



INSTITUTO
SUPERIOR
TÉCNICO

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia

Paula Cristina Filipe de Oliveira

Orientadores: Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido
Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira

Tese aprovada em provas públicas para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia do Ambiente

Qualificação atribuída pelo júri: Aprovado com Muito Bom

Júri

Presidente do Conselho Científico do IST

Vogais:

Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido

Doutora Maria Cândida Lobo Guerra Vilarinho

Doutora Maria Joana Castelo Branco de Assis Teixeira Neiva Correia

Doutor Carlos Alberto Alonso da Costa Guimarães

Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira

2012



INSTITUTO
SUPERIOR
TÉCNICO

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia

Paula Cristina Filipe de Oliveira

Orientadores: Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido

Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira

Tese aprovada em provas públicas para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia
do Ambiente

Qualificação atribuída pelo júri: Aprovado com Muito Bom

Júri

Presidente do Conselho Científico do IST

Vogais:

Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido, Professora Associada do Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutora Maria Cândida Lobo Guerra Vilarinho, Professora Auxiliar da Escola de Engenharia, da Universidade do Minho;

Doutora Maria Joana Castelo Branco de Assis Teixeira Neiva Correia, Professora Auxiliar do Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutor Carlos Alberto Alonso da Costa Guimarães, Professor Auxiliar do Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira, Investigador Auxiliar do Laboratório Nacional de Energia e Geologia.

2012

Resumo

Este trabalho consistiu no desenvolvimento de um processo de valorização de placas de circuito impresso (PCI's) em fim de vida, por hidrometalurgia, tendo como objectivo recuperar o cobre, metal que existe em maior concentração na sua composição. As PCI's são componentes importantes dos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE) devido não só ao valor dos materiais que as compõem mas também à toxicidade de alguns dos seus constituintes. A reciclagem deste resíduo possibilita a recuperação dos materiais aí contidos nomeadamente os da fracção metálica, com os benefícios económicos subjacentes, evitando os problemas e custos associados à deposição em aterro e contribuindo para a preservação dos recursos naturais. O processo de tratamento das PCI's consistiu na aplicação de tecnologias de natureza física e química, envolvendo várias etapas: fragmentação, lixiviação em meio nítrico, separação e purificação do cobre por extracção por solventes e recuperação do cobre por cristalização.

Após tratamento físico do resíduo, por fragmentação e crivagem do material obtido, procedeu-se à caracterização química das fracções, para determinar a composição elementar e a distribuição dos metais.

O processamento químico, que constitui a parte principal deste trabalho, envolveu o estudo e optimização do processo de lixiviação em meio nítrico com vista a maximizar a recuperação do cobre. Foi estudada a influência de vários factores tais como a temperatura de lixiviação, concentração do lixivante, relação líquido/sólido, agitação e granulometria do material, tendo-se verificado que a temperatura e a concentração foram os factores mais significativos, obtendo-se rendimentos mais elevados para valores de temperatura e concentração do lixivante maiores. A agitação e a granulometria foram os factores de lixiviação menos significativos. A lixiviação em meio nítrico revelou ser o mais adequado para a recuperação do cobre, tendo-se obtido licores de lixiviação com elevadas concentrações em cobre, entre 8,0 g/L e 10 g/L, e baixas concentrações nos outros elementos. Os rendimentos de lixiviação do cobre foram superiores a 95%. O estudo cinético do processo de lixiviação permitiu concluir que a reacção química superficial é o passo limitante. O licor obtido foi posteriormente processado por extracção por solventes usando um extractante da classe das hidroxioimas, o Acorga M5640, conseguindo-se separar selectivamente o cobre com vista à sua recuperação num circuito de cristalização. O rendimento de extracção foi de 98,9%, tendo-se obtido no final sulfato de cobre monohidratado. O processo desenvolvido permitiu recuperar o cobre das PCI's através de tecnologias relativamente simples e versáteis, com elevado rendimento (acima de 90%), sem os problemas ambientais e os elevados consumos energéticos característicos dos processos clássicos por pirometalurgia.

Palavras-chave: reciclagem, valorização, hidrometalurgia, placas de circuito impresso, resíduos de equipamento eléctrico e electrónico (REEE), fragmentação, lixiviação, extracção por solventes, cobre, ácido nítrico.

Abstract

This work consisted in developing a valorization process of end-of-life printed circuit boards (PCB's) by hydrometallurgical routes, aiming at recovering the contained copper, which is the higher grade metal present in this residue. Printed circuit boards are important WEEE components due to its valuable materials and also the toxicity of some constituents. PCB's recycling can allow to recover materials, with economic benefits mainly concerning the metal fractions, avoiding by this way problems and costs of landfilling, contributing also to natural resources preservation and preventing its depletion. The treatment process consisted of applying physical and chemical technologies, including several steps: shredding, copper leaching in nitric media, copper solvent extraction, separation and purification and copper recovering by crystallization.

After physical treatment, by shredding and sieving, the resulting fractions were chemically characterized in order to determine the elemental composition and metals distribution. The chemical processing, the core part of this work, consisted on the study and optimization of the leaching operation with nitric acid solutions, aiming at maximizing copper recovering. Several factors which can affect the process were studied, such as leaching temperature, leachant concentration, liquid/solid ratio, stirring speed and particle size. The temperature and leachant concentration were the most significant factors, allowing higher leaching recoveries for higher values. Stirring speed and particle size were the less significant leaching factors. The acid nitric leaching revealed to be very suitable for copper recovering, obtaining leaching liquors with high copper content, between 8.0 g/L to 10 g/L, besides other minor metals, allowing a copper leaching efficiency up to 95%. The study of the kinetics of the leaching process allowed to conclude that the surface chemical reaction is the controlling step. The pregnant copper liquor was processed by solvent extraction using Acorga M5640, a hydroxioxime extractant, allowing to selectively extract the copper and to recover it in a crystallization circuit. Extraction efficiency was 98.9% and a final copper sulphate monohydrated was produced. The developed process allowed recovering copper from PCB by using relatively simple and versatile technology with high efficiency (above 90%) and without the environmental disadvantages and the higher energetic consumption which are associated with the classic pyrometallurgical copper processes.

Key-Words: Recycling, valorization, hydrometallurgy, printed circuit boards, waste electric and electronic equipment (WEEE), shredding, leaching, solvent extraction, copper, nitric acid.

Agradecimentos

O presente trabalho de tese de doutoramento contou com a colaboração de várias pessoas, que contribuíram e foram fundamentais para a sua realização. Embora se trate de um trabalho individual, gostaria de expressar o meu reconhecimento e agradecimento a todos aqueles que me ajudaram ao longo de todo este trabalho, mas de um modo mais especial,

Ao Doutor Carlos Nogueira, pela orientação científica, condução e ajuda durante a realização do trabalho, assim como pela grande disponibilidade e atenção que sempre dispensou.

À Professora Fernanda Margarido, pela orientação, apoio, disponibilidade e constante simpatia que sempre manifestou.

Ao LNEG, instituição onde trabalho, que me proporcionou as condições técnicas e que possibilitou financeiramente a realização do doutoramento, para além do tempo concedido para a conclusão da parte curricular do curso doutoral.

À entidade gestora de resíduos Amb3E que financiou o projecto de I&D no qual se inseriu esta tese de doutoramento.

Aos meus colegas do LNEG, pela disponibilidade e incentivo, mantendo sempre boa disposição e excelente ambiente de trabalho, em especial à amiga e também colega de doutoramento Fátima Pedrosa pela sua amizade, apoio e ajuda.

Às colegas Teresa Paiva pela disponibilidade para a caracterização de amostras por MEV e à Teresa Magalhães a identificação de amostra por difração de raios-X.

Ao colega e amigo Paulo Pinto pelo incentivo e por toda a ajuda prestada ao nível informático.

A todos os meus amigos pelo seu apoio e amizade ao longo dos anos.

Por fim, à minha família, em especial aos meus pais, o meu porto de abrigo, pelo apoio incondicional, ajuda constante e por estarem sempre presentes. Ao meu filho, de quem muito me orgulho, pelo carinho interesse e compreensão.

Glossário

%E	Percentagem de excesso do reagente
[]	Concentração molar
A/O	Relação volúmica das fases aquosa e orgânica
A	Constante de Arrhenius
A_g	Área da partícula
A_{g0}	Área inicial dos grãos do sólido
a_N	Parâmetro do modelo de grãos/estrutural com passo de nucleação
ANREEE	Associação Nacional para o Registo de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos
a_P	Parâmetro do modelo de grãos/estrutural com passo de nucleação
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
b	Coeficiente estequiométrico do reagente sólido B na reacção sólido-fluído
b_i, b_{ij}	Coeficientes calculados do modelo polinomial de ajuste
C_i	Concentração molar do elemento i
C_{Aeq}	Concentração molar do reagente A em equilíbrio
C_{A0}	Concentração molar inicial do reagente A
C_{Ap}	Concentração molar do reagente A no exterior da camada porosa junto ao sólido
C_{AS}	Concentração molar do reagente A na superfície do sólido
D	Coeficiente de distribuição ou de partição
\mathcal{D}	Granulometria do sólido
D	Coeficiente de difusão do reagente
D_{Ap}	Difusividade efectiva do reagente A na camada porosa aderente ao sólido
\mathcal{D}_e	Coeficiente efectivo de difusão do reagente na camada porosa
$d_{Fg}(X)$	Função da conversão referente ao passo da difusão na camada limite nos modelos SCM, SPM e GM dada por X
D_M	Coeficiente de distribuição do metal M entre as fases orgânica e aquosa
E	Percentagem de extracção
EAA	Espectrometria de Absorção Atómica
$E(x_i)$	Efeito principal do factor x_i
$E(x_i, x_j)$	Efeito de interacção dos factores x_i, x_j
EEE	Equipamento Eléctrico e Electrónico
E_A	Energia de activação
$Eh-ph$	Diagrama Potencial – pH
$E(Y)$	Resposta esperada
F	Parâmetro da distribuição de Fisher-Snedecor
F_g	Factor de forma dos grãos do reagente sólido
FRX-DE	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energia
f_s	Factor de superfície dos grãos do reagente sólido

f_V	Factor de volume dos grãos do reagente sólido
$g_{Fg}(X)$	Função da conversão referente ao passo químico nos modelos SCM e SPM, dada por $1-(1-X)^{1/Fg}$
GL	Graus de liberdade
GM	Sigla de "Grain Model", (Modelo de Grãos)
\mathcal{K}	Número de factores do plano factorial
k	Constante de velocidade
K	Constante de equilíbrio da reacção de extracção com solventes
K_1	Constante de velocidade de nucleação
k''	Constante de velocidade de primeira ordem para a reacção na superfície
k'_0	Constante aparente de velocidade, determinada pelo método da velocidade inicial
k_A	Constante de velocidade do passo de activação da superfície reaccional
k_N	Constante de velocidade do passo de nucleação
K_{ps}	Constante do produto de solubilidade dos hidróxidos metálicos
k_R	Constante aparente de velocidade
L/S	Relação líquido/sólido (em volume por unidade de massa)
M	Metal M
M^{2+}	Ião metálico divalente
m_i	<i>Massa inicial do material a lixiviar</i>
MEV	Microscopia electrónica de varrimento
$MQ(x_i)$	Variância ou média quadrática
MQ_E	Média quadrática do erro
n	Ordem de reacção
N	Número de núcleos presentes no tempo t
N_0	Número de potenciais sítios para a formação de núcleos
N_B	Número moles de B
O/A	Relação volumétrica entre a fase orgânica e fase aquosa
p	Número de ensaios do plano factorial
$p_{Fg}(X)$	Função da conversão referente ao passo de difusão na camada porosa no modelo SCM (Shrinking Core Model)
$p_{Fp}(X)$	Função da conversão referente ao passo de difusão na camada porosa no modelo SPM (Shrinking Particle Model)
PBDD	Dibenzodioxinas polibromadas
PBDE	Éteres difenílicos polibromados
PBDF	Dibenzofuranos polibromados
PVC	Policloreto de Vinilo
Q_{As}	Fluxo de A através da superfície exterior da partícula
Q_A	Fluxo de A através da superfície de qualquer raio r
Q_{Ac}	Fluxo de A na superfície de reacção
R	Constante dos gases perfeitos

REEE	Resíduos de Equipamento Eléctrico e Electrónico
r_i	Velocidade de aparecimento (ou desaparecimento) das moles da espécie i
r_i	Coordenada de reacção ou dimensão característica na posição, em relação ao centro da partícula
r_p	Dimensão característica da camada porosa (posição exterior desta camada)
R_p	Dimensão característica (raio) inicial do pelete ou agregado
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SCM	Sigla de "Shrinking Core Model", (Modelo do Núcleo por Reagir)
SMD	"Surface Mounting Devices"
SPM	Sigla de "Shrinking Particle Model", (Modelo da Partícula de Tamanho Decrescente)
SQ	Soma de quadrados
SQD	Soma de quadrados dos desvios
SQ_E	Soma de quadrados do erro
S_{ex}	Superfície exterior da partícula
S_i	Selectividade de uma espécie
t	Tempo de reacção
T	Temperatura
TCDD	Tetraclorodibenzodioxinas
THT	"Through-hole Technology"
t_{ind}	Tempo de indução
UNU	<i>United Nations University</i>
v	Velocidade da reacção química
ν	Velocidade de agitação
V_{A0}	Volume inicial da solução
x_0	Composição no material do elemento a determinar
V	Volume do sistema
V_g	Volume da partícula
X	Conversão
x_i	Fracção mássica do componente i
Y	Variável dependente ou variável de resposta
Y_0	Resposta observada no ponto central do plano factorial de ensaios
\bar{Y}	Valor médio total das respostas obtidas
\bar{Y}_0	Média das respostas observadas no ponto central do plano factorial de ensaios
Y_e	Resposta estimada pelo modelo polinomial ajustado
Y_m	Média das respostas
$1-\alpha$	Grau de significância (distribuição de Fisher)
α	Nível de significância (distribuição de Fisher)
β_i, β_{ij}	Coefficientes desconhecidos do modelo polinomial de ajuste

β_{XY}	Factor de separação dos metais X e Y na operação de extracção com solventes
ρ_B	Densidade molar de B no sólido
δ	Espessura da camada limite
ε	Erro associado à função Y
$\eta_i(\%)$	Rendimento de lixiviação do elemento i
η	Superfície de resposta
θ	Ângulo de difracção
ρ	Densidade
τ	Tempo necessário para a reacção completa da partícula
t_{total}	Tempo necessário a conversão total
ζ	Extensão da reacção

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
Glossário	v
Índice	ix
Índice de Figuras	xv
Índice de Quadros	xxv
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Equipamentos Eléctricos e Electrónicos – EEE	3
1.2.1. Sistemas de gestão em Portugal	6
1.2.2 Mercado mundial de EEE e REEE	7
1.2.3 Mercado da União Europeia de EEE e REEE	9
1.2.4 Mercado de equipamentos informáticos e de telecomunicações em Portugal	14
1.3 Objectivo e enquadramento do trabalho	17
1.4 Estrutura do trabalho	21
Capítulo 2 – Caracterização de placas de circuito impresso	23
2.1 Introdução	23
2.2 Processos de fabrico das placas de circuito impresso	24
2.2.1 Processo substractivo	24
2.2.2 Processo aditivo	26
2.3 Substracto das placas de circuito impresso	26
2.4 Componentes das placas de circuito impresso	27

2.4.1 Resistências	29
2.4.2 Condensadores	32
2.4.3 Dispositivos de semicondutores	33
2.4.3.1 Díodos	33
2.4.3.2 Circuitos integrados	34
2.4.3.3 Transístores	36
2.4.3.4 Tirístores	37
2.5 Composição das placas de circuito impresso	37
2.5.1 Plásticos	39
2.5.2 Metais	41
2.5.2.1 Metais ferrosos	41
2.5.2.2 Metais não ferrosos	41
2.5.2.3 Metais nobres	41
2.5.2.4 Metais tóxicos	42
2.5.2.5 Outros metais (leves)	42
2.5.2.6 Outros metais (raros)	42
2.5.3 Cerâmicos	42
2.6 Efeitos toxicológicos das substâncias perigosas contidas em EEE	43
Capítulo 3 – Caracterização dos Processos de Reciclagem	45
3.1 Introdução	45
3.2 Processamento do cobre de recursos primários	46
3.2.1 Dados estatísticos das reservas, produção e preço do cobre	47
3.3 Processos de reciclagem aplicáveis a placas de circuito impresso	50
3.3.1 Desmontagem e triagem	52
3.3.2 Processamento físico	54
3.3.2.1 Fragmentação	54
3.3.2.2 Operações de separação física	55
3.3.3 Processamento metalúrgico	60
3.3.3.1 Processamento pirometalúrgico	60
3.3.3.2 Processamento hidrometalúrgico	64

3.3.3.3 Processamento biometalúrgico	67
3.3.4 Processamentos térmicos para valorização das fracções não metálicas	68
3.3.4.1 Processamento térmico para a produção de óleo de pirólise	68
3.3.4.2 Processamento térmico para a recuperação do substrato das PCI	69
3.4 Revisão de trabalhos de I&D sobre lixiviação de placas de circuito impresso e processos subsequentes de recuperação metálica	70
3.4.1 Meios ácidos	70
3.4.2 Meios amoniacais	73
3.4.3 Biolixiviação	73
3.4.4 Recuperação de metais de resíduos do fabrico de PCI's	74
Capítulo 4 – Fragmentação e Caracterização das PCI's	77
4.1 Operação de fragmentação	77
4.1.1 Fragmentadores	78
4.2 Operação de classificação de partículas sólidas	78
4.2.1 Análise granulométrica/ Distribuição de calibre de partícula	79
4.3 Metodologia experimental	80
4.3.1 Desmontagem de componentes	80
4.3.2 Fragmentação e amostragem	81
4.3.3 Crivagem	84
4.3.4 Caracterização química	85
4.3.4.1 Análise química elementar por FRX-DE	85
4.3.4.2 Análise química elementar por EAA	85
4.3.5 Caracterização morfológica	85
4.3.5.1 Análise morfológica por Lupa Estereoscópica	86
4.3.5.2 Análise morfológica por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)	86
4.4 Resultados experimentais e discussão	86
4.4.1 Fragmentação e crivagem	86
4.4.2 Composição química elementar do material fragmentado	88
4.4.2.1 Análise por FRX-DE	88
4.4.2.2 Análise por EAA	91
4.4.3 Análise morfológica por Lupa Estereoscópica	92
4.4.4 Análise por MEV	94

Capítulo 5 – Estudo e Optimização do Processo de Lixiviação	101
5.1 Reagentes de lixiviação	102
5.2. Comportamento dos metais em solução	103
5.3 Metodologia de estudo para optimização das condições experimentais	109
5.3.1 Planos factoriais de ensaios	110
5.3.2 Análise da variância	114
5.3.3 Modelo de regressão multivariável	116
5.3.4 Análise da curvatura do modelo	118
5.3.5 Escolha dos factores e dos respectivos níveis	118
5.4 Metodologia experimental	120
5.4.1 Material utilizado	120
5.4.2 Soluções de lixiviação	121
5.4.3 Procedimento experimental	121
5.5 Resultados experimentais e discussão	125
5.5.1 Testes preliminares com diferentes lixiviantes	125
5.5.2 Efeito da granulometria e da velocidade de agitação	131
5.5.2.1 Estudo preliminar sobre a influência da granulometria	131
5.5.2.2 Primeiro programa factorial de ensaios	136
5.5.2.3 Resultados e discussão do primeiro programa factorial de ensaios	139
5.5.3 Estudo do efeito da concentração do lixiviante, da temperatura e do tempo	153
5.5.3.1 Segundo programa factorial de ensaios	153
5.5.3.2 Resultados e discussão do segundo programa factorial de ensaios	154
5.5.4 Influência da temperatura, da concentração e do tempo para outros níveis destes factores	164
5.5.5 Estudo da influência da relação líquido/sólido	170
5.5.6 Comparação entre os modelos e os valores experimentais	184
 Capítulo 6 – Estudo Cinético do Processo de Lixiviação das PCI's	 187
6.1 Cinética química	189
6.1.1 Definição da velocidade de reacção	189
6.1.2 Sistemas heterogéneos	190
6.2 Passos reaccionais	194

6.2.1 Tipos de reacções heterogéneas	195
6.2.2 Método diferencial aplicado às equações da velocidade	197
6.2.3 Efeito da temperatura. Cálculo da energia de activação da reacção	197
6.3 Modelos cinéticos	198
6.3.1 Modelo do núcleo por reagir ou “Shrinking Core Model” (SCM)	202
6.3.2 Modelo da partícula de tamanho decrescente ou “Shrinking Particle Model” (SPM)	209
6.3.3 Limitações ao modelo do núcleo por reagir	210
6.3.4 Existência de passos de iniciação da reacção	210
6.4 Trabalho experimental	212
6.5 Influência da temperatura e da concentração do lixiviante na velocidade da reacção	213
6.6 Aplicação do método da velocidade inicial	214
6.6.1 Determinação da velocidade inicial	214
6.6.2 Determinação da ordem de reacção e da energia de activação	216
6.7 Aplicação do modelo cinético	219
6.7.1 Controlo por reacção química	220
6.7.2 Controlo por difusão interna (camada porosa)	222
6.7.3 Cálculo da energia de activação e da ordem de reacção para o controlo por reacção química	225
6.7.4 Determinação do modelo cinético global	229
Capítulo 7 – Recuperação do Cobre por Extração com Solventes	233
7.1 Fundamentos teóricos de extração com solventes	234
7.1.1 Método de McCabe-Thiele	236
7.2 Fase orgânica	238
7.2.1 Tipos de extractantes	238
7.3 Ensaios de extração com solventes	239
7.3.1 Solução aquosa inicial	239
7.3.2 Solução orgânica	240
7.3.2.1 Selecção do extractante	240

7.3.2.2 Selecção do diluente	242
7.4 Procedimento experimental	242
7.5 Resultados experimentais e discussão	243
7.5.1 Influência do pH na extracção	243
7.5.2 Influência da concentração do extractante	247
7.5.3 Estudo da relação de fases	248
7.5.4 Isotérmicas de extracção	249
7.5.5 Circuito de separação do cobre por extracção com solventes	252
7.5.6 Estudo da operação de re-extracção do cobre	254
7.5.6.1 Preparação da fase orgânica	255
7.5.6.2 Re-extracção do cobre num circuito de recuperação por electrólise	256
7.5.6.3 Re-extracção do cobre num circuito de recuperação por cristalização	260
7.5.7 Produção de sulfato de cobre	265
Capítulo 8 – Conclusões e Trabalho Futuro	269
8.1 Conclusões	269
8.1.1 Diagrama global do processo de recuperação do cobre	272
8.2 Trabalho futuro	274
Bibliografia	275

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Quantidade de EEE colocada no mercado da União Europeia, em 2008	10
Figura 1.2 – Distribuição dos equipamentos eléctricos e electrónicos por categoria, colocados no mercado português em 2008 e em 2009	10
Figura 1.3 – Quantidade de REEE recolhida nos países da União Europeia, em 2008	11
Figura 1.4 – Quantidade REEE tratada dentro dos estados membros da UE, em 2008	12
Figura 1.5 – Quantidade de REEE tratados fora da União Europeia, em 2008	12
Figura 1.6 – Quantidade de REEE reciclados e reutilizados na União Europeia, em 2008	13
Figura 1.7 – Taxa de reciclagem e reutilização de REEE na União Europeia, em 2008	14
Figura 1.8 – Quantidade de equipamentos informáticos vendidos, na UE25	14
Figura 1.9 - Evolução do mercado mundial de computadores para o período de 2003-2010 (Dados dos estudos da empresa Gartner e da empresa ICD)	15
Figura 1.10 - Evolução do mercado de computadores em Portugal para o período de 2003-2010 (Dados dos estudos da empresa Gartner e da empresa ICD)	16
Figura 1.11 – Evolução da utilização de computadores pela da população portuguesa (%) para o período 2005-2009 (fonte: INE)	17
Figura 2.1 – “Surface-Mounted Technology” aplicada à montagem de componentes na placa	28
Figura 2.2 – “Through-hole Technology” aplicada à montagem de componentes na placa	29
Figura 2.3 – Principais tipos de resistências lineares [32]. (a) aglomerado de carbono; (b) filme de carbono; (c) filme metálico; (d) filme de óxido metálico; (e) bobinadas	30
Figura 2.4 – Resistências variáveis: (a) potenciómetros; (b) reóstato cerâmico; (c) <i>Trimmer</i>	31
Figura 2.5 – Resistências não-lineares: (a) termistores; (b) varístores; (c) fotorresistências	31
Figura 2.6 – Tipos de condensadores: (a) Condensador de cerâmica; (b) Condensador de Tântalo; (c) Condensador de Polipropileno; (d) Condensador Electrolítico; (e) Condensador de poliéster;	

