados para aterros ou incineradoras. Nos anos de 2010 a 2013 a quantidade de REEE colocados no mercado sofreu um decréscimo principalmente devido à crise económica que se fez sentir, houve uma redução de 7,2 % e a partir de 2013 a tendência foi sempre crescente. No entanto, em 2008, ano de início da crise económica, a quantidade de EEE colocados no mercado foi superior à de 2015. A evolução do mercado destes resíduos, em milhares de toneladas, pode ser melhor visualizada na Figura 2.1[8].

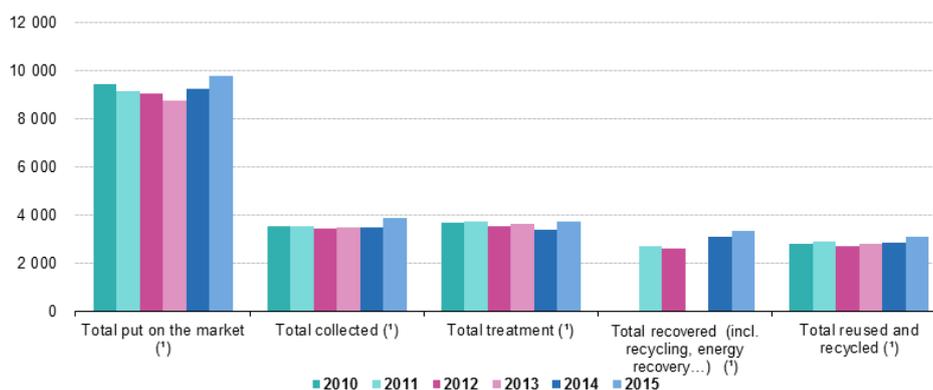


Figura 2.1 - Evolução do mercado de REEE e do seu tratamento (Adaptado de:[8]).

A Europa é considerada pioneira na implementação de legislações relacionadas com os REEE. Os primeiros países a adotarem uma gestão sustentável destes foram a Alemanha em 1986 seguiram-se países como a Áustria em 1990 e a Noruega em 1998 [9].

Segundo dados recolhidos pela Eurostat no ano de 2015 foram produzidos em média 19,25 kg de resíduos por habitante, apenas 39,5 % desses foram recolhidos, em toda a UE. A Figura 2.2 mostra a quantidade de REEE recolhidos em cada país europeu. A Noruega é o país com maior número relativo de recolhas, cerca de 20,3 kg por habitante, o que equivale a 49,5 % de recolhas, em contrapartida a Roménia é o país com uma menor taxa de recolha, cerca de 1,6 kg por habitante. Em Portugal a taxa de recolha foi de 6,22 kg por habitante. A variação da taxa de recolha entre 2008 e 2015 deve-se aos diferentes níveis de consumo de EEE assim como às diferenças entre as políticas de gestão de resíduos, que têm vindo a ser cada vez mais restritas. É clara a diferença entre os vários países, principalmente entre aqueles que aderiram mais tarde à união europeia (Roménia, Lituânia e Malta), refletindo assim diferenças nos níveis de consumo destes equipamentos bem como nos diferentes sistemas de gestão de REEE [8].

Quanto a Portugal, no ano de 2015 foram produzidos cerca de 12,59 kg de resíduos por habitante e recolhidos 6,22 kg por habitante, posicionando desta forma, Portugal como o décimo primeiro país, com maiores taxas de recolha de REEE (49,4%).

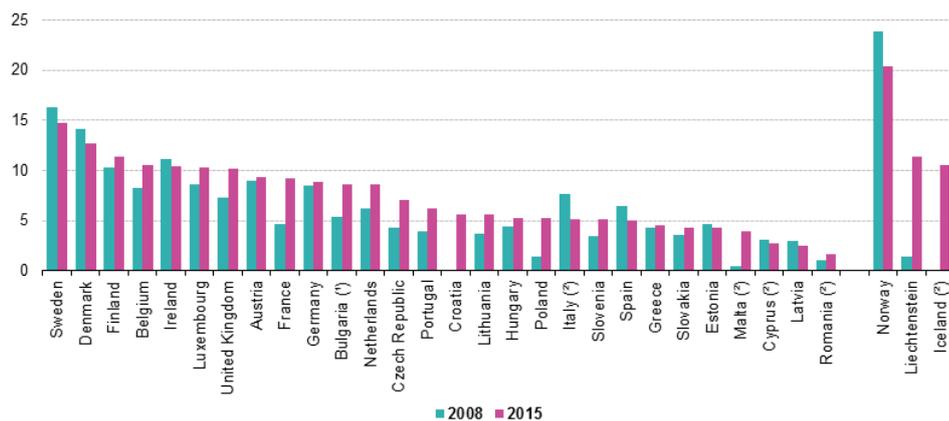


Figura 2.2 - Recolha de REEE em 2008 e 2015 (kg de resíduo por habitante) (Adaptado de: [8]).

Em Portugal, dentro das dez categorias apresentadas no início, a categoria 3 (Equipamentos informáticos e de telecomunicações) corresponde a 13% do total de REEE recolhidos entre 2012 e 2015, houve um aumento de 35%, em parte devido ao maior número de pessoas a possuir estes equipamentos e à redução da vida útil dos mesmos, ver Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Recolha de REEE (toneladas) em Portugal no ano 2012 e 2015, (Adaptado de: [5]).

Categorias	2012	2015
3.Equipamentos informáticos e de telecomunicações	6.434,68	6.931,20
Total de REEE recolhido	39.808	53.100

A Figura 2.3 apresenta dados de gestão de REEE, para os anos de 2012 e 2015 em Portugal.

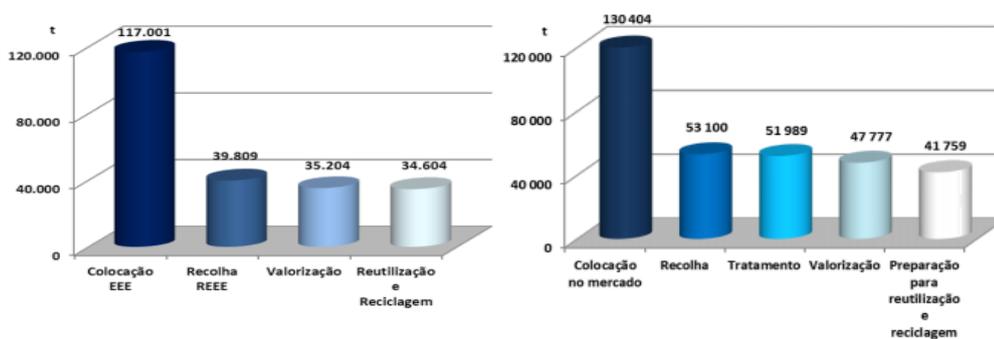


Figura 2.3 - Gestão de REEE em 2015 e 2012, respetivamente, (Adaptado de:[10]).

2.3 Mercado mundial dos REEE

No que toca aos resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos o continente Asiático é conhecido como sendo um dos grandes depósitos destes resíduos, inicialmente oriundos de países desenvolvidos, nomeadamente países ocidentais, no entanto, o rápido crescimento económico desta região superpovoada do globo tem contribuído para o aumento significativo de resíduos eletrónicos acumulados. De entre os países Asiáticos, a China é aquele com maiores taxas de exportações e fabricação de equipamentos elétricos e eletrónicos, dominando o mercado mundial, por outro lado, é também o maior importador de REEE, cerca de 35 milhões de toneladas de REEE são importados por ano. As escassas leis ambientais e os reduzidos custos de mão-de-obra são os principais fatores que fazem da China um país apelativo para o mercado destes resíduos.

No que toca ao tratamento do resíduo eletrónico, a maioria das instalações de reciclagem são instalações ilegais, construídas em armazéns ou mesmo em garagens domésticas e o processo de reciclagem baseia-se em métodos simples com pouco ou nenhum controlo da poluição ambiental. Relativamente às instalações certificadas, estas são claramente prejudicadas por haver falta de legislação e falta de um sistema de recolha, o que faz com que os custos operacionais sejam muito elevados. O maior desafio com que estas entidades se deparam é o baixo número de resíduos por elas recicladas, insuficientes para manter a taxa de reciclagem que torne a infraestrutura economicamente viável. No entanto, a China já deu passos na implementação de legislação mais exigente, implementado um projeto de lei que entrou em vigor em 2011 onde apenas as empresas certificadas para o efeito, estão permitidas por lei para tratarem estes resíduos, como consequência foram fechadas muitas instalações ilegais.

A Índia, tal como a China, tem grandes taxas de importações destes resíduos; são importadas cerca de 50 mil toneladas de REEE por ano, agravado a este facto está a crescente quantidade de EEE colocados no mercado pelo próprio país, devido ao seu crescimento económico. Em 2007, foram colocadas 439 mil toneladas de equipamentos como computadores, impressoras, máquinas de lavar, telemóveis e televisões, o que equivale a 0,4 kg per capita (para uma população de 1,12 biliões). [11] Tal como na China, os setores de reciclagem não estão legalizados, nem têm medidas de segurança ambiental e pessoal implementados. Atualmente, não existem leis específicas para regulamentar a reciclagem destes resíduos, nem sistemas de recolha, apesar de já existir alguma legislação para os REEE e locais físicos para o seu tratamento, no entanto, e na maior parte das vezes os resíduos são depositados em aterro[11].

O continente africano não é exceção no que respeita às exportações ilegais de REEE; os resíduos são enviados como se ainda estivessem aptos a ser utilizados, o que não acontece muitas vezes, sendo esta uma forma desleal dos países desenvolvidos se livrarem dos resíduos tóxicos, enviando-os como se equipamentos aptos a funcionar em segunda mão. À exceção de países como a África do Sul onde existem infraestruturas para a recuperação destes, os restantes países africanos acabam por levar estes resíduos para incineração a céu aberto ou para aterro. Mais uma vez a falta de pontos de recolha, toda a logística de recolha e reencaminhamento para as estações de tratamento/ reciclagem são alguns dos desafios que a maioria dos países africanos enfrentam, não descurando a falta de sensibilização que a população no geral possui.

No Japão, cerca de metade dos resíduos são exportados como equipamentos em segunda mão, para países como a China, Camboja, Afeganistão entre outros, a fim de evitar a cobrança obrigatória pelos consumidores (custos de transporte e de reciclagem) aquando descartados. Esta política avançada no tratamento de resíduos, acarreta problemas como a descarga ilegal dos mesmos. No entanto, em 2008, haviam cerca de 46 empresas legais de reciclagem, com foco na recuperação de materiais como o ferro, cobre, alumínio, plástico e vidro. Em 2005, estima-se que tenham sido reciclados 50 % das 860 mil toneladas de resíduos produzidos no Japão, sendo que 30 % foram reutilizados e os restantes exportados. Em 2001 foi implementada a lei de reciclagem de eletrodomésticos (HARL), que tem como principal objetivo obrigar os produtores a reaproveitar ao máximo os produtos descartados, a desmantelá-los e a recuperar os seus componentes reutilizáveis. O sistema japonês assenta em dois princípios fundamentais:

- Consumidores obrigados a pagar uma taxa de reciclagem
- Fabricantes obrigados a reciclar os equipamentos.

De modo a garantir que os consumidores entreguem os resíduos aos fabricantes, foi implementado um sistema de entrega destes em lojas de retalho, apesar de toda a legislação HARL, que tem melhorado em muito a gestão dos resíduos, ainda só cerca de 40 % dos 25 milhões de telemóveis são reciclados.

Nos Estados Unidos da América (EUA), o ciclo de vida de um produto eletrónico nos EUA não é considerado um processo cíclico (fabricação, uso e descarte) devido à sua prática de armazenamento em sótãos garagens etc. Em 2002, estimou-se que em cada ano eram armazenados cerca de 20 a 24 milhões de resíduos obsoletos; em 2007 foram gerados 2,25 milhões de toneladas de REEE nos EUA e apenas 18% foram recolhidos para reciclagem, enquanto que os 82 % foram depositados em aterro, no entanto, houve um aumento das taxas de recolha per capita em relação ao ano anterior com a expectativa que este valor tenha aumentado a consciencialização por parte da sociedade. O Maine foi o primeiro estado dos

EUA a responsabilizar os produtores pela reciclagem dos resíduos eletrónicos, o que levou a uma redução considerável do número de resíduos enviados para aterro, assim como um aumento da reciclagem. Atualmente são vinte os estados que possuem legislação para o tratamento dos REEE, os restantes tem projetos de lei relacionados com a gestão de REEE que ainda estão pendentes[11] [12].

A Tabela 2.2 apresenta valores quanto à geração de REEE, à produção de resíduos por kg de habitante, assim como o sistema de recolha e tratamento destes resíduos em vários países. Segundo dados de 2016 os resíduos gerados na Alemanha e no Reino Unido duplicaram em relação ao ano 2011 (1.957.83 toneladas e 1.78.678 toneladas, respetivamente).

Tabela 2.2 - REEE mundialmente gerados e seus sistemas de recolha (Adaptado de: [12]).

País	Geração (toneladas / ano)	Geração per capita (kg / habitante)	Sistema de recolha e tratamento
Alemanha	1.100.000 (2005)	13,3	-Autoridades públicas de gestão de resíduos, sistema retalhista.
Reino Unido	940.000 (2003)	15,8	-DTS (esquema de devolução do distribuidor) PCS (esquema de conformidade do produtor, respetivamente).
Suíça	66,042 (2003)	9	-SWICO (associação suíça de tecnologia da informação, comunicação e organização) S.EN.S (fundação suíça para gestão de resíduos) SLRS (Base de reciclagem de luz suíça).
China	2,212,000 (2007)	1,7	-Reciclagem informal.
Índia	439.000 (2007)	0,4	-Informal e formal.
Japão	860.000 (2005)	6,7	-Recolha via retalhista.
Nigéria	12.500 (2001-2006)	-	-Informal.
Quênia	7350 (2007)	0,2	-Informal.
África do Sul	59.650 (2007)	1,2	-Informal e formal.
Argentina	100.000	2,5	-Pequeno número de esquemas de devolução, serviços de resíduos municipais.
Brasil	679.000	3,5	-Municípios, recetores de lixo recicláveis.
EUA	2.250.000 (2007)	7,5	-Serviços de resíduos urbanos.
Canadá	86.000 (2002)	2,7	- Serviços de resíduos urbanos.

2.4 Legislação Portuguesa

A legislação para os REEE responsabiliza os produtores de EEE, pela gestão destes resíduos. Estes podem encarregar-se destes encargos ou direcioná-los para um sistema integrado de tratamento. Em Portugal existem duas entidades legais para gestão de REEE:

- Amb3E- Associação Portuguesa de Gestão de Resíduos.

- ERP Portugal - Associação Gestora de Resíduos.

A Amb3E é responsável pela recolha e direcionamento para tratamento e valorização de REEE juntamente com resíduos de pilhas e acumuladores (RPA), gerados em Portugal. É a entidade de maior importância em Portugal na área da responsabilidade alargada do produtor destes equipamentos, possuindo a seu encargo 2000 empresas deste setor de atividade, que por ano colocam no mercado português cerca de 100 mil toneladas de EEE. Esta associação iniciou a sua atividade em 2005 por iniciativa de 60 produtores de EEE, tendo sido licenciada ao abrigo do Despacho Conjunto n.º 354/2006, de 27 de Abril.

Para além do Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos (SIGREEE) a associação também tem em seu poder a gestão de Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Pilhas e Acumuladores (SIGRPA), Sistema de Gestão de Resíduos de Embalagens (SIGRE) sendo a única entidade nacional com a gestão de três sistemas distintos de resíduos[13].

A ERP Portugal, ao contrário da anterior, é uma associação parceira da ERP (European Recycling Platform), que por sua vez foi a primeira associação Europeia de reciclagem de REEE, tendo sido fundada em 2002 para dar resposta à primeira Diretiva Europeia relativa aos mesmos. Tal como a Amb3E, a ERP foi licenciada para operar enquanto entidade gestora de REEE, desde 2006, e está também encarregue da gestão de RP&A (Resíduos de Pilhas e Acumuladores), portáteis e equipamentos industriais [14].

Na Tabela 2.3 são enunciadas os principais DL em Portugal aplicados à gestão destes resíduos.

Tabela 2.3 - Resumo dos DL em Portugal [10].

Decreto-Lei n.º	Resumo
152-D/2017, de 11 de dezembro	-Estabelece medidas de proteção do ambiente e da saúde humana, com os objetivos de prevenir ou reduzir os impactos adversos da produção e gestão dos REEE, diminuir os impactos globais da utilização dos recursos, melhorar a eficiência dessa utilização e contribuir para o desenvolvimento sustentável.
79/2013, de 11 de junho	-Estabelece regras relativas à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em EEE, com o objetivo de contribuir para a proteção da saúde humana e do ambiente, incluindo uma valorização e eliminação, ecologicamente corretas, dos REEE.
119/2014, de 6 de agosto	-Procede à primeira alteração ao decreto-lei n.º 79/2013, de 11 de junho, que estabelece regras relativas à restrição da utilização de determinadas substâncias perigosas em EEE.
30/2016, de 24 de junho	-Procede à segunda alteração ao decreto-lei n.º 79/2013, com o objetivo de contribuir para a proteção da saúde humana e do ambiente, incluindo a valorização e a eliminação, ecologicamente corretas, dos resíduos de EEE.

Recentemente a associação WEEECYCLE foi licenciada como nova entidade gestora destes resíduos em Portugal[10]

A ANREEE - Associação Nacional para o Registo de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos, licenciada desde 2006, funcionava como entidade responsável pelo registo dos produtores, sendo que a partir de 2018 passou essa responsabilidade para a APA (Agência Portuguesa do Ambiente). Resumidamente, esta entidade ficou responsável por acompanhar o número de equipamentos de cada categoria de EEE que os produtores colocam no mercado anualmente, acompanhando também o tipo de operações a que os REEE são sujeitos[15].

2.5 Constituição dos REEE

Os REEE possuem uma enorme diversidade de componentes e para facilitar a sua caracterização são divididos em cinco categorias:

- Metais ferrosos
- Metais não-ferrosos
- Vidro
- Plásticos
- Outros

No que toca à composição das placas de circuito impresso de computadores, cerca de 40% em peso corresponde à fração de metais, 30% à fração de materiais cerâmicos e os restantes 30% aos compostos poliméricos[16]. Para além destes componentes, existem compostos poluentes e perigosos (metais pesados e compostos orgânicos tóxicos, que com o passar dos anos têm vindo a diminuir[12]. A composição dos EEE varia dentro da mesma categoria consoante a sua idade e o seu fabricante. Ao longo dos anos a concentração dos metais não-ferrosos e preciosos tem vindo a diminuir progressivamente, nos anos 80 a espessura da camada condutora de contacto rondava os 1-2,5 micrómetros, hoje em dia ronda os 300-600 nanómetros [2]. Esta redução acompanha a conhecida lei de Moore, que antevê que no futuro se atinjam escalas atómicas para estas camadas.

A Tabela 2.4 apresenta a composição dos diferentes metais para vários equipamentos elétricos e eletrónicos.

Tabela 2.4 - Composição dos diferentes metais para vários equipamentos elétricos e eletrônicos [2].

Equipamento	Concentração (% m/m)					ppm		
	Cu	Fe	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
Calculadoras	3	4	5	0,1	0,5	260	50	5
Telemóveis	13	5	2	0,3	0,1	1380	350	210
MP3	21	23	1	0,1	0	150	10	4
PCI	26,8	5,3	1,6	0	0,47	3300	80	100
Cabos	11	8	2	2	2	82	50	20
TV	10	28	10	1	0,3	280	20	10
Teclados de computadores	13	3	18	0,3	0,2	500	50	2
DVD	5	62	2	0,3	0,05	115	15	4

Como se pode observar pela tabela, o cobre é o elemento presente em maior quantidade nos EEE. Segundo as estatísticas da ICSG - organização intergovernamental de países produtores e consumidores de cobre, a procura de cobre irá aumentar cerca de 2% em 2018 em parte devido à atividade económica crescente em países como a China e a Índia[18]. Em 2016 o consumo mundial de cobre foi de aproximadamente 25 milhões de toneladas. A Tabela 2.5 apresenta as reservas de cobre em 2017.

Tabela 2.5 - Reservas de cobre em 2017[19].

Países	Reservas de cobre (milhões de toneladas)
Chile	170
Austrália	88
Peru	81
México	46
EUA	45
China	27
RD Congo	20
Zâmbia	20
Canadá	11
Outros	260

Apesar da predominância do cobre, os REEE são resíduos com uma elevada heterogeneidade, sendo que estes podem conter mais de milhares de substâncias, para além dos metais mais comuns, existem compostos tóxicos para o ambiente, como o chumbo, mercúrio, cádmio e compostos bromados[20]. No que se refere aos metais preciosos, como o ouro, a prata e o paládio, estes encontram-se em quantidades menores, mas dado o seu valor no mercado os REEE constituem matéria-prima com grande potencial económico. O ouro presente nos computadores pessoais antigos chega a valores com 4 gramas de ouro por computador, nos dias de hoje contém apenas 1 grama. [21].

Quanto aos componentes integrados nas placas de circuito impresso, estes contêm componentes como:

- Condensadores - dispositivos que armazenam cargas elétricas, estes podem ser de cerâmica, tântalo, polipropileno, entre outros;
- Resistências - dispositivos que se opõem à passagem de corrente elétrica, regulando-a assim para valores ótimos, estas podem ser lineares ou não lineares. São exemplos aparelhos como: bobinas, termístores, reóstatos entre outros;
- Díodos- permitem cessar a corrente elétrica;
- Chips de circuitos integrados- usados em dispositivos de memórias RAM e microprocessadores;
- Transístores - amplifica ou interrompe a passagem de corrente elétrica, são constituídos por silício e óxidos;
- Tirístores - utilizados no controlo da potência, são constituídos por quatro camadas de silício[22].