(f) Condensador ajustável	32
Figura 2.7 – Exemplos de díodos: (a) Díodo de Zenner; (b) Díodo rectificador;	
(c) Fotodíodo; (d) LED	34
Figura 2.8 – Tipos de cápsulas: (a) Cápsula com dupla fila de pinos,	
(b) Cápsula plana (<i>Flat-pack</i>), (c) Cápsula metálica TO-5 (Cilíndrica),	
(d) Cápsula especial – Encapsulamento <i>Quad Pack</i>	35
Figura 2.9 – Tipos de transístores	36
Figura 2.10 – Tipos de tirístores	37
Figura 2.11 – Fórmula estrutural do polímero de resina epóxi	40
Figura 2.12 – Retardadores de chama. (a) Éter Decabromodifenílico – decaBDE	
e (b) Tetrabromobisfenol A – TBBPA	40
Figura 3.1 – Produção mundial de minério de cobre e de refinado de cobre entre	
2001 e 2009 segundo o ICSG	48
Figura 3.2 – Preços correntes e constantes para o cobre entre 1900 e 2008 segundo	
o ICSG	49
Figura 3.3 – Diagrama geral dos vários processos de tratamento de resíduos de PCI	51
Figura 3.4 – Princípio de funcionamento da separação electrostática	56
Figura 3.5 – Princípio de funcionamento da separação por correntes de Foucault	57
Figura 3.6 – Separador magnético	59
Figura 3.7 – Diagrama genérico da reciclagem de resíduos ricos em cobre como	
é o caso das placas de circuito impresso	63
Figura 3.8 – Fluxogramas de processamento hidrometalúrgico de resíduos de PCI,	
utilizando lixiviantes diferentes: (1) Ácido nítrico; (2) Ácido Clorídrico e	
(c) Ácido Sulfúrico	66
Figura 4.1 – Curva de distribuição de tamanhos – Curva cumulativa	79
Figura 4.2 – Sequência das operações realizadas relativas ao estudo da	
fragmentação e classificação	80
Figura 4.3 – (a) Placa de circuito impresso, (b) Retalhos da placa de circuito	
impresso após corte com guilhotina	81
Figura 4.4 – Fragmentador de lâminas da marca Retsch, usado na fragmentação	82
Figura 4.5 – Fragmentos de placa de circuito impresso com granulometria inferior	
a 4mm	82
Figura 4.6 – Divisor de Jones	83
Figura 4.7 – (a) Spinning Riffler, (b) Sequência de imagens ilustrativas do processo	
de amostragem realizado no Spinning Riffler	83
Figura 4.8 – Agitador electromagnético de peneiros com peneiros empilhados, usado	
na operação de crivagem	84
Figura 4.9 – Caracterização granulométrica do material resultante da fragmentação	
com grelha de saída de 4mm: (a) Curva de distribuição em função da	

dimensão do crivo; (b) curva cumulativa inferior	87
Figura 4.10 – Caracterização granulométrica do material resultante da fragmentação com grelha de saída de 0,75mm: (a) Curva de distribuição por classes granulométricas; (b) curva cumulativa inferior	87
Figura 4.11 – Espectros de FRX-DE de fracções de PCI de diferentes granulometrias. (a) -3,35+2,36 mm; (b) <0,212 mm; (c) -0,600+0,425 mm. (b) Condições de aquisição: 42kV; 0,50 mA; filtro Cu Thin; 70 seg	89
Figura 4.12 – Áreas dos picos obtidos por FRX-DE para cada elemento existente nas várias classes granulométricas	90
Figura 4.13 – Análise química quantitativa elementar em função da granulometria das partículas fragmentadas de PCI	91
Figura 4.14 – Imagens obtidas na lupa estereoscópica de várias fracções de placas de circuito impresso fragmentadas. (a) fracção -2,36+1,7 mm; (b) fracção -1,7+1,18 mm; (c) fracção -0,850+0,600 mm e (d) fracção -0,300+0,212 mm	93
Figura 4.15 – Micrografia de uma zona da amostra de fragmentos de PCI, observada com ampliação de 31x	94
Figura 4.16 – Micrografia da zona A assinalada na Figura 4.15. (a) Ampliação de 500x; (b) Ampliação de 2000x da área assinalada em a)	95
Figura 4.17 – Espectros obtidos por MEV. (a) Área correspondente à resina epóxi (matriz); (b) Área correspondente à fibra de vidro	96
Figura 4.18 – Micrografia de uma zona da amostra de fragmentos de PCI, onde foi identificado estanho, observada com ampliação de 30x. (a) Imagem geral; (b) Microestrutura do estanho com ampliação de 200x	96
Figura 4.19 – Espectros obtidos por MEV respeitantes aos elementos identificados na Figura 4.18. (a) Espectro identificativo do cobre; (b) Espectro identificativo do estanho	97
Figura 4.20 – (a) Micrografia de uma zona da amostra de fragmentos de PCI, onde foram assinaladas várias áreas para a realização dos respectivos espectros de identificação; (b) Micrografia da ampliação da área indicada (500x)	97
Figura 4.21 – Espectros obtidos por MEV respeitantes às áreas assinaladas na Figura 4.20-a)	98
Figura 4.22 – (a) Micrografia da amostra de fragmentos de PCI, onde foi detectado cobre e estanho;(b) Espectro relativo à partícula assinala com A na micrografia da Figura 4.22-a)	99
Figura 4.23 – (a) Micrografia da amostra de fragmentos de PCI, onde foi detectado cobre e zinco;(b) Espectro identificativo de cobre e zinco da partícula da micrografia da Figura 4.23-a)	100
Figura 5.1 – Diagrama Eh – pH, a 25°C e 1×10^{-10} M, para (a) cobre; (b) zinco	103
Figura 5.2 – Diagrama Eh – pH, a 25°C e 1×10^{-10} M, para (a) chumbo; (b) estanho	104

Figura 5.3 – Diagrama Eh – pH, a 25°C e 1×10^{-10} M, para (a) níquel; (b) prata	104
Figura 5.4 – Diagrama Eh – pH, a 25°C ($C=1 \times 10^{-1}$ M; $p=1 \times 10^{-1}$ atm), para o sistema N-O-H	107
Figura 5.5 – (a) Estufa de ar quente da marca Cassel; (b) Reactores com agitação orbital em estufa de ar quente	123
Figura 5.6 – Reactor com agitação de haste em manta de aquecimento	123
Figura 5.7 – Rendimentos de lixiviação dos elementos presentes nas placas de circuito impresso, após 4 horas de lixiviação, com L/S = 25 L/Kg, agitação orbital e granulometria < 4,0 mm. Agentes de lixiviação: (a) H_2SO_4 ; (b) HCl e (c) HNO_3	128
Figura 5.8 – Rendimento de lixiviação para diferentes granulometrias das placas de circuito impresso, em função do tempo de reacção para: (a) cobre e (b) zinco. Condições experimentais: HNO_3 -1M, L/S = 25L/Kg, 40°C, agitação orbital e granulometrias: 0,212mm, 0,600 mm, 1,18 mm, 2,00 mm e <4,00 mm	133
Figura 5.9 – Rendimento de lixiviação para diferentes granulometrias das placas de circuito impresso, em função do tempo de reacção para: (a) níquel e (b) chumbo. Condições experimentais: HNO_3 -1M, L/S = 25L/Kg, 40°C, agitação orbital e granulometrias: 0,212mm, 0,600 mm, 1,18 mm, 2,00 mm e <4,00 mm	134
Figura 5.10 – Rendimento de lixiviação para diferentes granulometrias das placas de circuito impresso, em função do tempo de reacção para: (a) ferro e (b) prata. Condições experimentais: HNO_3 -1M, L/S = 25L/Kg, 40°C, agitação orbital e granulometrias: 0,212mm, 0,600 mm, 1,18 mm, 2,00 mm e <4,00 mm	135
Figura 5.11 – Rendimento de lixiviação para diferentes granulometrias das placas de circuito impresso, em função do tempo de reacção para: (a) estanho (b) cálcio e (c) alumínio. Condições experimentais: HNO_3 -1M, L/S = 25L/Kg, 40°C, agitação orbital e granulometrias: 0,212 mm, 0,600 mm, 1,18 mm, 2,00 mm e <4,00 mm	136
Figura 5.12 – Rendimento de lixiviação e concentração do cobre ao longo do tempo, tendo como lixiviante o HNO_3 1M e relação L/S de 25L/Kg, nos ensaios A_1 a A_8	141
Figura 5.13 – Efeitos e significância estatística dos factores no rendimento de lixiviação das placas de circuito impresso com HNO_3 1M, para os vários elementos constituintes. (a) granulometria; (b) velocidade de agitação e (c) temperatura	152
Figura 5.14 – Efeitos e significância estatística dos factores no rendimento de lixiviação das placas de circuito impresso com HNO_3 1M, para os vários elementos constituintes. (a) tempo; (b) concentração e (c) temperatura	164

Figura 5.15 – Rendimentos de lixiviação dos metais em função da temperatura, ao fim de 3h de reacção, para 1 M HNO ₃ e L/S=25 L/kg	165
Figura 5.16 – Rendimentos de lixiviação dos metais em função da concentração de HNO ₃ , ao fim de 3 h de reacção, para 90°C e L/S=25 L/kg	165
Figura 5.17 – Rendimento de lixiviação do cobre e do zinco com HNO ₃ , em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C, (b) 40°C, (b) 60°C e (d) 90°C, Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm	166
Figura 5.18 – Rendimento de lixiviação do chumbo e do níquel com HNO ₃ , em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 60°C e (d) 90°C, Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm	167
Figura 5.19 – Rendimento de lixiviação do ferro e da prata com HNO ₃ , em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C, (b) 40°C, (d) 60°C e (d) 90°C, Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm	168
Figura 5.20 – Rendimento de lixiviação do cálcio e do alumínio com HNO ₃ , em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 60°C e (d) 90°C, Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm	169
Figura 5.21 – Rendimento de lixiviação do estanho com HNO ₃ , em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C, (b) 60°C e (d) 90°C, Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm	170
Figura 5.22 – Rendimento de lixiviação do cobre ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M. Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm	171
Figura 5.23 – Rendimento de lixiviação do zinco ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm	173
Figura 5.24 – Rendimento de lixiviação do cobre em função da relação L/S, para tempos	

fixos de 1h e 3h, e às temperaturas de 40°C e 90°C	175
Figura 5.25 – Rendimento de lixiviação do níquel ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm	178
Figura 5.26 – Rendimento de lixiviação do chumbo ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado com moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm	179
Figura 5.27 – Rendimento de lixiviação do ferro ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm	180
Figura 5.28 – Rendimento de lixiviação da prata ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado com moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm	181
Figura 5.29 – Rendimento de lixiviação do cálcio ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm	182
Figura 5.30 – Rendimento de lixiviação do alumínio ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M. Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm	183
Figura 5.31 – Rendimento de lixiviação do estanho ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M. Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm	184
Figura 5.32 – Avaliação da adequação dos modelos obtidos aos dados experimentais para o primeiro plano factorial de ensaios, relativamente ao cobre, ferro, níquel, zinco, chumbo e prata	185
Figura 5.33 – Avaliação da adequação dos modelos obtidos aos dados experimentais	

para o segundo plano factorial de ensaios, relativamente ao cobre, ferro, níquel, zinco, chumbo e prata	186
Figura 6.1 – Exemplos de algumas formas que as partículas podem apresentar e respectivos factores de forma	193
Figura 6.2 – Difusão através da camada limite de Nernst	195
Figura 6.3 – Exemplos de diferentes tipos de comportamento de partículas sólidas. (a) Partícula sem alteração de tamanho durante a reacção, (b) partícula com diminuição do tamanho durante a reacção	199
Figura 6.4 – Processo reaccional do modelo do núcleo por reagir	200
Figura 6.5 – Processo reaccional do modelo de partícula de tamanho decrescente	200
Figura 6.6 – Processo reaccional do modelo de grãos	200
Figura 6.7 – Processo reaccional do modelo de fissuração e redução dos grãos	201
Figura 6.8 – Representação de um partícula cujo passo controlador da reacção é a difusão externa	203
Figura 6.9 – Representação de um partícula cujo passo controlador da velocidade da reacção é a difusão na camada porosa (difusão interna)	205
Figura 6.10 – Representação de um partícula cujo passo controlador da velocidade da reacção é a reacção química em que $A_{(l)} + B_{(s)} \longrightarrow \text{produtos}$	208
Figura 6.11 – Conversão do cobre a várias temperaturas, relação L/S = 25 L/Kg e concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M	213
Figura 6.12 – Determinação da velocidade inicial pelos declives das rectas relativas às conversões iniciais obtidas nas lixiviações das placas de circuito impresso a várias temperaturas e concentrações do lixivante	216
Figura 6.13 – Determinação das ordens de reacção do Cu, a várias temperaturas, a partir das velocidades iniciais, dX/dt em h^{-1} e $C_{(HNO_3)_0}$ em M	217
Figura 6.14 – Determinação pela equação de Arrhenius, da energia de activação da lixiviação do cobre existente nas placas de circuito impresso	218
Figura 6.15 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a reacção química como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=1$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M	221
Figura 6.16 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a reacção química como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=2$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M	221
Figura 6.17 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a	

<p>reação química como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=3$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M</p>	222
<p>Figura 6.18 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a difusão interna como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=1$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M</p>	223
<p>Figura 6.19 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a difusão interna como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=2$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M</p>	223
<p>Figura 6.20 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a difusão interna como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=3$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M</p>	224
<p>Figura 6.21 – Determinação da energia de activação do passo químico por aplicação da equação de Arrhenius, para os factores de forma: (a) $F_g = 1$ e (b) $F_g = 2$</p>	227
<p>Figura 6.22 – Determinação da ordem da reacção para o controlo por reacção química, a várias temperaturas para os factores de forma: (a) $F_g = 1$ e $F_g = 2$</p>	228
<p>Figura 6.23 – Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo “Modelo do núcleo ou da partícula por reagir”, sendo o passo limitante o da reacção química, para a concentração do lixiviante: (a) 0,5M e (b) 1M</p>	230
<p>Figura 6.24 – Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo “Modelo do núcleo ou da partícula por reagir”, sendo o passo limitante o da reacção química, para a concentração do lixiviante: (a) 0,5M e (b) 1M</p>	231
<p>Figura 7.1 – Esquema do processo de extracção por solventes</p>	235
<p>Figura 7.2 – Método gráfico de McCabe-Thiele para determinação do número de andares num processo de extracção com solventes em contracorrente</p>	237
<p>Figura 7.3 - Estrutura do Acorga M5640 – 2-hidroxi-5nonil salicilaldoxima</p>	242
<p>Figura 7.4 - Concentrações na fase orgânica (15%v M5640) do cobre e restantes elementos, em função do pH, utilizando condições de elevada selectividade, O/A=1/10</p>	245
<p>Figura 7.5 - Selectividade para o cobre na fase orgânica expressa por: (a) razão entre a concentração do cobre e os outros elementos; (b) razão entre a concentração do cobre e todos os elementos, incluindo o cobre. Condições:</p>	

Fase orgânica 15%v M5640 e O/A=1/10	246
Figura 7.6 - Concentrações na fase orgânica (15%v M5640) do cobre e restantes elementos, em função da concentração do extractante M5640, com pH da solução inicial 1, utilizando condições de elevada selectividade, O/A=1/10	247
Figura 7.7 – Selectividade para o cobre na fase orgânica expressa por: (a) razão entre a concentração do cobre e os outros elementos; (b) razão entre a concentração do cobre e todos os elementos, incluindo o cobre. Condições: pH da solução aquosa inicial 1 e O/A=1/10	248
Figura 7.8 – Eficiência de extracção dos vários elementos com o extractante M5640 a 15%v em função da relação O/A, a partir de soluções aquosas com pH inicial 0,7 e 1,0	249
Figura 7.9 - Isotérmicas de equilíbrio de extracção do cobre, à temperatura ambiente, para o extractante M5640 a 15%v, a partir de fases aquosas iniciais a pH 0,7 e 1,0	250
Figura 7.10 – Correlação entre as concentrações de equilíbrio dos elementos contaminantes na fase orgânica e a respectiva concentração em cobre, para o extractante M5640 a 15%v, a partir de fases aquosas iniciais com (a) pH 0,7 e (b) 1,0	251
Figura 7.11 – Isotérmicas de equilíbrio de extracção do Sn e Ag, à temperatura ambiente, para o extractante M5640 a 15%v, a partir de fases aquosas iniciais a pH 0,7 e 1,0	252
Figura 7.12 – Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da extracção do cobre em contracorrente usando o extractante M5640 a 15%v, para uma relação de fases O/A = 1,32	254
Figura 7.13 – Processo global da extracção por solventes com as operações de recuperação do cobre por: (a) electrólise e (b) cristalização	255
Figura 7.14 – Exemplificação do cálculo para a determinação do O/A de forma a obter uma fase orgânica com a carga em metal pretendida	256
Figura 7.15 – Eficiência de re-extracção do cobre, em função da relação A/O, usando uma solução aquosa de re-extracção com 200 g/L de H ₂ SO ₄ e 35 g/L de cobre e uma fase orgânica carregada com 7,2 g/L de cobre	258
Figura 7.16 – Isotérmica de equilíbrio de re-extracção do cobre à temperatura ambiente, usando uma solução aquosa com 200 g/L de H ₂ SO ₄ e 35 g/L de cobre, com o extractante M5640 a 15% carregado com 7,2 g/L de cobre	259
Figura 7.17 – Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da re-extracção do cobre em contracorrente com uma solução	

	contendo 200 g/L de H ₂ SO ₄ e 35 g/L de cobre, a partir do extractante M5640 a 15% carregado com 7,5 g/L de cobre e usando uma relação de fases O/A=2,95	260
Figura 7.18	– Solubilidade do cobre em meio sulfato, expressa pela concentração do ião metálico em solução, em função da temperatura: (a) solubilidade em soluções de CuSO ₄ ; (b) solubilidade em presença de iões sulfato provenientes de outras fontes (efeito do ião comum)	262
Figura 7.19	– Isotérmica de equilíbrio de re-extracção do cobre a 30°C, usando uma solução aquosa com 250 g/L de H ₂ SO ₄ e 50 g/L de cobre, a partir do extractante M5640 a 15% carregado com 7,5 g/L de cobre	263
Figura 7.20	– Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da re-extracção do cobre em contracorrente, a 35°C, com uma solução contendo 250 g/L de H ₂ SO ₄ e 45 g/L de cobre, a partir do extractante M5640 a 15% carregado com 7,5 g/L de cobre e usando uma relação de fases O/A=2,95	264
Figura 7.21	– Procedimento laboratorial usado para a produção de sulfato de cobre a partir das placas de circuito impresso	266
Figura 7.22	– Difractograma do sal cristalino de sulfato de cobre - CuSO ₄ .H ₂ O - produzido por via hidrometalúrgica, a partir dos resíduos de placas de circuito impresso	267
Figura 8.1	- Diagrama global do processo de recuperação do cobre contido em PCI's	273

Índice de Quadros

Quadro 1.1 – Objectivos de gestão de REEE estabelecidos pela Directiva 2002/96/CE	3
Quadro 1.2 – Comparação entre as taxas de gestão estipuladas na legislação e os resultados obtidos pelas duas entidades gestoras para a categoria de Equipamento informático e de telecomunicações referentes a 2007	7
Quadro 1.3 – EcoREEE (ecovalor) estipulados para o equipamento informático	7
Quadro 2.1 – Composição química por elemento ou material das PCI's	38
Quadro 2.2 – Substâncias tóxicas nos EEE, respectivas quantidades, aplicações e impactos na saúde	44
Quadro 3.1 – Reservas mundiais de cobre	48
Quadro 3.2 – Valores limite de aceitação/rejeição de metais contidos em sucata electrónica, em alguns <i>smelters</i> de cobre	62
Quadro 3.3 – Exemplo de hidrocarbonetos e compostos bromados, identificados no óleo da pirólise de PCI's	69
Quadro 4.1 – Condições de aquisição dos espectros de FRX-DE	88
Quadro 5.1 – Características de solubilidade de diversos sais metálicos. Valores a 0-25°C, calculados a partir de dados da referência	109
Quadro 5.2 – Matriz de ensaios de um plano factorial do tipo 2^k (com $k = 3$)	112
Quadro 5.3 – Comparação entre a composição das placas de circuito impresso com granulometria inferior a 4,0 mm, determinada no trabalho presente e a composição das placas de circuito impresso publicada na bibliografia	121
Quadro 5.4 – Resumo dos ensaios realizados e respectivas condições, com vista ao estudo da lixiviação das placas de circuito impresso	122
Quadro 5.5 - Composição química elementar (%) das placas de circuito impresso, determinada nos ensaios preliminares, com os lixiviantes: H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , NH_4Cl e $Na_2S_2O_3$	126
Quadro 5.6 – Concentração dos elementos nas soluções de lixiviação usadas nos ensaios preliminares, para 4h de reacção, L/S = 25 L/Kg e agitação orbital	126
Quadro 5.7 – Rendimento de lixiviação dos elementos nas soluções de lixiviação usadas nos ensaios preliminares, para 4h de reacção, L/S = 25 L/Kg e agitação orbital	127
Quadro 5.8 – Composição química elementar (%) de amostras das fracções 0,212 mm, 0,600 mm, 1,18 mm e 2,00 mm, de placas de circuito Impresso fragmentadas em moinho de corte	132
Quadro 5.9 - Composição química elementar (%) das amostras de placas de circuito impresso fragmentadas em moinho	

de lâminas com grelha de saída de 0,75 mm e 4,0 mm	138
Quadro 5.10 – Matriz de ensaios do 1º plano factorial do tipo 2 ³ para as lixiviações com HNO ₃	139
Quadro 5.11 – Concentrações dos metais nas soluções de lixiviação com HNO ₃ – 1M, em função dos factores granulometria, velocidade de agitação e temperatura, para 4 horas de ensaio e L/S = 25 L/Kg	140
Quadro 5.12 – Plano factorial de ensaios para a lixiviação com HNO ₃ 1M das placas de circuito impresso fragmentadas: Factores ensaiados (granulometria, velocidade de agitação e temperatura) e respostas obtidas (rendimentos de lixiviação dos metais), para 4 horas de ensaio	141
Quadro 5.13 – Estimacão dos efeitos e análise da variância para o cobre, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	142
Quadro 5.14 – Análise da variância do modelo polinomial para o cobre, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO ₃	144
Quadro 5.15 – Estimacão dos efeitos e análise da variância para o ferro, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	145
Quadro 5.16 – Análise da variância do modelo polinomial para o ferro, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO ₃	146
Quadro 5.17 – Estimacão dos efeitos e análise da variância para o níquel, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	146
Quadro 5.18 – Análise da variância do modelo polinomial para o níquel, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO ₃	147
Quadro 5.19 – Estimacão dos efeitos e análise da variância para o zinco, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	148
Quadro 5.20 – Análise da variância do modelo polinomial para o zinco, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO ₃	148
Quadro 5.21 – Estimacão dos efeitos e análise da variância para o chumbo, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	149
Quadro 5.22 – Análise da variância do modelo polinomial para o chumbo, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO ₃	150
Quadro 5.23 – Estimacão dos efeitos e análise da variância para a prata, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	150
Quadro 5.24 – Análise da variância do modelo polinomial para a prata, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO ₃	151

Quadro 5.25 – Matriz de ensaios do 2º plano factorial do tipo 2 ³ para as lixiviações com HNO ₃	154
Quadro 5.26 – Concentrações dos metais nas soluções de lixiviação em função dos factores tempo, concentração de HNO ₃ e temperatura	155
Quadro 5.27 – Plano factorial de ensaios para a lixiviação das placas de circuito impresso fragmentadas: Factores ensaiados (tempo, concentração de HNO ₃ e temperatura) e respostas obtidas (rendimentos de lixiviação dos metais)	155
Quadro 5.28 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o cobre, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	156
Quadro 5.29 – Análise da variância do modelo polinomial para o cobre, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO ₃	157
Quadro 5.30 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o níquel, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	158
Quadro 5.31 – Análise da variância do modelo polinomial para o níquel, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO ₃	158
Quadro 5.32 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o chumbo, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	159
Quadro 5.33 – Análise da variância do modelo polinomial para o chumbo, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO ₃	160
Quadro 5.34 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o zinco, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	161
Quadro 5.35 – Análise da variância do modelo polinomial para o zinco, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO ₃	161
Quadro 5.36 – Estimação dos efeitos e análise da variância para a prata, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO ₃	162
Quadro 5.37 – Análise da variância do modelo polinomial para a prata, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO ₃	163
Quadro 6.1 – Velocidade inicial da lixiviação das placas de circuito impresso nas várias condições experimentais	215
Quadro 6.2 – Constantes aparentes de velocidade e ordens de reacção do Cu, pelo método das velocidades iniciais	217
Quadro 6.3 – Expressões para determinar a conversão ao longo do tempo para várias formas de partícula, segundo o Modelo do núcleo ou da partícula por reagir	219

Quadro 6.4 – Coeficientes de correlação dos ajustes das regressões lineares aplicadas aos resultados experimentais, das funções $g_{Fg}(X)$ e $\rho_{Fp}(X)$, em função do tempo	225
Quadro 6.5 – Constantes aparentes de velocidade a várias temperaturas para o passo químico da lixiviação do cobre, considerando os factores de forma $F_g=1$ e $F_g=2$	226
Quadro 6.6 – Valores obtidos para as ordens de reacção e energias de activação com os respectivos erros associados, considerando os factores de forma $F_g=1$ e $F_g=2$, as temperaturas 25°C, 40°C, 60°C e 90°C e concentrações de lixiviante 0,5M, 1M e 2M	228
Quadro 7.1 – Tipos de Extractantes	241
Quadro 7.2 – Concentrações das soluções aquosas iniciais utilizadas nos ensaios de extracção com solventes do cobre	244
Quadro 7.3 – Concentração dos diferentes elementos na fase orgânica, após contacto com solução inicial a vários pH's	245
Quadro 7.4 - Concentrações dos elementos presentes nas soluções aquosas iniciais utilizadas na determinação das isotérmicas de equilíbrio de extracção	250
Quadro 7.5 – Composição da fase orgânica (M5640 a 15%) carregada com cobre	256
Quadro 7.6 – Gamas de teores de concentração dos elementos contaminantes nas fases aquosa e orgânica após a operação de re-extracção, obtidos nos ensaios realizados a diferentes valores de O/A	258
Quadro 7.7 – Resultados da re-extracção do cobre da fase orgânica carregada com 7,5 g/L de cobre, partindo de uma fase aquosa de re-extracção com 250 g/L de H_2SO_4 e 50 g/L de cobre, à temperatura ambiente	263

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

A valorização de resíduos e produtos em fim de vida tem uma importância crucial nos nossos dias, tanto por razões de natureza económica, como ambiental e de conservação de recursos. Os resíduos de base metálica constituem um caso muito particular, porque para além da necessidade da sua correcta gestão, é possível retirar alguns benefícios, nomeadamente económicos, através da sua reciclagem, devido ao valor de alguns dos metais contidos. Tal é o caso dos resíduos de equipamento eléctrico e electrónico (REEE).

A taxa de crescimento destes resíduos tem aumentado a uma velocidade alucinante, especialmente nos países que fazem parte da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico), em que os mercados estão saturados de grandes quantidades de equipamentos electrónicos, estimando-se que sejam gerados anualmente entre 20-50 milhões de toneladas de REEE no mundo [1,2,3].

Na Europa, são gerados anualmente cerca de 6,5 milhões de toneladas de REEE (~8% do total de resíduos municipais), prevendo-se um crescimento anual acentuado. Em 2015 a quantidade gerada destes resíduos poderá ser superior a 12 milhões de toneladas [1]. Esta elevada quantidade é, por si só, motivadora para se empreenderem acções que permitam a sua recolha, triagem e reciclagem.

Deste modo, tem portanto crescido nos últimos anos a preocupação com o aumento do volume dos resíduos de material eléctrico e electrónico sobretudo no que respeita à deposição, sem que seja feito qualquer esforço para reciclar os materiais que constituem os diferentes tipos de resíduo electrónico. O facto de a deposição em aterro ter uma capacidade limitada e a necessidade da sociedade como um todo e da indústria em particular, encarar o consumo de materiais de uma forma mais sustentável, levou a que houvesse uma maior atenção no que diz respeito aos problemas associados ao encaminhamento dos resíduos de material eléctrico e electrónico. Tais factos tornaram esta área prioritária para o estabelecimento de medidas regulamentares. A nível nacional, o Decreto-Lei nº 20/2002, de 30 de Janeiro, veio regulamentar a gestão dos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos quer no que diz respeito à recolha selectiva dos resíduos quer ao respectivo armazenamento, transporte e tratamento. O sistema normativo instituído por este decreto-lei, baseou-se no princípio da responsabilidade do produtor. O mesmo princípio normativo inspirou, como expressamente é reconhecido, a Directiva nº 2002/96/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos. Esta directiva é posterior à regulação nacional, visando responder ao mesmo problema, mas com soluções não totalmente coincidentes. Assim, não obstante a identidade do princípio normativo rector, a correcta transposição da Directiva nº 2002/96/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, não se satisfaz com a manutenção do Decreto-Lei nº 20/2002, de 30 de Janeiro. Assim, o Decreto-Lei nº 230/2004, de 10 de Dezembro, estabelece o regime jurídico a que fica sujeita a gestão de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE), com o objectivo prioritário de prevenir a sua produção, e subseqüentemente, promover a reutilização, a reciclagem e outras formas de valorização, de forma a reduzir a quantidade e o carácter nocivo dos resíduos a eliminar, contribuindo para melhorar o comportamento ambiental de todos os operadores envolvidos no ciclo de vida destes equipamentos. Este decreto-lei, transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva nº 2002/95/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, e a Directiva nº 2002/96/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, alterada pela Directiva nº 2003/108/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Dezembro.

Em relação à valorização, reutilização e reciclagem de REEE, a Directiva estabeleceu objectivos mínimos de gestão para cada categoria de equipamento (Quadro 1.1). As metas de reciclagem definidas pelas Directivas Europeias são ambiciosas e dificilmente poderão ser

cumpridas pelos estados membros a não ser que sejam desenvolvidas soluções tecnicamente viáveis para o tratamento deste tipo de resíduos.

Quadro 1.1 – Objectivos de gestão de REEE estabelecidos pela Directiva 2002/96/CE

Categorias de EEE	Taxa de Valorização	Reutilização e Reciclagem (componentes, materiais e substâncias) (%)
1. Grandes electrodomésticos 10. Distribuidores automáticos	≥ 80%	≥ 75%
3. Equipamentos informáticos e de telecomunicações 4. Equipamentos de consumo	≥ 75%	≥ 65%
2. Pequenos electrodomésticos 5. Equipamentos de iluminação 6. Ferramentas eléctricas e electrónicas 7. Brinquedos e equipamentos de desporto e lazer 9. Instrumentos de monitorização e controlo	≥ 70%	≥ 50% (80% para lâmpadas de descarga de gás)

1.2 Equipamentos Eléctricos e Electrónicos – EEE

A indústria de equipamentos eléctricos e electrónicos é um dos sectores da indústria transformadora que apresenta maior crescimento no mundo ocidental. Os equipamentos eléctricos e electrónicos são definidos como equipamentos cujo funcionamento depende de correntes eléctricas ou campos electromagnéticos, incluindo também os equipamentos para geração, transferência e medição dessas correntes e campos (definição dada pelo Decreto-Lei nº 20/2002, de 30 de Janeiro, que transpõe as Directivas Europeias nº 2002/96/CE e nº 2002/95/CE, ambas de 27 de Janeiro de 2003). Pela definição subentende-se facilmente que este grupo compreende um vasto e diversificado conjunto de equipamentos, tanto de uso doméstico como industrial/comercial, estando classificados pela legislação em vigor, em 10 categorias diferentes [4]:

1. Grandes electrodomésticos

Frigoríficos, máquinas de lavar roupa e louça, secadores de roupa, fogões, microondas, aparelhos de ar condicionado, ventoinhas.

2. Pequenos electrodomésticos

Aspiradores, ferros de engomar, torradeiras, máquinas de café eléctricas, secadores de cabelo, balanças, relógios.

3. Equipamentos informáticos e de telecomunicações

Computadores (pessoais e portáteis), impressoras, máquinas de escrever, calculadoras, telefones, telemóveis, postos de telefone públicos.

4. Equipamentos de consumo

Aparelhos de rádio e televisão, câmaras de vídeo, instrumentos musicais.

5. Equipamentos de iluminação

Lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de descarga.

6. Ferramentas eléctricas e electrónicas

Berbequins, serras, máquinas de costura, ferramentas eléctricas para cortar relva ou outras actividades de jardinagem e agricultura.

7. Brinquedos e equipamentos de desporto e lazer

Comboios eléctricos ou pistas de carros de corrida, consolas de jogos, jogos de vídeo, equipamento desportivo eléctrico.

8. Aparelhos médicos

Equipamentos de radiologia e cardiologia.

9. Instrumentos de monitorização e controlo

Detectores de fumo, termóstatos, painéis de controlo.

10. Distribuidores automáticos

Distribuidores automáticos de bebidas, garrafas ou latas de produtos sólidos, distribuidores automáticos de dinheiro.

Devido à rápida evolução tecnológica e à expansão do mercado mundial, os equipamentos eléctricos e electrónicos tornam-se obsoletos cada vez mais cedo, tendo vindo a diminuir ao longo dos anos o seu período de utilização, acelerando o processo de substituição. Paralelamente, tem aumentado a quantidade de novas aplicações de equipamentos eléctricos e electrónicos, sendo actualmente raro o sector em que não sejam utilizados. Tudo isto foi contribuindo para um aumento significativo dos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE) sendo extremamente preocupante este rápido crescimento [5,6].

Devido à sua grande diversidade, os REEE têm na sua constituição um leque variado de materiais, sendo alguns deles considerados perigosos, como é o caso dos tinteiros, das placas de circuito impresso, dos tubos de raios catódicos (televisões), da espuma e dos circuitos de refrigeração (existentes por exemplo nos frigoríficos), dos plásticos contendo retardadores de chama bromados e dos componentes contendo mercúrio (interruptores) [3].

Na Comunidade Europeia, estima-se que as emissões anuais provenientes da incineração de resíduos contêm 36 toneladas de mercúrio e 16 toneladas de cádmio. Além disso, na Europa, a incineração de resíduos não perigosos foi identificada como sendo a maior fonte de emissão de dioxinas e furanos para a atmosfera [7]. Como os resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos são compostos por uma enorme variedade de substâncias, podem ocorrer efeitos nocivos durante a incineração devido a efeitos de sinergia. O cobre, por exemplo, funciona como catalisador, pelo que quando os retardadores de chama bromados são incinerados, aumentam os riscos de formação de dioxinas. Além disso, quando os retardadores de chama bromados são incinerados a baixas temperaturas (600-800°C) pode haver produção de dibenzodioxinas polibromadas (PBDD) e dibenzofuranos polibromados (PBDF) que são extremamente tóxicos. Os REEE contêm também quantidades significativas de PVC, substância que não é apropriada para incineração devido à quantidade e natureza perigosa das emissões gasosas que se libertam durante o processo [8].

Como os REEE são compostos por uma grande variedade de substâncias, também da sua deposição em aterro advêm perigos que estão relacionados com a lixiviação e evaporação de substâncias perigosas. Por exemplo, quando determinados dispositivos electrónicos ou condensadores das placas de circuito impresso são destruídos, pode ocorrer a lixiviação do mercúrio. É possível também que os éteres difenólicos polibromados (PBDE) e o cádmio sejam lixiviados para as águas subterrâneas, quando o plástico ignífugo bromado ou plástico que contenha cádmio seja depositado em aterro. Podem ainda ocorrer incêndios não controlados, durante os quais pode haver emissões de metais e de outras substâncias químicas, como dioxinas e furanos extremamente tóxicos, entre os quais a tetraclorodibenzodioxina (TCDD) e outras dioxinas e furanos policlorados e polibromados (PCDD, PBDD e PCDF) provenientes de produtos retardadores de chama halogenados e condensadores contendo PCB [7].

Assim, neste caso, tanto a incineração como a deposição em aterro são duas práticas de gestão de resíduos que são desaconselhadas. A incineração conduz à libertação de substâncias perigosas para o meio ambiente como os metais pesados, mercúrio, cádmio e chumbo e compostos orgânicos tóxicos. Também os metais pesados contidos nas escórias e nas cinzas produzidas na incineração deste tipo de resíduos serão impróprias para serem incorporadas em materiais de construção. A gestão mais adequada dos REEE passará pela recolha e pela sua valorização, que permitirá diminuir a perigosidade dos RSU (Resíduos Sólidos Urbanos) e simultaneamente evitar a emissão de poluentes para o meio ambiente. Desta forma, é possível fazer a recuperação e valorização de alguns materiais constituintes destes resíduos, reaproveitando-os como matérias-primas secundárias, advindo daí potenciais benefícios económicos.

Não menos importante é o interesse estratégico associado a estes resíduos. Para além dos metais básicos como o cobre, os REEE e as placas de circuito impresso contêm metais nobres

e raros, cuja recuperação é essencial para a Europa, que não contém recursos minerais exploráveis destes elementos. A reciclagem de REEE vai assim ao encontro das necessidades prementes em gerir sustentavelmente os recursos materiais (e energéticos), em alinhamento com as actuais estratégias Europeias, de que são exemplos a estratégia Europe 2020 e a “Raw Materials Initiative”.

Os resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos apresentam composições muito heterogéneas, envolvendo materiais muito diversos como metais, plásticos, vidros e cerâmicos entre outros. A forma de agregação dos diferentes componentes é também muito complexa, tornando difícil o seu desmantelamento e colocando novos desafios ao seu processamento físico-químico. Os componentes electrónicos, nomeadamente as placas de circuito impresso e respectivos componentes montados, assumem particular relevância no contexto dos REEE pelo elevado teor de metais com valor económico como o cobre, o níquel e alguns metais nobres. O estudo e a optimização de soluções para o seu processamento físico e químico é necessário e premente, com vista ao desenvolvimento de tecnologias para uma eficiente separação dos vários materiais constituintes e para a sua posterior recuperação por processos químicos. A utilização directa de fornos de fusão para recuperar o cobre e outros metais apresenta-se como a solução mais simples, não sendo no entanto muito valorizante, nem ambientalmente a mais apropriada, podendo um processamento por via física e hidrometalúrgica permitir recuperar algumas fracções de valor.

1.2.1. Sistemas de gestão em Portugal

Os produtores de EEE são responsáveis legalmente pela gestão dos resíduos que têm origem nos seus produtos. Assim todos os produtores são obrigados a proceder a um registo tendo sido criada uma entidade para o efeito, a Associação Nacional para o Registo de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos (ANREEE), de forma a tornar possível acompanhar e fiscalizar o cumprimento das suas responsabilidades.

No entanto pelo Decreto-Lei nº 230/2004, os produtores de EEE podem transferir essa responsabilidade para uma entidade gestora, tendo sido licenciadas em Portugal duas entidades gestoras: a Amb3E – Associação Portuguesa de Gestão de Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos e a ERP PORTUGAL – Associação Gestora de REEE.

Estas entidades de acordo com o estipulado nas suas licenças, têm de cumprir os objectivos nacionais de recolha de 4kg por habitante por ano de REEE proveniente de particulares, além de cumprir as taxas de reutilização e reciclagem material e de valorização (material e energética), estipuladas para as diversas categorias no decreto-lei nº 230/2004. No Quadro 1.2 apresentam-se as metas estipuladas e o desempenho obtido pelas duas entidades gestoras em 2007, correspondente à categoria de equipamento informático e de telecomunicações.

Quadro 1.2 – Comparação entre as taxas de gestão estipuladas na legislação e os resultados obtidos pelas duas entidades gestoras para a categoria de Equipamento informático e de telecomunicações referentes ao ano 2007 (Fonte: APA)

Taxa de valorização			Taxa de reutilização e reciclagem de componentes, materiais e substâncias		
Decreto-Lei nº 230/2004	Amb3E	ERP Portugal	Decreto-Lei nº 230/2004	Amb3E	ERP Portugal
≥75 %*	95,2	97,2%	≥65 %*	97,4	97,2%

* do peso médio por equipamento

Em relação aos equipamentos informáticos e de telecomunicações ambas as entidades superaram a taxa de valorização e a taxa de reutilização e reciclagem de componentes, materiais e substâncias estipuladas na legislação nacional.

Relativamente à recolha de REEE em 2007 segundo a APA (Agência Portuguesa do Ambiente), foram recolhidas 29491 toneladas pelas 2 entidades gestoras.

Para suportar os custos inerentes à recolha, triagem, tratamento e valorização dos REEE, os produtores de EEE têm de efectuar o pagamento de uma taxa, previamente estabelecida, denominada de ecovalor por cada um dos equipamentos novos colocados no mercado nacional. No Quadro 1.3 encontram-se alguns dos ecovalores (EcoREEE) estabelecidos para material informático.

Quadro 1.3 - EcoREEE (ecovalor) estipulados para o equipamento informático (Fonte: ERP Portugal)

Equipamento informático	EcoREEE
Desktop, Servidores e Mainframes ≤ 25kg sem monitor	1,10 €/unidade
Desktop, Servidores e Mainframes ≥ 25kg sem monitor	4,29 €/unidade
Computador portátil	0,36 €/unidade
Monitores	1,30€ a 8 €/unidade (consoante o modelo)

1.2.2 Mercado mundial de EEE e REEE

O sector dos equipamentos eléctricos e electrónicos é o sector da indústria transformadora que apresenta um dos maiores crescimentos mundiais. Nos Estados Unidos da América foram vendidos em 2003 cerca de 80 milhões de aparelhos de comunicações, e estimava-se que o

número ultrapassasse os 152 milhões em 2008, correspondendo a um crescimento superior a 90% em 5 anos. Em 2006 foram postos no mercado mais de 34 milhões de televisões e foram produzidos cerca de 24 milhões de computadores e 139 milhões de telemóveis [9].

Na China, estimou-se que em 2007 foram postos no mercado cerca de 2,4 milhões de toneladas de EEE que compreendem computadores, impressoras, frigoríficos, televisões e telemóveis. Segundo as estatísticas governamentais em 2009 tornaram-se em resíduo cerca de 25 milhões de televisões, 5,4 milhões de frigoríficos, 10 milhões de máquinas de lavar, 1 milhão de aparelhos de ar condicionado, 12 milhões de computadores, 6 milhões de impressoras e 40 milhões de telemóveis. Foi também estimado que neste país os REEE aumentam entre 13-15% anualmente [1]. A China é ainda um país de destino de muitos REEE gerados nos países ocidentais e segundo o relatório “Basel Action Network” 50-80% dos REEE recolhidos para reciclagem nos Estados Unidos são enviados para exportação, sendo 80% destes enviados para a Ásia dos quais 90% têm como destino a China [2].

A Índia é também um dos países de destino de EEE usados e de REEE vindos dos países da OCDE, calculando-se que em 2009 foram importados 50 mil toneladas de REEE. Em 2007 a quantidade de equipamentos postos no mercado foi de 823,6 mil toneladas, estimando-se que também que foram gerados 439 mil toneladas de REEE o que equivale a 0,4 Kg por habitante [1].

No Japão, cerca de metade dos electrodomésticos e computadores em fim de vida são exportados para outros países asiáticos (Filipinas, China, Cambodja, Afeganistão e Malásia) para serem usados como equipamentos em segunda mão. Uma das razões para que isto aconteça é que os consumidores têm de pagar os custos de transporte, reciclagem e deposição dos REEE, pelo que ao serem enviados para exportação evitam este custo. Estima-se que em 2005 foram depositados cerca de 22,9 milhões de unidades de REEE o que corresponde a cerca de 860 mil toneladas. Cerca de 50% destes equipamentos foram reciclados pelos fabricantes, 30% foram reutilizados e o restante foi vendido de novo no país ou exportado. Comparativamente, em 2009 foram recolhidas cerca de 18,8 milhões de unidades de REEE que incluía apenas equipamentos de ar condicionado, tubos de raios catódicos de televisões, LCD's e plasmas, frigoríficos e máquinas de lavar e secar, dos quais 98% foram enviadas para reciclagem [1].

A Austrália está entre os 10 maiores consumidores de equipamentos electrónicos no mundo, tendo sido postos no mercado em 2005, 92,5 milhões de EEE. Estimativas apontam para que em 2008 existissem 180 milhões de unidades para depositar em aterro e que incluíam 37 milhões de computadores, 17 milhões de televisões, 56 milhões de telemóveis e 70 milhões de lâmpadas fluorescentes.

1.2.3 Mercado da União Europeia de EEE e REEE

As previsões feitas durante a década de 90, estimavam que tinham sido colocados no mercado da União Europeia dos 15 (EU15) cerca de 7 milhões de toneladas de EEE. Com o alargamento da União Europeia para 27 países e tendo por base diferentes fontes e técnicas de estimativa, a UNU (United Nations University) estimou que a quantidade de novos EEE postos no mercado em 2005 seria de 10,3 milhões de toneladas anualmente. Considerando a evolução das vendas de EEE estima-se que em 2011 tenha aumentado para 12 milhões de toneladas o que corresponde a uma taxa de crescimento anual de 2,6% [11].

Num outro estudo, em 1998 foi estimado que a quantidade de REEE na UE15 era de 6 milhões de toneladas passando em 2005 na UE27 para 8,3-9,1 milhões de toneladas por ano. Este aumento deveu-se à expansão da União Europeia e à subida do consumo per capita. Aproximadamente 87% dos REEE na EU são provenientes do consumo doméstico, que deverá crescer anualmente entre 2,5-2,7% atingindo em 2020 cerca de 12,3 milhões de toneladas [11,12].

Existem diferenças significativas na quantidade de REEE gerados nos diferentes estados membros, sobretudo entre os que aderiram recentemente à União Europeia e aqueles que já pertenciam. A diferença é visível no baixo consumo de equipamentos eléctricos e electrónicos que os estados membros mais recentes têm, verificando-se que a taxa de consumo nestes países aumenta mais rapidamente que nos países que pertenciam à União Europeia há mais tempo. Na UE15 são gerados anualmente por habitante entre 14-24 Kg de REEE comparativamente com 6-12 Kg gerados nos “novos” membros [11].

Segundo o Eurostat [13] em 2008 foram colocados no mercado da União Europeia mais de 10 milhões de toneladas de equipamentos eléctricos e electrónicos podendo constatar-se pela Figura 1.1 que a Alemanha, o Reino Unido, a França e a Itália são os países que mais contribuem para este valor. Os países que aderiram recentemente à União Europeia são os que menos EEE utilizam. Em Portugal nesse ano foram comercializados cerca de 174 mil toneladas de EEE (Figura 1.2). Segundo dados da ANREEE em 2009 foram colocados 73 milhões de EEE no mercado o que equivale a 169 mil toneladas, correspondendo a cada Português sete equipamentos que no total pesavam 16,9 Kg.

Embora o espectro da conjuntura actual levasse a pensar que o ano de 2009 afectaria a colocação de equipamentos eléctricos e electrónicos em Portugal, este sector não apresentou grandes oscilações face a 2008, o que se revelou bastante positivo. Reforçou igualmente a ideia de que Portugal continua a consumir bens desta natureza, com especial destaque para os equipamentos de informática e telecomunicações, com os telemóveis a liderar esta categoria [12].

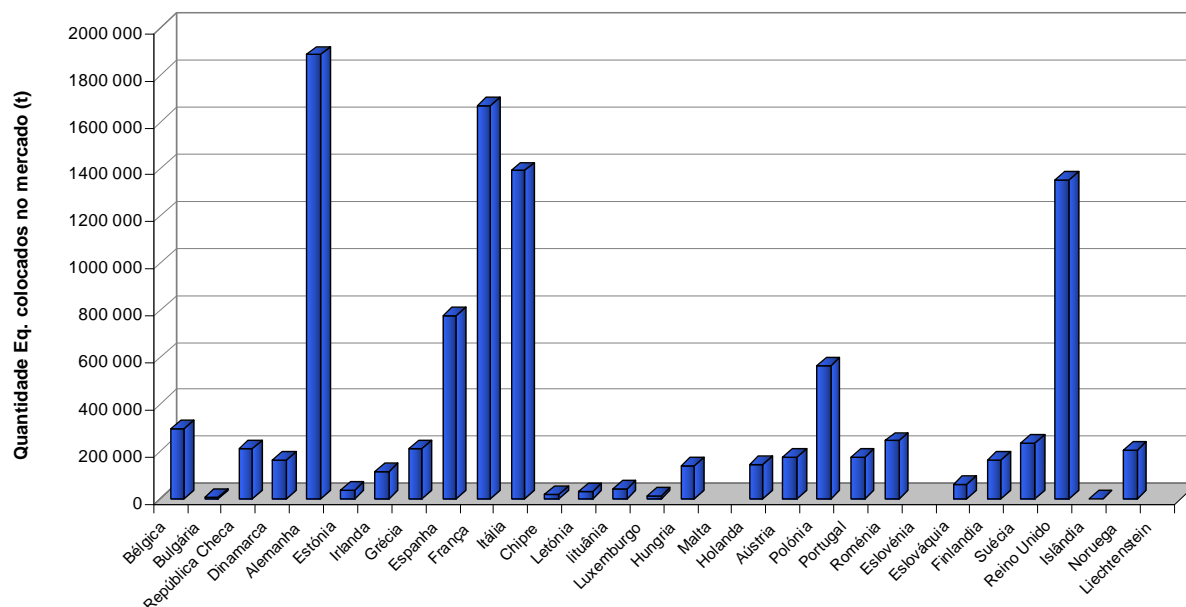


Figura 1.1 – Quantidade de EEE colocada no mercado da União Europeia, em 2008.

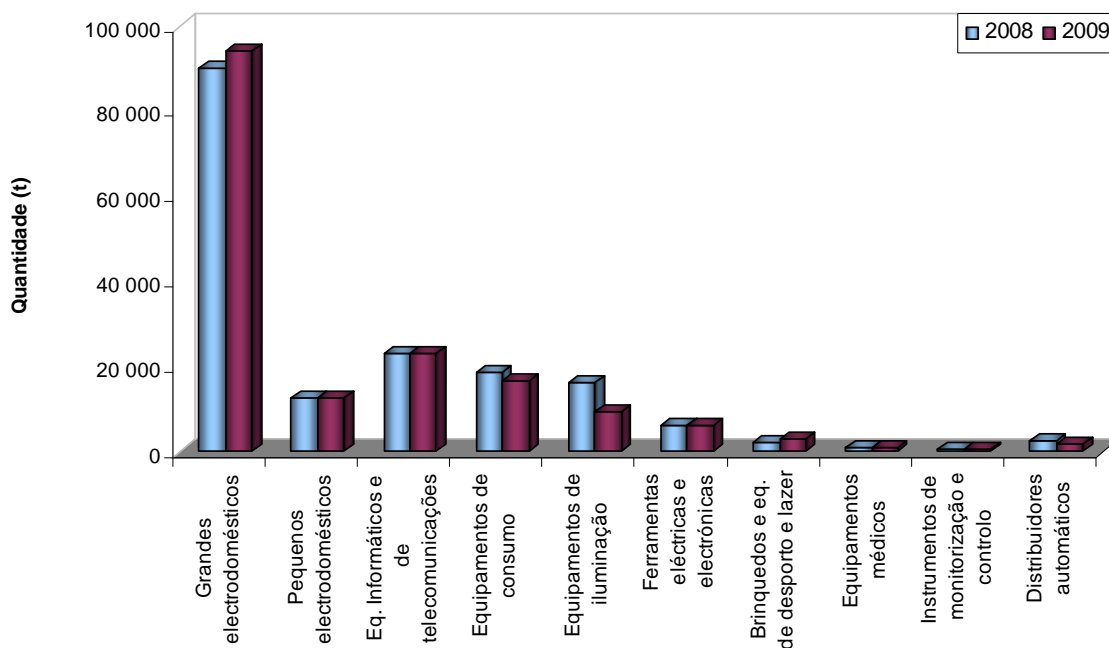


Figura 1.2 – Distribuição dos equipamentos eléctricos e electrónicos por categoria, colocados no mercado português em 2008 e em 2009.

Nesse ano foram recolhidos na União Europeia cerca de 3 milhões de toneladas de REEE, sendo a Alemanha e o Reino Unido (Figura 1.3) os países onde a quantidade recolhida foi

maior, como seria de esperar, uma vez que têm a maior quantidade de EEE à venda no mercado. Em Portugal foram recolhidos e tratados 41 mil toneladas de REEE o que corresponde a uma taxa de recolha de 3,9 Kg por habitante a qual está de acordo com o imposto pela legislação (alínea 10 do Artigo 9º do DL 230/2004) que refere como meta 4 Kg de REEE por habitante. Em 2009 foram recolhidos em Portugal, pelas entidades gestoras, 45 mil toneladas de REEE o que equivale a 4,5 Kg por habitante tendo ficado assim suplantada a meta dos 4 Kg [12].

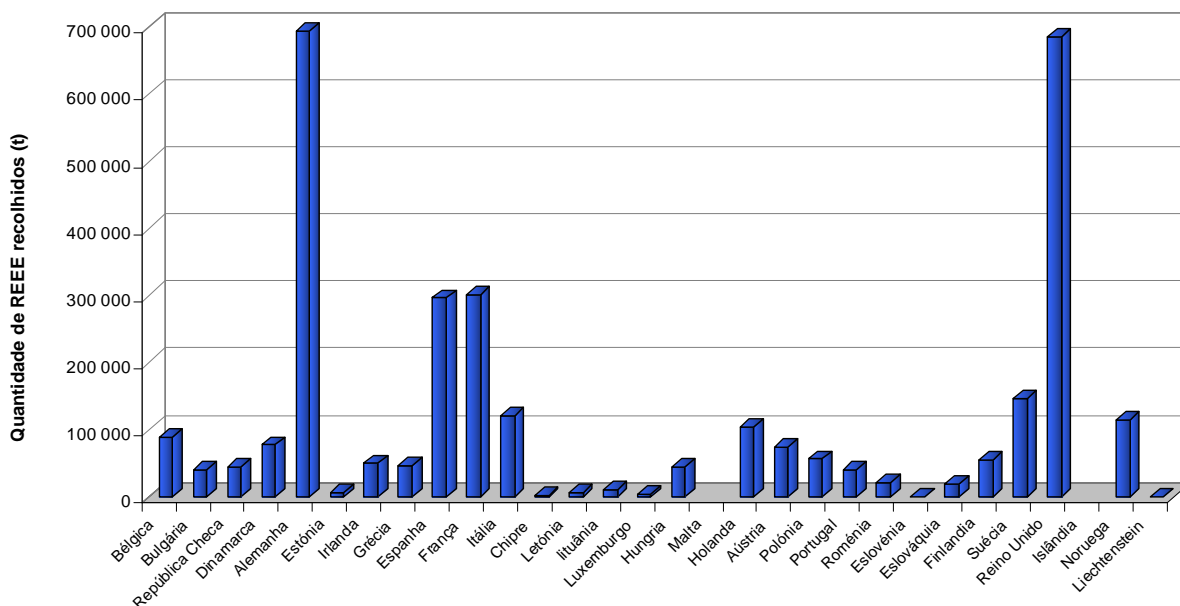


Figura 1.3 – Quantidade de REEE recolhida nos países da União Europeia, em 2008.

Na União Europeia, em 2008, foram tratados 2,7 milhões de toneladas de REEE, apresentando-se na Figura 1.4 a distribuição por países dos valores respeitantes ao tratamento dos REEE. De novo a Alemanha com 678 mil toneladas de REEE tratados foi o país com o valor mais elevado, seguindo-se a Itália, Espanha e França com valores entre 272-409 mil toneladas. Os restantes países apresentam valores inferiores a 100 mil toneladas.