Estimou-se que a nível mundial estes resíduos correspondem a 6% em massa do total de REEE produzidos. As placas podem ser constituídas por multicamadas/ fases condutoras ou apenas por uma única camada. A escolha dos materiais que as constituem depende do seu propósito, por exemplo a escolha das resinas, que cobrem a própria placa é feita em detrimento da aplicação final, por norma a resina mais utilizada é a resina epóxi reforçada com fibra, assim como a resina fenólica reforçada com papel de celulose [23].

2.6 Cotação dos metais em bolsa

Segundo a bolsa de metais London Metal Exchange (LME), entidade que gere o comércio de metais a nível industrial, e que estabelece o preço de venda de referência a nível global[24]. Os valores monetários para alguns dos metais presentes nas PCI são enumerados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Preço médio dos metais presentes nos REEE (Fonte: LME, 13/08/18).

Metais	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
P_i (US \$/ ton)	314	6.120	2.039	2.092	13.635	482.61	38.933.650	28.935.000

Tendo em conta a percentagem de metais presentes em cada tipo de equipamento, fez-se um cálculo aproximado do peso relativo que cada metal tinha no valor total dos metais constituintes do dispositivo eletrónico (Tabela 2.7).

A distribuição de valores, V_i , para os diferentes equipamentos, apresentados na Tabela 2.7, foram calculados seguindo a Equação (1):

$$V_i = \frac{W_i \cdot P_i}{\sum W_i \cdot P_i} \cdot 100 \quad (1)$$

onde W_i e P_i correspondem à percentagem em peso do metal no equipamento e o preço atual do mesmo, respetivamente.

Tabela 2.7 - Cálculo da distribuição de valores para os diferentes resíduos

	Valor económico (%)							
	Cu	Fe	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
Calculadoras	7,5	0,5	4,2	0,1	2,8	5,5	79,4	0,1
Telemóveis	5,2	0,1	0,3	0,0	0,1	4,4	89,5	0,4
MP3	86,1	4,8	1,4	0,1	0,0	4,8	2,6	0,1
PCI	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	98,9	0,0
Cabos	22,1	0,8	1,3	1,4	9,0	1,3	63,9	0,2
TV	32,5	4,7	10,8	1,1	2,2	7,2	41,4	0,2
Teclados de computadores	23,4	0,3	10,8	0,2	0,8	7,1	57,4	0,0
CPU	0,6	0,0	0,9	0,0	0,2	2,4	95,9	0,0
DVD	25,6	16,3	3,4	0,5	0,6	4,6	48,9	0,1

Como se pode observar na Tabela 2.7, os metais preciosos são aqueles com maior valor económico, tendo em conta a sua quantidade nos respetivos equipamentos e o seu valor de referência na LME, o cobre é igualmente um metal com elevado valor.

2.7 Perigos associados às substâncias perigosas presentes nos REEE

É sabido que fazem parte da composição dos REEE substâncias perigosas quer para a saúde humana, quer para o ambiente. Em 2006 entraram em vigor duas diretivas, resultado desta consciencialização:

- Diretiva RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*) - esta diretiva não permite que entrem na europa equipamentos elétricos e eletrónicos com concentrações superiores às permitidas por lei;
- Diretiva WEEE - esta diretiva trata da reciclagem destes resíduos.

O Decreto-Lei n.º 79/2013 de 11 de Junho (RoHS) que transpôs para o plano nacional a Diretiva n.º 2011/65/UE do Parlamento Europeu de 8 de Junho de 2011, relativa à restrição do uso de substâncias perigosas em EEE [25] com a finalidade de proteger a saúde humana e o ambiente, refere como substâncias perigosas o chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, bifenilos polibromados (PBB) e os éteres difenílicos polibromados (PBDE). Os valores máximos encontram-se na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Valores máximos de concentração ponderal tolerados em REEE (Adaptado da Diretiva n.º 2011/65/EU).

Metal	Concentração máxima (%)
Chumbo	0,1
Mercúrio	0,1
Cádmio	0,01
Crómio hexavalente	0,1
PPB	0,1
PBDE	0,1

Para que estes equipamentos cumpram os limites de substâncias perigosas, todos os seus componentes têm de cumprir estes valores, incluindo os não elétricos e não eletrónicos, Os equipamentos como um todo necessitam de ter a marcação CE (indica que o equipamento está conforme com a legislação europeia e com as normas europeias harmonizadas, podendo circular livremente no mercado interno [25] [26]).

A Tabela 2.9 resume os riscos associados às substâncias perigosas assim como as suas emissões anuais.

Tabela 2.9 - Riscos associados às substâncias tóxicas presentes nos EEE.

Composto	Impactos na saúde	Frases de risco	REEE	Emissões anuais em lixo eletrónico (ton)	Fontes de contaminação
Chumbo (Pb), [27],[28],[29]	-Afeta órgãos como os rins e o cérebro o sistema nervoso central e endócrino. -Pode causar abortos.	-R20/22 Nocivo por inalação e ingestão. -R33 Perigo de efeitos cumulativos.	Soldas, tubos de raios catódicos, TV, baterias	5800	Ar, poeira, água, solo.
Mercúrio (Hg), [26] [29]	-Afeta os órgãos após exposição prolongada ou repetida, como por exemplo o cérebro. -Tóxico para os organismos aquáticos.	-R23/24/25 Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão. - R33 Perigo de efeitos cumulativos. - R26/27/28 Muito tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão	Baterias, interruptores, sensores, monitores.	13,6	Ar, poeira, água, solo, bioacumulável em organismos aquáticos.
Cádmio (Cd), [6],[26],[30]	Pode causar cancro, quando em longas exposições.	- R23/25 Tóxico por inalação e ingestão. - R33 Perigo de efeitos cumulativos. - R40 Possibilidades de efeitos irreversíveis.	Baterias, Toneres, Plásticos.	3600	Ar, poeira, água, solo, comida (espécies vegetais).
Crómio hexavalente (Cr), [26],[29], [31]	- Causa reações alérgicas. -Causa potenciais danos no DNA. -Cancerígeno.	-R45- Pode causar cancro - R46- Pode causar alterações genéticas hereditárias	Disquetes.	-	Ar, poeira, água, solo.

O cálculo das emissões teve como base uma produção de 20 milhões de toneladas de resíduos por ano [12].

3 REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

Nesta secção é feito um levantamento dos processos de tratamento de REEE baseados em tecnologias bem estabelecidas, informação que é indispensável para o conhecimento do estado atual de desenvolvimento do tema. O presente caso de estudo, focou-se na recuperação de cobre e ouro presentes em placas de circuito impresso.

3.1 Etapas de reciclagem de PCI

O esquema apresentado na Figura 3.1 ilustra de forma resumida as três principais etapas no processo de recuperação:

- Triagem
- Processamento físico
- Processamento metalúrgico

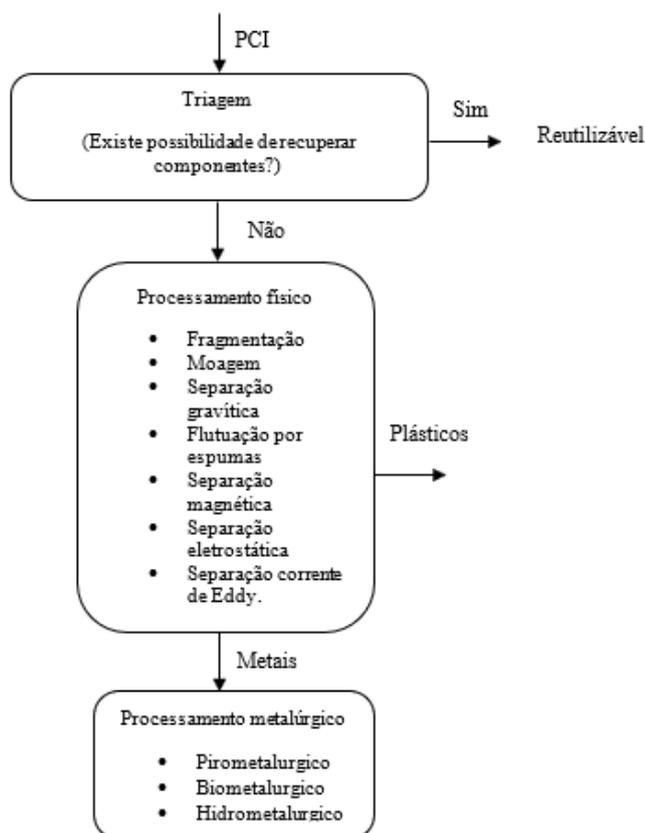


Figura 3.1 - Diagrama ilustrativo dos vários processos de recuperação de metais presentes em REEE.

A triagem consiste na recuperação de quaisquer componentes que ainda se encontrem aptos a serem reutilizados em novos equipamentos. Nesta etapa também são removidos componentes como condensadores eletrolíticos (armazenam cargas elétricas) que por sua vez possuem no seu interior um eletrólito líquido que irá interferir nas etapas posteriores, Figura 3.2, para além de não possuírem metais de interesse. São também removidas peças de plástico, no entanto, trata-se de uma separação grosseira. Esta etapa tem a desvantagem do trabalho físico desgastante envolvido na desintegração e do tempo que é despendido. Esta atividade pode ser facilitada recorrendo a tratamento térmicos, por exemplo dessoldar os componentes torna a sua remoção mais fácil.



Figura 3.2 - Condensador eletrolítico.

3.2 Processamento físico

O Processamento físico tem como principal finalidade a fragmentação dos componentes das PCI seguida da separação dos materiais constituintes, tendo por base propriedades físicas, de modo a facilitar o subsequente processamento metalúrgico.

Fragmentação: Processo que tem como finalidade a redução das dimensões das PCI. Este processo permite cortar as placas em fragmentos com menores dimensões, usando uma guilhotina, ficando assim facilitada a posterior separação grosseira dos plásticos e a alimentação das peças no moinho,

Moagem: Processo de enorme relevância, os moinhos mais indicados para este tipo de material são os de lâminas. As dimensões das partículas devem situar-se entre 1 e 2 mm de forma a proporcionar uma melhor eficiência na dissolução dos metais com recurso a solventes, é também fundamental na separação física.

Separação gravítica: Esta separação é baseada na diferença de densidades entre partículas, permitindo assim separar materiais mais densos de outros menos densos.

À escala laboratorial o material/partículas são introduzidos num líquido denso, com uma densidade aproximadamente igual à densidade do material que se pretende separar permitindo que as partículas menos densas flutuem e as mais densas se depositem Na indústria mineira são

utilizados meios densos, obtidos a partir da mistura de água com ferro silício, cujo princípio de funcionamento é equivalente ao dos líquidos densos por vezes usados em laboratório [33]:

A separação gravítica pode ser estendida a este caso de estudo, (separação dos materiais poliméricos dos materiais metálicos) com a diferença que os plásticos têm valores de densidade muito inferiores ($\approx 0,9$ a $1,5 \text{ g/cm}^3$)[32], neste caso, em laboratório recomenda-se o uso de líquidos com densidades dentro da gama da densidade dos plásticos, nomeadamente: soluções aquosas de sais densos, por exemplo: uso de uma solução aquosa de hidróxido de sódio [33].

Flutuação por espumas: É um processo de separação físico-químico baseado nas propriedades superficiais dos materiais, nomeadamente a sua hidrofobicidade. É o método de separação mais utilizado na indústria mineira, sendo aplicado para minérios de fina granulometria, para calibre inferior a aproximadamente 0,15 mm. Neste processo o minério é colocado num tanque com água, com agitação e um fluxo ascendente de bolhas de ar; esta agitação resulta na colisão entre as partículas e as bolhas e na posterior agregação das partículas hidrofóbicas às bolhas de ar, sendo assim transportadas para a superfície, para a zona da espuma onde são recolhidas. O material hidrófilo não se liga às bolhas de ar, sendo recolhido no afundado. É necessário a adição de reagentes como coletores (tornar as partículas hidrófobas), depressores e espumantes para garantir um correto funcionamento, Figura 3.3,[34][33].

Recentemente tem havido alguns estudos no sentido de usar este método para separar plásticos. Como os plásticos são naturalmente hidrofóbicos, há a necessidade de usar reagente molhantes (depressores) de alguns deles no sentido de possibilitar a separação de misturas de plásticos.

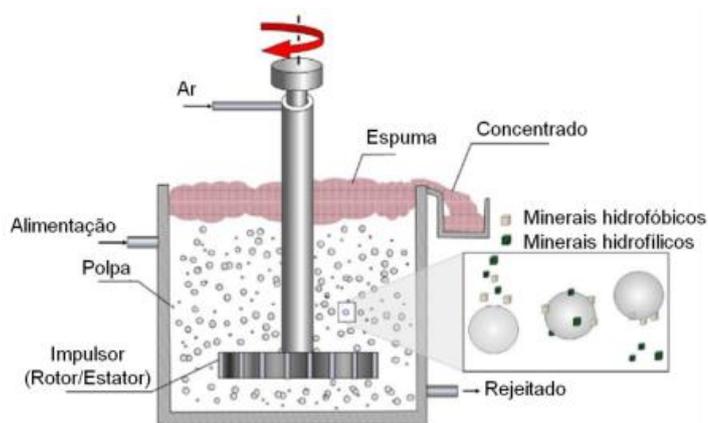


Figura 3.3 - Flutuação por espumas numa célula de flutuação com agitação mecânica, (Adaptado de: [34],[35]).

Separação magnética: O princípio de funcionamento consiste na separação dos materiais quando sujeitos a um campo magnético. Os materiais podem ser divididos em:

diamagnéticos, quando apresentam forças magnéticas contrárias aquela que lhe está a ser aplicada (ex. zinco, cádmio, cobre, prata, estanho) sendo por isso repelidos e paramagnéticos, quando são atraídos pelo campo magnético (ex. alumínio, platina, titânio). Dentro dos paramagnéticos existem os metais férricos que possuem propriedades magnéticas (ex. ferro, cobalto, níquel). A nível industrial, estes separadores podem ser de tambor, Figura 3.4, rolos induzidos correias cruzadas e carrossel[22][36].

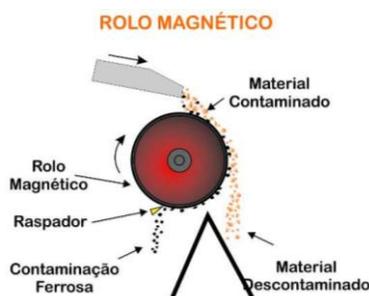


Figura 3.4 - Equipamento de separação magnética, (Adaptado de :[36]).

Separação electrostática: Consiste na separação de partículas quando expostas a um campo elétrico. Isto é promovido-se a separação das partículas condutoras das não condutoras. Na indústria mineira, o minério recebe cargas superficiais, quando submetido a um campo elétrico, uma vez carregadas, as partículas de minerais percorrem trajetórias distintas ao atravessarem regiões onde há um campo elétrico. Quanto aos plásticos, estes têm propriedades não condutoras o que permite que fiquem facilmente carregados, enquanto que os metais que possuem propriedades condutoras, não carregam. A grande desvantagem reside nos materiais que possuem propriedades intermédias, que fazem com que este processo perca rendimento[36].

Separação por corrente de Eddy: É um processo eletromagnético, onde são induzidas correntes de Eddy (correntes de Foucault) num campo magnético, permitindo separar componentes condutores não ferrosos de uma mistura de condutores e não condutores. Esta interação entre as correntes e o campo eletromagnético faz com que sejam exercidas forças eletromagnéticas nas partículas condutoras, o que leva com que estas tomem diferentes trajetórias daquelas não condutoras, permitindo separá-las. Esta técnica é usada quando já foi feita uma primeira separação, onde se separaram os metais ferrosos e os não ferrosos e se pretende uma separação mais refinada dos metais não ferrosos condutores existentes na fração não ferrosa, Figura 3.5.[22].

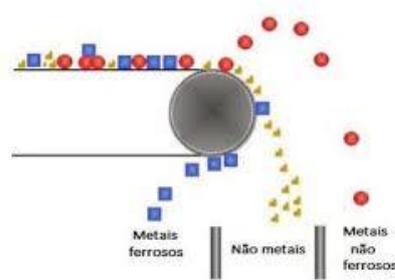


Figura 3.5 - Princípio de funcionamento da corrente de Eddy, (Adaptado de :[37]).

3.3 Processamento metalúrgico

3.3.1 Processos pirometalúrgicos

Os processos pirometalúrgicos incluem a incineração, pirólise, sinterização, fusão e reações gasosas a elevadas temperaturas. Este processo é de longe o mais antigo e quando aplicado à recuperação de metais não ferrosos, estes são incinerados numa fornalha onde os polímeros são degradados termicamente e os óxidos refratários formam uma fase de escória, juntamente com os óxidos de metal, que são posteriormente separados desta escória formando um concentrado de metais [38]. Este método provoca elevados riscos para o ambiente, pois os polímeros possuem compostos com cloro e bromo que aos serem queimados formam substâncias tóxicas (dioxinas e furanos), em parte devido aos retardadores de chama.

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

No Canadá, em Quebec, existe um processo denominado Noranda onde se reciclam 100 mil toneladas de REEE por ano. Os materiais são inseridos num banho de metal fundido (1250°C) onde é injetado ar com 39 % de oxigénio. Este processo é viável do ponto de vista económico devido à energia produzida pela combustão dos plásticos. Após o processo propriamente dito de incineração, existem duas fases distintas, a fase de escória que é arrefecida e moída, se houverem ainda metais de interesse estes são recuperados. A fração que contém cobre e os metais preciosos são encaminhado para um conversor, onde o cobre líquido é depois direcionado para um forno de ânodos e fundido, conseguindo-se uma concentração de cobre de 99,1%, sendo que 0,9 % correspondem aos metais preciosos que são depois recuperados por eletrodeposição[2], Figura 3.6.

- Componentes de cerâmica aumentam a fração de escória que por sua vez arrasta consigo metais preciosos e cobre.
- Estes processos pirometalúrgicos só possibilitam uma separação parcial dos metais e em etapas posteriores são necessários tratamentos hidrometalúrgicos e eletroquímicos.

A Tabela 3.1 resume alguns dos estudos de processos implementados industrialmente.

Tabela 3.1- Métodos de recuperação pirometalúrgicos para REEE.

Técnicas	Metais recuperados	Principais recursos do processo	Resultados principais
Boliden Rönnskår Smelter, Suécia,[2],[39] Testes na fundição de Ronnskar,[2],[40],[41]	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb Cobre e metais preciosos	-Uso de um forno de ânodo. -Eletrodeposição do metal recuperado. -Placas de PC alimentadas ao processo de fundição de zinco (mistura de 1:1 resíduo – escoria). -Plásticos testados enquanto agente redutor e combustível.	-Elevada recuperação de cobre e metais preciosos. -Recuperação praticamente completa de cobre e metais preciosos
Concentrador de metais preciosos da Umicore em Hoboken, Bélgica,[42]	Metais base, metais preciosos, platina selênio, telúrio e índio.	-Forno IsaSmelt, etapa de lixiviação do cobre e eletrodeposição. -Refinação de metais preciosos.	-Recuperação de metais preciosos e metais, tais como: Sb,Bi,Sn,Se,Te,In.
Testes em larga escala na fundição da Umicore,[2]	Metais em resíduos eletrônicos	-Materiais plásticos de resíduos eletrônicos foram testados em substituição do coque como agente redutor e fonte energética para o forno da fundição de IsaSmelt.	-A operação da fundição e o nível de recuperação do metal não foram afetados pela utilização de 6% de plásticos com 1% de coque em substituição dos 4% de coque. -Ouro com um teor de pureza de 99,9% foi recuperado dos resíduos.
Patente de Dun para enriquecimento de ouro,[43]	Ouro	-Resíduos de ouro reagem com o cloro entre os 300-700°. -Lavagem com HCl para a dissolução dos cloretos metálicos impuros. O hidróxido de amônio e o ácido nítrico dissolvem o cloreto de prata. as amostras atingem um teor superior a 80% de Ouro.	
Patente de Day para recuperação de metais preciosos em materiais refratários, [44]	Metais preciosos como paládio e platina	-O resíduo é alimentado a um forno de arco de plasma, a uma temperatura de 1400°C.Forma-se uma fase líquida contendo metais preciosos e um metal coletor. Os resíduos cerâmicos vão para uma fase de escória. -A prata e o ouro são metais coletores adequados para este processo.	-Platina e paládio são recuperados a 80.3% e 94.2% respetivamente.
Patente de Alexandrovich para a recuperação de metais preciosos e ouro de resíduos de materiais eletrônicos, [45]	Ouro	-Fusão conjunta de resíduo baseado em <i>chalcogenides</i> de metais base, com o carbono como elemento redutor. -Após a sedimentação e arrefecimento dos materiais liquefeitos, o produto solidificado é separado pelas fases formadas nas fronteiras.	-Recuperação eficaz de ouro.
Liquefação, cristalização separação e reciclagem, [46]	Zinco e chumbo	-Fusão a vácuo de equipamentos eletrônicos, a 900°C.	-Recuperação de zinco e chumbo na forma cristalina.

3.3.2 Processos hidrometalúrgicos

O tratamento de metais por via hidrometalúrgica começou na idade média com a tentativa de transformar metais não preciosos em ouro - Alquimia. Os processos hidrometalúrgicos consistem na extração de metais com recurso a soluções ácidas ou básicas, posteriormente são necessárias operações de purificação e separação do metal de interesse tais como: precipitação, extração por solventes, adsorção e permuta iónica. As soluções finais são depois tratadas com recurso a processos eletroquímicos, reações redox ou cristalização para a recuperação de metais. [47]

Por norma, os processos hidrometalúrgicos envolvem não só um estágio de lixiviação, mas dois ou mais realizados de forma sequencial, onde em cada um dos estágios é possível extrair um metal diferente. O procedimento mais comum passa por dissolver primeiro o cobre, cujo respetivo resíduo é depois encaminhado para o estágio seguinte. Geralmente, os metais preciosos são extraídos nos últimos estágios.

A escolha do reagente de lixiviação deve ter em conta os seguintes fatores:

- Metal que se pretende extrair e a sua afinidade química ao mesmo.
- Composição do resíduo
- Seletividade e o rendimento da reação
- Custo do reagente.
- Impacte ambiental.

Uma vez que o caso de estudo no âmbito desta tese se centra na aplicação de processos hidrometalúrgicos para a recuperação de metais presentes nos resíduos de PCI, foi feita uma recolha de vários estudos científicos realizados até à data, quer para a recuperação do ouro, quer para a recuperação do cobre pela via hidrometalúrgica (Tabela 3.2 e Tabela 3.3), respetivamente.

Tabela 3.2 - Sumário dos principais reagentes extrativos para o Au.

Agente de Extração	Reação	Observações	Vantagens	Desvantagens
Au				
Cianeto (CN⁻), [46],[48]	$4\text{Au} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$	-Utilizado para recuperar outros metais, nomeadamente: Au > Ag > Pd > Pt, enunciados por ordem crescente de afinidade. -pH≈10-10,5.	-Elevada eficiência e considerado o processo mais económico para a recuperação do ouro.	-Tóxico para o ser humano, LD ₅₀ =2,5-5g, requer tratamento antes de ser enviado para o meio ambiente, baixa seletividade para o ouro e elevados tempos de reação ≈ 48 horas .
Água-régia (HCl- HNO₃ 3:1), [38]	$2\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2$ $2\text{Au} + 11\text{HCl} + 3\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HAuCl}_4 + 3\text{NOCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	-Estas reações são favorecidas em meio ácido, elevadas concentrações de cloreto e altas temperaturas.	-Reação mais rápida quando comparada com a cianuração.	-É necessário um sistema de controlo de emissões de gás cloro, entre outras perigosidades este gás quando em concentrações superiores a 1000 ppm's pode ser letal para o ser humano. -Uso de reagentes muito corrosivos
Tioureia (CH₄N₂S)[38]	$\text{Au} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Au}(\text{CS}[\text{NH}_2]_2)_2 + e^-$	-pH≈1-2	-Tempo de reação ≈ 5h e com uma extração de cerca de 99% do ouro, apresenta uma toxicidade reduzida o que se reflete num menor impacto ambiental, quando comparado com o processo de cianuração -Solução de tioureia é reciclável.	-Facilmente se decompõe na presença de soluções básicas, elevado consumo de reagente. -Potencialmente cancerígeno -O cobre metálico degrada a tioureia, logo deve ser feito um pré tratamento onde é primeiramente eliminado todo o cobre das PCI.
Tiosulfato (Na₂S₂O₃), [38][48]	$2\text{Au} + 0.5\text{O}_2 + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + 2\text{OH}^-$	Este processo pode ser catalisado utilizando iões de cobre (Cu ²⁺) como agente oxidante	-O complexo formado de tiosulfato e ouro é estável em condições alcalinas.	-Necessária uma elevada quantidade deste reagente. -Processo com o maior tempo de reação. -Elevado custo do reagente.

Tabela 3.3 - Sumário dos principais reagentes extrativos para o Cu.

Agente de Extração	Reação	Observações	Vantagens	Desvantagens
Ácido nítrico (HNO₃), [33]	$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{diluído}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{concentrado}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-Possui um elevado poder oxidante - Solubilidade de 370 g/l	-Eficiência de extração da ordem dos 99%	-Este processo também produz óxido de nitrogénio, que é considerado um gás perigoso para os seres humanos. -Reagente muito corrosivo. -Como existem vários íons em solução o processo posterior de separação é de difícil execução. -O equilíbrio da reação é fortemente afetado pelo pH.
Ácido sulfúrico (H₂SO₄), [49]	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-Necessário o uso de um agente oxidante. -Solubilidade 58 g/l.	- Quando aleado com o H ₂ O ₂ a eficiência de extração pode chegar aos 99%.	
Solução de amónia (4NH₃·H₂O), [50]	$2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	-A solução de amónia é constituída por amónia mais um sal, ex.: (NH ₄ Cl), (NH ₄) ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ CO ₃ .	-Elevada seletividade para o cobre, 96% -Rápido tempo de reação	
Cloreto (Cl⁻)[51]	$4\text{Cu} + \text{O}_2 + 8\text{Cl}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cu}_2\text{Cl}_2^-$	-Necessário o uso de agentes oxidantes -Solubilidade de 342 g/l.		

Para uma avaliação mais prática de cada reagente com base em parâmetros como o impacto ambiental e a viabilidade económica, foram construídas as Tabelas 3.4 e 3.5 com escalas qualitativas.

Tabela 3.4 - Comparação dos vários reagentes para a extração do ouro, (Adaptado de: [2]).

Reagente	Velocidade de reação	Custo dos reagentes	Corrosividade	Viabilidade económica*	Toxicidade	Soma	Nível de I&D
Cianeto	++++	--	0	++	----	---	Alto
Água-régia	+++++	----	----	----	--	-----	Médio
Tioureia	+++	----	--	----	-	-----	Baixo
Tiosulfato	++	-----	0	---	-	----	Baixo

Nota: “0”, “-”, e “+” corresponde ao nível neutro, positivo e negativo respetivamente.

*soma dos parâmetros “velocidade de reação”, “custo dos reagentes” e “corrosividade”.

A partir da observação da Tabela 3.4 conclui-se que a extração com cianeto é a mais viável a nível económico, sendo, no entanto, a pior do ponto de vista ambiental. Quanto à água-régia, esta é a mais promissora no que respeita à velocidade da extração, a tioureia e o tiosulfato são por sua vez os reagentes com menor toxicidade e com um menor grau de investigação.

Tabela 3.5 - Comparação dos vários reagentes para a extração do cobre.

Reagente	Solubilidade do cobre	Custo dos reagentes	Rendimento	Seletividade	Impacte ambiental	Total
Ácido nítrico	++++	---	++++	-	----	0
Ácido sulfúrico	++	----	++	-	----	----
Solução de amónia	+++	--	+++	++	--	++++
Ácido clorídrico	+++	-	++++	--	----	0

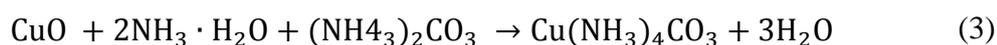
A partir da observação da Tabela 3.5, é clara a supremacia das vantagens da solução de amónia, de facto este reagente é o mais seletivo para o cobre, o que tem levado à sua extensiva utilização na recuperação do mesmo.

Este processo pode ser traduzido pelas seguintes etapas, Equação (2) à (4):

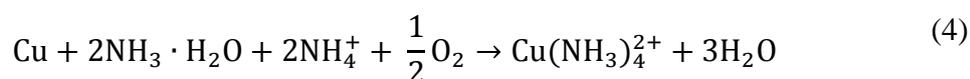
1- Oxidação do cobre pela ação do agente oxidante:



2- Dissolução do óxido de cobre na solução de amónia:



3- A reação completa pode ser expressa como:



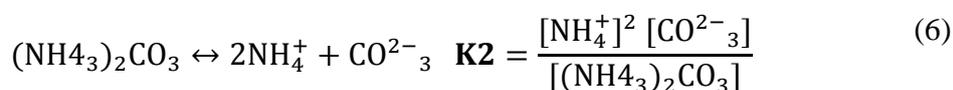
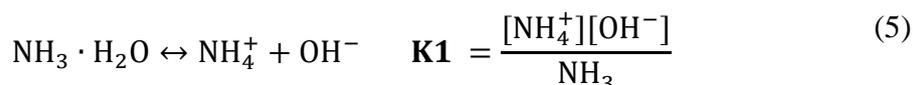
Efeito da amónia (NH₄OH)

A amónia é o reagente principal, as formações de complexos de amina determinam a cinética desta reação. Segundo a literatura, um aumento da concentração inicial de NH₄OH contribui para uma melhor eficiência da recuperação do cobre. Durante a reação o reagente é consumido levando a um decréscimo do pH de 10,8 a 8,7 (gama de valores correspondentes à região estável dos complexos de amónia), Figura 3.7.

Efeito do sal de amónia

O sal de amónia é adicionado com o objetivo de fornecer aniões aos complexos de amónia e protões para compensar a formação de aniões hidróxido gerados na formação dos complexos de amina. No presente caso de estudo o sal escolhido foi o carbonato de amónia (NH₄)₂CO₃, a escolha do sal deve ter em conta a quantidade de impurezas presentes no resíduo (Sn, Pb, Ni, Zn e Mn). Este sal ajuda na formação de precipitados destes metais aquando lixiviados. Outros sais possíveis são o NH₄SO₄ e o NH₄Cl, sendo que este último é um sal mais

corrosivo devido à formação dos iões cloreto. Segundo a literatura a concentração do sal influencia negativamente na eficiência da extração, sendo que a velocidade de lixiviação decresce com o aumento da concentração deste sal, esta redução está associada às interações termodinâmicas entre a amónia e o carbonato de amónia. Num sistema aquoso a dissociação destes dois encontra-se em equilíbrio termodinâmicos, para uma certa temperatura (K1 e K2 são constantes), ver Equações (5) e (6). Ao aumentar a concentração do carbonato de amónia a concentração de NH_4 irá diminuir de forma a manter o valor de K2 constante o que faz com que a reação (4) seja também afetada. Sendo assim a recuperação de cobre diminui com o aumento da concentração deste sal.



No final da reação ≈ 3 horas, a cinética é maioritariamente influenciada pela transferência de massa e pela difusão do que a reatividade da própria solução de amónia, devido à quebra da sua concentração ao longo do tempo. A transferência dos iões NH_4^+ na superfície do metal é afetada pela quantidade de iões carbonato, logo quanto maior a sua concentração maior a inibição da transferência de massa dos iões NH_4^+ .

Eletrodeposição

Para um melhor entendimento do caráter termodinâmico das reações dos diferentes metais em meio aquoso, recorre-se aos diagramas potencial / pH (Eh/pH). Nestes diagramas é possível distinguir regiões de equilíbrio num sistema eletroquímico, onde as linhas funcionam como fronteiras entre áreas de estabilidade das diferentes espécies iónicas. Este diagrama funciona assim como um diagrama de fase comum, como tal não fornecem informação quanto à cinética da reação.

A eletrodeposição é indispensável quando a recuperação dos metais é efetuada por processos metalúrgicos, e quando o produto final pretendido é o metal na forma de pó metálico. A Figura 3.7 mostra o diagrama para o sistema $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

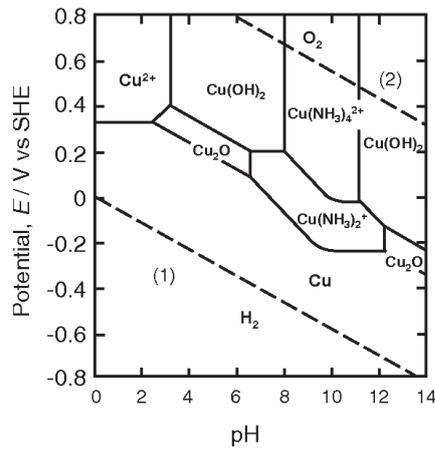
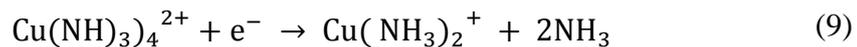


Figura 3.7 - Diagrama potencial-pH, Cu-NH₃-H₂O, (Adaptado de: [50]).

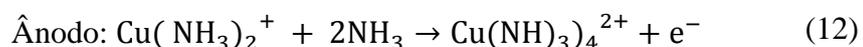
Este diagrama foi obtido quando a atividade do cobre era de 0,5 e a soma as concentrações NH₃ e NH₄⁺ é de 0,7 kmol /m³. As linhas a tracejado correspondem as Equações (7) e (8):



As espécies iônicas Cu⁺ e Cu²⁺ não são estáveis nem em meios básicos nem em meios neutros sem a presença de agentes complexantes, ex: NH₃. Na presença de excesso de amônia, as duas espécies iônicas são estáveis na forma de complexos Cu(NH₃)₂⁺ e Cu(NH₃)₄²⁺. As reações de oxidação redução do Cu⁺ e Cu²⁺ correspondem às Equações (9) e (10):



O potencial de oxidação redução das espécies Cu(NH₃)₄²⁺/Cu(NH₃)₂⁺ é maior do que Cu(NH₃)₂⁺/Cu, o que indica que a primeira espécie pode funcionar como oxidante para o cobre metálico. O potencial de oxidação /redução do Cu⁺/Cu é maior do que a da reação que produz hidrogênio (Equação 7), o que nos indica que o Cu⁺ pode ser reduzido a cobre metálico. As reações no ânodo e no cátodo são previstas tendo em conta estas considerações termodinâmicas[50]. As reações no ânodo e no cátodo são as seguintes:



3.3.3 Processos biometalúrgicos

Os processos biometalúrgicos são considerados uma tecnologia promissora, baseada em fenômenos bioquímicos no tratamento de metais utilizando microrganismos, que por sua vez se servem de metais para as suas funções estruturais e funções catalíticas. A forma como estes interagem com os metais dependem da sua estrutura, a interação é diferente para seres eucariontes e seres procariontes. Contudo, o princípio de funcionamento é o mesmo, estes seres têm a capacidade de se ligar a iões metálicos presentes no exterior e transportá-los para dentro das suas células utilizando-os nas suas necessidades intracelulares. Esta interação entre microrganismos e iões metálicos permite uma recuperação seletiva.

Existem dois fenômenos distintos que caracterizam este processo de biorecuperação metálica:

- **Biolixiviação:** Aplicada na recuperação de metais presentes em sulfuretos metálicos; este processo consiste numa serie de reações bacteriana. Atualmente, encontra-se implementado industrialmente para os metais cobre e ouro, em países como o Chile, Austrália, Peru, entre outros. Para os metais Co, Mo, Ni, Pb e Zn esta técnica também é viável apesar de ainda não ter sido implementado em grande escala.
- **Biossorção:** Consiste na interação físico-química entre as cargas superficiais do microrganismo e os iões em solução. Por exemplo, microrganismos como algas, bactérias, fermento e fungos são espécies conhecidas por armazenar quer metais pesados quer preciosos. Quando comparado com os processos acima referidos estes tem a vantagem de não requererem custos operacionais tão elevados e de serem altamente eficientes no tratamento de efluentes[2].

BIOLIXIVIAÇÃO

Um exemplo da biolixiviação de metais em resíduos eletrónicos, é apresentado por Faramazi *et al.*(2004) [5]. Numa experiência levada a cabo por o mesmo autor onde o metal de interesse era o ouro, conseguindo-se uma dissolução de 14,9 % do total que se detinha inicialmente. O microrganismo selecionado para teste foi o *C. violaceum* e foram efetuados vários ensaios em paralelo, onde foram usadas secções de placas de circuito impresso cada uma com aproximadamente com 10 mg de ouro.

Uma outra experiência conduzida por Brandl *et al.* (2001) [5] com o intuito de testar a recuperação de vários metais, consistiu no uso, como matéria-prima, placas de circuito impresso, após serem fragmentadas no moinho. Foi usado como meio de cultura, uma cultura mista de *Thiobacillus thiooxidans* e *T. ferrooxidans* e no decorrer do ensaio foi observado um aumento do pH devido a alcalinidade típica de placas de circuito impresso. Deste modo, e

a fim de evitar problemas com o crescimento da cultura, esta foi produzida na ausência deste resíduo. No decorrer da experiência propriamente dita a adição da matéria prima foi feita lentamente e em diferentes concentrações, seguiu-se a incubação das novas culturas. De acordo com os resultados, para concentrações de 5 e 10 g / L, a cultura bacteriana foi capaz de lixiviar mais de 90% dos metais alumínio, cobre, níquel e zinco. Nos ensaios com maiores concentrações de matéria-prima, a recuperação de metais foi reduzida, especialmente para o alumínio e o cobre. Para os metais níquel e zinco obtiveram-se recuperações de 60% e 95%, respetivamente. Metais como o chumbo e o estanho não foram detetados na solução lixiviada.

Numa outra experiência levada a cabo por Brandl *et al.* (2001) [5], testaram-se fungos (*A. niger* e *P. simplicissimum*) para a recuperação de metais provenientes de placas de circuito impresso. Os resultados demonstraram que o crescimento microbiano foi inibido para concentrações de metais de placas maiores que 10 g/l. Este processo de crescimento microbiano e de lixiviação deve ser feito de forma separada em duas etapas, conseguindo-se uma solubilização quase completa dos metais cobre, chumbo, estanho e zinco.

BIOSSORÇÃO

Os bioissorventes são preparados a partir de biomassa proveniente de resíduos de algas, fungos ou bactérias. Os vários tipos de biomassa usados para bioissorção de iões metálicos preciosos é muito vasto e encontram-se listados na Tabela 3.6 As seguintes conclusões podem ser resumidas da Tabela 3.6 :

- Em condições ácidas, a bioissorção de metais preciosos é favorecida especialmente para a adsorção de bactérias e derivados da quitosana.
- As capacidades de adsorção (Q_{\max}) de metais preciosos em diferentes tipos de biomassa variam de 0,003 a 40 mol /g (biomassa seca).
- Pesquisas sobre bioissorção de metais preciosos focam principalmente a recuperação do ouro.
- Foram efetuadas poucas pesquisas sobre a recuperação de metais preciosos de soluções multicomponente.
- A biomassa pode ser usada no seu “estado natural” ou modificada, por exemplo, por reticulação para melhorar a eficiência da bioissorção.
- A bioissorção por derivados de quitosana fornece uma alternativa para a recuperação de metais preciosos, as capacidades de adsorção relativamente mais altas foram obtidas para Au^{3+} , Pt^{4+} e Pd^{2+} [5].

Tabela 3.6 - Adsorventes utilizados para biossorção de metais, (Adaptado de [2])

Adsorventes	Metal	pH	Q_{\max}^a (mmol / g)
Bactérias			
<i>Streptomyces erythraeus</i>	Au ³⁺	4,0	0,03
<i>Spirulina platensis</i>	Au ³⁺	4,0	0,026
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Pt ⁴⁺	2,0	0,32
<i>Desulfovibrio fructosivorans</i>	Pt ⁴⁺	2,0	0,17
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	Pt ⁴⁺	2,0	0,17
<i>Penicilium chrysogenum</i>	Au (CN) ²⁻	2,0	0,0072
<i>Bacillus subtilis</i>	Au (CN) ²⁻	2,0	0,008
Fungos			
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Au ³⁺	5,0	0,026
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	Au ³⁺	4,0	0,5
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	Au, águas residuais	4,0	0,18
<i>Cladosporium cladosporioides</i> Deformação 1	Au ³⁺	4,0	0,4
<i>Cladosporium cladosporioides</i> Deformação 1	Ag ⁺	4,0	0,4
<i>Cladosporium cladosporioides</i> Strain 2	Ag ⁺	4,0	0,12
Biomassa imobilizada por PVA (<i>Fomitopsis carnea</i>)	Au ³⁺	1–13	0,48
<i>Aspergillus niger</i>	Ag ⁺	5–7	0,9
Algas			
<i>Chlorella vulgaris</i>	Ag ⁺	6,7	0,5
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Au ³⁺	2,5	0,15
<i>Sargassum fluitans</i>	Au (CN) ²⁻	2,0	0,0032
<i>Chlorella vulgaris</i>	Ag ⁺	6,7	0,5
Resíduos de Algas Dealginated	Au ³⁺	3	0,4
Proteínas			
Membrana de casca de ovo de galinha (ESM)	Au (CN) ²⁻	3	0,67
Membrana de casca de ovo de galinha (ESM)	AuCl ⁴⁻	3	3,1
Lisozima	Au ³⁺ , Pd ²⁺ , Pt ⁴⁺	-	-
Albumina sérica bovina (BSA)	Au ³⁺ , Pd ²⁺ , Pt ⁴⁺	-	-
Ovalbumina	Au ³⁺ , Pd ²⁺ , Pt ⁴⁺	-	-
Gel condensado-tanino	Au ³⁺	2,0	40
Membrana de colágeno imobilizado com tanino Bayberry (BTICF)	Pt ⁴⁺	3,0	0,23
Membrana de colágeno imobilizado com tanino Bayberry (BTICF)	Pd ²⁺	4,0	0,32
<i>Ucides caídos com ácido c ordatus</i> (cascas de caranguejo de resíduos)	Au (CN) ²⁻	3,4	0,17
Quitosana reticulada com glutaraldeído (GCC)	Au ³⁺	1,6	2,9
Derivado de enxofre de quitosana (RADC)	Au ³⁺	3,2	3,2
Quitosana reticulada com glutaraldeído (GCC)	Pd ²⁺	2,0	2,44
Derivados de quitosana	Pd ²⁺	2,0	3,5
Derivados de quitosana	Pt ⁴⁺	2,0	3,2

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental adotada neste trabalho para recuperar cobre e ouro das PCI está esquematizada na Figura 4.1.

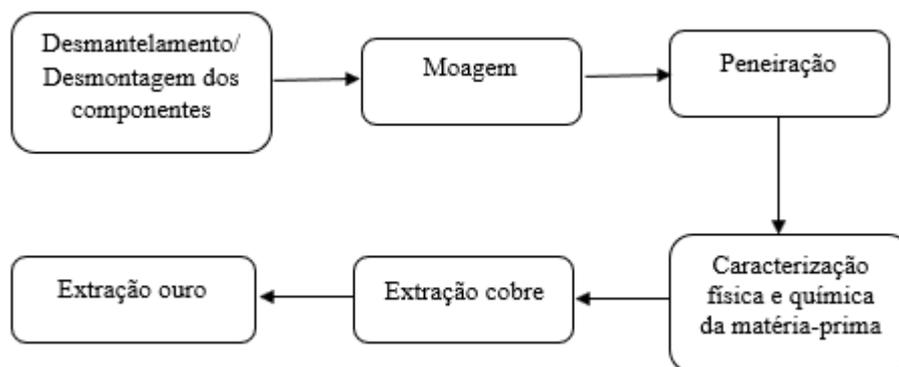


Figura 4.1 - Sequências de operações.

A primeira fase experimental consistiu no pré-tratamento do resíduo através de um processo físico/mecânico, a segunda fase na caracterização química e por fim seguiu-se o tratamento hidrometalúrgico para a extração dos metais cobre e ouro, esta terceira etapa foi efetuada em dois estágios distintos.