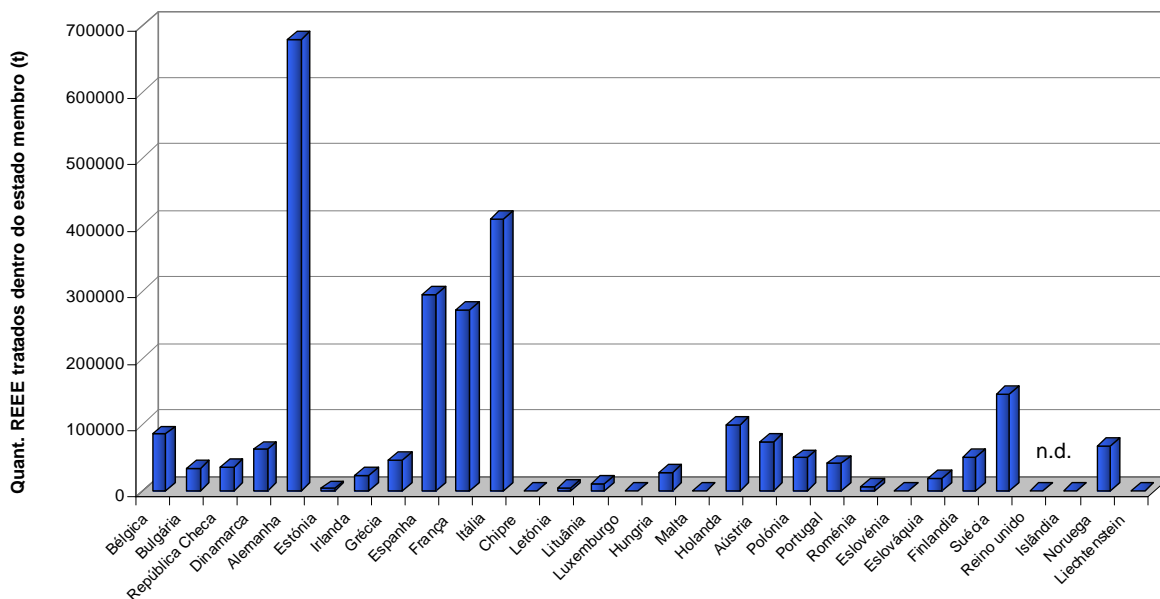


Figura 1.4 – Quantidade REEE tratada dentro dos estados membros da UE, em 2008.
(n.d. – dado não disponível)

Dos REEE gerados na União Europeia foram enviados para serem tratados fora, cerca de 15 mil toneladas, sendo apenas 10 os países que enviam para tratamento exterior os REEE gerados. Destes a Noruega é o país que maior quantidade de REEE exporta para tratamento fora da União Europeia (Figura 1.5).

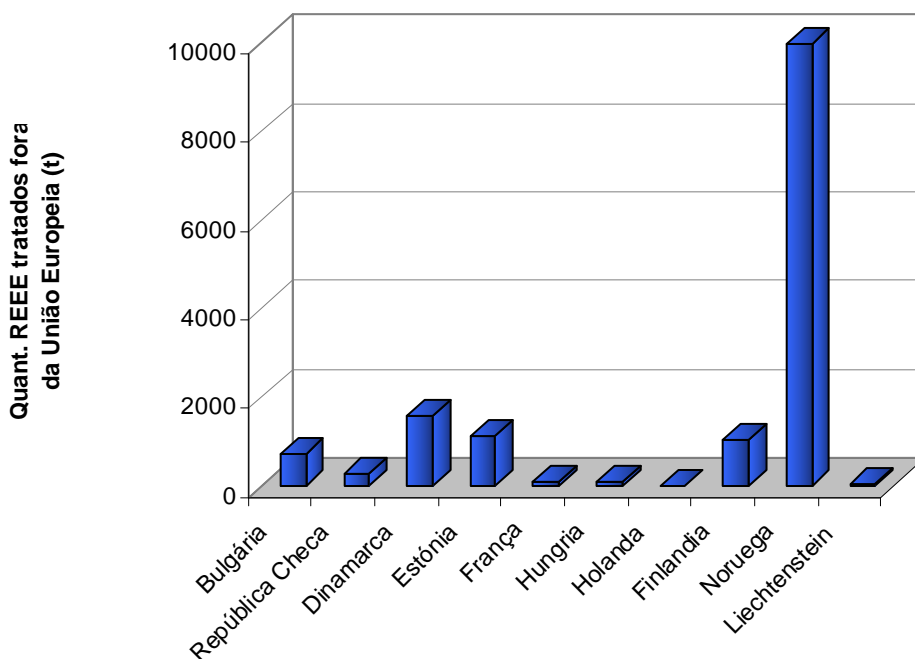


Figura 1.5 – Quantidade de REEE tratados fora da União Europeia, em 2008.

Na União Europeia em 2008 foram reciclados 2,2 milhões de toneladas de REEE, sendo a Alemanha o país que lidera com a maior quantidade (559 mil toneladas) de REEE reutilizados e reciclados, seguindo-se o Reino Unido com 341 mil toneladas, a Espanha e a França com 236 mil e 228 mil toneladas respectivamente. Em Portugal foram recicladas e reutilizadas cerca de 35 mil toneladas de REEE, como se pode observar pela Figura 1.6.

Estes valores corresponderam a taxas de reciclagem (Figura 1.7) que variam entre 48% e 100%, correspondendo a média de reciclagem dentro da União Europeia de 84%. Portugal com uma taxa de reciclagem de 95%, encontra-se no grupo de países como a Dinamarca, Alemanha, Grécia, Hungria, Holanda, Eslováquia, Finlândia, Suécia e Liechtenstein que apresentam taxas acima dos 90%.

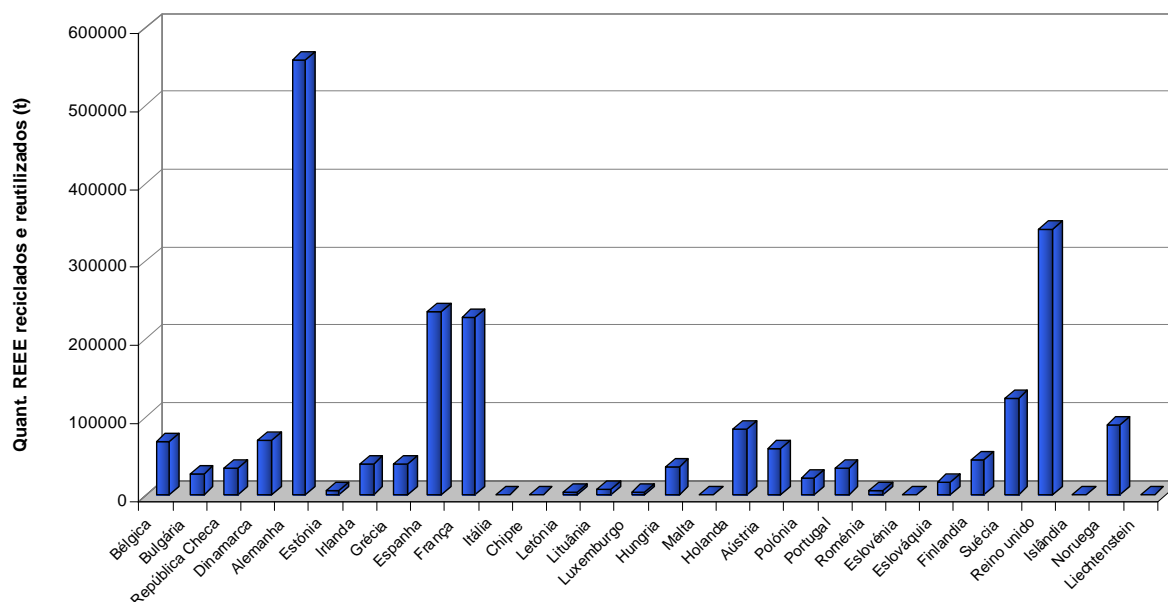


Figura 1.6 – Quantidade de REEE reciclados e reutilizados na União Europeia, em 2008.

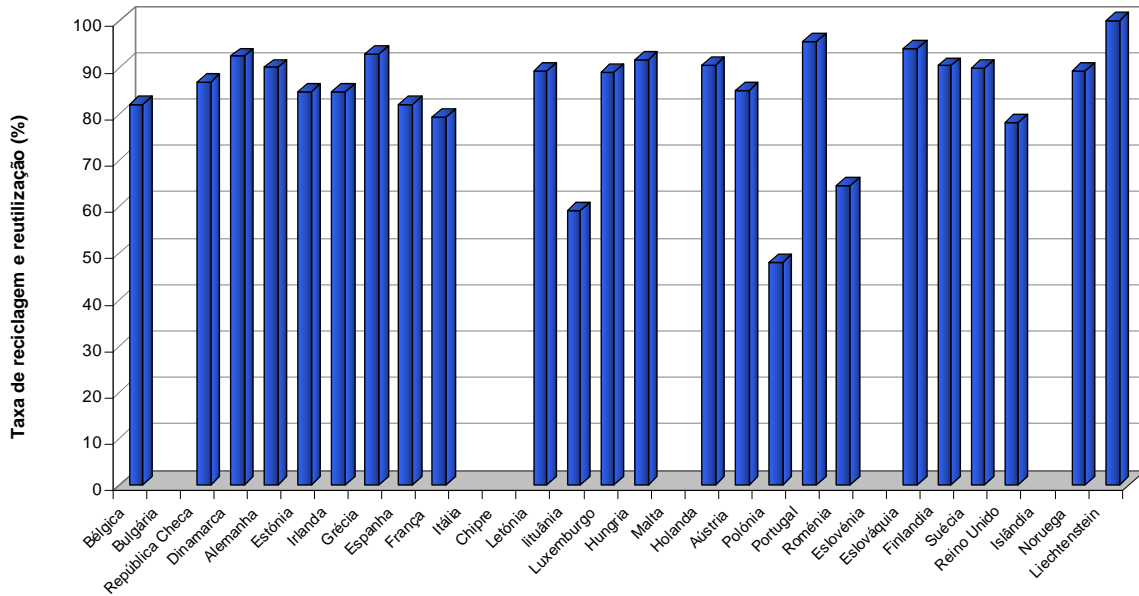


Figura 1.7 – Taxa de reciclagem e reutilização de REEE na União Europeia, em 2008

1.2.4 Mercado de equipamentos informáticos e de telecomunicações em Portugal

Relativamente à quantidade de resíduos de computadores pessoais, a tendência de crescimento tem sido semelhante ou mesmo superior à dos restantes REEE, não só devido ao aumento do número de pessoas que possuem este equipamento, mas principalmente pelo facto da vida útil de um computador ter passado de 4-6 anos em 1997 para 2 anos em 2005 [14].

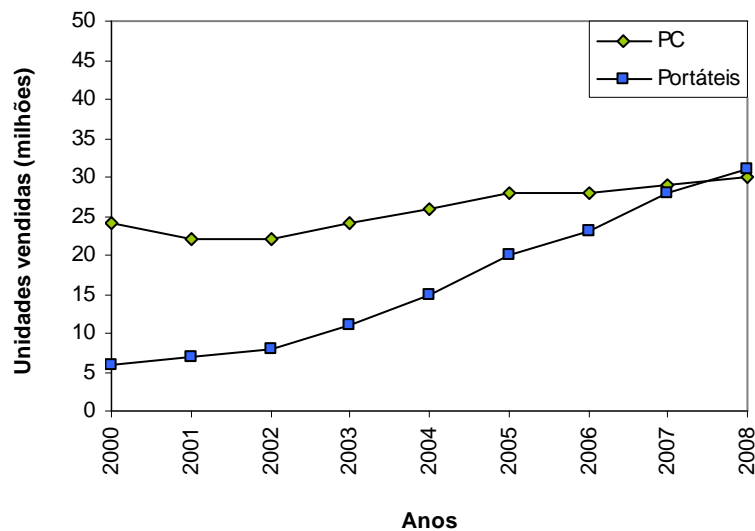


Figura 1.8 – Quantidade de equipamentos informáticos vendidos, na UE25.

Segundo a UNU [15] a quantidade de computadores de secretária e de portáteis vendidos na UE25 tem vindo a crescer observando-se um aumento de 50% entre 2005 e 2008 relativamente aos portáteis (Figura 1.8).

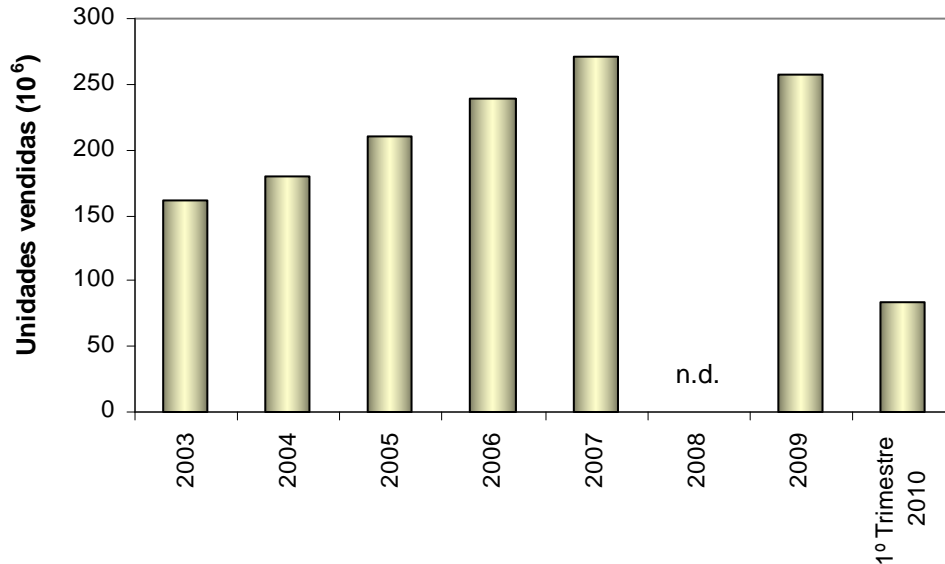


Figura 1.9 – Evolução do mercado mundial de computadores para o período de 2003-2010
(Dados dos estudos da empresa Gartner e da empresa ICD)
(n.d. – dado não disponível)

Em termos globais e de acordo com dados das empresas Gartner e ICD (Figura 1.9), o mercado de computadores pessoais (PC's) a nível mundial, manteve até 2007 um crescimento gradual praticamente constante, verificando-se aumentos anuais que variam entre 11% (2004 face a 2003) e 17% (2005 face a 2004). Os dados relativos ao ano de 2008 não estão disponíveis e em 2009, devido à instabilidade económica instalada mundialmente, verificou-se um decréscimo nas vendas de cerca de 5,1% face a 2007, no qual se tinha vendido 271 milhões de PC's. No entanto de acordo com os estudos da Gartner e da ICD, o ano de 2010 começou com uma retoma, tendo-se verificado um aumento de mais de 20% nas vendas de computadores nos primeiros três meses face ao mesmo período homólogo.

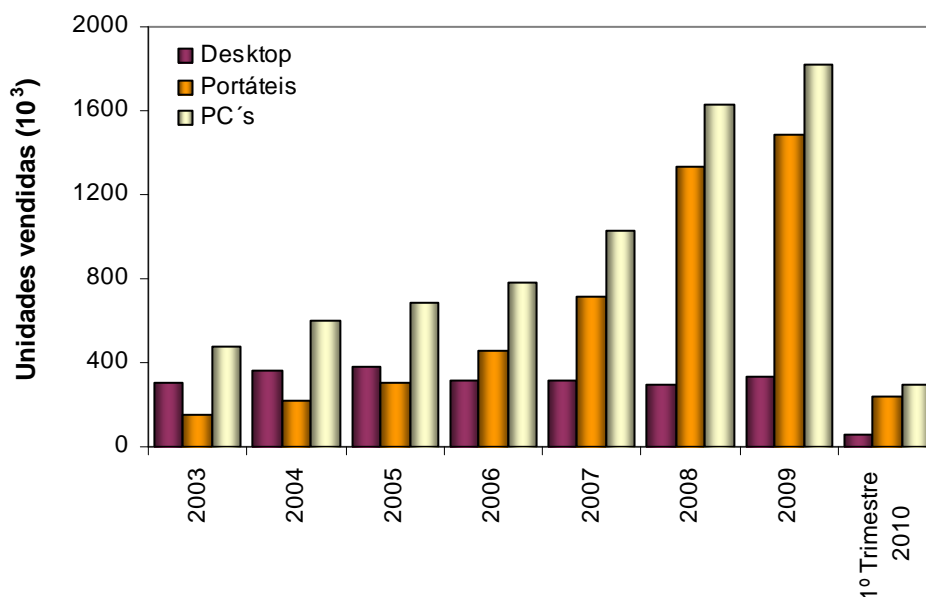


Figura 1.10 – Evolução do mercado de computadores em Portugal para o período de 2003-2010 (Dados dos estudos da empresa Gartner e da empresa ICD)

O mercado nacional de PC's (Figura 1.10), acompanhou a tendência de crescimento ocorrida mundialmente, tendo-se registado no período de 2003 a 2006 um aumento nas vendas que rondou os 15-25 % anuais. A partir de 2007, esse crescimento foi mais acentuado, registando-se um aumento de vendas de 33,8% em 2007 face a 2006, e de 57,3% em 2008 (face a 2007). No ano de 2009 o número de PC's vendidos atingiu 1,816 milhões de unidades o que representou um crescimento de 11,8% face ao período homólogo. A diminuição da taxa de crescimento verificada em 2009 deveu-se, segundo a empresa de consultadoria ICD, à desaceleração dos programas e-escola e e-escolinha, do Plano Tecnológico e à falta de confiança no País face à crise mundial. No 1º trimestre de 2010 ocorreu uma diminuição nas vendas destes equipamentos comparativamente ao mesmo período do ano anterior, que a se manter assim até ao final do ano, levará pela primeira vez a um decréscimo anual das vendas em toda a gama de PC's.

Na análise por tipo de PC's, os desktop lideraram as vendas face aos portáteis até 2005, tendo ocorrido uma inversão em 2006. A diferença acentuou-se bastante em 2007-2009 graças à implementação do Plano Tecnológico da Educação, com um aumento de portáteis que atingiu os 85,6% em 2008 face a 2007, enquanto a venda de desktops se manteve praticamente constante (295 mil-330 mil unidades).

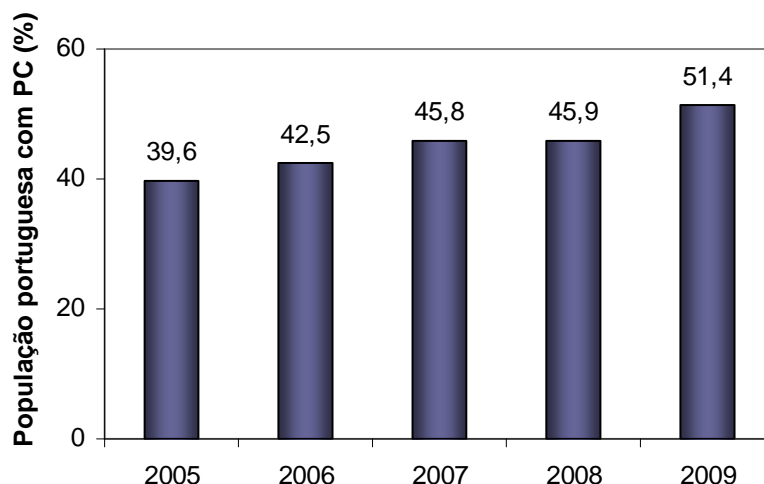


Figura 1.11 – Evolução da utilização de computadores pela população portuguesa (%) para o período 2005-2009 (fonte: INE)

Segundo o Instituto Nacional de Estatística (Figura 1.11), o aumento das vendas de computadores em Portugal, e as exigências laborais actuais contribuíram para que num período de 4 anos ocorresse um crescimento efectivo de 29,8% da população portuguesa que utiliza computador, tendo passado de 39,6% em 2005 para 51,4% em 2009.

O ano em que se registou o aumento mais acentuado foi em 2009, tendo mais de metade da população nacional (51,4%) utilizado diariamente o computador, comparativamente com 2008 que se ficou pelos 45,9%.

1.3 Objectivo e enquadramento do trabalho

A utilização de equipamentos eléctricos e electrónicos cresceu acentuadamente ao longo das últimas décadas, como resultado da evolução tecnológica. Consequentemente o volume de resíduos destes equipamentos aumentou muito rapidamente, levando a que a sua valorização tivesse ganho uma importância, tanto por razões de natureza ambiental e de conservação de recursos como devido ao valor económico dos metais de base e preciosos neles contidos. Os resíduos de placas de circuito impresso são um exemplo deste facto, por conterem uma série de metais de valor (Cu, Ni, Sn, Pb, metais nobres) que estão incorporados numa grande variedade de componentes e presentes em diferentes formas de agregação, o que dificulta o seu processamento.

Os desafios colocados no desenvolvimento de um processo de reciclagem e valorização destes resíduos implicam o estudo e a optimização de soluções para o seu processamento

físico e químico com vista a uma eficiente separação dos vários materiais constituintes, para posterior recuperação por processos químicos. A solução mais simples, seria a utilização directa de fornos de fusão para a recuperação do cobre, esta opção não é no entanto muito valorizante, não sendo também do ponto de vista ambiental a mais apropriada, podendo um processamento prévio por via física e hidrometalúrgica permitir recuperar algumas fracções de valor.

A investigação proposta neste trabalho insere-se exactamente nesta filosofia, objectivando o desenvolvimento de processos de tratamento destes resíduos por processos físicos e hidrometalúrgicos. Neste tipo de tratamento, as fracções sólidas após processamento mecânico/físico deverão ser sujeitas a tratamento químico baseado na reacção dos metais com reagentes adequados, em fase aquosa, e sua subsequente solubilização (lixiviação) seguindo-se operações de separação (precipitação, extracção com solventes, permuta iónica). A investigação nesta área é ainda incipiente e carece de fortes desenvolvimentos a vários níveis, principalmente na integração eficiente das várias operações, na sua optimização e no estudo do comportamento dos metais nos seus diversos passos. Julga-se assim poder contribuir para o desenvolvimento de processos eficientes que permitam reciclar este tipo de resíduos e assim cumprir as metas de reciclagem, muito exigentes, impostas pela legislação.

Face ao exposto, várias questões podem ser colocadas no que respeita aos novos desenvolvimentos que são necessários para melhorar os processos de tratamento deste tipo de resíduos, nomeadamente no que respeita às placas de circuito impresso (PCI):

- (1)** Que fases metálicas existem nos resíduos, qual a sua composição qualitativa e quantitativa e de que forma estão associadas e agregadas? Qual a relevância destas características no seu processamento?
- (2)** A fragmentação das PCI usando fragmentadores de lâminas permitirá obter uma libertação eficiente das fracções metálicas com vista à sua separação das outras fracções por crivagem?
- (3)** Qual será o comportamento à lixiviação da fracção metálica, nomeadamente serão ou não os metais (principal – Cu e secundários – Pb, Sn, Ni, Ag) solúveis em meios apropriados (ácidos, complexantes, oxidantes) e a que níveis de eficiência se processa essa solubilização?
- (4)** Será mais apropriado técnica e economicamente optar por um processo de lixiviação directa, dissolvendo os metais principais, ou indirecta, dissolvendo outros metais deixando os principais por atacar e assim optando por um processo de purificação da fracção metálica?

(5) Que tipo de operações hidrometalúrgicas de separação/purificação serão passíveis de ser utilizadas no tratamento dos licores de lixiviação obtidos com vista à recuperação dos metais contidos?

(6) Será possível obter um produto final rico em cobre que seja proveniente das placas de circuito impresso?

Dentro destes objectivos globais, a presente tese incide particularmente no tratamento por hidrometalurgia. Pretende-se assim, estudar e desenvolver processos de tratamento hidrometalúrgico de resíduos de equipamento eléctrico e electrónico, particularmente os resíduos de placas de circuito impresso, que permitam solubilizar os metais com meios lixiviantes adequados de forma a otimizar a sua recuperação em formas valorizáveis.

O desenvolvimento de processos de tratamento versáteis e modulares por via hidrometalúrgica poderá permitir uma melhor valorização dos REEE's, através da recuperação de alguns dos metais contidos em formas mais puras e com maior valor comercial. A integração desta forma de processamento com o tratamento físico a montante (fragmentação, crivagem) é neste caso crucial. As características do processamento hidrometalúrgico permitem ainda a eventual adequação do processo desenvolvido a outros resíduos similares, o que pode ser determinante no sucesso da implementação destes processos a nível industrial em países ou regiões de menor dimensão.

Os processos físicos como a fragmentação, a crivagem, a separação magnética/electrostática e a separação gravimétrica têm sido usados intensivamente na mineralurgia e na reciclagem. Contudo no que respeita à reciclagem de sucata electrónica, a aplicação destas tecnologias está apenas no início [11], apesar de haverem vários trabalhos já realizados nesta área.

No que respeita ao processamento hidrometalúrgico, também é possível encontrar algumas referências a trabalhos realizados, mas os estudos relatados são ainda muito incipientes e carecem de desenvolvimentos mais profundos. Quanto à lixiviação das placas de circuito impresso, já existem alguns trabalhos publicados, mas o desenvolvimento deste processo requer ainda muito trabalho ao nível do estudo e optimização dos factores condicionantes, da compreensão dos fenómenos que ocorrem, da determinação das velocidades reaccionais e respectiva modelação, entre outros. Os trabalhos descritos permitem identificar algumas opções de tratamento, mas é necessária ainda muita actividade de investigação para um conhecimento mais aprofundado, nomeadamente para uma melhor integração das operações no processo global, para o estudo de agentes lixiviantes alternativos, para a optimização das condições reaccionais e para o estudo fenomenológico dos processos físico-químicos que ocorrem. O presente trabalho pretende contribuir para o desenvolvimento destes assuntos.

Assim neste contexto pretende-se estudar com pormenor os seguintes aspectos:

1. Caracterização dos resíduos: os resíduos serão caracterizados física e quimicamente, objectivando avaliar a sua composição elementar e ponderal, identificar as fases presentes e avaliar o grau de agregação dos diversos componentes. Estes resultados serão relevantes para a definição dos melhores processos físico-químicos de tratamento a desenvolver. Utilizar-se-ão essencialmente técnicas experimentais de análise elementar (espectroscopia), técnicas de raios-X e técnicas microscópicas.

2. Fragmentação e Separação Física: os trabalhos de fragmentação e separação física terão como principal objectivo preparar os materiais para o subsequente processamento químico. O estudo intensivo da separação física dos materiais não constitui, no entanto o objectivo deste trabalho.

3. Processamento Químico/Lixiviação dos metais: o processamento dos resíduos metálicos por hidrometalurgia implica, como fase inicial e central, a solubilização dos metais por lixiviação. Neste trabalho, o metal principal que compõe o resíduo a estudar é o cobre. Outros metais como o estanho, o chumbo, o níquel, o alumínio, o ferro, o antimónio e a prata estarão também presentes e o seu comportamento deverá ser também avaliado. Relativamente aos metais nobres (Au, Pt, Pd), a estratégia mais adequada a implementar será realizar a sua recuperação numa segunda fase de tratamento, após a remoção dos metais básicos, pelo que os metais nobres não serão objecto de estudo neste trabalho, sendo certo que nas condições reaccionais a implementar, estes permanecerão no resíduo sólido, podendo ser posteriormente objecto de recuperação. As vias mais adequadas serão adoptadas em função do comportamento dos metais na lixiviação. Serão estudados os meios reagentes adequados, essencialmente ácidos (HCl, H₂SO₄, HNO₃) ou complexantes (cloretos, agentes amoniacais, tiosulfato) e eventual adição de agentes oxidantes. Para as situações identificadas como mais promissoras serão optimizados os parâmetros reaccionais mais relevantes. O estudo da velocidade dos processos reaccionais, o ajuste de modelos cinéticos e a determinação dos respectivos parâmetros serão também considerados.