4.1 Matéria-prima

A matéria-prima para este trabalho foi fornecida pela empresa Reci Qwerty que disponibilizou cerca de 4 kg de placas de computadores, cada uma com aproximadamente 500g, juntamente com outros componentes: memórias RAM, Telemóveis e Processadores. Numa primeira etapa foi feita uma separação de componentes, em quatro lotes:

- Lote1- Placas de computadores (motherboards);
- Lote2- Placas de telemóveis;
- Lote3-Processadores;
- Lote4- Placas de memórias RAM.

Estes 4 lotes foram caracterizados quantitativamente em termos de metais, no entanto esta divisão por lotes não se aplicou nas etapas de recuperação do cobre e do ouro.

4.2 Processamento físico/mecânico

4.2.1 Desmantelamento

O desmantelamento das PCI incorpora duas operações distintas, a desintegração dos componentes que integram a placa (condensadores, processadores, resistências, transístores, díodos, etc.) e a fragmentação/corte da própria placa que permite uma partição em várias frações com cerca de 4x4 cm, recorrendo a uma guilhotina, Figura 4.2. O desmantelamento para além de facilitar a entrada das peças no equipamento de moagem- próxima etapa, também facilita o transporte do material. Este processo tem a desvantagem do consumo de tempo que lhe está associado e a perigosidade associada às partículas mais finas que acabam por se soltar, havendo o risco de inalação e ferimentos.

Na desintegração foram descartados os plásticos, de forma muito grosseira, ecrãs de telemóveis (possuem ácido bórico e cristais líquidos no seu interior, prejudiciais na fase seguinte do processo[52]), bem como condensadores eletrólitos, portas USB, entradas HDMI e entradas de áudio, esta operação foi efetuada recorrendo a ferramentas (alicates, navalhas, canivetes e a um instrumento de soldar).



Figura 4.2 - a) Guilhotina e b) Material fragmentado.

4.2.2 Moagem

O processo de moagem é fundamental para se conseguir uma redução de tamanho a fim de libertar os metais que estavam encapsulados em plásticos. É sabido que ao reduzir as dimensões promove-se melhores condições para a difusão do reagente através do sólido durante as etapas de digestão e lixiviação (menor resistência á penetração do solvente), aumenta

também a área de contacto o que se reflete na velocidade das reações. As características físicas deste tipo de material são determinantes na escolha do equipamento de moagem, assim como as dimensões finais da amostra. Esta etapa foi levada a cabo em dois estágios: o primeiro que consiste numa pré moagem onde os crivos do moinho devem ser de maiores dimensões, para não subcarregar o moinho e o segundo estágio em que se utiliza um crivo com as dimensões correspondentes ao tamanho desejável de partículas. De entre os vários tipos de moinhos, destacam-se os de lâminas e os de martelos, pois são aqueles que não achatam o material e conseguem quebrá-lo. (O material dos rotores deve ser feito de um material com uma dureza maior que a dos metais presentes na amostra).

Foi usado um moinho de lâminas, P25 da FRITCSCH (2,2 kW), cujo rotor e lâminas eram essencialmente constituídos por tungsténio, Figura 4.3. O material passou por uma pré moagem onde se variou o tamanho dos crivos (8 mm e 4 mm), até se obter a granulometria final de 2 mm na moagem final. As peças foram sujeitas a forças de corte e abrasão a uma velocidade de rotação de 360 rpm. Entre cada mudança de lote, o moinho foi limpo com ar comprimido.



Figura 4.3 - a) Moinho P25 da FRITCSH e b) Crivo de moagem.

4.2.3 Peneiração

Para a caracterização química das PCI foi efetuada uma separação granulométrica, a fim de separar o material em duas frações. Nesta operação a forma geométrica da partícula e o seu tamanho são os dois fatores determinantes do desempenho do processo de moagem. A crivagem foi feita com uma peneiração manual recorrendo a um crivo de 0,707 mm, Figura 4.4.

Para uma correta quantificação dos metais no equipamento XRF foi necessário efetuar a preparação da amostra que consistiu em processos de digestão ácida.

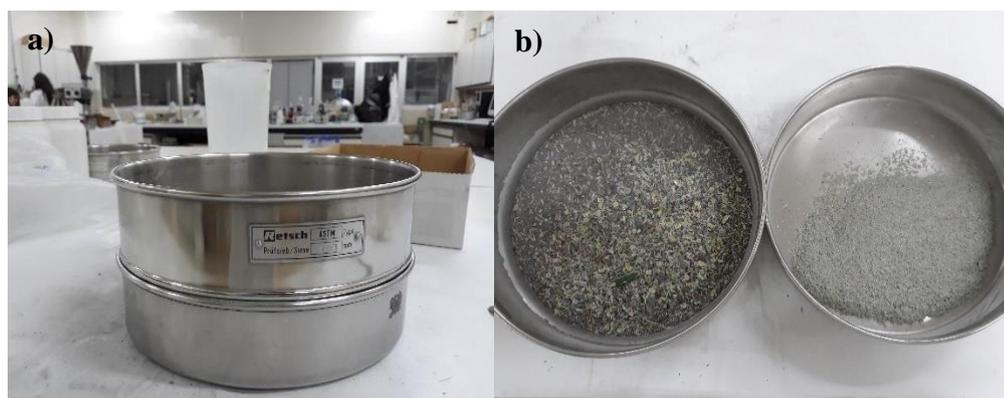


Figura 4.4 - a) Peneiro de 0,707 mm b) over e undersize.

4.3 Caracterização das PCI

4.3.1 Métodos de digestão

DIGESTÃO

A técnica de digestão promove a oxidação a quente das amostras na presença de uma solução ácida, possibilitando que na solução ácida resultante os metais extraídos sejam posteriormente quantificados através de uma determinada técnica analítica (XRF). A digestão dos metais foi efetuada por diferentes métodos:

- Digestão com ácido fluorídrico (HF);
- Digestão com água-régia (mistura de HCl e HNO₃ numa relação 3:1 v/v) com e sem calcinação;
- Digestão assistida por micro-ondas.

A descrição pormenorizada dos métodos de digestão adotados encontra-se no ANEXO I.

DETERMINAÇÃO DOS METAIS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Para o estudo da caracterização química quantitativa e qualitativa dos componentes presentes nas PCI recorreu-se à técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF). Nesta técnica os átomos da amostra são excitados pelo raio-X que é emitido por um tubo e direcionado primeiramente para um alvo específico que se encontra entre o tubo e a amostra (polarização). Os eletrões dos átomos da amostra são excitados e conseqüentemente há a emissão de raios X (fluorescência) em que cada emissão tem uma energia característica que permite ao detetor do equipamento identificar o átomo que está envolvido nessa mesma emissão. A intensidade da radiação emitida pelos átomos de um dado elemento é diretamente proporcional à sua concentração na amostra [53].

Para a quantificação dos metais no equipamento XRF, foi necessário a construção de curvas de calibração para cada metal.

4.4 Recuperação de metais

Após a seleção dos métodos de digestão mais adequados para a quantificação dos metais presentes em cada uma das classes granulométricas ($> 0,707$ mm e $<0,707$ mm) do respectivo resíduo, seguiram-se os ensaios para a recuperação de cobre e ouro por lixiviação.

4.4.1 Recuperação do cobre

Numa primeira fase foram executadas seis experiências, cujas condições de operação se encontram na Tabela 4.1, num primeiro reator teste, Figura 4.5.



Figura 4.5 - Primeiro reator teste.

Parâmetros constantes ao longo dos ensaios:

- Caudal de ar – 2 l/mim
- Velocidade de agitação -100 rpm, agitação mecânica.

Tabela 4.1 - Condições experimentais nos ensaios preliminares.

Ensaio	Reagente de lixiviação e quantidade	Agente oxidante	Peso da amostra de ICT (g)	L/S	Tempo reacional (h)	T (°C)	Agitação
1	[NH ₄ OH] :7,88 % (w/w) → 68 ml [(NH ₄) ₂ CO ₃]:196 g/l → 49 g	Ar	50g oversize	5	2	s/ controle	Magnética
2	[NH ₄ OH] :7,88 % (w/w) → 68 ml [(NH ₄) ₂ CO ₃]:196 g/l → 49 g	Ar	50g oversize	5	4	20-90	Mecânica
3	[NH ₄ OH] :7,88 % (w/w) → 68 ml [(NH ₄) ₂ CO ₃]:196 g/l → 49 g	Ar	10,3 g undersize + 40,57 g oversize	5	4	50	Mecânica
4	[NH ₄ OH] :7,88 % (w/w) → 68 ml [(NH ₄) ₂ CO ₃]:196 g/l → 49 g	Ar	50 g undersize	5	4	50	Mecânica
5	[NH ₄ OH] :7,88 % (w/w) → 68 ml [(NH ₄) ₂ CO ₃]:196 g/l → 49 g	H ₂ O ₂	50 g oversize	5	4	30-70	Mecânica
6	[NH ₄ OH] :7,88 % (w/w) → 13,6 ml [(NH ₄) ₂ CO ₃]:196 g/l → 9,8 g	H ₂ O ₂	10 g oversize	5	4	30	Banho termostato 150 rpm

Nota: No quinto ensaio a quantidade de H₂O₂ utilizada foi a correspondente à quantidade de água desmineralizada nos primeiros ensaios, o peróxido foi introduzido na totalidade no início da experiência.

A recuperação do cobre numa fase posterior, executou-se num reator cilíndrico de vidro fechado, com capacidade para 500 ml de solução, e no qual se controlou a temperatura e a agitação, Figura 4.6. Nestes ensaios laboratoriais foi usado um volume de solução de 250 ml. A temperatura é um parâmetro difícil de controlar devido à natureza exotérmica da reação, tendo esta sido controlada recorrendo a um banho de aquecimento com água e um termómetro que monitorizava/controlava as flutuações de temperatura. Numa das aberturas do reator foi colocado um condensador, este minimiza as perdas de reagentes provocadas pelo aumento de temperatura (temperatura de ebulição da solução de amónia ≈33 °C). O reator funciona como um sistema fechado com apenas um condensador aberto para o exterior, onde circula água à temperatura de aproximadamente 15°C.

Foram realizados mais três ensaios, no banho termostático, onde se testou a viabilidade deste sistema, e se estudou a influência da variação de temperatura, de uma forma ainda preliminar.

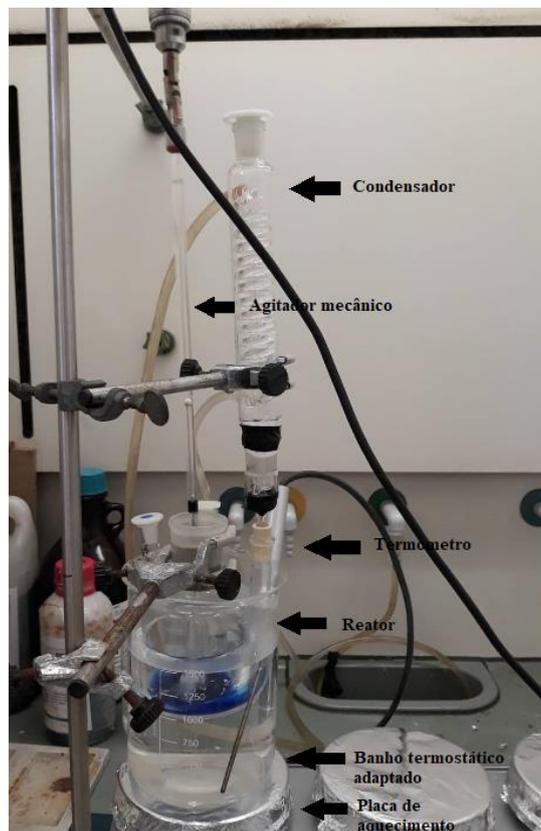


Figura 4.6 - Equipamento utilizados nos ensaios de lixiviação.

Antes de iniciar o procedimento da extração, foi necessário preparar o agente lixiviante a partir da dissolução numa solução de amónia de sal de carbonato de amónio. A dissolução do sal foi conseguida num goblé tapado com parafilme com uma agitação magnética contante (600 rpm), a 45 °C. Esta reação endotérmica, foi depois deixada a repousar antes de entrar no reator, evitando assim oscilações bruscas de temperatura.

Em todos os ensaios foi utilizado o seguinte procedimento: um determinado volume de solução lixiviante foi adicionado ao reator e aquecida até à temperatura pretendida, sendo depois adicionada a quantidade de amostra de resíduo sólido necessária para obter uma relação líquido/sólido (L/S) pré-fixada. A partir deste momento iniciou-se a contagem do tempo de reação. Todos os ensaios tiveram a duração de 4 horas, sendo que a cada hora era adicionado o agente oxidante (H_2O_2) nas mesmas proporções, 5 ml por hora ao longo de quatro horas. É sabido que a eficiência de extração aumenta com o aumento da quantidade de agente oxidante, consequentemente diminui a seletividade dos metais extraídos para a solução lixiviada. O doseamento intercalado do agente oxidante, em lugar de adicionar todo no momento inicial, também contribui para que hajam menos perdas de reagente e consequentemente conduz a uma

maior eficiência de extração. Isto pode ser comprovado pelos resultados encontrados na literatura conforme mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Eficiência da extração em função da quantidade de agente oxidante, (Adaptado de [54]).

Teste	1	2	3	4
Adição de H ₂ O ₂	3x 10 cm ³	3x 20cm ³	6 x 15cm ³	6 x 20 cm ³
Tempo (horas)	5	5	5	5
Recuperação de cobre	49,66 %	85,77 %	90,29%	99,32%

Após as 4 horas de reação, a solução foi filtrada recorrendo a uma bomba de vácuo e analisada por XRF. É importante que a solução seja imediatamente filtrada, pois a concentração de cobre na solução lixiviada é máxima ao fim de um tempo reacional de 4 horas.

Os reagentes usados nos testes laboratoriais estão listados na Tabela 4.3. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura.

Tabela 4.3 - Lista de reagentes utilizados na extração do cobre.

Nome	Formula química	Propriedades	Fornecedor
Carbonado de amónia	(NH ₄) ₂ CO ₃	T _{eb} = 35°C	Sigma-aldrich
Amónia	NH ₄ (OH)	<u>Impurezas:</u> -≤0,005% insolúveis -≤0,005 não voláteis Densidade= 0.9g/mL a 25 °C Concentração = 28% NH ₃ em H ₂ O	Sigma-aldrich
Peroxido de hidrogénio	H ₂ O ₂	Densidade= 1.11g/mL a 25°C Concentração= 30 % (m/m) em H ₂ O	Sigma-aldrich

4.4.2 Recuperação do ouro

Os reagentes utilizados na recuperação do ouro foram escolhidos tendo por base a patente US 2018/0112289 A1 [55], que refere o uso de um solvente orgânico com um agente oxidante na presença de pequenas quantidades de ácido clorídrico. Este processo distingue-se dos outros pela elevada taxa de dissolução do ouro durante um curto período temporal na ordem dos segundos (10-20 segundos) . Metais como o cobre, ferro, níquel e cobalto não se chegam a dissolver em tão pouco tempo. Na patente anteriormente mencionada, foram reportadas experiências com minério, joalheria e REEE, conseguindo-se eficiências de lixiviação para o ouro de 99 % à temperatura ambiente, em apenas 25 minutos, 10 minutos e 10-20 segundos, respetivamente. A temperatura é um fator que influencia positivamente a taxa de dissolução deste metal, além da rapidez de dissolução destaca-se o facto de se tratar de um processo mais

seguro e amigável ao ambiente, quando comparado com o processo de cianuração, sendo os gastos de água insignificantes.

O resíduo tratado nesta segunda etapa de lixiviação foi aquele que resultou da filtração após a lixiviação do cobre. Na Figura 4.7, é apresentada a representação esquemática dos dois estágios de lixiviação. Os ensaios de extração do ouro foram realizados em duplicado recorrendo a tubos de falcon onde se introduziu 30 ml de solução lixiviante com uma quantidade de resíduo pré-fixada, estes foram depois colocados num banho termostático, à temperatura de (25°C) e agitação constante durante 15 minutos. No final da lixiviação, as soluções foram filtradas e posteriormente analisadas. Os reagentes usados na lixiviação do ouro estão listados na Tabela 4.4.

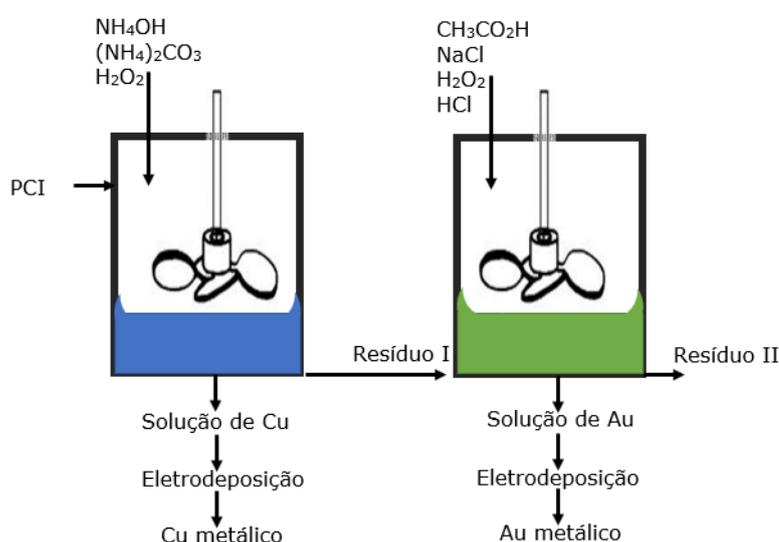


Figura 4.7 - Estágios de recuperação do cobre e do ouro adaptado de [54].

Tabela 4.4 - Lista de reagentes utilizados na extração do ouro.

Nome	Formula química	Propriedades	Fornecedor
Ácido acético	CH ₃ CO ₂ H	Teb=40°C	Sigma-aldrich
Cloreto de sódio	NaCl	Pureza =99,5%	Sigma-aldrich
Peroxido de hidrogenio	H ₂ O ₂	Densidade= 1.11 g/mL a 25 °C Concentração= 30 % (m/m) em H ₂ O	Sigma-aldrich
Ácido clorídrico	HCl	Pureza= 37%	Sigma-aldrich

4.5 Planeamento de experiências

Com o objetivo de otimizar o processo de extração, optou-se por uma abordagem estatística baseada num planeamento fatorial completo (DOE) que permite analisar vários

parâmetros em simultâneo e assim alcançar um maior rendimento processual. Esta abordagem permite otimizar um processo complexo com multivariáveis, sem a necessidade de realizar um número exagerado de experiências, conseguindo-se assim uma poupança de tempo e consequentemente uma redução de custos.

O principal objetivo é maximizar o desempenho do processo de extração em termos de rendimento e seletividade. As variáveis do processo são ilustradas, recorrendo a um modelo do tipo black-box (Figura 4.8):

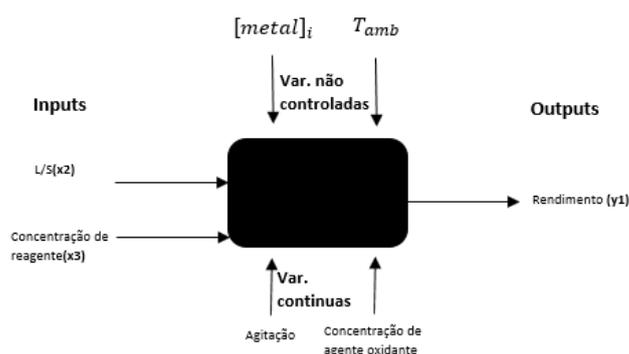


Figura 4.8 - Blackbox processo de extração.

O rendimento do processo de extração, expresso em percentagem (%), foi calculado através da Equação (13):

$$\eta = \frac{C_f}{C d_i} \cdot 100 \quad (13)$$

Quanto à seletividade, expressa em percentagem (%), o seu valor foi determinado pela Equação (14):

$$S = \frac{C_f}{C_t} \cdot 100 \quad (14)$$

onde C_f é a concentração de metal de interesse na solução de lixiviação no final da reação, $C d_i$ é a concentração do metal digerido e C_t a concentração total de metais na solução de lixiviação. Estes valores para as concentrações são apresentados em $\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{resíduo}}$.

A metodologia adotada foi o *three level full factorial design* que consiste em k fatores cada um com 3 níveis (-1, 0 e +1), logo o número total de experiências é igual a 3^k . Em cada experiência é possível estudar o efeito que as variáveis de entrada têm nas de saída.

Neste caso de estudo considerou-se duas variáveis ou fatores (a razão líquido/sólido e a concentração da solução lixiviante) com 3 níveis cada. Portanto, foram realizados $3^3 = 9$ ensaios, Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores dos fatores no planejamento fatorial a 3 níveis.

Fator	-1	0	+1
Razão L/S	3	5	7
Concentração de reagente (% (v/v))	23,2	42,7	72,4

A Tabela 4.6 mostra as combinações possíveis do planejamento fatorial.

Tabela 4.6 - Matriz do planejamento fatorial com as combinações de valores dos fatores.

Ensaio	L/S	Concentração % (v/v)
1	3	23,2
2	5	23,2
3	7	23,2
4	3	42,7
5	5	42,7
6	7	42,7
7	3	72,4
8	5	72,4
9	7	72,4

A aleatoriedade da execução das experiências é um fator a ter em conta, quanto mais livremente se executarem as experiências mais garantias temos que os fatores exteriores interferem [56].

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 Análise granulométrica

A etapa de peneiração permitiu separar a amostra em duas frações com granulometrias abaixo de 0,707mm (undersize) e superior a 0,707 mm (oversize). Determinou-se que cerca de 65 % em peso do resíduo pertencia à fração undersize enquanto que a restante à fração oversize. A distribuição mássica Caracterização química dos diferentes componentes presentes nas PCI

5.2 Caracterização química dos diferentes componentes presentes nas PCI

Após o processamento físico/mecânico, incluindo a peneiração, descrito na seção 4.2.3, procedeu-se à caracterização química de cada uma das frações em separado.

5.2.1 Caracterização da fração oversize para cada lote de componentes

De modo a analisar qualitativamente e quantitativamente os metais presentes nos diferentes lotes foram efetuadas digestões ácidas com água-régia, com (Figura 5.2) e sem uma etapa de calcinação prévia. O procedimento seguido encontra-se descrito no ANEXO I.

Método I- Digestão por água-régia com calcinação

Os resultados obtidos com o método I são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultados da digestão com água-régia após calcinação da amostra.

Amostra	Concentração (% m/m)							Total
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Au×10 ⁻⁴	
Lote1-Placas PC	34,4	3,86	0,8	30,6	4,14	0,000337	2,07	73,8
Lote2-Telemóveis	35,4	27,6	6,4	22	4,84	-	2,33	96,2
Lote3-Processadore	29,6	0,083	0,9	58	-	-	6,46	88,6
Lote4-RAM	29	0,0394	0,2	46	-	-	5,29	75,2

É de realçar que as amostras calcinadas sofreram uma perda de massa na ordem dos 10 %, sendo depois necessário ajustar o peso da amostra para que esta perfizesse a massa desejada para que se seguisse a norma correta de digestão. A perda de massa deve-se à eliminação dos compostos orgânicos a temperaturas elevadas ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$). Segundo Yamane *et al.* [16], 13% em peso das placas dos telemóveis são constituídas por material orgânico, já nas placas de computadores essa percentagem é de 27 %.



Figura 5.1 - Resultado final, etapa de calcinação.

Este primeiro método de digestão com calcinação permite quantificar igualmente os materiais voláteis (compostos orgânicos), materiais cerâmicos e o material digerido na água régia (metais), conforme mostra a Tabela 5.2. Os voláteis foram determinados através de um balanço mássico entre o material inicial e aquele que foi volatilizado durante a calcinação. Os cerâmicos correspondem à diferença entre os materiais não voláteis da calcinação (metais + cerâmicos) e os metais.

Tabela 5.2 - Determinação dos materiais através do método I.

Etapas método I	Materiais
Calcinação	<ul style="list-style-type: none"> • Metais +cerâmicos → não voláteis • Poliméricos → voláteis
Digestão c/ água-régia	<ul style="list-style-type: none"> • Metais → digeridos • Cerâmicos + poliméricos → não digeridos

A partir da Tabela 5.1 é possível inferir que os metais constituem a fração maioritária, cerca de 96,2% (m/m), no Lote2, com destaque para os metais alumínio e ferro. O Lote1 contém uma menor quantidade de metais, 73,8% (m/m) e os restantes 26,2% m/m são atribuídos aos materiais cerâmicos. O Lote3 possui 88,6% (m/m) de materiais metálicos, destacando-se o cobre com 58 % (m/m); neste mesmo lote destaca-se também o ouro com a maior concentração obtida dentro dos quatro lotes analisados. A predominância dos metais com maior cotação no mercado (dentro daqueles que foram analisados) - ouro e cobre no Lote3, faz com que este se

destaque em termos de garantias de investimento económico, no que toca à recuperação destes metais.

Método II- Digestão com água-régia sem calcinação

Os resultados obtidos com o método II estão ilustrados na Tabela 5.3, onde é possível concluir que o Lote4 é aquele cuja composição é maioritariamente metálica (65 % m/m) em oposição ao Lote1 onde predominam os materiais poliméricos e os cerâmicos com cerca de 62 % (m/m). No Lote4 destaca-se a clara contribuição do cobre com cerca de 49,4 % (m/m). No Lote2 a concentração de ouro foi superior a todos os outros lotes. Estas conclusões não estão em concordância com os resultados obtidos no método I, onde a concentração de cobre e ouro era superior no Lote3. Esta discrepância pode ser atribuída à dificuldade em fazer uma correta amostragem, com a agravante da grande heterogeneidade do resíduo.

Tabela 5.3 - Resultados da digestão com água-régia sem calcinação.

Amostra	Concentração (% m/m)						Total
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Au	
Lote1-Placas de PC	9,7	1,1	0,2	25,4	1,7	0,000222	38,0
Lote2-Telemóveis	17,7	16,8	3,2	22,8	3,5	0,00065	64,1
Lote3-Processadores	6,1	0,1	0,8	43,8	-	0,000392	50,7
Lote4-RAM	15,8	-	0,1	49,4	-	0,000467	65,4
Mistura	16	6,1	1,2	38,4	1,06	0,000286	62,8

Em ambos os métodos é possível constatar a predominância do cobre em relação aos outros metais, nas várias tipologias de resíduos, Tabela 5.3. Quanto ao ouro, existia a expectativa de que estivesse presente em maiores quantidades nos processadores, (visto que nestes componentes a superfície é coberta com filamentos de ouro) o que não acontece em qualquer um dos métodos de digestão. As quantidades de prata detetadas são insignificantes eventualmente devido à formação de cloreto de prata (AgCl) que pelo facto de ser insolúvel em água pode levar a que seja arrastado durante a filtração a vácuo [57]. Em ambos os métodos a percentagem total de metais digeridos, está genericamente de acordo com a literatura, constituindo uma fração assinável da sua composição, cerca de 63 % (m/m) para os telemóveis e 45 % (m/m) para as placas de PCI [16].

5.2.2 Caracterização da fração undersize para cada lote de componentes

De modo a fazer uma caracterização da fração mais fina, foram recolhidas 4 g deste resíduo, tendo sido feita posteriormente uma análise direta do resíduo sólido por XRF, os resultados desta análise encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Quantificação dos metais presentes na fração undersize.

Amostra	Concentração (% m/m)									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Pt	Au	Total
Lote1-Placas de PC	16,4	5,9	0,2	3,8	0,1	0,0005	0,0239	0,0178	0,0227	26,5
Lote2-Telemóveis	14,5	1,1	0,3	9,6	0,2	0,002	0,105	0,0276	0,0132	25,7
Lote3-Processadores	9,0	0,1	0,3	6,2	0,1	0,0009	0,0017	-	0,0528	15,7
Lote4-Ram	17,3	0,2	0,3	6,5	0,1	-	0,0241	-	0,102	24,4

No total a quantidade de metais é claramente inferior nesta fração, este facto pode ser explicado devido à predominância dos materiais silicatos/cerâmicos nas frações mais finas, devido à sua facilidade de quebra na etapa de moagem, o alumínio surge agora como o metal presente em maior concentração na fração undersize [58].

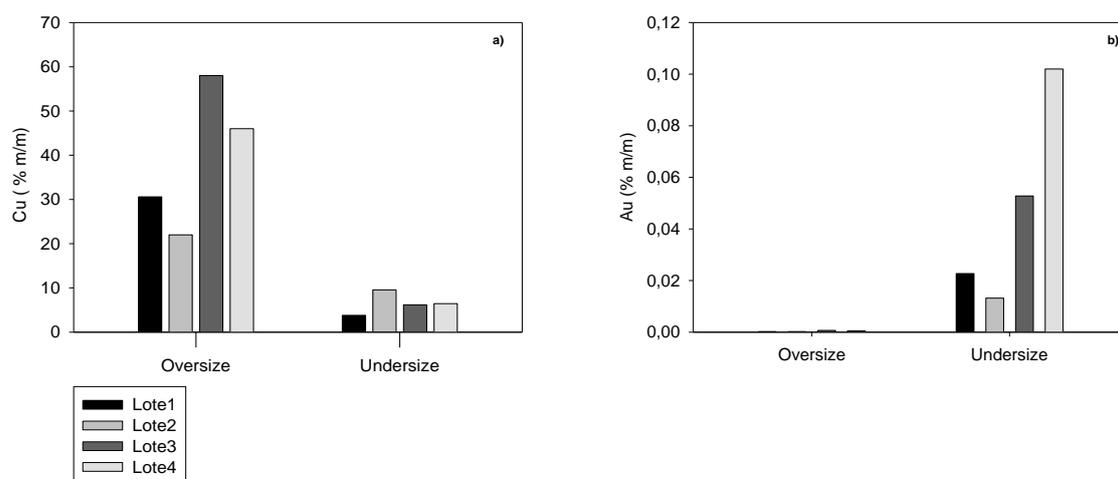


Figura 5.2 - Concentração dos metais a) cobre e b) ouro nas diferentes frações granulométricas.

A partir da observação da Figura 5.3, conclui-se que o metal cobre está presente em maior quantidade na fração oversize, assim como os restantes metais, a exceção são os metais ouro e alumínio. O metal ouro está presente em maior quantidade na fração undersize, devido ao maior grau de libertação na etapa de moagem uma vez que está bastante exposto nas superfícies dos componentes ligantes, enquanto o cobre este está maioritariamente embutido em matrizes de materiais poliméricos.

Na Tabela 5.5, são apresentados intervalos de composição metálica, encontrados na literatura para as placas de PC-Lote1.

Tabela 5.5 - Intervalos de composição química típicos em percentagem mássica, para placas de circuito impresso de PC , encontrados na literatura e os respetivos resultados obtidos.

Metais/ Literatura	[59]	[2]	[58]	Lote1
Ag	0,1	0,33	0,0515	-
Pd	0,001	-	-	-
Al	5	1,9	7,14	12,05
Au	0,025	0,008	-	0,0081
Cu	16	26,8	34,47	17,84
Fe	5	5,3	5,03	2,78
Ni	1	0,47	0,51	0,2
Sn	2	-	2,80	-
Pb	3	-	2,3	-
Zn	1	-	3,04	0,105

Nota : o “-“ é aplicado quando não existe informação.

Na Tabela 5.6, são apresentados intervalos de composição metálica, encontrados na literatura para telemóveis-Lote2.

Tabela 5.6 - Intervalos de composição química em percentagem mássica para placas de circuito impresso de telemóveis encontrados na literatura e os respetivos resultados obtidos.

Metais/Literatura	[60]	[2]	[16]	Lote2
Ag	0,26	0,138	0,21	-
Pd	0,00273	0,021	-	-
Al	-	1	0,26	16,58
Au	0,053	0,035	0	0,00845
Cu	22,62	13	34,49	18,18
Fe	-	5	10,57	11,31
Ni	13,49	0,1	2,63	2,73
Sn	3,075	-	1,87	-
Pb	-	0,3	3,39	-
Zn	-	-	5,92	2,35

Nota : o “-“ é aplicado quando não existe informação

Os valores da concentração dos metais para o Lote1 e Lote2 são a soma correspondente à fração de material existente em cada granulometria.

O desvio mais significativo entre os valores encontrados experimentalmente e a literatura é a concentração do alumínio que está claramente acima dos valores encontrados. Este facto pode advir da dificuldade em quantificar este metal por XRF havendo, portanto, necessidade de recorrer a outros métodos (por exemplo, ICP) para a deteção com maior rigor desse elemento [17]. A percentagem de ouro obtida está acima dos valores encontrados na literatura, para as placas de circuito impresso de PC. A percentagem de cobre e zinco no Lote1

e no Lote2, em média encontra-se abaixo dos valores da literatura. O ferro e o níquel por sua vez estão algo abaixo dos valores referenciados no que toca ao Lote1.

5.3 Processo de extração do cobre

Após a caracterização química dos diferentes lotes de componentes, optou-se por fazer um estudo generalizado, isto é, onde não existe diferenciação de lotes e o resíduo a analisar é uma mistura destes. Ao longo deste capítulo, o resíduo foi analisado para as suas duas frações (under e oversize).

5.3.1 Caracterização do resíduo sem diferenciação por lotes

DIGESTÃO ÁCIDA

Com a finalidade de caracterizar a matéria-prima (compósito misto de componentes) utilizada nas experiências para a recuperação dos metais cobre e ouro, testaram-se três abordagens de digestão distintas:

- Digestão com ácido fluorídrico;
- Digestão com água-régia;
- Digestão assistida por micro-ondas.

Para cada um destes métodos foram efetuados quatro ensaios em paralelo de modo a minimizar o efeito da heterogeneidade da matéria, em que os procedimentos seguidos estão enunciados no ANEXO I.

DIGESTÃO COM HF

Os resultados obtidos para a digestão com ácido fluorídrico (HF) para as duas frações, over e undersize, são apresentados na Tabelas 5.7 e 5.8, respetivamente.

Tabela 5.7 - Digestão com HF para a fração oversize.

Ensaio	Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})							
	Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni	Ag	Au
1 ^a	205,0	32,0	89,9	94,2	78,8	3,8	0,0	15,6
2 ^a	269,6	6,1	63,4	71,0	72,5	3,1	0,0	9,3
3 ^a	206,4	46,0	44,9	22,7	99,2	3,2	0,0	5,1
4 ^a	316,2	45,9	55,0	26,2	85,4	3,3	0,0	6,8
Média	249,3±46,6	32,5±16,3	63,3±16,7	53,5±30,3	84,0±9,9	3,4±0,3	0,0±0,0	9,2±4,0

Tabela 5.8 - Digestão com HF para a fração undersize.

Ensaio	Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})							
	Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni	Ag	Au
1 ^a	157,6	11,6	15,5	38,5	66,7	4,3	0,0	0,0
2 ^a	168,0	8,2	23,4	38,6	72,3	3,3	0,0	0,1
3 ^a	132,6	64,6	6,8	19,5	66,7	3,2	0,0	0,0
4 ^a	130,5	53,8	9,6	64,8	22,2	3,4	0,0	0,0
Média	147,2±16,1	34,5±25,0	13,8±6,4	40,3±16,1	57,0±20,2	3,5±0,4	0,0±0,0	0,0±0,1

Ao analisar as Tabelas 5.7 e 5.8 é possível constatar um grande desvio padrão, em parte devido à heterogeneidade da matéria-prima e/ou à oxidação incompleta dos metais. O exemplo mais acentuado desta discrepância ocorre para o cobre que possui um desvio padrão de 46,6 % para a fração oversize. Uma possível metodologia alternativa passa por aumentar a quantidade de matéria-prima digerida em cada ensaio de modo a contrariar os efeitos da elevada heterogeneidade, esta problemática para além de trazer dificuldades acrescidas na caracterização do resíduo também contribui negativamente no planeamento da etapa de extração. Analisando a fração undersize verifica-se que os desvios padrões são menores para o Cu, Zn, Sn e Au, esta diferença pode ser explicada devido à menor concentração destes elementos nesta fração mais fina.

DIGESTÃO COM ÁGUA-RÉGIA E PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

Os resultados obtidos para a digestão com água-régia e peróxido de hidrogénio para as duas frações, over e undersize são apresentados na Tabela 5.9 e 5.10, respetivamente.

Tabela 5.9 - Digestão com água-régia para a fração oversize.

Ensaio	Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})							
	Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni	Ag	Au
1 ^a	157,0	73,4	58,6	40,0	173,6	3,9	0,3	10,2
2 ^a	132,1	25,3	34,8	31,2	115,3	2,2	0,0	5,1
3 ^a	129,3	34,4	34,5	38,7	129,8	2,0	0,1	5,7
4 ^a	144,0	19,7	28,6	35,3	131,5	2,2	0,5	4,3
Média	138,0±11,0	29,8±21,0	34,6±11,5	37,0±3,4	130,6±21,8	2,2±0,8	0,2±0,2	5,4±2,3

Tabela 5.10 - Digestão com água régia para a fração undersize.

Ensaio	Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})							
	Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni	Ag	Au
1	111,4	47,7	7,9	24,1	132,5	2,5	0,3	10,4
2	37,9	16,4	2,2	10,2	6,9	1,0	0,0	1,1
3	363,9	17,8	43,9	105,8	318,7	7,4	0,5	26,0
4	117,9	11,2	13,7	39,8	104,4	2,5	0,0	4,5
Média	114,6±123,1	17,1±14,3	10,8±16,1	31,9±36,6	118,4±112,9	2,5±2,4	0,2±0,2	7,4±9,6

Ao analisar as Tabelas 5.9 e 5.10 verificam-se desvios padrões significativamente mais baixos para o cobre, estanho e ouro na fração oversize. Na fração undersize os desvios padrões das concentrações do cobre e o alumínio alcançam valores superiores às centenas. No caso do cobre e do alumínio o ensaio 2 é o principal responsável por esta discrepância, pois os valores obtidos são significativamente inferiores à média, este facto sugere que possa ter havido um erro experimental, quer na amostragem quer no processo de digestão.

Na Figura 5.4 é feita uma comparação quantitativa dos metais digeridos utilizando os dois métodos de digestão.

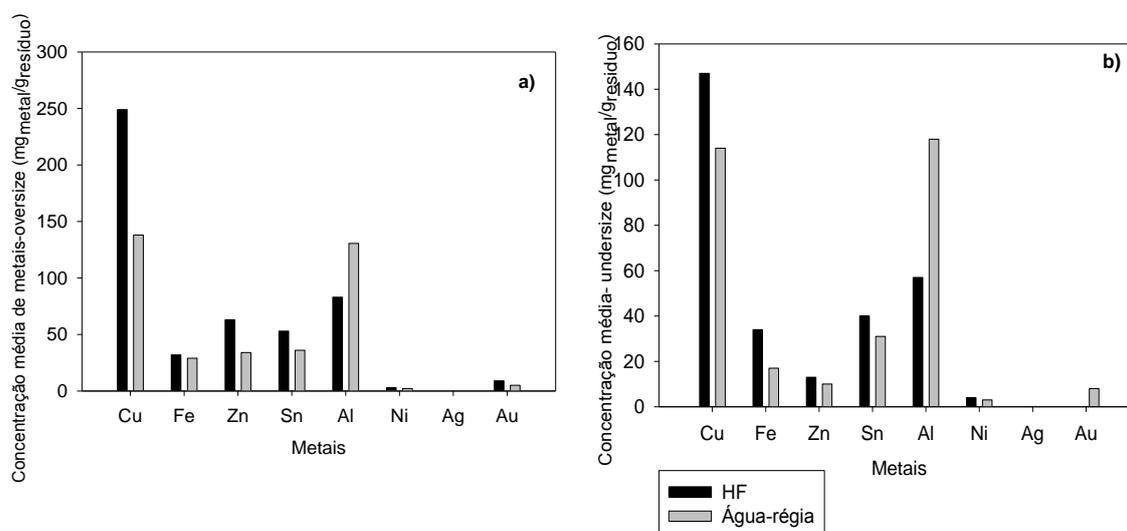


Figura 5.3 - Comparação dos dois métodos de digestão a) fração oversize e b) fração undersize.

Ao analisar a Figura 5.4 assim como as concentrações de metais obtidas nos diferentes métodos de digestão é possível extrair as seguintes conclusões:

- Ao comparar visivelmente as duas frações, constata-se uma grande quantidade de filamentos metálicos dispersos na fração de maiores dimensões (oversize). Estas peças metálicas de maiores dimensões dificultam a difusão do reagente: Na Figura 5.5 são visíveis estas frações de maiores proporções.
- A mudança de cor na etapa de digestão é um bom indicador da evolução deste processo, a passagem de verde claro para um verde intenso sugere que os metais se estão a dissolver.

- É clara uma grande variação da concentração de metais e materiais poliméricos para as diferentes granulometrias. Na fração oversize a concentração de metais é maior, em parte devido à grande ductibilidade destes metais que dificulta o seu processo de moagem.

Em suma, conclui-se assim que entre os dois métodos de digestão, o mais adequado para metais como o Cu, Fe, Zn, Sn e Ni é o método com HF, já para o Al, Au e Ag o mais adequado é aquele que utiliza água-régia e peróxido de hidrogénio. O ouro é um metal nobre, bastante resistente à oxidação e corrosão. No primeiro método o uso de ácido fluorídrico por si só não tem a capacidade de dissolver o sal fluoreto de ouro a não ser na presença de um oxidante forte. Assim, o uso adicional de água-régia (ácido nítrico possui um elevado poder oxidante) permite que o sal se dissolva, contudo, os resultados obtidos foram inferiores aos alcançados com o segundo método (mistura de água-régia e peróxido de hidrogénio) pelo que para a determinação do ouro será este último o método de determinação selecionado. A concentração maioritária da prata no segundo método permite concluir que o método mais adequado para este metal precioso é aquele onde se utiliza água-régia e peróxido de hidrogénio.



Figura 5.4 - Fração oversize com filamentos de maiores dimensões.

DIGESTÃO ASSISTIDA COM MICRO-ONDAS

Na Tabela 5.11 encontram-se os resultados da digestão assistida com micro-ondas, para uma amostra da fração oversize.

Tabela 5.11 - Resultados da digestão assistida com micro-ondas.

Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})					
Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni
40,2	7,9	1,0	4,1	2,5	0

Os baixos valores obtidos num primeiro ensaio desmotivaram a execução de mais réplicas, o que pode ser explicado pela pequena quantidade de amostra máxima permitida, por razões de segurança, o que não permite colmatar a problemática da heterogeneidade.

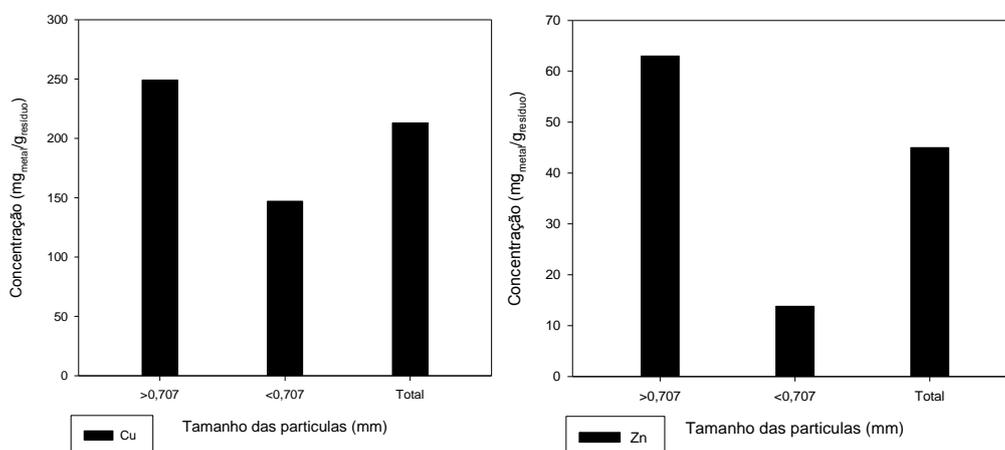
Após analisar os resultados deste ensaio verificou-se que este método era ineficiente, pois as concentrações dos metais digeridos foram significativamente inferiores aos obtidos anteriormente por digestão com HF e digestão com água-régia. visualmente também se verificou que as dimensões das partículas se mantinham inalteradas, Figura 5.6.