4. Separação e recuperação dos metais: A recuperação dos metais a partir dos licores de lixiviação implica a sua prévia separação por processos químicos em fase aquosa, sendo estes cruciais na definição da pureza final dos produtos metálicos a produzir. O estudo da separação dos metais com vista à sua recuperação deve, assim, ser considerado no presente projecto, prevendo-se a utilização da tecnologia de extracção com solventes. Dado que o estudo pormenorizado desta operação de separação envolveria um volume de trabalho considerável, prevê-se no âmbito deste estudo apenas a avaliação das

potencialidades de usar a extracção com solventes com agentes quelantes (hidroxibenzoximas) na separação e recuperação do cobre.

1.4 Estrutura do trabalho

Este trabalho está organizado em 8 capítulos, onde são abordados diversos aspectos relativos à valorização e reciclagem de equipamentos eléctricos e electrónicos, mais concretamente no que diz respeito às placas de circuitos impressos. No primeiro capítulo é feita a contextualização do tema estudado, sendo apresentados os objectivos e o enquadramento do trabalho. São também avaliados os dados relativos aos mercados de EEE e REEE no mundo, na União Europeia e em Portugal. No capítulo 2 é feita a caracterização das PCI, que vai desde a descrição dos processos de fabrico, passando pelos tipos de componentes que as constituem e materiais de que são feitos, até à composição química, sendo também referidos os aspectos toxicológicos das substâncias perigosas contidas nos EEE. No capítulo 3 é apresentada a caracterização dos processos de reciclagem, que inclui os processamentos físico e metalúrgico geralmente empregues na valorização destes resíduos. Este capítulo contém ainda a revisão bibliográfica dos trabalhos publicados sobre o tema estudado nesta tese. No capítulo 4 é feito o estudo das operações de fragmentação e classificação das PCI, sendo descrita a metodologia empregue e feita a caracterização morfológica e química, que compreende a determinação do teor em metais presentes. O estudo e optimização do processo de lixiviação é apresentado no capítulo 5, e inclui a metodologia usada para optimizar as condições experimentais (concentração do lixiviante, temperatura, relação L/S, tempo, granulometria e velocidade de agitação), os resultados obtidos nos dois planos factoriais de ensaios realizados e respectiva discussão, assim como a avaliação da influência que os vários factores experimentais têm nesta operação. No capítulo 6 é feito o estudo cinético do processo de lixiviação, sendo estudada a influência dos parâmetros experimentais na velocidade da reacção. É também aplicado o método da velocidade inicial para determinar a ordem da reacção e a energia de activação. É ainda estudada a aplicação do modelo cinético considerando como passos controladores a reacção química e a difusão interna. Por fim no capítulo 7 é apresentado o estudo da recuperação do cobre por extracção com solventes, sendo avaliada a influência do pH, da concentração do extractante e da relação de fases, nesta operação. É também estudada a operação de re-extracção tendo em conta a possível recuperação posterior do cobre por electrólise e por cristalização. O capítulo 8 contém as conclusões alcançadas e o trabalho que poderá vir a ser realizado futuramente nesta área.

Capítulo 2

Caracterização de Placas de Circuito Impresso

2.1 Introdução

As placas de circuito impresso são uma parte integrante da maioria dos sistemas electrónicos tendo-se tornado indispensáveis na vida de hoje em dia. A rápida inovação tecnológica permitiu por um lado o acesso a produtos electrónicos melhores e mais baratos e por outro levou a que os produtos se tornassem obsoletos mais rapidamente encurtando o seu ciclo de vida. Como resultado, os sistemas electrónicos ficam ultrapassados cada vez mais cedo. Os resíduos de placas de circuito impresso são um sério problema devido à natureza tóxica dos materiais presentes e dos problemas associados à sua deposição em aterro. As placas de circuito impresso contêm muitos dos elementos constituintes da tabela periódica, e à parte dos metais preciosos, dos metais raros e dos básicos, contêm também alguns elementos tóxicos nocivos ao homem e ao meio ambiente. Assim, torna-se muito importante reciclar e recuperar os materiais existentes neste tipo de resíduo não só no sentido de proteger o meio ambiente mas também como uma forma de conservar os recursos naturais porque a redução do seu consumo contribui para evitar o seu esgotamento.

Uma placa de circuito impresso consiste numa substrato inerte onde são impressas ou depositadas pistas condutoras sobre um ou ambos os lados. A pista tem como função conectar electricamente os componentes fixados na placa, de modo a executarem as suas funções. O processo de fabrico das placas de circuito impresso tem evoluído ao longo dos tempos, sendo efectuado actualmente com um elevado grau de precisão e rapidez [16].

Existem três tipos de placas de circuito impresso: de uma camada, duas camadas e multicamada. Podem ser rígidas, flexíveis ou uma combinação das duas. Independentemente do tipo de placas de circuito impresso, estas são formadas basicamente por três partes [17]:

- Substrato não condutor;
- Circuito impresso condutor na superfície ou no interior do substrato;
- Componentes montados na placa.

2.2 Processos de fabrico das placas de circuito impresso

Existem dois métodos de fabricação de placas de circuito impresso: o **processo substractivo** e o **processo aditivo**.

2.2.1 Processo substractivo

Actualmente o processo substractivo [16,18,19,20] é o mais difundido, sendo a placa constituída no interior por um conjunto de placas de dupla-face e exteriormente por placas de face simples. O processo substractivo é constituído por várias etapas:

- Prensagem das camadas: produção das camadas internas de dupla-face, através da prensagem das lâminas de cobre e das lâminas de resina.
- Execução dos furos posicionadores: com os laminados prontos, são feitos os furos posicionadores, essenciais para a união de todos os painéis de cada camada para a formação de uma placa única. Estes furos são portanto posicionados fora da área útil das placas.
- Desengorduramento: eliminação das gorduras e impurezas existentes na superfície de cobre por introdução num banho. Além do desengorduramento esta operação prepara a adesão do filme fotossensível, colocado sob luz amarela.
- Sensibilização e revelação do traçado: a placa é exposta a uma luz branca para que ocorra a sensibilização do filme, o qual é sujeito ao processo convencional de revelação idêntico ao verificado no processo fotográfico.

- Primeira decapagem: é retirada a camada de filme existente sobre as pistas e ilhas.
- Deposição de Sn/Pb: é necessária a deposição de uma liga de estanho-chumbo sobre as pistas para que fiquem protegidas da corrosão.
- Segunda decapagem: nesta operação, é retirado o restante filme fotossensível, de forma a ficar exposta a camada de cobre que será retirada na etapa seguinte de corrosão química.
- Corrosão química: a placa é posta em contacto com uma solução de amónia altamente corrosiva de forma a retirar todo o cobre que ficou exposto na etapa anterior, ficando apenas as pistas de cobre sobre a placa, sendo posteriormente sujeita a um banho de limpeza.
- Decapagem do Sn/Pb: é retirada a camada de estanho/chumbo por processos químicos.
- Deposição de cobre: por electrodeposição é feita a homogeneização da camada de cobre que pode ter sido afectada durante as etapas anteriores.
- Montagem das camadas: as camadas são montadas umas sobre as outras, sendo seguidamente comprimidas em prensas até atingir a espessura pretendida.
- Furação e metalização: a partir desta etapa a placa é considerada como uma placa de dupla-face tradicional, com a execução no traçado dos furos e metalização dos mesmos por deposição electroquímica de cobre.
- Deposição na superfície: para obter uma uniformização da superfície de cobre é realizada uma nova deposição de cobre.
- Aplicação da máscara de solda: aplicação do verniz de máscara de solda por processo fotográfico, sob luz amarela.
- Deposição de Sn/Pb nos furos: após a aplicação da máscara de solda, é necessária a deposição de Sn/Pb nos furos de passagem e *pads* de componentes.
- Teste óptico: os painéis são testados relativamente à espessura dos laminados, espessura e espaçamento das pistas através de um *scanner*.
- Execução dos furos não-metalizados: estes furos só podem ser feitos após todas as etapas de galvanização estarem completas.
- Recorte do painel e acabamento: as placas individuais são separadas, sendo cada uma sujeita ao acabamento que consiste na remoção das rebarbas.
- Adição do *silkscreen*
- Teste eléctrico: é feito o teste eléctrico de condutividade às placas.

2.2.2 Processo aditivo

No processo aditivo [18,19] ao contrário do que se verifica no processo substractivo, é adicionado cobre apenas às áreas pretendidas consistindo nos seguintes passos de fabrico:

- Fabrico do substrato: o substrato consiste em fibra de vidro impregnada com resina epóxi sendo prensado até ser atingida a espessura pretendida.
- Aplicação da superfície aderente: aplicação sobre o substracto de um material que facilita a posterior deposição electroquímica.
- Furação: são realizados todos os furos que serão posteriormente metalizados.
- Acabamento de superfície: nesta etapa é feita a remoção das rebarbas resultantes da etapa de furação.
- Transferência da imagem das pistas: a imagem é transferida por processo serigráfico, negativamente, deixando expostas apenas as regiões correspondentes às pistas e outros elementos de cobre.
- Deposição electrolítica de cobre: é depositado cobre com a espessura desejada.
- Desengorduramento: a superfície da placa já contendo o cobre é limpa entre cada etapa de transferência de imagem para garantir uma boa aderência.
- Transferência da imagem da máscara de solda.
- Transferência da imagem do *silkscreen*: aplicado por serigrafia.
- Desengorduramento
- Aplicação de Sn/Pb: aplicação da liga de estanho/chumbo nos furos. Quando é necessária a aplicação de ouro ou de outros metais em alguma parte da placa, o processo de aplicação de Sn/Pb é realizado com uma máscara, que é retirada para a aplicação por processo serigráfico.
- Testes: são realizados testes eléctricos para avaliar o funcionamento da placa.

2.3 Substracto das placas de circuito impresso

Inicialmente o material usado no fabrico de placas de circuito impresso era a fenolite (nome original de uma marca comercial de um fabricante de chapas isolantes, muito usada pela indústria de máquinas eléctricas e transformadores) [17,20-25]. Este material consistia numa mistura de resina fenólica com papel picado ou serradura de madeira (carga), apresentando cor castanha clara ou escura, dependendo do tipo de carga utilizada. A mistura era moldada e prensada a quente sob a forma de chapas, com diferentes espessuras. O principal problema que este tipo de chapas apresentava para o circuito impresso, era o facto de a carga à base de

celulose ser higroscópica e, portanto, em ambiente húmido as placas de fenolite podem absorver água, o que além de prejudicar as suas características isolantes, facilitava o seu empenamento. Para resolver os problemas apresentados pela fenolite, foram desenvolvidas na década de 1960, as placas conhecidas como fibra de vidro (FV) [17,20-25]. Na verdade estas placas são feitas com resina epóxi e apenas têm internamente uma fina camada de fibras de vidro. Se por um lado, o uso da resina epóxi permite que as placas de fibra de vidro sejam totalmente hidrofobas, por outro são extremamente difíceis de ser cortadas e furadas. De facto, a dureza do epóxi é semelhante à do granito, fazendo com que sejam necessárias ferramentas especiais para fazer o corte e a furação das placas de circuito impresso de fibra de vidro. Estas placas são também cerca de 30% mais caras do que as de fenolite. Apesar disso, devido à sua excelente capacidade isolante e estabilidade dimensional, a grande maioria das placas de circuito impresso de equipamentos electrónicos são fabricadas com placas de fibra de vidro, ficando a fenolite geralmente restrita a projectos de pouca qualidade ou empregues em fabrico mais artesanal. Segundo a norma NBR 8188/83, as matrizes para circuito impresso em fenolite são referenciadas como FR-2 e as de fibra de vidro como FR-4. Para aplicações em que utilizam frequências muito elevadas, tanto a fenolite como a fibra de vidro podem apresentar problemas de polarização dieléctrica. Como alternativa existem matrizes para circuitos impressos onde o material isolante utilizado é o politetrafluoroetileno (PTFE), um material mais conhecido pelo nome comercial de Teflon® (DuPont™). São placas muito caras e geralmente empregues em circuitos que utilizam frequências muito elevadas. Outro material alternativo é o poliéster, que permite fabricar circuitos impressos flexíveis, usados em alguns equipamentos portáteis.

Nos vários tipos de matrizes usadas nas placas de circuito impresso (FR-4, FR-2, e outros) são sempre adicionados retardadores de chama.

2.4 Componentes das placas de circuito impresso

Ao observar uma placa de circuito impresso, verifica-se facilmente a enorme variedade de componentes electrónicos que a constituem. Os componentes electrónicos são dispositivos que, quando ligados no circuito, podem controlar ou modificar os sinais eléctricos de diferentes maneiras e são geralmente agrupados em dois grandes grupos: componentes passivos e componentes activos.

Os componentes passivos são aqueles que não provocam nenhuma transformação no sinal que recebem, limitando-se apenas a receber energia eléctrica e a modificá-la ou a guardá-la. É o caso das resistências, condensadores e bobinas.

Os componentes activos são aqueles que provocam uma transformação do sinal (seja na amplitude, na forma, na frequência, no sentido, etc.). É o caso dos díodos, transístores, FETs, tirístores, triacs, diacs, etc.

Os componentes que são montados nas placas incluem geralmente *chips*, conectores, condensadores, resistências, etc. [26]. Os diferentes componentes são compostos por uma grande variedade de materiais, por exemplo, o tântalo que é usado nos condensadores e elementos como o gálio, índio, titânio, silício, germânio, arsénio, antimónio, selénio e telúrio que podem ser encontrados nos *chips* e noutras unidades. As soldas das juntas contêm chumbo e cádmio ao passo que as pontes e *slots* são feitos de cerâmica incluindo Al_2O_3 , BeO e vidro. Os semi-condutores contêm gálio, silício, selénio, germânio e outros elementos em pequenas quantidades. A composição material das PCI é portanto muito variada tornando o processo de reciclagem difícil e complexo.

Os componentes das placas de circuito impresso podem ser montados através de solda, cola ou por encaixe simples. A tecnologia de montagem mais recente designa-se por “Surface-Mounted Technology” (SMT) (Figura 2.1), em que os componentes (SMD, “Surface Mounting Devices”) são montados directamente na superfície das placas de circuito impresso [27]. Outra tecnologia mais antiga mas também usada, é a “Through-hole Technology (THT)”, (Figura 2.2), em que os componentes são fixados às placas através de pinos que a atravessam sendo depois soldados na extremidade oposta. Os componentes são soldados em ilhas, também designadas por *pads*. As ilhas são partes das pistas com espaço para uma junta de solda entre o terminal do componente e da placa. As ilhas podem possuir furos para facilitar a montagem dos componentes (THT) ou os componentes podem ser inseridos directamente sobre a superfície das ilhas (SMT).

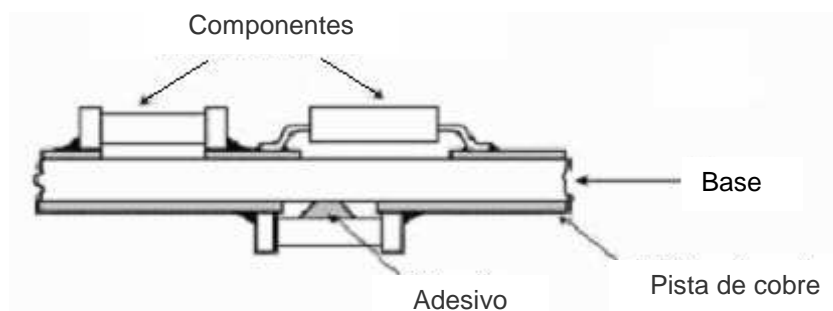


Figura 2.1 – “Surface-Mounted Technology” aplicada à montagem de componentes na placa [28].

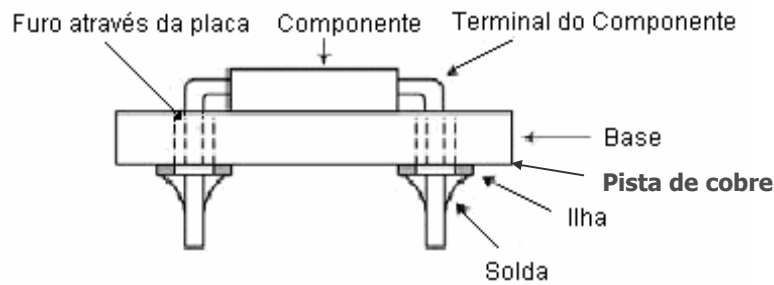


Figura 2.2 – “Through-hole Technology” aplicada à montagem de componentes na placa [28].

2.4.1 Resistências

As resistências num circuito electrónico têm a função de provocar “atrito” à corrente eléctrica, isto é, são dispositivos que oferecem uma determinada oposição ao movimento dos electrões [29-31]. Provocam queda de tensão, limitando a corrente do circuito a valores fixos ou regulando essa corrente, ajustando-a a valores pré-determinados.

Podem ser montadas no circuito impresso de duas formas (THT ou SMT), sendo variados os materiais de que são fabricadas, existindo também diferentes tecnologias de construção. As resistências podem ser agrupadas em 3 tipos diferentes:

- Fixas lineares
 - Bobinadas
 - Não bobinadas
- Variáveis
 - Potenciómetros
 - Reóstatos
 - Resistências de ajuste (*trimmers*)
- Não lineares
 - Termístores (PTC e NTC)
 - Varístores (VDR)
 - Fotorresistências (LDR)
- **Fixas lineares**

Resistências fixas bobinadas

Foram as primeiras a aparecer no mercado e são constituídas por um fio resistente enrolado em suportes de porcelana ou fibra de vidro, protegido por um tubo cerâmico.

Resistências fixas não bobinadas

Este tipo de resistências é muito utilizado em circuitos electrónicos, pois além de baratas, apresentam dimensões reduzidas e uma gama de valores bastante variada. Estas resistências têm pintado no seu corpo anéis de cor que indicam o valor da resistência. Na Figura 2.3 encontram-se representadas algumas destas resistências.

As resistências de aglomerado de carbono são constituídas por uma mistura de pó de carbono, baquelite e um aglomerante, sendo moldadas por um tundo de baquelite. Nas de filme de carbono, é depositada uma película de carbono sobre uma vareta de cerâmica. Estas são menos dispendiosas mas têm uma baixa tolerância. Nas de filme metálico é depositada uma película metálica (NiCr, CuNi, CuNiMn) sobre uma vareta de cerâmica e nas de filme de óxido metálico a película depositada é de óxido metálico. As bobinadas consiste num fio de material resistivo enrolado sobre um suporte cerâmico cilíndrico.

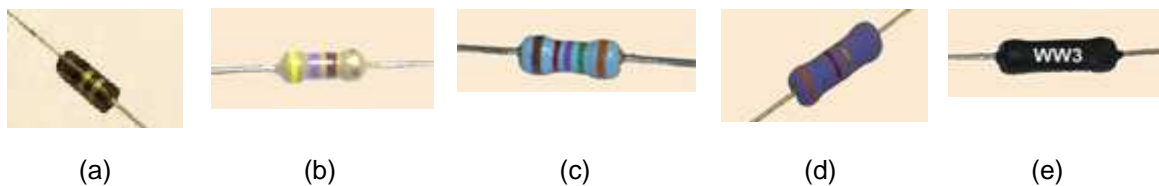


Figura 2.3 – Principais tipos de resistências lineares [32]: (a) aglomerado de carbono; (b) filme de carbono; (c) filme metálico; (d) filme de óxido metálico; (e) bobinadas.

- **Resistências variáveis**

As **resistências variáveis** (Figura 2.4), são constituídas por uma película de material resistivo, depositada sobre uma superfície isolante (baquelite, cerâmica, etc.) ou por um fio enrolado num núcleo isolante, sobre o qual se pode fazer deslizar um contacto, podendo assim obter-se diferentes valores de resistência entre os extremos e o ponto de apoio do contacto.

Podem ser de dois tipos consoante a necessidade do circuito. Os potenciômetros e os *trimmers* permitem fazer variar a resistência aumentando ou diminuindo a tensão e no caso dos reóstatos a corrente eléctrica.

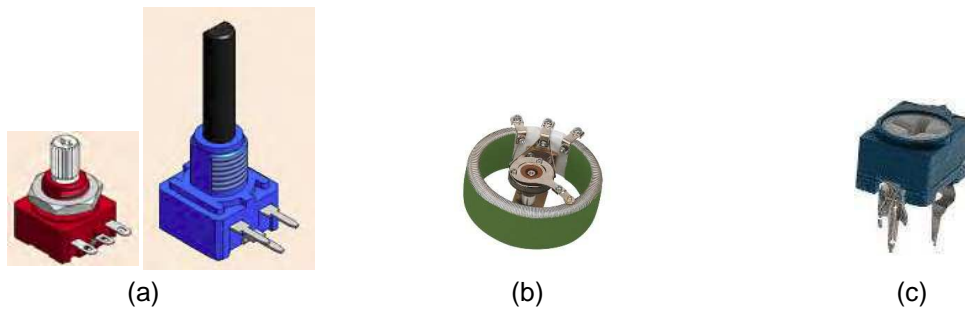


Figura 2.4 – Resistências variáveis [32]: (a) potenciômetros; (b) reóstato cerâmico; (c) *Trimmer*.

- **Resistências não lineares**

As **resistências não lineares** (Figura 2.5), são resistências cujo valor pode variar em função da intensidade luminosa incidente (Fotorresistências), da tensão (Varístores) que lhe é aplicada e da temperatura (Termístores) a que está sujeita.

- Intensidade luminosa incidente: a resistência varia em função da luz incidente. Aumentando a intensidade luminosa diminui a resistência.
Ex: Fotorresistências
- Tensão aplicada: a resistência diminui com o aumento da tensão aplicada.
Ex: Varístores
- Temperatura: nestes componentes a resistência varia em função da temperatura.
CTN a resistência diminui com o aumento da temperatura.
CTP a resistência aumenta com o aumento da temperatura.
Ex: Termístores

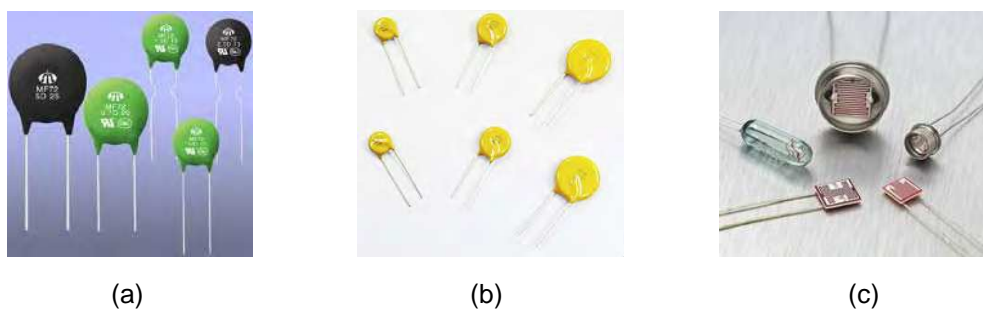


Figura 2.5 – Resistências não-lineares [32]: (a) termístores; (b) varístores, (c) fotorresistências.

2.4.2 Condensadores

Os condensadores são dispositivos que podem armazenar cargas eléctricas e libertá-las quando necessário [30,31]. São constituídos por duas placas condutoras separadas por um material isolante – dieléctrico. Os materiais usados no fabrico do dieléctrico são variados, podendo ser cerâmicos, plásticos, de vidro ou papel. Os dieléctricos mais comuns são os electrocerâmicos como os titanatos (BaTiO_3 , CaTiO_3 , MgTiO_3), os zirconatos e os niobatos, geralmente construídos em forma de disco com duas camadas metálicas (p.ex. prata) nas superfícies.

Os condensadores electrolíticos são também bastante comuns, sendo formados por pratos de alumínio ou tântalo, uma camada superficial do respectivo óxido (dieléctrico) e um electrólito líquido. Também se usam com alguma frequência, condensadores de filme com material dieléctrico polimérico (polipropileno, poliestireno ou filme de poliéster). Existem ainda condensadores de mica (entre folhas metálicas).

Os condensadores podem ser classificados de acordo com a sua natureza, em fixos e variáveis. Nos condensadores fixos a sua capacidade é fixada pelo fabricante. Nos condensadores variáveis é possível fazer variar ou ajustar a capacidade para o valor desejado. Na Figura 2.6 encontram-se representados alguns tipos de condensadores. As tecnologias de fabrico são variadas, podendo apresentar formas diferentes como disco, em filmes multicamadas e tubulares. Quanto à forma como são colocados na placa podem ser montados em superfície ou através dos terminais em fio (axial ou radial).

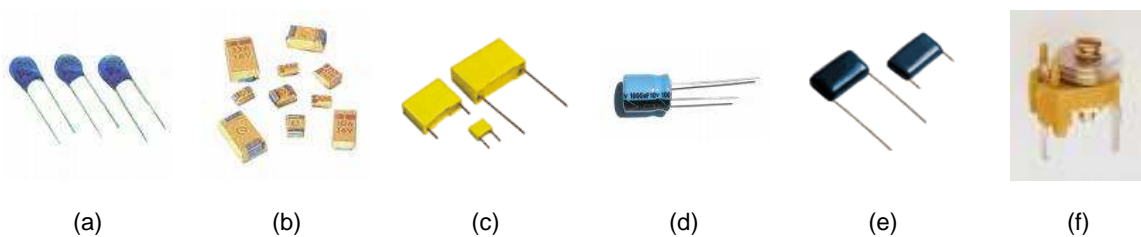


Figura 2.6 – Tipos de condensadores [33]: (a) condensador de cerâmica; (b) condensador de tântalo; (c) condensador de polipropileno; (d) condensador electrolítico; (e) condensador de poliéster; (f) condensador ajustável.

2.4.3 Dispositivos de semicondutores

Os materiais semicondutores podem comportar-se como condutores ou como isolantes, sendo os mais usados na indústria electrónica o silício e o germânio. Os dispositivos semicondutores incluem díodos, transístores (FET's, tirístores), circuitos integrados e circuitos híbridos [31].

Os cristais de silício e germânio puros são praticamente isolantes uma vez que todos os seus electrões externos estão envolvidos em ligações covalentes perfeitas não podendo por conseguinte mover-se entre os átomos. Contudo, através de dopagem podem tornar-se condutores. A dopagem consiste em inserir propositadamente impurezas para que hajam electrões livres e lacunas. As impurezas utilizadas na dopagem de um cristal semiconductor podem ser de dois tipos: impurezas doadoras e impurezas aceitadoras. Os tipos de cristais resultantes podem ser semi-condutores do tipo n, (com excesso de electrões) ou semi-condutores do tipo p, (com elevado número de lacunas - espaços deixados para a saída de electrões). A dopagem tipo n ou tipo p leva um cristal de um semiconductor, de bom isolante a um condutor viável, mas não excelente.