Figura 5.5 - Resultado final da digestão com micro-ondas

DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS DAS PARTÍCULAS

Tendo em conta que a digestão com HF se revelou mais eficiente, foi feita uma análise da distribuição de tamanhos para todos os metais à exceção do ouro e alumínio, estes últimos tiveram como referência a digestão com água-régia e peróxido de hidrogénio. Não foi efetuada uma análise granulométrica para a prata devido à sua presença com concentrações insignificantes. A Figura 5.7 mostra a distribuição mássica de cada metal para as duas frações, bem como a concentração total de cada elemento individual digerido (soma de 65 % da concentração de metal oversize mais 35 % da concentração do undersize)



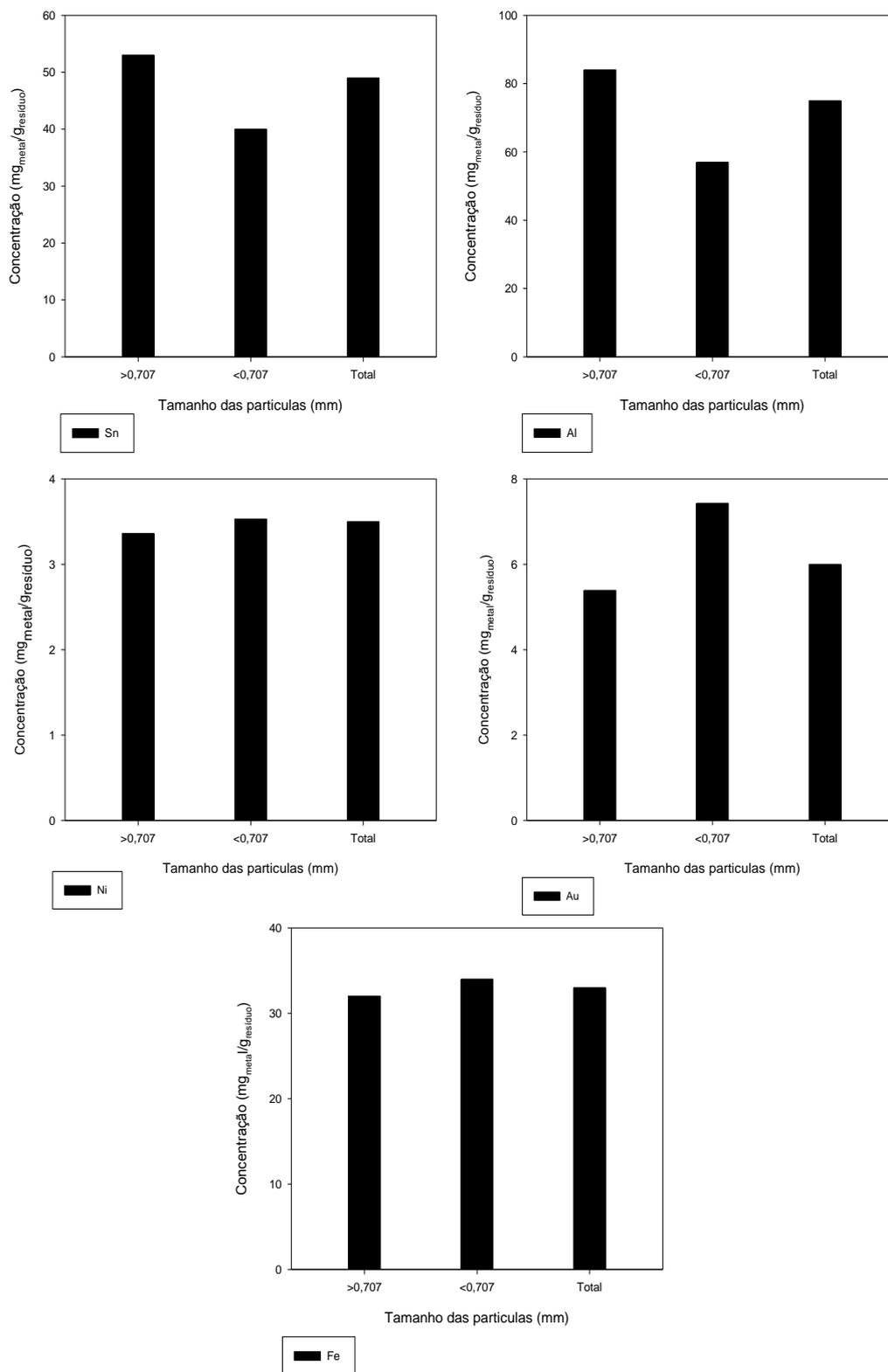


Figura 5.6 - Distribuição dos metais por granulometria.

Na Tabela 5.12 são expressos os valores encontrados na literatura, em função de três frações granulométricas (< 0,2 mm ; 0,2-1mm e >1 mm).

Tabela 5.12 - Valores encontrados na literatura (% m/m) , em função da granulometria [58]

Metal/Tamanho (mm)	<0,2	0,2-1	>1
Cu	16,04	28,33	38,34
Sn	1,39	2,39	3,06
Fe	17,27	2,97	5,68
Al	2,72	4,97	8,44
Pb	3,51	2,70	2,05
Zn	1,48	1,24	4,05
Ni	0,84	0,42	0,54
SiO ₂	29,36	35,13	17,90
Nd	0,14	0,04	0,08
Ag	0,08	0,06	0,05

Após a análise da Figura 5.7, pode-se concluir o seguinte:

- É possível constatar que metais como o ferro, níquel e ouro apresentam concentrações mais elevadas para as frações de menor dimensão, estando assim de acordo com a literatura, onde é também referido que a sílica predomina nas frações mais finas (0,2 - 1 mm). Materiais ricos em sílica como por exemplo vidro e cerâmicos são fáceis de quebrar / triturar devido à sua elevada fragilidade.
- Segundo a literatura a prata é um metal com tendência a estar mais concentrado nas frações mais finas, para frações < 0,2 mm existem duas vezes mais prata que em amostras com dimensões > 1 mm. A quantidade de prata é aproximadamente 1:1 em amostras > 1mm e < 1 mm;
- O cobre apesar de estar presente nas duas granulometrias, encontra-se maioritariamente no oversize, devido à sua elevada ductibilidade, o que dificulta o processo da sua moagem.
- O alumínio apesar da predominância na fração oversize, está presente ainda com valores significativos de concentração no undersize;
- O ferro é um metal que se encontra em destaque na fração undersize, o que pode ser explicado, tal como o Al, pelo facto de estar presente sob fragmentos de ligas de ferro (Fe-Si e ligas magnéticas tem uma maior tendência em serem facilmente trituradas).

Visto que a eficiência da extração e a seletividade são parâmetros muito dependentes do tamanho das partículas, a distribuição e a concentração de cada metal nas diferentes frações são parâmetros fundamentais para o dimensionamento do processo de extração. Um aumento na eficiência de extração por redução do tamanho na etapa de moagem pode resultar numa

diminuição da seletividade, pois mesmo os metais menos reativos tornam-se mais reativos com a sua redução de tamanho o que dificulta a sua extração.

5.3.2 Ensaios exploratórios de lixiviação para o cobre

As Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam valores de rendimento e a seletividade para cada um dos ensaios descritos na secção 4.4.1, o resíduo aqui utilizado foi o compósito constituído pela mistura dos 4 lotes. Os resultados obtidos para a concentração em $\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ estão no ANEXO II, Tabela II.1.

Tabela 5.13 - Rendimento da extração para cada elemento

Rendimento (%)				
Ensaio	Cu	Fe	Zn	Sn
1º	0,2	3,0	1,4	2,4
2º	48,8	2,6	100	0,0
3º	0,0	0,3	5,2	0,9
4º	0,4	0,5	3,6	0,2
5º	63,5	2,6	86,5	0,0
6º	43,5	6,8	80,8	0,5

Tabela 5.14 - Seletividade para cada elemento.

Seletividade (%)				
Ensaio	Cu	Fe	Zn	Sn
1º	12,6	40,0	8,1	39,3
2º	78,6	1,0	20,3	0,0
3º	3,0	7,6	60,2	29,2
4º	43,3	12,1	39,5	5,0
5º	86,6	0,8	12,6	0,0
6º	80,7	3,0	16,0	0,3

Observando os resultados ilustrados nas Tabelas 5.13 e 5.14 e tendo em conta que o principal objetivo era a extração seletiva do cobre, é possível retirar as seguintes conclusões:

- Os resultados da primeira experiência foram bastante insatisfatórios, este facto pode ser explicado pela ineficiência do agitador magnético, pois o resíduo possui metais com propriedades magnéticas que por sua vez aderem ao mesmo e não permitem que este agite com grande vigor.
- No segundo ensaio a eficiência da extração foi de 48,8 %, apesar de ser um valor consideravelmente superior está ainda abaixo do esperado. Esta situação pode ser

explicada pela evaporação dos reagentes provocado pela grande subida de temperatura e pelo facto do reator não estar devidamente selado.

- Na terceira experiência, a solução resultante só foi filtrada após uma 1 hora em repouso, justifica-se assim que depois um tempo excessivo possam ter ocorrido reações indesejáveis, devido à grande heterogeneidade da matéria. Segundo a literatura a concentração máxima de cobre extraído ocorre após 4 horas de reação. Passado este tempo as reações de competição envolvendo os diferentes elementos metálicos tornam o cobre insolúvel, [54].
- Na quarta experiência, a eficiência da extração para todos os metais não foi de todo conseguida, em parte devido ao consumo de reagente por parte dos materiais poliméricos que se encontravam em excesso no resíduo undersize. Após esta observação decidiu-se que nos ensaios de extração do cobre apenas se iria utilizar a fração oversize, evitando assim o gasto excessivo de reagentes consumidos pelos materiais poliméricos.
- O quinto ensaio foi aquele onde se conseguiu uma maior eficiência da extração. Quando se compara o desempenho deste ensaio com o do segundo, as diferenças são notórias no que toca ao metal cobre, o que permite concluir que o peróxido de hidrogénio funciona melhor como agente oxidante, em lugar do bombeamento de ar. Neste ensaio houve uma clara evaporação do líquido reagente, cerca de 50 %.
- O sexto ensaio não correu da forma esperada mesmo utilizando peróxido de hidrogénio como agente oxidante, em parte devido à fraca agitação proporcionada pelo banho termostático, assim como à baixa temperatura.
- Quanto à recuperação seletiva do cobre, é desejável que o reagente apenas reaja com este enquanto que a extração de outros metais não deve ocorrer. A solução de amónia escolhida como reagente proporcionou uma seletividade de 86,7 % para o cobre, não ficando muito distante dos 95,5 % reportados pela literatura.

BANHO TERMOSTÁTICO- EFEITO DA TEMPERATURA

Foram efetuados 3 ensaios para estudar o efeito da temperatura, cada um com duas réplicas, apenas são apresentados os ensaios que conduziram aos melhores resultados, o resíduo utilizado nestes ensaios foi retirado da fração oversize. Este estudo do parâmetro temperatura foi efetuado no banho termostático devido à indisponibilidade do reator.

Condições operatórias mantidas contantes:

- Concentração $(\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 42,7\%$ (v/v)
- Razão L/S = 5

O primeiro ensaio foi executado a 30°C, o segundo a 40°C e o último a 50°C.

A concentração dos diferentes metais da solução de extração encontra-se no Anexo III, Tabela III.1. O rendimento e a seletividade para todos os metais analisados encontram-se na Tabela III.2 e na Tabela III.3 do ANEXO III, respetivamente. As Figuras 5.9 e 5.10 ilustram o rendimento e a seletividade da reação para cada metal analisado.

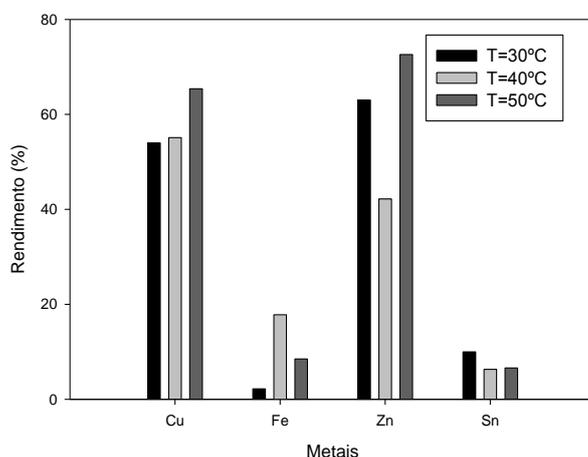


Figura 5.7 - Rendimento para cada metal, em função da temperatura

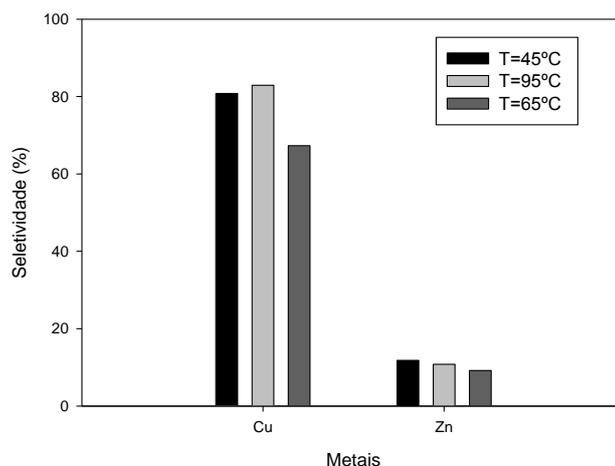
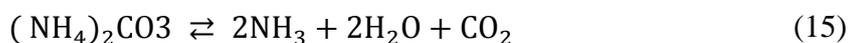


Figura 5.8 - Seletividade para cada metal, em função da temperatura.

Relativamente aos ensaios preliminares, nomeadamente o 5º ensaio, que foi realizado nas mesmas condições (com peróxido de hidrogénio, como agente oxidante), revelou ser mais eficiente, sendo assim conclui-se que os ensaios executados no banho termostático tem uma menor taxa de extração quando comparados com os efetuados no reator improvisado com agitação mecânica. Este facto pode ser explicado pela agitação longitudinal do banho que quando comparada com a agitação radial do agitador mecânico, contribui com menor eficiência para os fenómenos de difusão/dispersão dos reagentes, por outro lado, também se deve à capacidade de homogeneizar a fase líquida.

A temperatura é um fator determinante na cinética de extração. No sistema de lixiviação em estudo, onde os reagentes (amónia e carbonato de amónia) têm uma temperatura de ebulição de aproximadamente 35°C, o meio reacional é sensível a fenómenos de vaporização/decomposição. O carbonato de amónia é decomposto segundo a Equação (15):



Neste sistema reacional, a produção de CO_2 é um problema quando a concentração de amónia é elevada, pois esta ao ser decomposta produz dióxido de carbono diminuindo assim a eficácia do reagente. Este facto pode justificar os rendimentos mais baixos obtidos no banho termostático, pois aqui o sistema era totalmente fechado, assim, seria o ideal usar um reator fechado com uma abertura no topo do condensador.

Apesar das baixas eficiências de lixiviação, é notória a influência da temperatura no rendimento da extração, sendo que para maiores temperaturas consegue-se maiores valores de eficiência.

Segundo a literatura, após duas horas a taxa de recuperação do metal cobre pode atingir os 90% para 45°C, enquanto que são necessárias três horas operando à temperatura de 25°C. A temperatura deixa de ser um parâmetro determinante no final da experiência, quando a extração já está praticamente completa. Conclui-se assim que a temperatura é um parâmetro cujo efeito na dissolução dos metais é mais significativo numa fase inicial do processo de lixiviação [61].

Comparando as diferentes eficiências da extração para os metais cobre e zinco é notória uma maior eficiência para a temperatura de 50°C, pode-se assim concluir que a reação é favorecida por um aumento de temperatura.

5.3.3 Planeamento fatorial dos ensaios de lixiviação

EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERATÓRIAS RAZÃO L/S E CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES

De acordo com o planeamento de experiências descrito na seção 4.5, foram consideradas um conjunto de experiências, Tabela 4.5, de modo a analisar a influência dos parâmetros – razão líquido/sólido (L/S) e concentração de reagente (C%(v/v)), na eficiência da extração. A concentração é referente à quantidade de carbonato de amónia e hidróxido de amónia e quanto à concentração do agente oxidante (H_2O_2), esta foi mantida constante no valor de 27,6 % (v/v). o resíduo utilizado foi retirado da fração oversize.

Condições operatórias mantidas contantes:

Temperatura de operação: 30°C

Tempo de reação: 4 horas

Volume reacional: 50 ml

Velocidade de agitação: 100 rpm, agitador mecânico.

A matriz de experiências realizadas encontra-se na Tabela 4.5 e as concentrações obtidas para os diferentes metais na solução de extração podem ser observadas no ANEXO IV, Tabela IV.1.

De forma a melhor visualizar os resultados apresentados na Tabela 5.15 e a estudar a influência de cada parâmetro no rendimento, apresentam-se na forma de gráfica (Figura. 5.11) os rendimentos mais significativos.

Tabela 5.15 - Rendimentos das reações de lixiviação.

Rendimento de lixiviação (%)									
Ensaio	L/S	C % (v/v)	Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni	Au
1	3	23,2	64,3	2,2	73,7	0	0,3	20,4	28,1
2	5	23,2	63,9	2,5	73,6	0	0,1	24,7	36,2
3	7	23,2	86,4	3,6	95,9	0,3	8,4	43,2	47,9
4	3	42,7	68,0	2,3	35,1	0	2,3	34,4	20,9
5	5	42,7	69,3	2,7	76,7	1,0	1,4	36,9	32,9
6	7	42,7	64,4	3,2	76,1	1,4	2,4	43,6	43,1
7	3	72,4	74,1	2,3	79,1	1,3	0,5	40,6	25,4
8	5	72,4	100	2,9	100	2,2	0	48,4	35,8
9	7	72,4	78,0	3,5	103,5	3,0	1,0	54,8	53,5

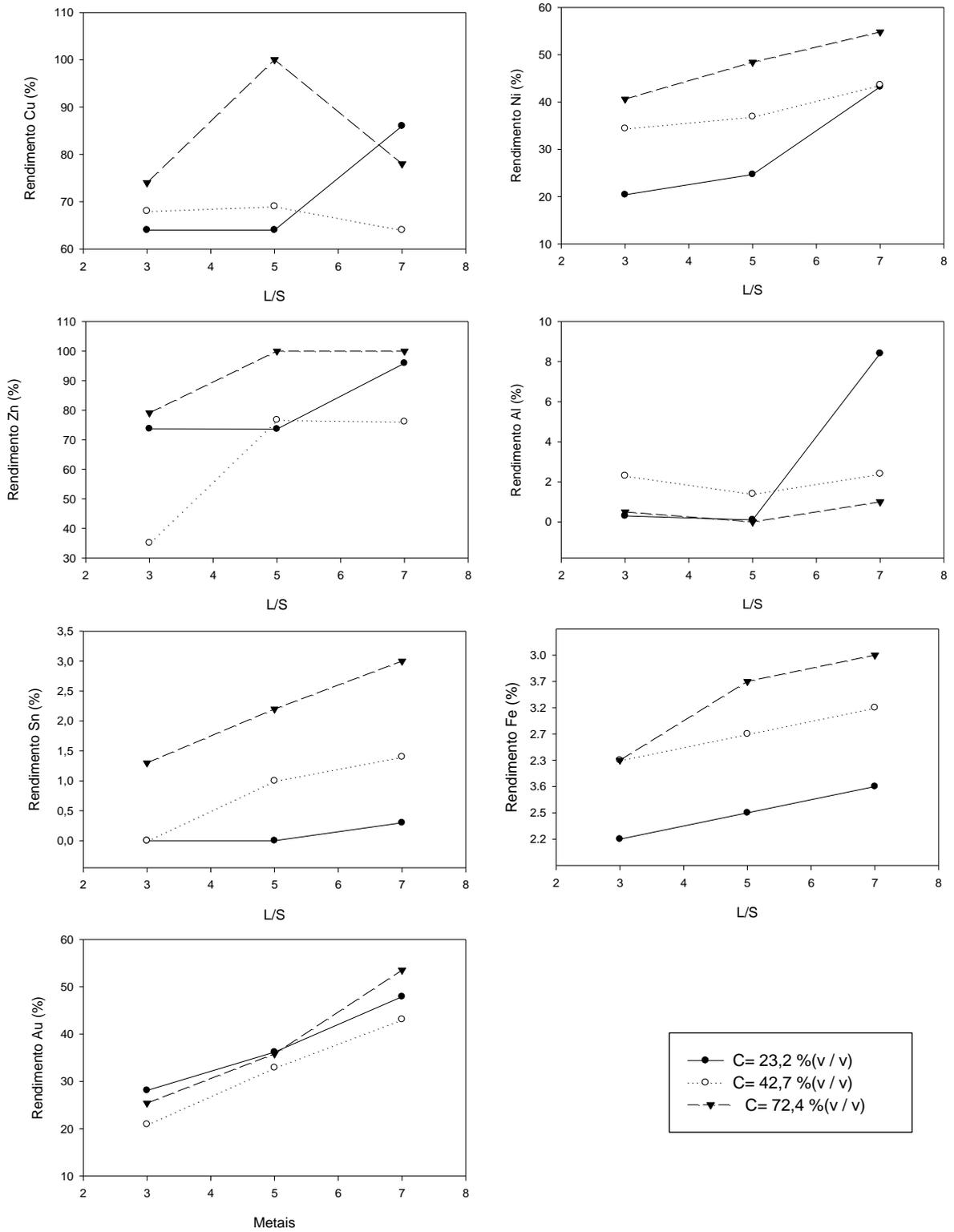


Figura 5.9 - Rendimento da extração, para os diferentes metais em relação à concentração de reagente e à razão L/S.

A partir da observação da Figura 5.11, é possível fazer as seguintes afirmações:

- Para o cobre, o melhor rendimento foi obtido para uma razão L/S = 5, já para os restantes metais o rendimento foi superior quando o valor deste parâmetro é igual a 7;
- Para o níquel, obteve-se um melhor rendimento da extração quando a concentração de reagentes é mínima, enquanto que para os outros metais acontece quando a concentração era máxima;
- Quando a concentração de reagentes e a razão L/S é muito baixa a dissolução dos metais fica comprometida.

Estas últimas conclusões estão de acordo com o esperado, pois maiores concentrações de reagente ou maior razão líquido/sólido tem efeitos positivos na eficiência da reação (taxa de reação e capacidade de dissolução). Quanto maior a concentração e menor a quantidade de resíduo mais fácil é a dissolução dos metais por parte dos reagentes.

Segundo a literatura e em termos da cinética da reação, o comportamento do parâmetro razão L/S só é relevante quando a reação está próxima de estar completa e a temperatura é elevada. A explicação está na participação do ião Cu^{2+} , formado a partir da dissolução do cobre existente nas PCI, que pode funcionar como agente oxidante na primeira fase de extração (tempo = 1h). Para ensaios onde a razão L/S é baixa, a quantidade de matéria-prima é muito elevada, logo a concentração de iões Cu^{2+} , também é elevada. Quando a razão L/S é maior a concentração deste ião é menor pelo que o seu efeito oxidante fica limitado.

Após o início da reação, quando os primeiros iões se formam começam a reagir oxidando os metais (incluindo o cobre metálico), estes são por isso considerados agentes intermediários na reação de oxidação. Outro exemplo é o Fe que possui características oxidantes, ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) mas devido à sua baixa concentração não exerce tanta influência.

Conclui-se assim que para atingir uma boa eficiência é necessária uma quantidade de reagente suficiente para que a reação de extração se torne completa [50].

A seletividade é um parâmetro crucial na avaliação do desempenho deste sistema reacional, em que um dos objetivos a atingir é a recuperação seletiva do cobre. De forma a avaliar este parâmetro processual, encontram-se ilustrados na Figura 5.12 os valores das seletividades consideradas mais significativas para o cobre e zinco.

A Tabela com os valores para a seletividade de todos os metais analisados encontra-se no ANEXO IV, Tabela IV.2

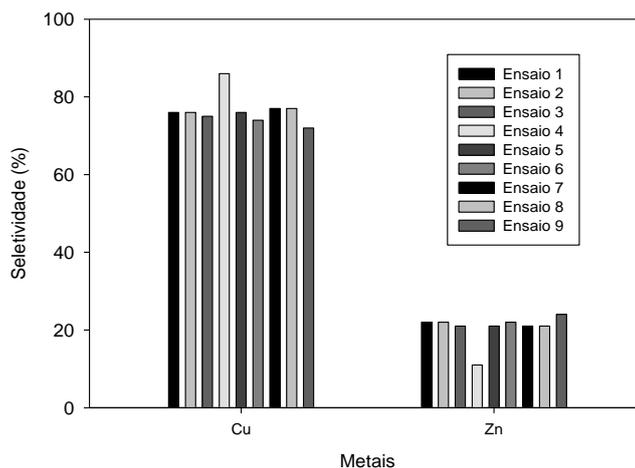


Figura 5.10 - Seletividade dos metais cobre e zinco.

Após uma análise da Figura 5.12, é possível constatar que o ensaio 4 é aquele onde a seletividade para o cobre é maior. No que toca à concentração de reagente, quanto maior, mais alta é a eficiência da extração, sem, no entanto, comprometer a seletividade. Sendo assim, as condições ótimas que permitem maximizar o binómio rendimento/seletividade passam pela escolha de uma concentração superior de reagentes. O uso de agente oxidante por sua vez reduz a seletividade.

TRATAMENTO ESTATÍSTICO

A influência dos dois fatores independentes (razão L/S e concentração de reagentes) no processo de extração foi avaliada através dos diagramas de Pareto, Figuras 5.13 e 5.14. O diagrama foi obtido recorrendo ao software STATISTICA 7, a partir dos dados apresentados na Tabela 5.15.

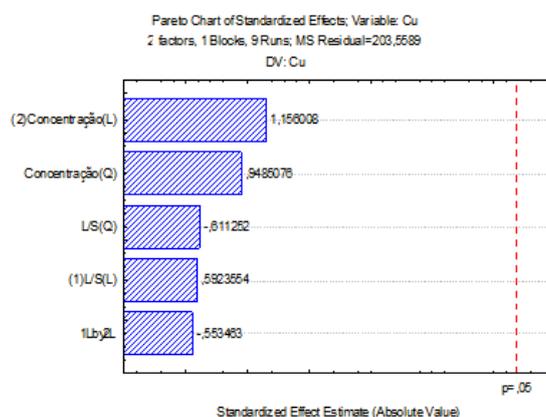


Figura 5.111 - Diagrama de Pareto para o metal cobre.

A Figura 5.13 mostra que nenhum parâmetro tem influência significativa na variável de resposta - rendimento da extração. Apesar de não terem sido encontrados na literatura tratamento estatísticos para o mesmo sistema reacional abordado neste estudo, estes resultados não eram os esperados. Segundo Sun *et al.* (2015) [61] a concentração ótima de amônia obtida experimentalmente foi de 87,1 g/l, outro aspeto a referir são as vantagens da adição progressiva deste reagente ao longo da reação. A concentração do sal carbonato de amônia é uma variável indiretamente proporcional à recuperação de cobre, os melhores resultados obtidos foram para 120 g/l, sendo este o valor testado mais baixo. O aumento da razão líquido/sólido influencia positivamente a taxa de extração de cobre. Outros parâmetros estudados [61] foram a velocidade de agitação, que por sua vez também contribui positivamente pois promove a mistura do resíduo com os solventes e acelera a transferência de massa. A temperatura influencia positivamente, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a temperatura máxima testada de 55°C.

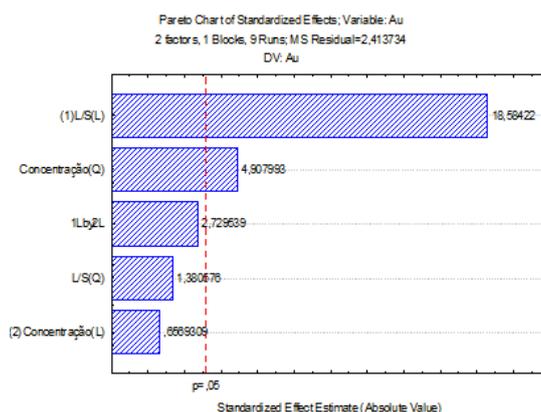


Figura 5.22 - Diagrama de Pareto para o metal ouro.

No caso da extração do ouro, Figura 5.14, tanto a razão líquido/sólido como a concentração de reagentes são parâmetros significativos (com mais de 5% de significância). Existe, portanto, uma relação diretamente proporcional, quanto maiores são os valores destes dois fatores maior é o rendimento de extração do metal ouro. A sua relação pode ser expressa através da seguinte Equação polinomial (16):

$$\eta_{Au} = 41,879 + 0,077 \cdot x + 0,379 \cdot x^2 - 1,09 \cdot y + ,009 \cdot y^2 + ,044 \cdot x \cdot y \quad (16)$$

onde,

x = Razão L/S;

y = Concentração dos reagentes.

ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA E DA RAZÃO (L/S)

Tendo em conta a correlação positiva do parâmetro temperatura na extração, foram efetuados três testes para as temperaturas e razões L/S mostradas na Tabela 5.16. Não foram testadas mais combinações devido a problemas no equipamento de medição.

Condições operatórias mantidas contantes:

- Concentração de reagentes = 42,7 % (v/v);
- Tempo de reação = 4 horas;
- Volume reacional = 250 ml;
- Velocidade de agitação = 100 rpm, agitador mecânico.

Tabela 5.16 - Matriz de ensaios.

Ensaio	L/S	Temperatura (°C)
1	3	45
2	5	95
3	7	65

As concentrações obtidas para todos os metais analisados, assim como os rendimentos e seletividades calculadas, encontram-se tabelados no ANEXO V, Tabelas V.1, V.2 e V.3.

Tendo em conta o número limitado de experiências e tendo em conta os resultados obtidos, Figura 5.15, é notória uma evolução do rendimento da reação em função da temperatura para os metais cobre, zinco, estanho e níquel, ver Tabela V.2 ANEXO V. O ferro e o alumínio apresentam uma discrepância, pois as maiores eficiências são para a temperatura de 65 °C. Olhando apenas para razão L/S, esta aparenta ter um valor ótimo de 5, o que vai de encontro aos resultados obtidos no capítulo 5.3.3, em que o rendimento de extração máximo para o cobre foi para este mesmo valor.

Os rendimentos obtidos nestas experiências são promissores, no entanto encontram-se abaixo daqueles obtidos no capítulo 5.3.3.

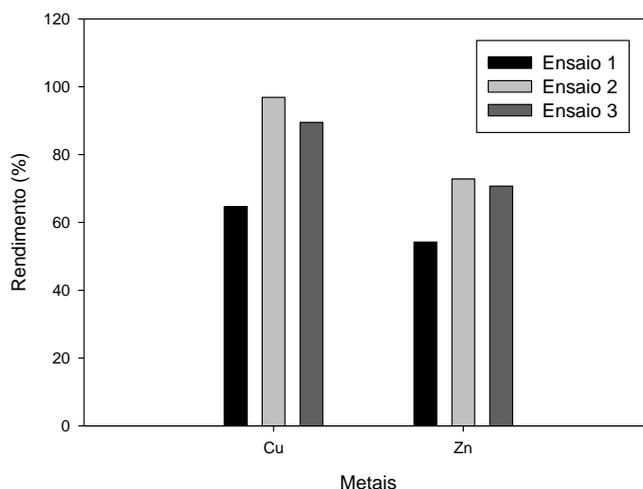


Figura 5.15 - Rendimento dos metais cobre e zinco, para três temperaturas diferentes.

As seletividades obtidas são apresentadas na Figura 5.16.

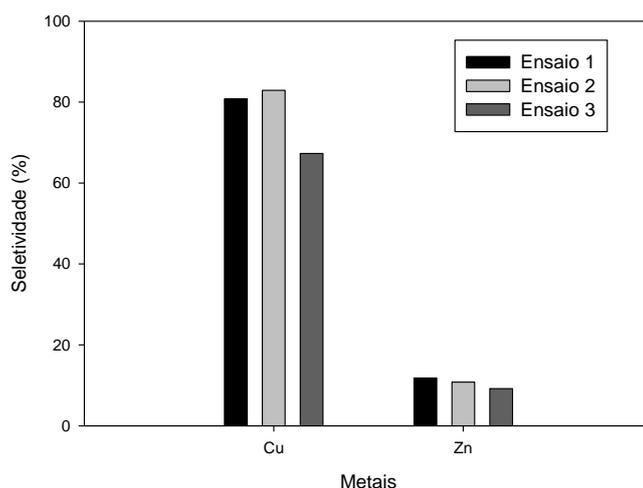


Figura 5.16 - Seletividade dos metais cobre e zinco, para três temperaturas diferentes.

Ao analisar os resultados da Figura 5.16, é de notar que o maior valor obtido para a seletividade do cobre foi para uma temperatura de 95°C e uma razão L/S de 5. Conclui-se também que a seletividade não aparenta ter uma evolução lógica nem com a temperatura nem com a razão L/S. Para o zinco, ao analisar os resultados é possível inferir que a seletividade diminui com o aumento da razão L/S já a temperatura não revelou ser uma variável que influencia a seletividade.

5.4 Recuperação do ouro

Para a extração do ouro foi usada como matéria-prima o resíduo após a extração do cobre. Inicialmente, foi efetuada uma digestão com HF, o procedimento seguido está descrito no ANEXO I, os resultados desta digestão encontram-se na Tabela VI.1 do ANEXO VI, bem como os valores das concentrações resultantes da reação de lixiviação do ouro Tabela VI.2.

Como a quantidade de ouro extraída foi superior à quantidade digerida para o mesmo resíduo, os rendimentos da extração determinados são superiores a 100 %, Tabela 5.17, o que obviamente não pode estar correto. A razão para esta incongruência terá provavelmente que ver com a dificuldade na leitura, no equipamento XRF, de baixas concentrações dado o fraco ajuste da curva de calibração para o metal em causa.

A extração do cobre foi dominante em relação à do ouro, ainda assim com valores muito baixos $\approx 3 \text{ mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ contra os $\approx 0,9 \text{ mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ para o ouro.

Tabela 5.17 - Rendimento extração de ouro (%).

Ensaio	Rendimento (%)	
	Au	Cu
1	152,77	92,68
2	157,58	164,00

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O estudo da recuperação de metais existentes em placas de circuitos impresso em fim de ciclo, nomeadamente cobre e ouro, por via hidrometalúrgica, permitiu formular um conjunto de conclusões que servem de referência para uma futura implementação deste projeto à escala piloto.

Na etapa de pré-processamento, nomeadamente no processamento físico/mecânico, é fundamental que na fase de desmantelamento sejam retirados a maior quantidade de plásticos possível, evitado assim um gasto excessivo de reagentes, que teria uma repercussão económica grande nos custos variáveis deste processo. Na fase subsequente de moagem é importante que o resíduo seja reduzido ao menor calibre possível para facilitar o ataque por parte dos reagentes quer na etapa de digestão quer na de extração. Assim, devem ser utilizadas crivos de tamanhos reduzidos no equipamento de moagem (< 2 mm). A fase seguinte de peneiração é uma etapa que permite separar de forma simples e bastante económica uma significativa quantidade de plásticos, a fração undersize é composta maioritariamente por materiais plásticos.

Na etapa de caracterização química, algumas amostras de resíduos foram sujeitas a uma etapa prévia de calcinação e posteriormente digestão, neste procedimento detetou-se que existia uma percentagem significativa de compostos orgânicos (≈ 10 %). Foram estudados três métodos de digestão, sendo que o mais adequado para a determinação do cobre é o método que utiliza ácido fluorídrico e para a determinação do ouro aquele que utiliza água-régia.

Comprovou-se a ideia já existente de que o metal cobre é predominante nesta tipologia de resíduos, atingindo valores da ordem de 49% (m/m) da massa total de resíduo. Experimentalmente verificou-se que o ouro está presente em maior quantidade nas memórias RAM (chegando a atingir 0,1 % (m/m)) e processadores, sendo, portanto, vantajoso tratar estes componentes em separado quando se pretende uma recuperação seletiva deste metal precioso.

Para a recuperação dos metais propriamente dita, a utilização da solução de amónia como reagente de extração para a recuperação do metal cobre revelou eficiências próximas dos 100 %, sendo os melhores resultados obtidos para as temperaturas mais elevadas (50 °C), razão L/S = 5 e concentração de reagente máxima (72,4%). A seletividade deste processo fica, contudo algo comprometida pela quantidade de metal zinco que é arrastada. Quanto aos parâmetros concentração de reagente amónia, temperatura, velocidade de agitação razão L/S, e

a reduzida granulometria do resíduo são parâmetros que influenciam positivamente a recuperação de ouro. Já a concentração do sal carbonato de amónia influencia negativamente.

No que toca ao processo de extração seletiva do ouro obtiveram-se eficiências de extração acima dos 100%, o que se revelou matematicamente impossível. Estes valores podem ser explicados por questões incorretas de amostragem, pela seleção não adequada dos métodos de digestão/caracterização do resíduo ou pela incerteza associada no equipamento de medição, para valores tão baixos de ouro. A seletividade desta recuperação ficou comprometida devido às quantidades extraídas de cobre. Em termos gerais podemos afirmar que este trabalho mostrou ser tecnicamente viável extrair cobre e ouro presentes nestes resíduos.

Em termos de trabalhos futuros e no que toca ao pré-processamento físico/mecânico, devem ser exploradas as seguintes vertentes:

- Testar uma moagem com calibre mais fino e explorar a influência no grau de libertação de metais durante os processos reativos;
- Desenvolver operações de separação física entre metais e plásticos, nomeadamente separação gravítica e flutuação por espumas;

Na caracterização química:

- Testar outros métodos de caracterização, nomeadamente microscopia eletrónica de varrimento (MEV);
- Recorrer a métodos de maior precisão na quantificação do ouro;
- Testar o processo de digestão utilizando HF como reagente, com uma etapa de pre-calcinação, numa atmosfera oxidante e um agente coletor. [62]

No processamento de recuperação de metais:

- Executar ensaios em maiores escalas, por exemplo massa de resíduo utilizada deve ser superior a 100 g para que sejam minimizados os efeitos da heterogeneidade do resíduo;
- Explorar o efeito que a granulometria do resíduo tem na eficiência da extração.

No processo de recuperação do ouro:

- Testar sais como MgCl e CaCl₂ em substituição do NaCl;
- Estudar a influência do tempo de reação.

Recuperação dos metais sólidos:

- Explorar a recuperação dos metais pelo mecanismo de eletrodeposição;
- Estudar a regeneração dos reagentes após o processo de eletrodeposição;
- Efetuar um estudo da viabilidade económica deste processo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] “Em 2016, o mundo produziu 44,7 milhões de toneladas de lixo electrónico | Ambiente | PÚBLICO.”. Disponível em: <https://www.publico.pt/2017/12/13/ecosfera/noticia/producao-de-lixo-electronico-esta-a-crescer-e-poe-em-causa-ambiente-e-saude-1795939>. [Acedido em: 07-08-2018].
- [2] J. Cui and L. Zhang, “Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, no. 2–3, pp. 228–256, 2008.
- [3] “Em média, há quase um telemóvel ativo por cada pessoa no mundo - Telecomunicações - SAPO Tek.” Disponível em: <https://tek.sapo.pt/noticias/telecomunicacoes/artigos/em-media-ha-quase-um-telemovel-ativo-por-cada-pessoa-no-mundo>. [Acedido em: 08-08-2018].
- [4] “O que são REEE? Qual a definição de REEE? - Recolha e Reciclagem Equipamentos Eléctricos - Áreas de Negócio - Renascimento.” Disponível em: <https://www.renascimento.pt/pt/?det=9405&id=2308&mid=>. [Acedido em: 07-08-2018].
- [5] “APA - Políticas > Resíduos > Fluxos Específicos de Resíduos > Resíduos de Equipamento Elétrico e Eletrónico.”. Disponível em: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=197&sub3ref=290>. [Acedido em : 07-08-2018].
- [6] “EUR-Lex - 52000PC0347(01) - PT,” *J. Of. nº C 365 E 19/12/2000 p. 0184 - 0194*; .
- [7] P. A. Wäger, M. Eugster, L. M. Hilty, and C. Som, “Smart labels in municipal solid waste - A case for the Precautionary Principle?,” *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 25, no. 5 SPEC. ISS., pp. 567–586, 2005.
- [8] “Estatísticas de resíduos - equipamentos elétricos e eletrónicos - Estatísticas Explicadas.”. Disponível em: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment. [Acedido em: 08-08-2018].
- [9] “Países benchmarking em gestão de resíduos eletroeletrónicos (REEE). – Portal Resíduos Eletroeletrónicos.”. Disponível em: <https://portalresiduoseletronicos.wordpress.com/2016/10/19/paises-benchmarking-em-gestao-de-residuos-eletronicos-reee/>. [Acedido em: 08-08-2018].
- [10] “APA - Políticas > Resíduos > Fluxos Específicos de Resíduos > Resíduos de Equipamento Elétrico e Eletrónico.”.Disponível em: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=197&sub3ref=290>. [Acedido em: 08-08-2018].
- [11] B. H. Robinson, “E-waste: An assessment of global production and environmental impacts,” *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 2, pp. 183–191, Dec. 2009.
- [12] F. O. Ongondo, I. D. Williams, and T. J. Cherrett, “How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 4, pp. 714–730, Apr. 2011.
- [13] “Quem Somos | Amb3e.”. Available: <http://www.amb3e.pt/quem-somos/>. [Acedido em: 10-08-2018].
- [14] “A ERP Portugal.”. Disponível em: <http://www.erp-recycling.pt/quem-somos/a-erp-portugal/>. [Acedido em: 10-08-2018].
- [15] “• ANREEE – Associação Nacional para o Registo de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos.”. Available: <http://cip.org.pt/anreee-associacao-nacional-para-o-registo-de-equipamentos-eletricos-e-eletronicos/>. [Acedido em : 10-08-2018].
- [16] L. H. Yamane, V. T. de Moraes, D. C. R. Espinosa, and J. A. S. Tenório, “Recycling of

- WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 12, pp. 2553–2558, Dec. 2011.
- [17] Balcerzak Maria, “Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques” *Analytical sciences.*, vol. 18, pp. 737–750, July. 2002.
- [18] “International copper study group.”. Disponível em: <http://www.icsg.org/>. [Acedido em: 16-08-2018].
- [19] “RESERVAS MINERAIS MUNDIAIS | Cobre’s Weblog.”. Disponível em: <https://cobre.wordpress.com/reservas-minerais/>. [Acedido em: 16-08-2018].
- [20] L. M. Hilty, “Electronic waste - An emerging risk?,” *Environ. Impact Assess. Rev.*, vol. 25, no. 5 SPEC. ISS., pp. 431–435, 2005.
- [21] C. P. Baldé, F. Wang, R. Kuehr, and J. Huisman, *The Global E-Waste Monitor 2014*. 2015.
- [22] P. Cristina, F. De Oliveira, D. Carlos, and A. Alonso, “INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia,” 2012.
- [23] J. Li, P. Shrivastava, Z. Gao, and H. C. Zhang, “Printed circuit board recycling: A state-of-the-art survey,” *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 27, no. 1, pp. 33–42, 2004.
- [24] “Londres Metal Exchange: Home.”. Available: <https://www.lme.com/>. [Acedido em: 11-08-2018].
- [25] “PERGUNTAS FREQUENTES RESTRIÇÃO DE SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS EM EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS (ROHS) NOVEMBRO 2015.”. Disponível em: https://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/Resíduos/FluxosEspecificosResíduos/REEE/FAQ_RoHS2_Novembro2015.pdf. [Acedido em: 13-08-2018].
- [26] “MarcacaoCE.”. Disponível em: <http://www1.ipq.pt/pt/assuntoseuropeus/marcacaoce/Pages/MarcacaoCE.aspx>. [Acedido em : 13-08-2018].
- [27] P. M. Vinceti and P. F. Gobba, “Health risks related to environmental exposure in WEEE management.”
- [28] “Ficha de Segurança Chumbo.”
- [29] N. Cas, “Ficha de Dados de Segurança SECÇÃO 1 : Identificação da substância / mistura e da sociedade / empresa SECÇÃO 2 : Identificação dos perigos,” vol. 2006, pp. 1–16, 2015.
- [30] C. Paper, “Characterisation of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties,” no. March 2016, 2010.
- [31] F. D. E. Informa, D. E. Seguran, D. E. P. Qu, F. Nome, D. O. Produto, and H. D. E. Alumina, “Ficha de informação de segurança de produtos químicos - fispq nome do produto: hidrato de alumina,” vol. 7, pp. 1–14, 2003.
- [32] H. Shent, R. J. Pugh, and E. Forssberg, “A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 25, no. 2, pp. 85–109, Feb. 1999.
- [33] M. Raquel and S. Dias, “Separação de plásticos de REEE recorrendo à separação gravítica e flutuação por espumas Engenharia Geológica e de Minas Júri,” 2013.
- [34] B. A. (Barry A. Wills, J. A. Finch, and B. A. (Barry A. Wills, “Wills’ mineral processing technology : an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery.”
- [35] R. L. Blanco *et al.*, “Aplicação de Celulose Nanofibrilar Modificada como Coletor na Flutuação de Sulfuretos Engenharia Geológica e de Minas.”
- [36] J. Alves Sampaio, S. Cristina Alves França, and A. Benvindo da Luz, “CAPÍTULO 18- ENSAIOS DE SEPARAÇÃO MAGNÉTICA E ELETROSTÁTICA.”