2.4.3.1 Díodos

Os díodos permitem parar o fluxo eléctrico e fazê-lo passar novamente (ou invertê-lo) consoante a mudança das condições [31]. Os díodos são feitos de uma peça única de um material semiconductor (silício ou germânio) com uma região “positiva” e outra “negativa”, com uma resistividade intermédia entre um condutor e um isolante. A dopagem pode ser realizada com elementos como o antimónio, arsénio ou fósforo, que os torna condutores do tipo n, enquanto que dopantes como o bismuto, índio ou alumínio os torna condutores do tipo p. Quando conectados, estes dois tipos de material criam uma barreira neutra intermédia (junção p/n). O dispositivo resultante apresenta uma diferença de potencial entre os extremos designando-se por díodo. Quando colocado num circuito só permite a passagem da corrente num sentido, podendo ser utilizado para muitos fins, tal como rectificador (pontes de díodo), emissor de luz (LED), fotodíodo (conversor de luz em corrente/tensão), inversor de corrente, etc.

Na Figura 2.7 encontram-se representados alguns tipos de díodos.

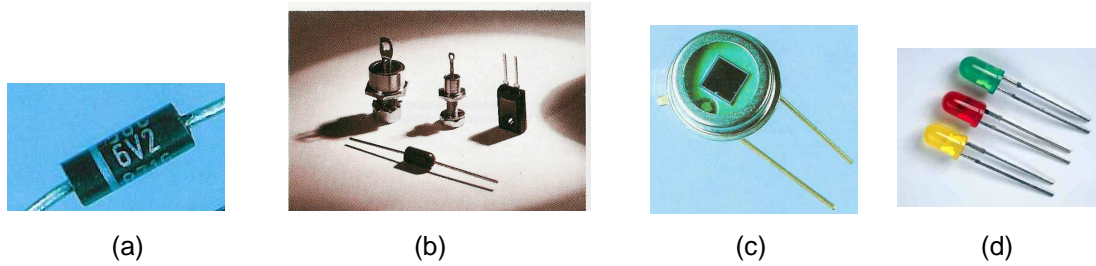


Figura 2.7 – Exemplos de díodos: (a) díodo de Zenner [34]; (b) díodo rectificador [35]; (c) fotodíodo [36]; (d) LED [37].

2.4.3.2 Circuitos integrados

Os circuitos integrados também designados por CI, microcircuito, *micro-chip* ou *chip*, são dispositivos com circuitos electrónicos miniaturizados desenhados sobre a superfície de uma substância semicondutora (geralmente silício) [31,38]. São usados em memórias RAM e microprocessadores. O fabrico dos *chips* é muito complexo e baseia-se em tecnologias litográficas. Todo o desenho do circuito é feito por fotossensibilização, sobre uma placa de sílica colocada sobre o silício metálico seguido de remoção do SiO_2 nas partes sensibilizadas e alteração da zona exposta do semicondutor por dopagem. Esta dopagem altera cada zona do semicondutor, tornando-o mais ou menos condutor, criando dipolos, etc. Desta forma são geradas zonas no semicondutor com diferentes propriedades eléctricas, tal como acontece entre diferentes componentes nos circuitos normais. O processo repete-se por camadas e no topo é introduzido o circuito condutor metálico (cobre ou alumínio), pelo mesmo processo de fotossensibilização, que liga as várias partes do semicondutor. No final, a placa é cortada dando origem a vários chips, que são encapsulados num suporte.

- **Tipos de cápsulas**

São quatro os principais tipos de cápsulas utilizadas para envolver e proteger os chips (Figura 2.8):

- Cápsulas com dupla fila de pinos (DIL ou DIP – Dual In Line)
- Cápsulas planas (Flat-pack)
- Cápsulas metálicas TO-5 (cilíndricas)
- Cápsulas especiais

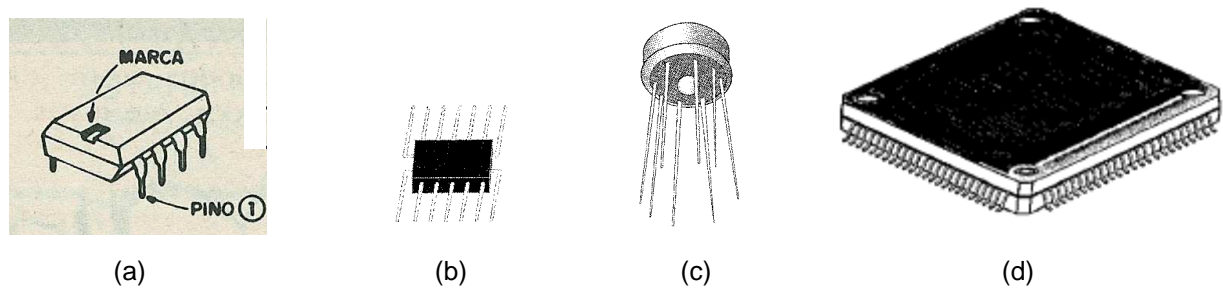


Figura 2.8 – Tipos de cápsulas [38]: (a) cápsula com dupla fila de pinos, (b) cápsula plana (*Flat-pack*), (c) cápsula metálica TO-5 (Cilíndrica), (d) cápsula especial – encapsulamento *Quad Pack*.

Enquanto as cápsulas TO-5 são de material metálico, as restantes podem utilizar materiais plásticos ou cerâmicos.

- Cápsulas com dupla fila de pinos

São utilizadas para os circuitos integrados de baixa potência – DIL ou DIP.

As cápsulas de dupla fila de pinos são as mais utilizadas, podendo conter vários chips interligados.

- Cápsulas planas (*Flat-pack*)

As cápsulas planas têm volume e espessura reduzidos e são formadas por terminais dispostos horizontalmente. Pelo facto de se disporem sobre o circuito impresso a sua instalação ocupa pouco espaço.

- Cápsulas metálicas TO-5 (cilíndricas)

Têm um corpo cilíndrico metálico, com os terminais dispostos em linha circular, na sua base.

- Cápsulas especiais

As cápsulas especiais são as que dispõem de numerosos terminais para interligarem a enorme integração de componentes que determinados chips dispõem (por exemplo, circuitos integrados contendo microprocessadores).

• **Classificação dos Circuitos Integrados (CI)**

Os circuitos integrados são classificados quanto à sua gama de integração, isto é, o número de componentes que o CI contém [31,38]. Assim, podem considerar-se os seguintes CI:

SSI (Small Scale Integration), integração em pequena escala – São os CI com menos componentes. Podem dispor até 30 dispositivos por pastilha (*chip*).

MSI (Medium Scale Integration), integração em média escala – Corresponde aos CI com várias centenas de componentes, podendo possuir de 30 a 1000 dispositivos por pastilha (estes circuitos incluem decodificadores, contadores, etc.).

LSI (Large Scale Integration), integração em grande escala – Contém milhares de componentes podendo possuir de 1000 até 100 000 dispositivos por pastilha (estes circuitos normalmente efectuam funções lógicas complexas, tais como toda a parte aritmética duma calculadora, um relógio digital, etc.).

VLSI (Very Large Scale Integration), integração em muito larga escala – São os CI com um número de componentes compreendido entre 100 000 e 10 milhões de dispositivos por pastilha (são utilizados na implementação de microprocessadores).

ULSI (Ultra Large Scale Integration), integração em escala ultra larga – São os CI com mais de 10 milhões de dispositivos por pastilha.

2.4.3.3 Transístores

Um transístor (Figura 2.9) é um dispositivo de semicondutor usado geralmente para amplificar ou interromper sinais eléctricos [31,39]. Alguns transístores são usados individualmente mas a maioria encontra-se em circuitos integrados. Os transístores modernos são divididos em duas categorias principais: transístor de junção bipolar (BJTs) e transístor de efeito de campo (FETs). O primeiro transístor foi construído em germânio, não sendo este material usado actualmente. Os materiais mais utilizados na sua fabricação são o silício, o gálio e alguns óxidos.

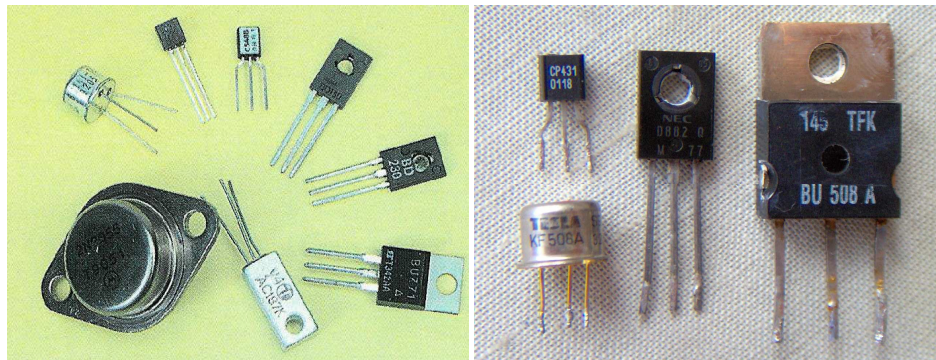


Figura 2.9 – Tipos de transístores [39].

2.4.3.4 Tirístores

O tiristor (Figura 2.10) é constituído por quatro camadas de semicondutores de silício. Os tirístores são usados no controle de potência, sendo o tiristor de uso mais difundido o SCR (Retificador Controlado de Silício). Existem ainda outros tipos, tais como: LASCR (SCR activado por luz), TRIAC (tiristor triodo bidirecional), DIAC (tiristor diodo bidirecional) e GTO (tiristor comutável pela porta) [40].



Figura 2.10 – Tipos de tirístores [40].

2.5 Composição das placas de circuito impresso

As placas de circuito impresso são compostas por diferentes metais e ligas metálicas assim como compostos orgânicos e inorgânicos, podendo os vários materiais presentes ser divididos em três grupos distintos: plásticos, metálicos e cerâmicos.

Os diversos componentes existentes nas placas de circuito impresso também são constituídos por materiais diferentes, verificando-se uma vastíssima gama de elementos presentes na sua composição.

No Quadro 2.1 apresentam-se composições elementares por elemento ou material existentes na composição das PCI's, que foram recolhidas na bibliografia. Pode observar-se pelos valores registados a elevada variabilidade nas composições embora dentro de ordens de grandeza compatíveis. Em certos materiais como os cerâmicos e os plásticos, subsistem quase sempre algumas dúvidas quanto às composições que são apresentadas na literatura nomeadamente no que se refere à distinção entre composições elementares e por materiais. Os materiais cerâmicos podem incluir, sílica, alumina, titanatos (de bário, p.ex.), entre outros, sendo por vezes difícil distinguir, se o alumínio, o silício, o bário, ou o titânio apresentados numa análise

elementar contêm (ou não) a parte destes elementos que está na forma cerâmica. Quanto aos plásticos, a sua composição em peso é muitas vezes determinada por separação física e pesagem. Desta forma, determinados componentes que possam estar incluídos no compósito plástico e que não são de natureza orgânica, também são contabilizados nesse peso, como é o caso da fibra de vidro.

Ao nível dos metais, destaca-se claramente o teor de cobre (10-27%), sendo os metais secundários o Al, Pb, Zn, Ni, Fe e Sn (com teores variáveis até aos 8%, mais frequentemente entre 1 e 5%) e os restantes metais são elementos menores ou vestigiais. Justifica-se assim que o processamento de PCI's seja habitualmente baseado em processos da metalurgia do cobre.

Quadro 2.1 – Composição química por elemento ou material das PCI's.

Metais principais e secundários						
Elemento	Concentração (%) / Ref. bibliográfica					
Fe	7,9 [41]	7,4 [42]	5,3 [43]	12,0 [44]	7,0 [45]	4,5 [46]
Cu	18,0 [41]	23,7 [42]	26,8 [43]	10,0 [44]	20,0 [45]	14,3 [46]
Al	7,8 [41]	4,6 [42]	6,6 [43]	7,0 [44]	5,0 [45]	2,8 [46]
Ni	0,31 [41]	1,8 [42]	0,47 [43]	0,85 [44]	1,0 [45]	1,1 [46]
Pb	1,5 [41]	3,6 [42]	1,2 [44]	1,5 [45]	2,2 [46]	
Sn	1,2 [41]	3,3 [42]	1,0 [44]	2,9 [45]	2,0 [46]	
Zn	1,4 [41]	0,33 [42]	1,5 [44]	0,4 [46]		
Ti	3,4 [41]					
Metais nobres						
Elemento	Concentração (ppm) / Ref. bibliográfica					
Ag	630 [41]	800 [42]	300 [43]	280 [44]	1000 [45]	640 [46]
Au	100 [41]	800 [42]	80 [43]	110 [44]	250 [45]	570 [46]
Pd	30 [41]	200 [42]	110 [45]	120 [46]		
Pt	60 [42]	37 [45]	3 [47]			
Metais menores e vestigiais - Perigosos						
Elemento	Concentração (ppm) / Ref. bibliográfica					
As	27 [41]	100 [43]				
Bi	560 [41]	1700 [43]				
Cd	700 [42]	150 [43]	400 [46]			
Cr	310 [41]	500 [43]				
Sb	1100 [41]	7400 [42]	600 [43]	4500 [46]		
Hg	20 [42]	1 [43]	9 [45]			

Quadro 2.1 (continuação) - Composição química por elemento e material das PCI's.

Metais menores e vestigiais - Outros				
Elemento	Concentração (ppm) / Ref. bibliográfica			
Co	140 [42]	80 [45]		
Mo	260 [42]	30 [43]	160 [45]	
Mn	4700 [43]			
Sr	10 [43]			
Ba	200 [43]			
Zr	30 [43]			
Be	1,1 [46]	89[46]		
Metais menores e vestigiais - Raros				
Elemento	Concentração (ppm) / Ref. bibliográfica			
Ta	310 [42]	190 [45]		
Ce	80 [42]	51 [45]		
La	50 [42]	29 [45]		
Ga	35 [43]			
Se	41 [43]			
Sc	55 [43]			
Te	1 [43]			
Halogéneos				
Elemento	Concentração (%) / Ref. bibliográfica			
Br	0,44 [41]	4,5 [42]	0,54 [43]	2,7 [46]
Cl	0,47 [41]	1,7 [43]		
F	0,094 [43]			
I	0,02 [43]			
Plásticos e Cerâmicos				
Material	Concentração (%) / Ref. bibliográfica			
Plásticos	41 [41]	50 [42]	23 [45]	30 [46]
Cerâmicos	19 [41]			

2.5.1 Plásticos

Os plásticos contidos nas PCI são provenientes sobretudo da resina epóxi (Figura 2.11) reforçada com fibra de vidro e que contém retardadores de chama. A resina epóxi além de ser um componente da matriz de suporte do circuito é também usada como revestimento de alguns circuitos paralelos (p.ex híbridos) ligados à placa. Os plásticos encontram-se ainda como suporte, revestimento protector e isolante em alguns componentes (resistências, condensadores, *chips*) casos do polipropileno, poliestireno e poliéster, mas em menores quantidades comparativamente com a resina epóxi. O nylon e o poliuretano são usados por vezes em pequenas quantidades. Os plásticos representam cerca de 30% em peso dos materiais constituintes das PCI.

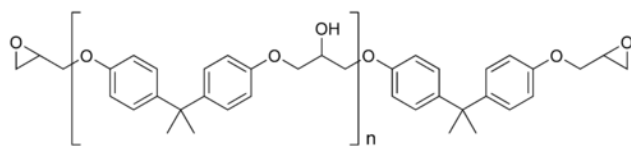


Figura 2.11 – Fórmula estrutural do polímero de resina epóxi.

Os retardadores de chama são substâncias químicas que ao serem adicionados aos materiais (como é o caso das placas de circuito impresso) durante ou após o processo de fabrico, permitem a inibição ou até mesmo a supressão do processo de combustão, podendo interferir a vários níveis como, aquecimento, decomposição, ignição ou propagação da chama. Estas substâncias podem ser de vários tipos: retardadores de chama bromados, retardadores de chama clorados, retardadores de chama contendo fósforo, retardadores de chama contendo azoto e retardadores de chama inorgânicos.

Os retardadores de chama têm como propriedades, baixas perdas eléctricas e altas frequências, baixa absorção de humidade, elevada resistência mecânica e rigidez e resistência à inflamabilidade. São vulgarmente éteres difenólicos polibromados (PBDE), bifenilos polibromados (PBB) ou ciclohidrocarbonetos bromados. Na Figura 2.12 encontra-se ilustrado o Tetrabromobisfenol A, muito usado nas resinas epóxi das PCI. Muitos dos PBDE e PBB são hoje em dia proibidos por serem potencialmente perigosos [48].

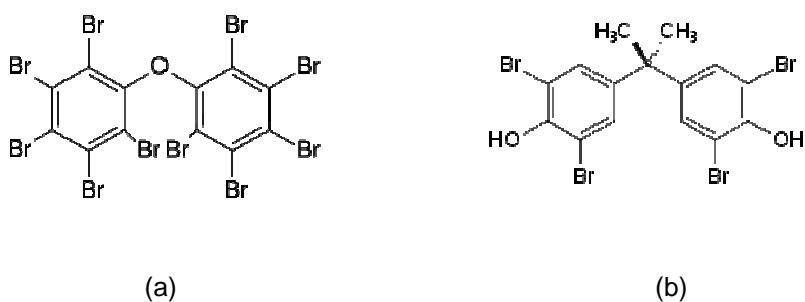


Figura 2.12 – Retardadores de chama. (a) Éter Decabromodifenílico – decaBDE e (b) Tetrabromobisfenol A – TBBPA.

2.5.2 Metais

As placas de circuito impresso são compostas por uma grande variedade de metais, sendo possível encontrar como metais de base (ferrosos e não ferrosos) o cobre, ferro, alumínio, chumbo e estanho; como metais raros o tântalo, como metais nobres o ouro, a prata, a platina e o paládio. Encontram-se também presentes metais perigosos/tóxicos como o crómio, chumbo, berílio, mercúrio e cádmio e ainda outros metais pesados como o zinco e o níquel. Podem ainda ser detectadas concentrações extremamente baixas de outros elementos, tais como por exemplo o antimónio e o manganês.

2.5.2.1 Metais ferrosos

O ferro e suas ligas não são muito utilizados nas PCI, sendo apenas encontrado como constituinte das ligações (fichas) das placas ao exterior. Se estas partes forem removidas da placa durante o desmantelamento, o teor em ferro das PCI será normalmente pequeno. Contudo, pode ser encontrado algum ferro em componentes magnéticos.

2.5.2.2 Metais não ferrosos

O cobre é o principal metal usado nos circuitos electrónicos, constituindo as pistas do circuito impresso e a maioria dos pinos de ligação e fazendo ainda parte da constituição de alguns componentes electrónicos. O alumínio também é usado como suporte de alguns constituintes e também na composição de alguns componentes (p.ex. em condensadores). O estanho está presente na constituição das soldas e revestimentos anticorrosivos de outros metais. O zinco é utilizado como constituinte de alguns componentes (e.g. varistores de ZnO) e em soldas Sn-Zn. O níquel e o crómio também aparecem como constituintes de determinadas ligas metálicas usadas em diferentes componentes (p.ex. fios e filmes condutores em resistências). O cobalto também pode aparecer em pequenos teores em alguns componentes.

2.5.2.3 Metais nobres

Os metais nobres têm várias aplicações nos circuitos electrónicos, nomeadamente em sistemas de contacto devido à sua elevada estabilidade química e excelente condutividade, que são dois requisitos fundamentais para permitir condução de electrões com elevado desempenho e fiabilidade em componentes miniaturizados. São eles o ouro, a prata, a platina e o paládio. Os metais do grupo da platina são usados como revestimentos de contactos de relés / interruptores e em sensores. O ouro é usado como revestimento (por electrodeposição) de pinos de ligação de *micro-chips* e nos próprios circuitos integrados, e também em contactos de relés. As espessuras dos revestimentos são normalmente muito finas. A prata é usada também

como condutor em componentes de tecnologias híbridas (pastas condutoras) e em conectores. É ainda utilizada como constituinte de resistências de precisão e potenciômetros.

2.5.2.4 Metais tóxicos

O chumbo aparece essencialmente como componente de soldas, mas nas placas actualmente comercializadas na Europa este elemento deve ser banido. O cádmio pode estar presente em determinadas resistências do tipo SMD e detectores. Quanto ao mercúrio, pode utilizar-se como constituinte em relés, interruptores e alguns sensores, embora o seu uso esteja actualmente proibido. O antimónio é também utilizado em soldas, no revestimento do cobre ou ligado a este nos pinos de conexão, como dopante de semicondutores e também como aditivo de alguns compósitos poliméricos retardadores de chama. O arsénio usa-se em LED's, transistores, amplificadores e como dopante em semicondutores.

2.5.2.5 Outros metais (leves)

O titânio encontra-se presente nos revestimentos de tinta usados em alguns componentes (resistências, condensadores). Alguns metais leves (magnésio, berílio) podem também encontrar-se em componentes electrónicos, embora em teores vestigiais.

2.5.2.6 Outros metais (raros)

Alguns metais raros e valiosos também podem ser encontrados nas PCI, vulgarmente em baixos teores. O germânio é um semiconductor alternativo ao silício no fabrico de circuitos integrados, enquanto que outros elementos como o gálio e o índio se usam como dopantes desses semicondutores. O índio também é utilizado em transistores e rectificadores. O tântalo é outro metal raro utilizado em condensadores. Outros elementos vestigiais que podem ser encontrados em componentes de PCI são as terras raras (cério, térbio, ítrio), o ruténio, o ródio, o bismuto, o selénio e o nióbio.

2.5.3 Cerâmicos

Os materiais cerâmicos presentes nas placas de circuito impresso são sobretudo a alumina usada no substrato das resistências, a sílica e os óxidos alcalino-terrosos. São também usados materiais cerâmicos como os titanatos, especialmente o titanato de bário, como dieléctricos em condensadores.

2.6 Efeitos toxicológicos das substâncias perigosas contidas em EEE

Do ponto de vista ambiental e de saúde pública as substâncias presentes em componentes de equipamentos eléctricos e electrónicos que apresentam maior perigosidade são os metais pesados como o chumbo, o mercúrio, o cádmio e o crómio hexavalente, as substâncias halogenadas como os clorofluorocarbonetos (CFC), os bifenilos policlorados (PCB), o cloreto de polivinil (PVC) e os retardadores de chama bromados, bem como o amianto e o arsénio.

O chumbo encontra-se por exemplo, no vidro dos tubos de raios catódicos e em algumas soldas, em componentes electrónicos e em lâmpadas fluorescentes. O mercúrio é utilizado nas lâmpadas fluorescentes. O cádmio está presente em alguns tipos de baterias e na composição de alguns plásticos assim como na camada luminosa existente em ecrãs de televisões a cores.

O chumbo, o cádmio, o mercúrio, e o crómio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo não desempenhando funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais. Ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração. Os processos metalúrgicos, contribuíram para o aumento de danos tanto nos seres humanos como no ecossistema, devido aos efeitos tóxicos gerados pela produção destes metais.

Qualquer substância é potencialmente tóxica dependendo da dose e duração da exposição a que um organismo fique sujeito, havendo várias formas das substâncias químicas provocarem disfunções no organismo e que incluem efeitos irritantes e corrosivos, toxicidade aguda e crónica, efeitos no sistema nervoso, incapacidade de reprodução das células ou organismos, danos no sistema hormonal entre outros. No Quadro 2.2 [49] estão resumidos os principais efeitos toxicológicos das substâncias perigosas que constituem os componentes dos computadores, bem como a concentração em que se encontram.

Os EEE têm um impacto muito significativo no ambiente tanto aquando da sua produção, como durante o seu uso e finalmente quando são depositados por chegarem ao fim da sua vida útil. Assim, é extremamente importante que determinados componentes como as placas de circuito impresso que contêm um grande número de elementos tóxicos, sejam primeiro tratados e não depositados directamente em aterro, onde essas substâncias poderão ser lixiviadas. O cádmio tem uma persistência elevada no ambiente, contudo devido às pequenas concentrações em que se encontra nos REEE, é mais preocupante apenas para os trabalhadores durante os processos de montagem e reciclagem dos EEE. Quanto ao crómio VI, tem crescido a preocupação com este elemento devido à sua toxicidade e ao potencial de lixiviação, enquanto o berílio devido ao facto de ser menos usado só apresenta problemas mais graves associados à montagem e desmontagem dos EEE. Relativamente aos retardadores de chama bromados (BFR) contido nos plásticos ou o cádmio podem ser lixiviados contaminando o solo e águas

subterrâneas juntamente com outros componentes destes compostos e misturas. Os BFR's são os constituintes que devido à sua toxicidade apresentam maior problema para os seres humanos e ambiente [49].

Quadro 2.2 – Substâncias tóxicas nos EEE, respectivas quantidades, aplicações e impactos na saúde.

Substância	Quantidade (%p)	Aplicação	Impactos na Saúde
Plásticos (incluindo PVC)	23 %	Cabos, caixa do computador	Vários tipos de cancro, disfunção do sistema endócrino. No fabrico de PVC há emissão de dioxinas e furanos altamente tóxicos que são libertados quando os materiais onde estão contidos são queimados.
Chumbo	6%	Solda das PCI's e outros componentes; painéis de vidro nos monitores CRT	Acumula-se no ambiente e tem efeitos agudos e altamente tóxicos nas plantas, animais e microorganismos. Causa danos no sistemas nervoso e sanguíneo, rins e efeitos graves no desenvolvimento cerebral infantil.
Bário	0,03%	Tubos de vácuo nos monitores CRT	A curta exposição ao bário pode causar edema cerebral, fraqueza muscular, danos no coração, fígado e baço.
Berílio	0,02%	Usado na condutividade térmica	Identificado recentemente como cancerígeno para o ser humano. A exposição pode causar cancro do pulmão e doenças da pele.
Cádmio	0,01%	Resistências SMD, detectores de infravermelhos, semicondutores, modelos antigos de CRT, usado também como estabilizador do plástico	Compostos tóxicos que se acumulam no organismo especialmente nos rins. Pode ser absorvido pelas vias aéreas ou por ingestão através da alimentação.
Crómio (VI)	0,006%	Grande parte já eliminado, mas ainda com uso limitado como protector anti-corrosão.	Altamente tóxico, passando facilmente através da membrana celular; mesmo em pequenas concentrações causa fortes reacções alérgicas (p.ex. bronquite asmática); pode causar danos no DNA.
Selénio	0,002%	Usado em rectificadores e PCI's.	Exposição a elevadas concentrações de compostos com selénio causa perda de cabelo, unhas frágeis e disfunções neurológicas.
Mercúrio	0,002%	Sensores e interruptores das PCI's, baterias, PCI's e tubos de écrans planos.	Causa danos cerebrais, acumulando-se no cérebro, fígado e rins. Acumula-se facilmente em organismos vivos especialmente nos peixes.
Arsénio	0,001%	Agente dopante em transístores e PCI's.	A exposição crónica pode originar várias doenças de pele e diminuir a velocidade de condução nervosa, pode causar cancro do pulmão que é geralmente fatal.
PCB's (Polychlorinated biphenyls)	Encontrado apenas em equipamentos antigos	Condensadores e transformadores	Afecta os sistemas imunológicos, hormonais, nervosos e enzimáticos tendo por isso impacto em quase todos os órgãos. É considerado pelas agências de saúde cancerígeno para os animais e provavelmente também para o homem.