- [37] “Separadores por corrente de Foucault - Dima Equipamentos Industriais.” [Online]. Available: <http://www.dima-equipamentos.pt/pt/acessorios/separadores-por-corrente-de-foucault>. [Acedido em: 17-08-2018].
- [38] S. Syed, “Recovery of gold from secondary sources-A review,” *Hydrometallurgy*, vol. 115–116, pp. 30–51, 2012.
- [39] H. United Nations Environment Programme., B. United Nations Environment Programme. Industry & Environment Office., and I. United Nations Environment Programme. Division of Technology, *Industry and environment.*, vol. 17, no. 3. United Nations Environment Programme, 1978.
- [40] L. T and V. A, “Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd. Roennskaer Smelter,” *Sulfide Smelting - Current and Future Practices*, 1998, pp. 353–362, 1998.
- [41] J. Cui and H. J. Roven, “Electronic Waste,” *Waste*, no. December 2011, pp. 281–296, 2011.
- [42] A. Bazargan, K. F. Lam, and G. McKay, “Challenges and Opportunities of E-Waste Management,” *E-Waste: Management, Types and Challenges*. 2012.
- [43] “Chlorination process for recovering gold values from gold alloys,” 13-Feb-1989.
- [44] “Platinum metal extraction method,” Jun. 2002.
- [45] “Recovery of platinum group metals, gold and silver from scrap,” 01-Feb-1982.
- [46] L. Rocchetti, A. Amato, and F. Beolchini, “Printed circuit board recycling: A patent review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 178, pp. 814–832, 2018.
- [47] F. Habashi, “A short history of hydrometallurgy,” *Hydrometallurgy*, vol. 79, no. 1–2, pp. 15–22, Sep. 2005.
- [48] Z. Sun *et al.*, “Toward Sustainability for Recovery of Critical Metals from Electronic Waste: The Hydrochemistry Processes,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 21–40, 2017.
- [49] P. Jadhao, G. Chauhan, K. K. Pant, and K. D. P. Nigam, “Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste,” *Waste Management*, vol. 57, Pergamon, pp. 102–112, 01-Nov-2016.
- [50] K. Koyama, M. Tanaka, and J. Lee, “Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution,” *Materials Transactions*, vol. 47, no. 7, pp. 1788–1792, 2006.
- [51] Á. Imre-Lucaci, M. Nagy, F. Imre-Lucaci, and S. Fogarasi, “Technical and environmental assessment of gold recovery from secondary streams obtained in the processing of waste printed circuit boards,” *Chem. Eng. J.*, vol. 309, pp. 655–662, Feb. 2017.
- [52] “LCD – TECNOLOGIA DE CRISTAIS LÍQUIDOS.”. Disponível em: http://www.img.lx.it.pt/~fp/cav/ano2006_2007/MEEC/Trab_19/LCD/LCD_final_HTM L.htm. [Acedido em : 20-08-2018].
- [53] “Fluorescência de Raios X - XRF | AXS Bruker - X-ray Diffraction and Elemental Analysis | Bruker.”. Disponível em: <https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence.html>. [Acedido em: 20-08-2018].
- [54] F. dos Santos, C. de Souza, R. Peixoto, and P. da Rocha, “Copper extraction from electronic scraps by oxidative acid leaching process Printed circuit board coming from several types of equipments,” *Proc. del 6º Semin. Int. hidrometalurgia del cobre*, pp. 1–8, 2011.
- [55] I. Bureau, “(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT) (19) World Intellectual Property Organization,” 2016.
- [56] “5.3.3.9. Three-level full factorial designs.”. Disponível em: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri339.htm>. [Acedido em: 23-08-2018].

- [57] P. M. H. Petter, H. M. Veit, and A. M. Bernardes, "Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones," *Waste Manag.*, vol. 34, no. 2, pp. 475–482, 2014.
- [58] Z. H. I. Sun, Y. Xiao, J. Sietsma, H. Agterhuis, G. Visser, and Y. Yang, "Characterisation of metals in the electronic waste of complex mixtures of end-of-life ICT products for development of cleaner recovery technology," *Waste Manag.*, vol. 35, pp. 227–235, 2015.
- [59] Y. J. Park and D. J. Fray, "Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1152–1158, 2009.
- [60] L. A. Diaz, T. E. Lister, J. A. Parkman, and G. G. Clark, "Comprehensive process for the recovery of value and critical materials from electronic waste," *J. Clean. Prod.*, vol. 125, pp. 236–244, 2016.
- [61] "Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution," *Hydrometallurgy*, vol. 152, pp. 91–99, Feb. 2015.
- [62] M. BALCERZAK, "Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques.," *Anal. Sci.*, vol. 18, no. 7, pp. 737–750, 2002.

ANEXOS

I. ANEXO I- MÉTODOS DE DIGESTÃO

Digestão com ácido fluorídrico (HF)

A digestão com ácido fluorídrico foi baseada numa adaptação do método 3052 da *United Environmental Protection Agency* (USEPA).

Pesaram-se 1 g de amostra, adicionou-se no total de 2ml de água-régia mais 6 ml de HF e deixou-se repousar durante 24 horas. O facto do HF ser um ácido com muita apetência para atacar materiais silicáticos (vidro) obriga a que a digestão seja feita num recipiente plástico (polietileno). Após decorridas as 24 horas, adicionou-se 50 ml de solução de ácido bórico 6% para que fosse garantida a reação completa de todo o HF. Seguiu-se a etapa de filtração e de análise por XRF. Foram efetuados oito ensaios.

Digestão com água-régia

A digestão com água-régia foi efetuada adaptando o método 3050B da *United Environmental Protection Agency* (USEPA).

Procedimento nº 1 (com calcinação previa)

Calcinaram-se amostras de 1 g, numa mufla durante 1h a 1000°C em cadinhos de porcelana e após serem arrefecidas foram colocados num exsiccador. É necessário um pré-tratamento que consiste na prensagem com um almofariz para que o metal derretido e a fase de escória sejam desagregados e o ataque por parte dos reagentes seja facilitado.

Foi utilizado um Erlenmeyer de 250 ml para contactar a amostra com a solução de água régia aquecida numa placa de aquecimento a 95°C, onde foram adicionados cerca de 30 ml de água régia, em diferentes intervalos de tempo, com a duração total de 24h. Posteriormente, a solução previamente arrefecida foi filtrada usando filtros de membrana com 0,45 µ de porosidade e transferida para um balão volumétrico, tendo sido depois analisada por XRF.

Procedimento nº 2 (sem calcinação)

A digestão foi realizada com água régia e peróxido de hidrogénio, sendo este procedimento equivalente ao usado no ponto anterior, com a exceção que aqui a quantidade de resíduo utilizada foi de 5 g e como tal as quantidades de regente foram adaptadas. Este método teve a duração de 48 horas.

Digestão assistida por micro-ondas

Este método é indicado para a digestão de metais pesados na presença de materiais orgânicos e baseia-se na decomposição térmica da amostra que consequentemente possibilita a solubilização dos metais.

A digestão assistida com micro-ondas foi efetuada recorrendo ao procedimento indicado no método EPA 3050. A potência utilizada no equipamento de micro-onda convencional foi de 500 W e o aquecimento foi efetuado em intervalos de tempo de 2 minutos, perfazendo um total de 10 minutos. Foram introduzidas 0,1 g de resíduo no vaso de digestão de teflon, Figura I.1, juntamente com 1 ml de água-régia. O digestor foi fechado e introduzido no micro-ondas. Decorridos os 10 minutos, o digestor foi aberto cuidadosamente e a solução recolhida, filtrada e analisada por XRF após diluição.



Figura I.1 - Equipamento de digestão com micro-ondas.

II. ANEXO II - RESULTADOS EXPLORATÓRIOS

Na Tabela II.1 apresentam-se os resultados dos ensaios exploratórios.

Tabela II.1 - Resultados dos ensaios exploratórios.

Ensaio	Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})			
	Cu	Fe	Zn	Sn
1º	0,6	1,8	0,4	1,8
2º	120,0	1,5	31,1	0,0
3º	0,1	0,2	1,4	0,7
4º	1,0	0,3	0,9	0,1
5º	156,0	1,5	22,7	0,0
6º	107,0	4,0	21,2	0,4

III. ANEXO III - RESULTADOS OBTIDOS NO BANHO TERMOSTÁTICO

Nas Tabelas III.1 a III.3 apresentam-se os resultados dos ensaios no banho termostático.

Tabela III.1 - Concentração dos diferentes metais da solução de extração.

Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})				
Ensaio	Cu	Fe	Zn	Sn
1º	133,0	1,3	16,5	7,4
2º	135,5	10,5	11,1	4,6
3º	160,8	5,0	19,0	4,8

Tabela III.2 - Rendimento da reação de extração para cada metal.

Rendimento (%)				
Ensaio	Cu	Fe	Zn	Sn
1ª	54,1	2,2	63,0	10,2
2ª	55,1	17,8	42,2	6,3
3ª	65,4	8,5	72,6	6,6

Tabela III.3- Seletividade para cada metal.

Seletividade (%)				
Ensaio	Cu	Fe	Zn	Sn
1ª	84,1	0,8	10,4	4,7
2ª	83,8	6,5	6,8	2,8
3ª	84,8	2,6	10,0	2,5

IV. ANEXO IV - PARÂMETROS L/S E CONCENTRAÇÃO DE REAGENTE

As Tabelas IV.1 e IV.II apresentam os valores das concentrações obtidas e a seletividades, respectivamente, nos ensaios para o estudo da influência dos parâmetros: razão L/S e concentração de reagente.

Tabela IV.1 - Concentração dos diferentes metais na solução de extração.

Ensaio	L/S	C % (v/v)	Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})						
			Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni	Au
1	3	23,2	160,19	0,71	46,67	0	0,16	0,68	2,58
2	5	23,2	159,18	0,81	46,56	0	0,06	0,83	3,32
3	7	23,2	215,54	1,18	60,67	0,13	4,48	1,45	4,39
4	3	42,7	169,48	0,75	22,21	0	1,22	1,15	1,91
5	5	42,7	172,86	0,87	48,57	0,55	0,74	1,24	3,02
6	7	42,7	160,65	1,05	48,20	0,75	1,29	1,46	3,95
7	3	72,4	184,61	0,75	50,05	0,72	0,26	1,36	2,33
8	5	72,4	325,30	0,93	90,34	1,18	0	1,62	3,29
9	7	72,4	194,36	1,15	65,53	1,59	0,54	1,84	4,91

Tabela IV.2 - Seletividade para os diferentes metais.

Ensaio	L/S	C % (v/v)	Seletividade (%)						
			Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni	Au
1	3	23,2	75,9	0,3	22,1	0	0	0,3	1,2
2	5	23,2	75,5	0,4	22,1	0	0	0,4	1,6
3	7	23,2	74,9	0,4	21,1	0	1,6	0,5	1,6
4	3	42,7	86,2	0,4	11,3	0	0,6	0,6	1,0
5	5	42,7	75,9	0,4	21,4	0,2	0,3	0,5	1,3
6	7	42,7	73,9	0,5	22,2	0,3	0,6	0,7	1,8
7	3	72,4	76,9	0,3	20,8	0,3	0,1	0,6	1,0
8	5	72,4	77,0	0,2	21,4	0,3	0	0,4	0,8
9	7	72,4	72,0	0,4	24,3	0,6	0,2	0,7	1,8

V. ANEXO V - PARÂMETROS L/S E TEMPERATURA

Nas Tabelas V.1 à V.3 apresentam-se os resultados dos ensaios onde se estudou a influência dos parâmetros: temperatura e razão L/S.

Tabela V.1 - Concentração dos diferentes metais da solução de extração.

Ensaio	Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})					
	Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni
1 ^a	204,2	0,9	29,8	0,0	3,7	14,3
2 ^a	306,50	1,33	40,0	3,49	3,04	15,55
3 ^a	283,13	1,53	38,88	2,19	82,0	12,8

Tabela V.2 - Rendimento da reação de extração para cada metal.

Rendimento lixiviação (%)						
Ensaio	Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni
1ª	64,6	1,9	54,2	0,0	4,4	16,7
2ª	96,9	2,9	72,8	13,3	3,6	18,2
3ª	89,5	3,3	70,7	8,4	96,0	15,0

Tabela V.3 - Seletividade de cada metal.

Seletividade (%)						
Ensaio	Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Ni
1ª	80,8	0,3	11,8	0,0	1,5	5,6
2ª	82,9	0,4	10,8	0,9	0,8	4,2
3ª	67,3	0,4	9,2	0,5	19,5	3,0

VI. ANEXO VI - RECUPERAÇÃO DE OURO

Na Tabela VI.1 apresentam-se os resultados para a digestão do resíduo após a extração do cobre.

Tabela VI.1 - Digestão com HF do resíduo após extração do cobre (mg_{metal}/g_{resíduo}).

Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})								
Ensaio	Cu	Fe	Zn	Sn	Au	Ag	Ni	Cr
1	31,93	21,55	6,51	56,89	0,58	0,0	1,33	0,21
2	22,99	33,51	5,13	21,23	0,0	0,0	1,17	0,31
3	28,25	34,31	5,36	3821	0,0	0,03	0,97	0
4	26,17	23,58	5,59	29,87	0,0	0,0	1,82	0,12
Média	27,2±3,2	28,5±5,7	5,5±0,5	34,0±13,2	0,0±0,3	0,0±0,0	1,3±0,3	0,2±0,1

Na Tabela VI.2 apresentam-se os resultados da extração do ouro.

Tabela VI.2 - Resultados da extração (mg_{metal}/g_{resíduo}).

Concentração (mg _{metal} /g _{resíduo})			
Ensaio	Au	Ag	Cu
1	0,88	0	2,51
2	0,91	0	4,45

VII. ANEXO VII - FICHAS DE SEGURANÇA

Na Tabela VII.1 apresenta-se a ficha de segurança dos reagentes utilizados.

Tabela VII.1- Ficha de segurança dos reagentes.

Reagentes	Propriedades	Perigos	Medidas precativas	Manuseamento e armazenamento
Ácido nítrico (HNO₃)	-Ponto de fusão: -32 °C -Ponto de ebulição: 121°C -Densidade: 1,39 g cm ⁻³ a 20°C -Viscosidade: 0,88 mPa.s a 20°C -LD ₅₀ =430 mg kg ⁻¹ (via oral)	-Comburente -Corrosivo para os metais. -Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves. -Tóxico por inalação. - Corrosivo para as vias respiratórias.	-Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial. -Em caso de ingestão: Enxaguar a boca. não provocar o vômito. -Em caso de inalação: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração. -Se entrar em contacto com os olhos: Enxaguar com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as. Continue a enxaguar	-Trabalhar com chaminé. Não inalar a substância/mistura. Evitar a formação de vapores/aerossóis. -Não armazenar perto de substâncias combustíveis. Manter fechado ou numa área acessível só a pessoas qualificadas ou autorizadas.
Ácido clorídrico (HCl)	-Ponto de fusão: -20°C -Ponto de ebulição: 110°C -Densidade: 1,09 g cm ⁻³ a 20°C -Viscosidade: 1,9 mPa.s a 25°C -LD ₅₀ = 700 mg kg ⁻¹ (via oral)	- Pode ser corrosivo para os metais. - Irritação cutânea. - Irritação ocular grave. -Pode provocar irritação das vias respiratórias.	-Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial. -Em caso de ingestão: Enxaguar a boca. não provocar o vômito. -Em caso de inalação: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração. -Se entrar em contacto com os olhos: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as. Continue a enxaguar	-Mudar imediatamente a roupa contaminada. - Profilaxia cutânea. -Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e a cara -Não utilizar recipientes metálicos
Ácido fluorídrico (HF)	-Ponto de ebulição: 65 °C -Ponto de fusão: -75 °C -Densidade: 1225 kg/m ³ a 20° C. -LD ₅₀ =2,5 mg/m ³	-Fatal se ingerido. E em contato com a pele. Fatal se inalado. -Provoca queimadura severa a pele e dano aos olhos	-Contato com os olhos: enxaguar com água em abundância mantendo os olhos abertos, protegendo o olho não afetado (por, no mínimo, 10 minutos). Se a vítima estiver usando lentes de contato, não retirar. Buscar aconselhamento médico imediatamente acompanhado do guia de instruções para lesões ocasionadas pelo ácido fluorídrico. -Ingestão: Dar água em abundância para beber, adicionar cálcio (sob a forma de gluconato de cálcio ou lactato de cálcio). Advertência: em caso de vômito risco de perfuração! Administrar mais solução	-Condições de armazenamento seguras Mantenha o recipiente hermeticamente fechado, em local seco, fresco e área bem ventilada. Nunca expor o recipiente contendo o produto diretamente aos raios solares. A evitar: Contato com os seguintes materiais incompatíveis: metais, metais alcalinos, permanganatos, vidro, hidróxidos alcalinos (soluções) somado às informações contidas na ficha de emergência deste produto.

			de gluconato de cálcio. Buscar assistência médica imediatamente. Assegurar-se de que as pessoas lesadas mantenham-se calmas e proteja-os contra a perda de calor.	
Amónia (NH₄OH)		-Corrosivo para os metais, - Corrosão cutânea, - Toxicidade para órgãos-alvo específicos - Sistema respiratório - Toxicidade aguda para o ambiente aquático, -Pode ser corrosivo para os metais. - Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves. Pode provocar irritação das vias respiratórias. -Muito tóxico para os organismos aquáticos.	-Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial. -Em caso de ingestão: Enxaguar a boca. Não provocar o vômito. -Em caso de inalação: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração. -Se entrar em contacto com os olhos: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as. Continue a enxaguar	-Mudar imediatamente a roupa contaminada. - -Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e a cara.
Carbonato de amónia (NH₄)₂CO₃	Ponto de fusão -57,5 °C Ponto de ebulição :37,7°C Densidade 0,903 gr/cm ³ a 20 °C LD ₅₀ (oral) 350 mg/kg	-Nocivo por ingestão. - Provoca irritação cutânea. - Provoca lesões oculares graves	Usar luvas de proteção/proteção ocular. -Se entrar em contacto com os olhos: enxaguar cuidadosamente com água durante alguns minutos. Remover lentes de contacto, se existirem. Continuar a enxaguar. - Contacte imediatamente um centro de informação antivenenos/médico. Em caso de inalação: procurar ar fresco	-Manter afastado de alimentos e bebidas incluindo os dos animais. -Lavar as mãos antes das pausas e ao fim do trabalho. - Manter o recipiente bem fechado. Armazenar em local seco. Ter em conta as indicações sobre o armazenamento compatível de produtos químicos. Utilizar ventilação geral e local. - Temperatura de armazenamento recomendada: 15 - 25 °C.
Peroxide de hidrogénio (H₂O₂)	Ponto de ebulição: 150,2 °C Ponto de fusão: - 0,43 °C Densidade 1,11 gr/cm ³ a 20 °C Viscosidade: 1,245 cP a 20° · Via oral, LD ₅₀ , ratazana, 1.232 mg/kg	-Nocivo por ingestão. Danos oculares graves. Pode provocar efeitos nocivos duradouros nos organismos aquáticos	- Evitar a libertação para o ambiente. -Usar proteção ocular. - Se entrar em contacto com os olhos: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as,. Continue a enxaguar. - Consulte um médico. -Recomendação geral, o socorrista tem de se proteger a ele próprio. Após inalação:	-Não utilizar recipientes metálicos. Fechar os recipientes de modo a permitir o escape da pressão interna (p.ex., válvula de descompressão). - Condições de armazenagem Hermeticamente fechado. Ao abrigo da luz. Não armazenar

	(para peróxido de hidrogênio a 35%p).		Exposição ao ar fresco. No caso de contacto com a pele: Retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar um duche. Após contacto com os olhos: -Enxaguar abundantemente com água. Consultar imediatamente um oftalmologista. Após ingestão: fazer a vítima beber imediatamente água (dois copos no máximo) Consultar um médico.	perto de substâncias combustíveis.
--	----------------------------------------	--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------