Capítulo 3

Caracterização dos Processos de Reciclagem

3.1 Introdução

Como já referido, os REEE contêm uma grande variedade de substâncias, muitas das quais tóxicas. É assim necessário desenvolver formas de reciclagem dos REEE não só para evitar os impactos negativos na saúde mas também devido aos benefícios económicos que daí advêm uma vez que estes resíduos são ricos em metais, em particular as placas de circuito impresso, componentes essenciais de grande parte dos EEE [50].

Para que um processo de reciclagem seja bem sucedido deve ter em consideração não só a recuperação dos elementos com valor mas também os custos que lhes estão inerentes. A reciclagem das PCI's apresenta-se como um desafio devido à heterogeneidade dos materiais que a constituem e à complexidade com que estão agregados entre si, que pode originar dificuldades técnicas e económicas. Dentro dos metais constituintes das placas, o cobre é vulgarmente o mais vantajoso do ponto de vista económico, mas os metais nobres também são normalmente visados nos processos de recuperação. Estes processos podem envolver etapas

mecânicas/físicas e químicas/metalúrgicas, sempre focadas no comportamento metalúrgico do cobre. Neste capítulo apresenta-se uma revisão dos processos e das alternativas de tratamento das PCI's, e referem-se os trabalhos técnico-científicos publicados sobre este tema. Por se achar relacionado com o trabalho, inicia-se com uma breve referência à recuperação de cobre de recursos primários.

3.2 Processamento do cobre de recursos primários

Como já referido, o cobre é o principal componente metálico das PCI's. Este metal encontra-se presente na crosta terrestre principalmente na forma de sulfuretos tais como a calcopirite (CuFeS_2), a bornite (Cu_5FeS_4) e a calcocite (Cu_2S). O minério de cobre encontra-se também na forma oxidada (carbonatos, óxidos, silicato e sulfatos), mas em muito menor quantidade.

As reservas de cobre conhecidas na Terra foram estimadas em 31 anos [51], podendo no entanto terminar antes disso dependendo do crescimento ao ano.

A utilização do cobre data de há mais de 10 000 anos, no entanto mais de 95% de todo o minério de cobre explorado foi extraído a partir do ano de 1900. Países como a Índia e a China competem para alcançar os países ocidentais levando a que as reservas de cobre comecem a escassear. Actualmente a principal fonte de minério de cobre é a calcopirite (CuFeS_2), a qual contribui com cerca de 50% para a produção de cobre.

Os minérios oxidados de cobre são facilmente lixiviados pelo ácido sulfúrico, pelo que o seu processamento é do tipo hidrometalúrgico, envolvendo lixiviação, extracção com solventes e electrodeposição. Estes processos são geralmente mais económicos do que os usados nos sulfuretos de cobre, de índole principalmente pirometalúrgica. Os sulfuretos são resistentes à lixiviação com o ácido sulfúrico, sendo primeiro submetidos a uma ustulação parcial e depois processados em fornos de fusão através de uma fusão para mate, para recuperar o cobre. Também se podem usar processos de biolixiviação, através de oxidação por bactérias em que os sulfuretos são oxidados a sulfatos solúveis em água, aplicando-se então também as técnicas de extracção com solventes e electrodeposição para fazer a recuperação do cobre a partir da solução de lixiviação [52].

Extracção do cobre a partir do minério na forma de sulfureto

Aproximadamente 90% do cobre primário mundial existe na forma de sulfureto. O seu teor em cobre é vulgarmente pequeno (~1-6%) para poder ser alimentado directamente aos fornos metalúrgicos, porque seria energeticamente proibitivo. Usam-se assim processos de concentração física (tipicamente por flutuação) para obter concentrados de cobre que contêm entre 20-30% de cobre, que já podem ser processados por pirometalurgia.

O processo pirometalúrgico envolve 3 passos que são: ustulação parcial, fusão e conversão.

Ustulação parcial: O concentrado de calcopirite é sujeito a um processo térmico de ustulação, libertando parte do enxofre (designado de lábil).

Fusão para mate: O objectivo desta etapa é a de obter uma fase líquida de sulfureto (mate) e que contém todo o cobre da carga (por isso também se designa esta operação de fusão para mate) e outra fase líquida de escória rica em ferro e praticamente livre de cobre.

Conversão: A conversão em cobre consiste em oxidar (com ar) a fase líquida resultante da fusão e que contém os sulfuretos de cobre. Nesta etapa o ferro residual e o enxofre são removidos resultando daí a produção de cobre metálico com boa pureza.

O cobre assim produzido tem de ser ainda refinado por processos electroquímicos (electrorefinação) de forma a aumentar o grau de pureza (>99,99%).

Extracção do cobre a partir de minério na forma de óxido

Apesar do cobre se encontrar geralmente na forma de sulfuretos também pode existir na forma oxidada como carbonatos, óxidos, silicatos e sulfatos. Estes óxidos quando estão presentes no minério em quantidade suficiente podem ser reduzidos pirometalúrgicamente a cobre impuro num forno do tipo *Water-jacket*. Contudo o minério oxidado tem pouco cobre para poder ser reduzido directamente por pirometalurgia. Além disso, a maior parte destes óxidos não podem ser concentrados eficientemente por flutuação, sendo portanto tratados mais eficientemente por métodos hidrometalúrgicos, ou seja por lixiviação com ácido sulfúrico seguido de separação/purificação por extracção com solventes, e recuperação do metal puro por precipitação ou electrólise do cobre a partir da solução. Este processo hidrometalúrgico também se aplica, em pequena escala, a minérios de sulfuretos, mas neste caso a lixiviação tem que ser realizada em autoclave e na presença de oxidantes (como Fe^{3+} ou O_2).

3.2.1 Dados estatísticos das reservas, produção e preço do cobre

O cobre é o terceiro metal mais consumido a nível mundial, a seguir ao ferro e alumínio. Segundo o ICSG (International Copper Study Group) a extracção de cobre a partir de minérios aumentou 18% durante a última década, passando de 13,6 para 16,1 milhões de toneladas entre 2001 e 2010 (Figura 3.1). O concentrado de cobre aumentou 16% enquanto a produção de cobre por extracção com solventes e electrólise (SX-EW) aumentou 28%. Durante este período de 10 anos, a produção mundial de refinado aumentou 22%, passando de $15,6 \times 10^6$ t em 2001 para $19,1 \times 10^6$ t em 2010 correspondendo a uma taxa de crescimento médio anual de 2,3% [53]. Pelos dados apresentados, conclui-se que o cobre tem uma elevada procura a nível mundial sendo essencial em muitos sectores da sociedade.

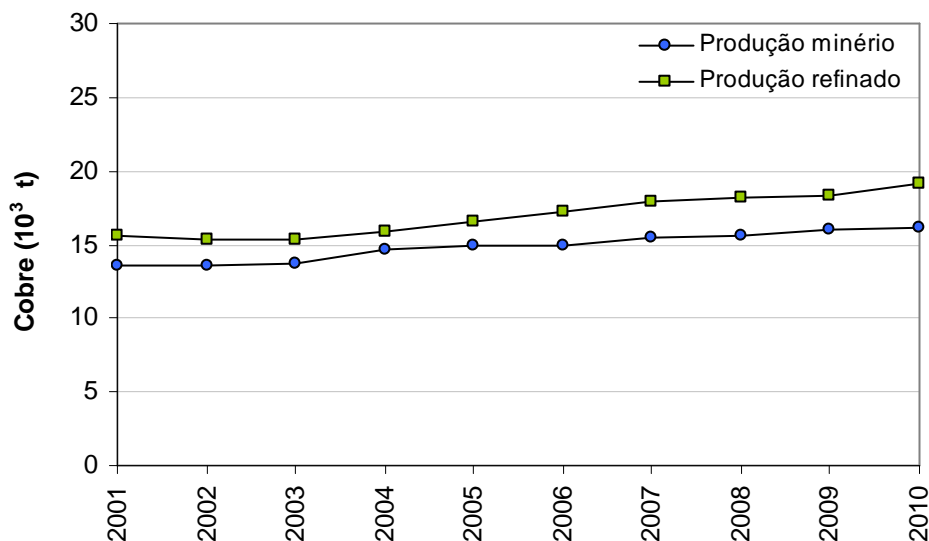


Figura 3.1 – Produção mundial de minério de cobre e de refinado de cobre entre 2001 e 2010 segundo o ICSG.

De acordo com o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) [54] estima-se que as reservas mundiais de cobre sejam cerca de 937 milhões de toneladas, encontrando-se distribuídas por vários países. Contudo são cinco os países que detêm as maiores concentrações controlando em conjunto mais de 2/3 das reservas mundiais, detendo só o Chile cerca de 38,4% (Quadro 3.1).

Quadro 3.1 – Reservas mundiais de cobre [54].

País	Reservas de Cobre (10 ⁶ t)	(%)
Chile	360	38,4 %
Estados Unidos	70	7,5 %
China	63	6,7 %
Peru	60	6,4 %
Polónia	48	5,1 %
Austrália	43	4,6 %
México	40	4,3 %
Indonésia	38	4,1 %
Zâmbia	35	3,7 %
Rússia	30	3,2 %
Canadá	20	2,1 %
Cazaquistão	20	2,1 %
Brasil	14,3	1,5 %
Outros	95,7	10,2 %
Total Mundial	937	100,0 %

Como se pode observar pela Figura 3.2, durante os primeiros quatro anos da década passada, os preços do cobre mantiveram-se constantes com o valor médio de 1682US\$/t preço corrente ou 1631US\$/t preço constante em 2000. Em 2004/2005 os preços aumentaram para cerca de 3000US\$/t e só em meados de 2006 é que os preços subiram consideravelmente para valores acima de 7000US\$/t [55].

Durante 2007 e na primeira metade de 2008 os preços do cobre permaneceram a níveis muito elevados, tanto os preços constantes como os preços correntes, apresentando os valores médios respectivamente de 7126US\$/t e 8119US\$/t. Estes valores foram mais do triplo dos preços médios verificados nos primeiros cinco anos da década passada. O aumento dos preços em 2004/2005 correspondeu a uma diminuição nos *stocks* que teve início em meados de 2002 devido à grande procura [55].

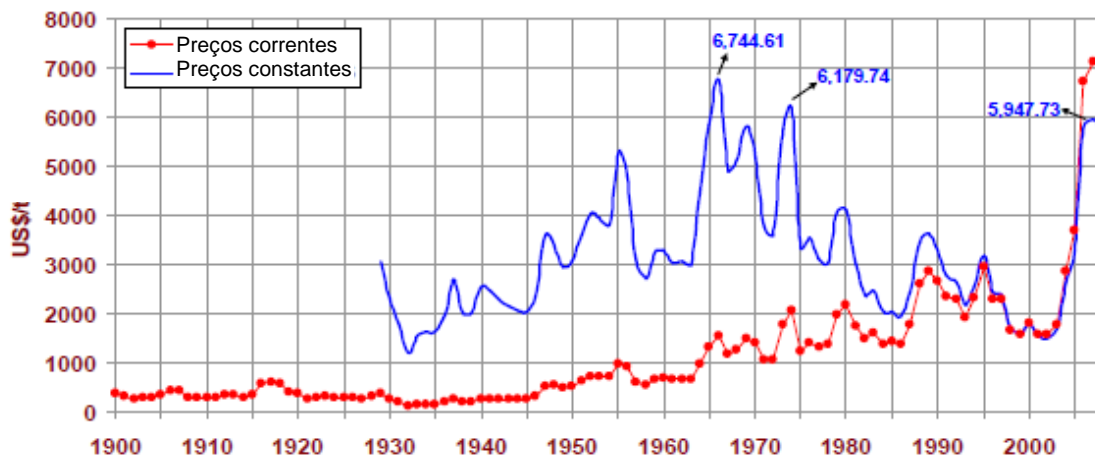


Figura 3.2 – Preços correntes e constantes para o cobre entre 1900 e 2008 segundo o ICSG [55].

Em Portugal a exploração de cobre é feita nos Jazigos de Neves-Corvo, detendo reservas de cerca de 32 milhões de toneladas de minérios cupríferos com teor médio em cobre de aproximadamente 5,2% e de aproximadamente 1,8 milhões de toneladas de minério estanífero com teores de 2,4% Sn e 9,5% Cu. Estes teores são muito elevados no caso do cobre, sendo a mina de Neves-Corvo consideradas uma das mais importantes da Europa [56].

3.3 Processos de reciclagem aplicáveis a placas de circuito impresso

Os processos actuais de reciclagem das placas de circuito impresso incluem a associação de métodos físicos, químicos e térmicos, estando as tecnologias de tratamento associadas às áreas da metalurgia (pirometalurgia, hidrometalurgia e electrometalurgia) e do processamento físico [57-59].

A reciclagem de PCI é um processo bastante complexo devido à grande heterogeneidade dos materiais que fazem parte da sua composição. Na figura 3.3 encontra-se esquematizado o processo global de reciclagem [44] que inclui os processamentos físico e metalúrgico.

Assim, os métodos de reciclagem incluem três etapas:

- desmontagem e triagem;
- processamento físico;
- processamento metalúrgico.

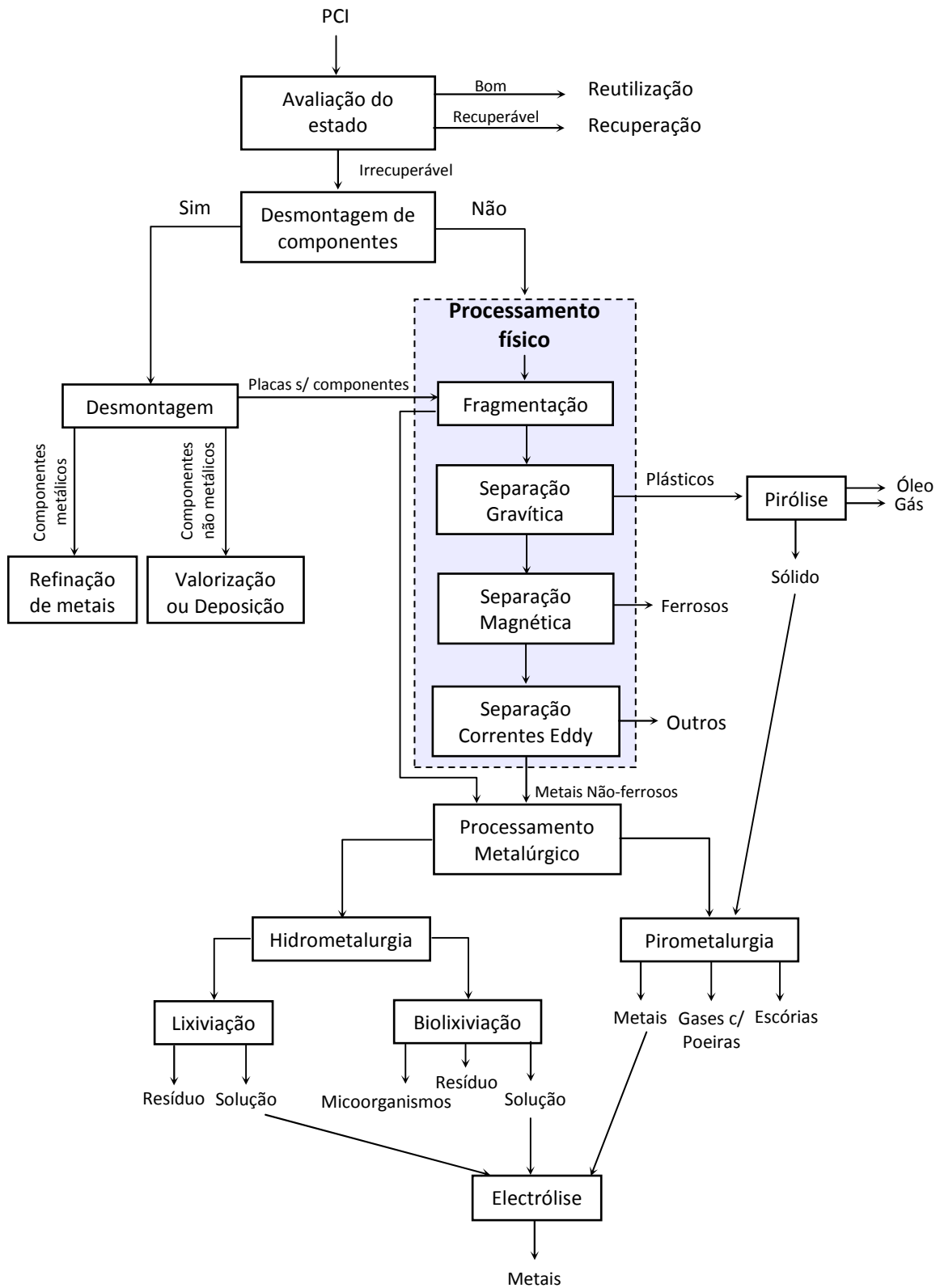


Figura 3.3 – Diagrama geral dos vários processos de tratamento de resíduos de PCI [44].

3.3.1 Desmontagem e triagem

A operação de desmontagem consiste em retirar as PCI's dos equipamentos electrónicos, operação que é normalmente realizada de forma manual, por ser difícil implementar processos mecânicos que se adaptem a todos os tipos e formas de equipamentos que contêm PCI's. A verificação do estado das PCI's é a etapa seguinte. Se as PCI's estiverem em boas condições operacionais são reutilizadas, podendo voltar a ser usadas noutro equipamento. Caso contrário podem ser reparadas, se aplicável, de modo a ficarem em boas condições de operacionalidade [60]. Desta forma é prolongado o tempo de vida útil destes componentes. Esta é uma opção que deve ser prioritária, permitindo a sua reutilização em mercados secundários.

A desmontagem dos componentes que estão inseridos nas PCI's possibilita a separação dos diferentes materiais que compõem os diversos componentes, podendo assim seguir processos de tratamento apropriados com vista à sua reciclagem. Nesta opção, os componentes metálicos podem ser valorizados, em refinarias de metais como é o caso de componentes ricos em metais nobres, podendo os restantes materiais como os cerâmicos, vidros e polímeros ser valorizados por outras vias uma vez que os processos metalúrgicos não estão adaptados à sua recuperação. A última alternativa é a deposição em aterro [61].

As vantagens que advêm da etapa da desmontagem e triagem de materiais são [61]:

- recuperação de componentes que ainda possam estar em condições de reutilização;
- remoção e isolamento de componentes potencialmente perigosos, dando-lhe um destino apropriado que minimize os eventuais impactos ambientais negativos (p.ex. emissões perigosas durante os subseqüentes processos de reciclagem das placas) ou que impeça a contaminação dos produtos de valor a produzir;
- separação de fracções por tipos de materiais (p.ex., metais, fracções ricas em polímeros, fracções ricas em cerâmicos);
- separação de componentes que tenham elevado valor económico, para processamento diferenciado e valorização, como *micro-chips* e componentes contendo metais nobres.

A principal desvantagem da etapa de desmontagem e triagem é o custo que acarreta. As PCI são construídas de forma compacta, tendo na sua constituição peças muito pequenas fixas à matriz, sendo difícil a sua remoção o que torna os processos manuais de desmontagem muito difíceis. Os processos automáticos, além de não serem fáceis de implementar, são ainda pouco viáveis economicamente apesar de estarem alguns já desenvolvidos.

Estes processos de desmontagem de componentes das PCI, baseiam-se na aplicação de forças mecânicas, acompanhadas de tratamentos térmicos que têm como objectivo a fusão das soldas. Os procedimentos adoptados dependem do tipo de inserção dos componentes.

Os processos de desmontagem podem dividir-se em – selectivos e simultâneos [62]. Na desmontagem selectiva, os componentes a desmontar são identificados por processos de detecção, e retirados com ferramentas de precisão adequadas. Na desmontagem simultânea, é feita a remoção global dos componentes (em conjunto) os quais são posteriormente triados usando sistemas de detecção/actuação. Dado que a maior parte das peças são soldadas à placa (SMD e THD), a sua remoção implica quase sempre o aquecimento desta para permitir a dessoldagem, que pode ser realizada especificamente num componente, ou na placa inteira quando é o caso de se pretender uma remoção conjunta.

Na remoção mecânica, as forças aplicadas dependem da adesão da solda ou da cola e do tipo de material e quantidade de pinos que suportam o componente. Nos componentes que estão apenas encaixados, o processo de desencaixe mecânico será suficiente, não sendo portanto necessário o aquecimento.

No processo de desmontagem selectiva, é feito primeiro o reconhecimento da placa e dos seus constituintes, sendo para isso usados sistemas de imagem 2D, 3D, radiografias e imagens de infravermelho. Estes sistemas permitem detectar as peças que depois são retiradas pelo processo mecânico de remoção. Na desmontagem simultânea, após remoção conjunta dos componentes, é feita a sua identificação ou triagem usando-se sistemas de detecção (autómatos detector-actuator) que se baseiam em propriedades físicas e químicas dos componentes, como a forma/geometria (sensores de análise de imagem), densidade, propriedades magnéticas e composição química (sensores de raios-X). Todos estes sistemas funcionam segundo uma metodologia sequencial idêntica: (1) identificação de propriedades com sensores apropriados; (2) comparação dos sinais obtidos com bases de dados previamente estabelecidas; (3) decisão e comunicação ao actuator; (4) actuação (com braço-robot ou outro dispositivo actuator mecânico ou pneumático) [63].

Foram também propostos sistemas de desmontagem que combinam os processos anteriormente descritos. Na fase inicial é feita habitualmente a remoção de componentes potencialmente perigosos, como é o caso das pilhas, caso existam. Outros componentes com valor, por exemplo os que contêm metais preciosos, podem também ser recolhidos na fase inicial, se tiverem formas, dimensões e condições de acessibilidade adequadas, como é o caso de *chips* de memórias e CPU's. Em alguns casos, quando é possível, podem simplesmente retirar-se as películas de metal nobre utilizadas no revestimento destes dispositivos, usando lâminas apropriadas. O passo seguinte é a desmontagem selectiva e automática de outros componentes de maior valor, que convém obter desde logo separadamente. A fase final será a desmontagem simultânea dos restantes componentes da placa e sua subsequente triagem.

Estes sistemas automáticos de desmontagem e triagem são complexos e estão ainda em fase de desenvolvimento. A sua implementação industrial em larga escala está ainda dependente de melhorias tecnológicas e da diminuição dos custos.

Após esta fase as PCI prosseguem para o processamento físico propriamente dito.

3.3.2 Processamento físico

O processamento físico envolve a fragmentação das PCI e posterior separação dos materiais constituintes com base nas suas propriedades físicas, nomeadamente propriedades magnéticas, electrostáticas, tamanho de partículas e densidade, utilizando-se variados métodos de separação como por exemplo: separação magnética, separação electrostática, separação por densidade, separação por correntes de Foucault (correntes d'eddy), etc. [64].

3.3.2.1 Fragmentação

O processamento físico inicia-se com a fragmentação das PCI com ou sem componentes montados na superfície e tem como objectivo a redução de calibre e libertação de partículas de diferentes materiais. Esta operação também denominada de cominuição utiliza vários mecanismos, tais como pressão, impacto, abrasão ou corte que permitem reduzir o tamanho da sucata de PCI pelo movimento de “martelos” ou “lâminas” dentro de um compartimento fechado. Os moinhos usados industrialmente podem ser classificados de acordo com o seu funcionamento em moinhos com rotor horizontal e rotor vertical. No processamento deste tipo de resíduos, os moinhos com rotor horizontal permitem obter uma elevada libertação dos materiais. O uso de moinhos com rotor vertical está praticamente limitado ao processamento de resíduos electrónicos já fragmentados [65].

Estudos realizados [65] demonstraram que a fragmentação deverá permitir a obtenção de partículas de diâmetro inferior a 1 mm (tipicamente 0,5 mm ou menos, dependendo das tecnologias separativas subsequentes) para se conseguir uma libertação eficiente dos materiais. Os componentes das placas ligados mecanicamente podem ser separados e libertados através de uma trituração eficiente. Contudo, materiais ligados em formas mais coesas, nomeadamente na forma de compósitos ou revestimentos muito aderentes não serão separados por este tipo de tratamento, não sendo também possível por processamento físico, a separação de elementos agregados quimicamente (como metais na forma de ligas) [66].

Se o processamento seguir directamente a via química, portanto sem passar pela separação física, pode não ser necessária uma fragmentação muito eficiente. Um outro objectivo da redução de calibre é a diminuição do volume, para reduzir custos de transporte desde o desmantelador até ao reciclador.

3.3.2.2 Operações de separação física

Nos materiais constituintes dos resíduos de PCI, destacam-se os plásticos e os metálicos. Na sua separação utilizam-se operações baseadas em propriedades magnéticas, nomeadamente a separação dos metais ferrosos (ferromagnéticos) dos restantes materiais e posteriormente a separação dos metais não ferrosos (cobre, alumínio) com base em separadores por correntes de Foucault. Nestas operações, os materiais poliméricos passam sem alterações significativas. A separação electrostática é uma alternativa, sendo neste caso os materiais plásticos os que são objecto de actuação (carga por indução ou por contacto) tendo os metais um papel passivo. Outros processos físicos alternativos são os baseados nas diferenças de densidade entre plásticos e metais, nomeadamente a elutriação, a separação gravítica com meios densos, as mesas separadoras e a hidrociclonagem [24,67-69]. Outra técnica usada frequentemente é a flutuação, baseada nas propriedades superficiais de partículas de diferentes materiais, vulgarmente induzidas por aditivos.

a) Separação electrostática

A separação electrostática (Figura 3.4), é baseada na separação de partículas que, quando expostas a um campo eléctrico, ficam carregadas ou polarizadas de diferentes maneiras conforme a sua constituição: partículas não condutoras (p.ex., plásticos) ficam facilmente carregadas e são atraídas pela banda/tambor do separador, enquanto que as condutoras (p.ex., metais) não carregam, ficando livres. Nestes processos há sempre partículas que apresentam comportamentos intermédios, por variadas razões, nomeadamente por terem misturas de materiais (ineficiente libertação na fragmentação), ou por deficiências ou oscilações do processo (carga ineficiente, campo não uniforme, velocidade de alimentação desapropriada). As partículas intermédias originam perdas nas recuperações e têm vulgarmente de ser reprocessadas. Os separadores electrostáticos podem ser do tipo Corona (carga por indução ou de alta tensão, que separa materiais condutores de não condutores) ou do tipo triboelectrostáticos (carga por contacto, que pode separar partículas com condutividades bastante semelhantes). A separação electrostática dos metais e componentes plásticos das PCI tem sido bastante estudada [50,70-72]. A combinação de processos de separação electrostática (tipo Corona) na gama $-2+0,074$ mm, e separação da fracção mais fina por centrifugação (com concentrador “Falcon”) pode permitir atingir elevadas eficiências de separação [73]. Uma alternativa também desenvolvida foi a utilização de dois estágios de separação electrostática [74], o primeiro com menor tensão e o segundo com tensão mais elevada. Este esquema permite minimizar as perdas nos produtos intermédios, que ocorrem ao processar fracções com elevada gama granulométrica: com tensões elevadas as partículas condutoras muito pequenas são bombardeadas com uma descarga eléctrica sofrendo impacto no eléctrodo estático, enquanto que com baixas tensões não se consegue suficiente carga das partículas não metálicas de grande dimensão.

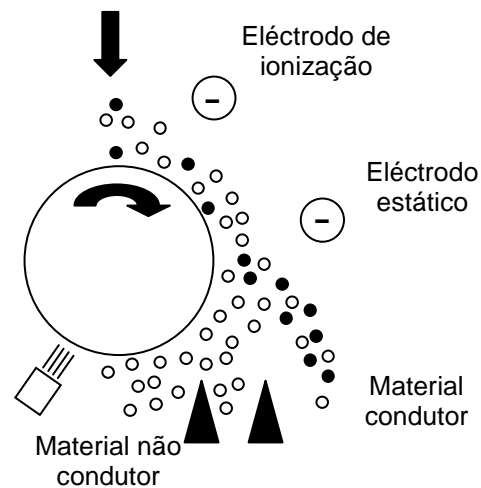


Figura 3.4 – Princípio de funcionamento da separação electrostática.

b) Separação por correntes de Foucault

A separação por correntes de Foucault ou correntes de eddy (“eddy current”), é um processo electromagnético que permite remover os elementos condutores não-ferrosos de uma mistura contendo elementos condutores e não-condutores. Este método baseia-se no facto de serem induzidas correntes de Foucault em partículas de material condutor não-ferroso devido a uma variação do campo magnético. A interacção entre as correntes de Foucault e o campo magnético leva a que sejam exercidas forças electromagnéticas nas partículas condutoras, o que faz com que a trajectória destas seja diferente da trajectória das partículas não-condutoras podendo assim ser separadas umas das outras [75].

A separação por correntes de Foucault é uma forma efectiva de recuperar os metais não-ferrosos condutores existentes no material resultante, após terem sido retirados os metais ferrosos aí existentes. O princípio de funcionamento da separação por correntes de Foucault, encontra-se esquematizado na Figura 3.5.

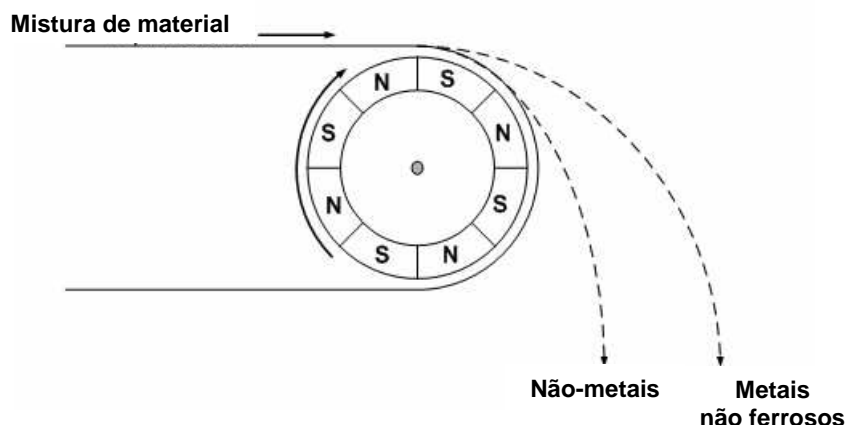


Figura 3.5 – Princípio de funcionamento da separação por correntes de Foucault.

Quando partículas metálicas condutoras entram num campo magnético alternado criado por um magneto que gira a grande velocidade, são geradas no interior das partículas, correntes de Foucault que se opõem ao campo criado. As partículas de metal são aceleradas e deflectidas pelo campo magnético. A força resultante depende da força do magneto e da condutividade das partículas. Enquanto as partículas estiverem neste campo, são geradas correntes de Foucault no seu interior. A magnitude da força resultante depende de vários parâmetros: massa, condutividade eléctrica, densidade e forma das partículas. Também os parâmetros operacionais tais como a intensidade do campo magnético e a velocidade das partículas relativamente ao magneto têm um grande efeito na eficiência da separação. A diferença na relação condutividade/densidade entre os diferentes materiais é o que torna possível a separação. Outros factores que afectam o movimento das partículas são o atrito e a elasticidade causados pelo contacto entre as partículas e o tapete de alimentação, a orientação inicial das partículas devido à sua forma irregular e a interacção partícula-partícula [76,77].

A eficiência conseguida na separação, é directamente proporcional à condutividade eléctrica das partículas e inversamente proporcional à sua densidade.

Esta técnica é particularmente atractiva na separação de metais condutores como o cobre e o alumínio, de substâncias como o vidro, cartão/papel, plásticos e metais pesados pouco condutores (como o zinco, o estanho e o chumbo). Esta técnica funciona melhor com partículas de maiores dimensões (> 5mm), embora nos últimos anos se tenham vindo a efectuar esforços para desenvolver esta tecnologia para partículas de menores dimensões [78].

c) Separação magnética

A separação magnética permite separar os materiais baseando-se nas suas propriedades magnéticas, uma vez que estes apresentam comportamentos diferentes quando sujeitos a um campo magnético [71]. Assim, denominam-se diamagnéticos os materiais que não possuindo magnetização (a campo nulo), apresentam uma magnetização contrária ao campo aplicado (ex: zinco, cádmio, cobre, prata, estanho), sendo por isso repelidos pelo campo magnético. São paramagnéticos os materiais que não possuindo magnetização, apresentam magnetização no mesmo sentido do campo aplicado (ex: alumínio, cálcio, platina, titânio), sendo fracamente atraídos pelo campo magnético. Existem ainda substâncias que apresentam uma magnetização própria permanente, sendo denominados de materiais ferromagnéticos (ferro, cobalto e níquel) [79] e portanto fortemente atraídos pelo campo magnético, podendo portanto ser separados da mistura de materiais que compõem as PCI.

O processo de separação magnética envolve a utilização de equipamentos (separadores magnéticos) cujo princípio de funcionamento tem por base as propriedades magnéticas dos materiais. Os modelos aplicados industrialmente podem dividir-se em dois tipos: os separadores magnéticos que desviam as partículas da corrente principal, denominando-se por separação magnética de gradiente livre e os separadores magnéticos que acumulam as partículas magnéticas em matrizes ferromagnéticas, denominando-se por separação de alto gradiente.

Os equipamentos de separação magnética podem ser classificados de acordo com a sua utilização, dividindo-se em dois grandes grupos, separadores a seco e húmido. Podendo estes por sua vez ser divididos de acordo com as características do campo magnético. Assim têm-se separadores de baixa e alta intensidade tanto para a operação a seco como a húmido [80]. Os separadores magnéticos de baixa intensidade são usados sobretudo na indústria da reciclagem para a recuperação de materiais ferrosos.

A forma como é feita a separação dos elementos pelo separador magnético leva a que este seja classificado de acordo com as suas características técnicas. Assim, há separadores de tambor, de rolos induzidos, de correias cruzadas, de carrossel etc.

Os separadores magnéticos (Figura 3.6), e em particular os de baixa intensidade são largamente usados para fazer a recuperação de metais ferromagnéticos de misturas contendo também metais não ferrosos e outros resíduos não magnéticos. Durante a última década, têm-se verificado muitos avanços tanto ao nível do design como de operacionalidade relativamente aos separadores magnéticos de alta intensidade, sobretudo como resultado da introdução de magnetos permanentes de ligas de terras raras, capazes de criar campos bastante fortes.

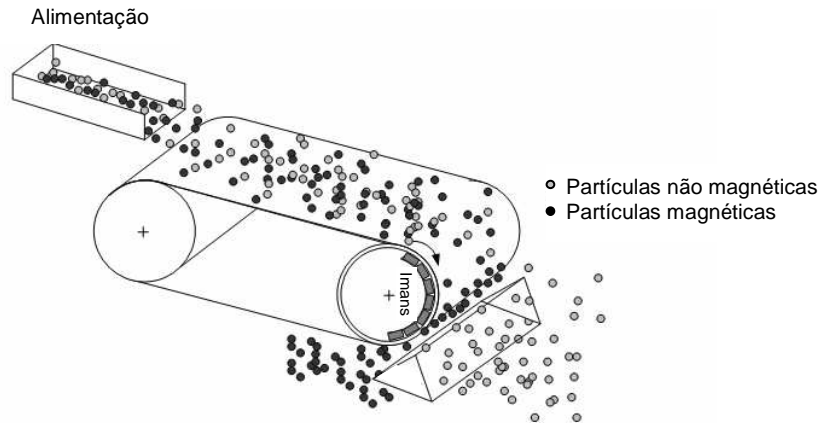


Figura 3.6 – Separador magnético [10].

d) Separação gravítica

Outros processos de separação têm também sido testados, nomeadamente separações gravíticas, baseadas na resposta de partículas com densidades diferentes sujeitas a outras forças, nomeadamente as causadas por fluxos de fluídos.

Existem vários métodos de separação de materiais que têm por base a diferença de densidades dos componentes, permitindo assim separar elementos mais densos de outros menos densos. A concentração por gravidade é um método que permite separar materiais com gravidades específicas diferentes, através do seu movimento relativo como resposta à força da gravidade, ou seja é a resistência que um fluído como a água ou o ar, oferece ao movimento. O movimento de uma partícula num fluído depende não só da densidade da partícula como também do seu tamanho e forma, sendo assim desejável efectuar um controlo rigoroso da dimensão das partículas no processo de separação por gravidade de forma a reduzir o efeito desse factor e tornar o movimento relativo da partícula dependente apenas da respectiva densidade.

Exemplos destes métodos de separação são por exemplo a hidrociclonação [78], as mesas separadoras [81], os meios densos [82], os aeroclassificadores [83], a separação fílmica em corrente de água [84], a jigagem e as espirais de fluxo ascendente [78].

Na separação por meios densos (“sink-float”), o material é imerso num fluído cuja densidade se encontra entre a densidade das partículas que se pretendem separar. Assim, as partículas cuja densidade é inferior à densidade do meio flutuam, e as partículas com densidade superior à do meio afundam. A utilização de líquidos densos tem como desvantagem a toxicidade e o custo

de alguns dos líquidos orgânicos utilizados, sendo no entanto uma técnica de separação com grande precisão. Assim, na prática industrial, utilizam-se meios densos constituídos por uma suspensão de água com um material sólido (como magnetite ou ferro-silício) ou uma suspensão de ar com um material sólido (leito fluidizado) [85].

Nos processos de reciclagem de materiais, a separação gravítica permite por exemplo, separar os metais não ferrosos pouco densos (alumínio, magnésio) dos mais densos (cobre, zinco, chumbo) existentes numa mistura de metais, separar o alumínio do magnésio, separar metais de não-metais, separar polímeros, etc. [85].

3.3.3 Processamento metalúrgico

O processamento metalúrgico pode ser dividido em dois tipos: pirometalúrgico e hidrometalúrgico. O primeiro baseia-se nas reacções dos componentes metálicos a altas temperaturas, sendo as impurezas escorificadas, e a massa metálica fundida que é posteriormente purificada. O segundo é baseado na solubilização dos metais em meio aquoso apropriado, procedendo-se então ao tratamento das soluções resultantes até à obtenção dos metais em formas valorizáveis. Embora idealmente seja desejável que a carga do processo metalúrgico tenha o maior teor metálico possível, portanto sem os componentes plásticos, não há propriamente impedimento a que os resíduos electrónicos de PCI possam ser processados directamente sem qualquer separação física prévia. De facto, em alguns processos pirometalúrgicos, a fracção plástica pode mesmo ser usada como fonte de energia para os fornos, procedendo-se assim simultaneamente a uma valorização energética dos resíduos. A matéria orgânica desempenha ainda o papel de redutor, que é fundamental nos fornos de fusão, diminuindo assim a utilização de outras matérias-primas. Existe, contudo, o risco de emissões gasosas perigosas, embora os operadores garantam ter as emissões dos seus processos controladas [86].

3.3.3.1 Processamento pirometalúrgico

Para além dos metais, as placas são compostas por uma resina polimérica geralmente reforçada com fibra de vidro. A aplicação de pirólise para processar as PCI produz um resíduo sólido carbonoso frágil, a partir do qual, os metais e a fibra de vidro podem ser facilmente recuperados. A pirólise de polímeros produz um óleo que tem potencial para ser usado como fuel (líquido) ou matéria-prima para refinaria [87,88]. Contudo, as PCI contêm concentrações significativas de bromo na forma de retardadores de chama bromados e por consequência, o óleo produzido fica contaminado com compostos orgânicos bromados os quais têm implicações adversas nas potenciais aplicações deste óleo. Existem, no entanto, formas de retirar o bromo de modo a produzir um óleo descontaminado.

Alguns dos processos de reciclagem de PCI por via pirometalúrgica são a incineração, fusão, pirólise, sinterização, reacções de fase gasosa em alta temperatura, etc.

A incineração é a forma mais comum de eliminar os materiais poliméricos e outros materiais orgânicos que estejam presentes nos resíduos electrónicos metálicos como são o caso das PCI. Assim, os materiais poliméricos aí contidos são destruídos quando esses resíduos são queimados (não é por isso um processo de valorização) obtendo-se um resíduo metálico.

O processo pirometalúrgico tem a vantagem de poder ser aplicado a qualquer tipo de resíduos electrónicos não sendo necessário um pré-tratamento. No entanto este é um método que acarreta alguns problemas:

- os polímeros e outros materiais isolantes são uma fonte de poluição atmosférica devido à libertação de dioxinas e furanos;
- os metais podem não ser recuperados devido à volatilização dos seus cloretos;
- os componentes cerâmicos e vidros existentes nos resíduos de material electrónico contribuem para o aumento da quantidade de escória no forno, aumentando assim a perda de metais nobres e de metais de base;
- a recuperação de metais como o estanho e o chumbo é baixa ou praticamente impossível como no caso do alumínio e do zinco.

No processamento pirometalúrgico (também designado por processo térmico ou via seca) os metais são fundidos e refinados adequadamente para produzir metais puros, baseando-se o processo nas metalurgias do cobre e do chumbo. Nas etapas de refinação e afinação, produzem-se fases secundárias ricas em outros metais (p.ex. metais preciosos), que são por sua vez encaminhadas para refinadores específicos.

Dada o elevado teor em cobre dos resíduos de PCI, um destino possível são os fornos de fusão de cobre (*smelters*) que tratam concentrados de minérios de cobre e/ou sucata rica em cobre. Há vários *smelters* que se dedicam exclusivamente ao processamento de sucatas (cobre metálico e suas ligas) e outros resíduos (poeiras, cinzas, lamas, escórias). O processo mais clássico para produzir cobre de 2ª fusão é o processo Knudsen, baseado na fusão em forno de cuba seguido de conversão. Muitos *smelters* aceitam sucata electrónica, mas normalmente não pagam o valor inerente a esta matéria-prima baseado no teor de todos os metais contidos. Para além disso, estas instalações definem normalmente valores de determinados elementos (Quadro 3.2), embora também haja empresas que aceitam a sucata sem restrições [47]. Relativamente à composição típica das PCI, podem colocar-se problemas ao nível do conteúdo em berílio (os *smelters* podem ser muito restritivos em relação a este elemento), o bismuto e o bromo, cujos teores nas PCI podem ultrapassar os limites impostos por algumas empresas. Há ainda outros elementos que não têm um valor limite para a sua

aceitação mas podem ter penalizações acima de um certo teor. São os casos do alumínio (>5%), do antimônio (>100 ppm), do arsénio (>0,1%), do bismuto (>10 ppm), do cloro (>0,1%), do chumbo (> 3%) e do níquel (>0,1%).

Quadro 3.2 – Valores limite de aceitação de metais contidos em sucata electrónica, em alguns *smelters* de cobre.

Elementos restritivos	Valor máximo aceite (%)	Elementos restritivos	Valor máximo aceite (ppm)
Antimónio	0,5 – 1	Berílio	5 ppm
Arsénio	0,2 – 1	Bismuto	100 ppm
Bromo	0,3	Mercúrio	2 ppm
Cádmio	0.001 – 1	Telúrio	100 ppm
Cloro	1 – 2	Tungsténio	100 ppm
Crómio	5		
Flúor	0,03 – 0,5		
Chumbo	10		
Níquel	5		
Potássio	2		
Sódio	2		
Zinco	10		

No processo de fusão, os metais raros e nobres podem apresentar diferentes comportamentos no cobre fundido nomeadamente os que são solúveis no cobre, como o ouro e os elementos do grupo da platina PGM (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) e os que formam uma massa à parte, na forma de óxidos (como Bi e In) constituindo uma escória sobrenadante essencialmente rica em Fe, Pb, As e Sb. Alguns elementos como a prata distribuem-se pelas duas massas metálicas, embora apresentem maior afinidade para a escória.

A sequência de operações de um processo típico para resíduos ricos em cobre é apresentada na Figura 3.7.

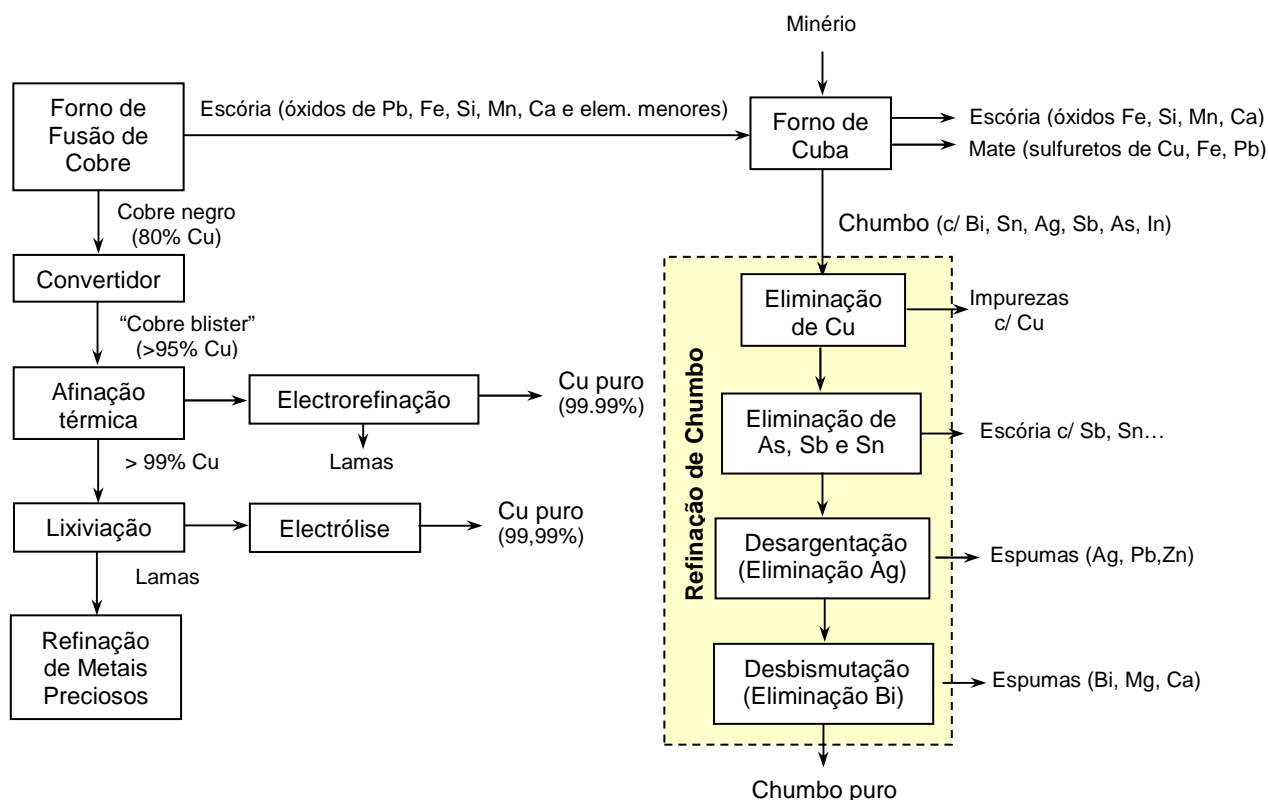


Figura 3.7 – Diagrama genérico da reciclagem de resíduos ricos em cobre como é o caso das placas de circuito impresso.

Dos fornos de fusão sai cobre fundido, denominado cobre negro com mais de 80% em Cu, o qual é purificado em convertidores para obtenção de Cu com pureza superior a 95% (“Cu blister”), sendo ainda submetido a uma afinação térmica até obter uma pureza superior a 99%. Nestes passos finais, podem ser introduzidas no convertidor outras sucatas mais puras, designadamente ligas de cobre (bronze e latão) como a sucata de cobre mais pura na etapa de afinação (p. ex. fio de cobre). O cobre obtido, contendo os metais nobres, pode ser refinado por via hidrometalúrgica, em duas etapas: primeiramente uma lixiviação e de seguida uma electrólise, produzindo-se então cobre metálico electrolítico de elevada pureza (99,99%). Os metais nobres, menos solúveis, ficam na forma de resíduo sólido na etapa de lixiviação (lamas, designadas vulgarmente por *slimes*), sendo enviados para unidades específicas para proceder à sua refinação e recuperação. Uma alternativa de processamento do cobre é a electrorrefinação (dissolução anódica de cobre e imediata deposição catódica) ficando de novo, neste caso, os metais nobres (insolúveis no meio) depositados como uma pasta (lamas). Tipicamente, num processo de cobre de 2ª fusão produzem-se 10 kg de lamas por cada tonelada de cobre refinado.

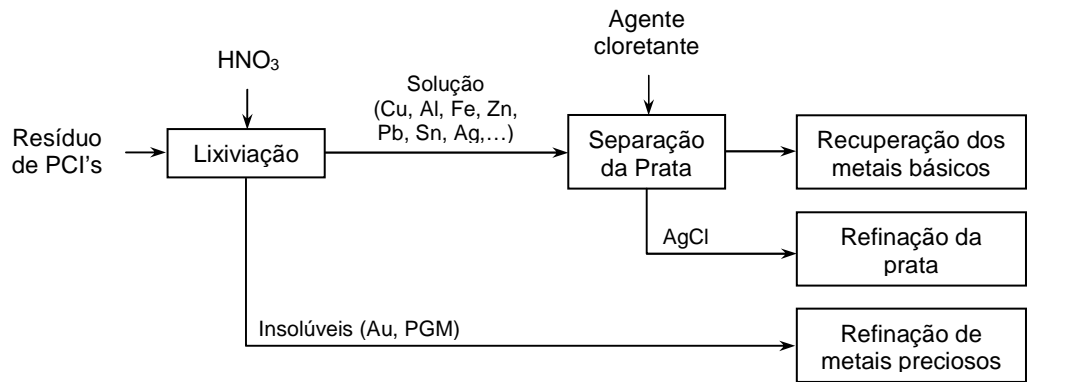
A massa de escória que resulta do forno de fusão do cobre e que é rica em chumbo, pode ser eliminada como resíduo ou alternativamente processada para recuperação dos metais contidos. No caso de se optar pelo seu processamento, pode usar-se um processo pirometalúrgico em forno de cuba, produzindo-se chumbo fundido (chumbo de obra contendo outros metais dissolvidos) e uma escória rica em ferro (também com cálcio, manganês e silício) que pode eventualmente ser valorizada como material de construção ou pavimentação (e.g. em auto-estradas). Se o conteúdo em arsénio for suficiente, forma-se ainda uma massa, denominada *speïss*, rica em arsénio contendo também algum antimónio, estanho e níquel. O chumbo vazado pode ser então refinado para produzir chumbo puro. As etapas de refinação, também realizadas em fornos, podem incluir vários passos, tais como: eliminação de algum cobre que possa estar contido, por adição de enxofre; eliminação de arsénio, antimónio e estanho na forma de uma escória por adição de soda e sais de sódio (processo Harris); eliminação da prata (desargentação) com base na formação de uma fase com zinco (processo Parkes), e finalmente a desbismutação para eliminação do bismuto na forma de uma fase com cálcio e magnésio. O chumbo final purificado pode então ser comercializado. Os metais com valor que foram removidos nas etapas de purificação anteriores podem ainda ser enviados para refinação apropriada, nomeadamente a prata, o bismuto e caso se justifique, o índio. Outros metais especiais com valor podem ser recolhidos como produtos secundários, podendo ser enviados para processos específicos de refinação. Um processo pirometalúrgico típico de cobre de 2ª fusão permite a obtenção de rendimentos de recuperação de 99% Cu, 90% Ag, 98% Au, 90% Pt, 90% Pd, 85% Ni, 85% Pb, 80% Sn e 85% Zn. Por cada tonelada de cobre produzido, consomem-se cerca de 400 kg de coque, 132 kg de cal, 296 kg de sílica, 120 kg de ferro, 3820 m³ de ar de processo, 118 kg de fuel, 560 kg de vapor e 760 kwh de energia eléctrica (da electrorefinação e do forno de vazamento de cátodos) [46]. Estes quantitativos só dizem respeito à produção de cobre e não à refinação posterior para obtenção dos outros metais. Apesar das vantagens do processamento pirometalúrgico, nomeadamente ao nível da valorização energética dos plásticos contidos na sucata electrónica (ainda não totalmente optimizada), também existem inconvenientes ao nível da eventual geração de emissões gasosas perigosas, o excesso de produção de escórias devidas a alguns metais (Fe, Al) e cerâmicos, e algumas perdas de metais valiosos em saídas não optimizadas dos processos produtivos.

3.3.3.2 Processamento hidrometalúrgico

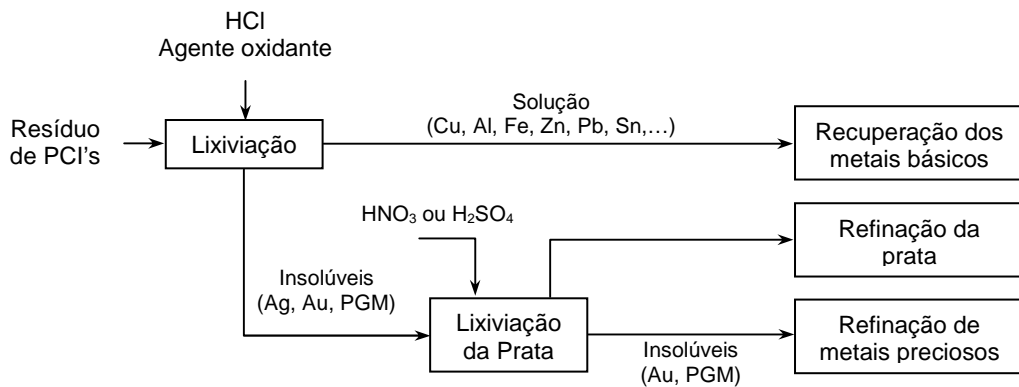
Nos processos por via hidrometalúrgica (ou via húmida), os metais de interesse são dissolvidos e separados/purificados em fase aquosa, obtendo-se seguidamente os metais puros, vulgarmente por electrólise. Também em determinadas fases destes processos se conseguem concentrar os metais nobres que são recuperados posteriormente nas respectivas refinarias.

Os principais passos do processamento hidrometalúrgico são a lixiviação dos metais, purificação dos licores obtidos, separação por tecnologias como extração com solventes, precipitação selectiva e permuta iónica, sendo finalmente os metais separados e recuperados das soluções por electrólise (na forma metálica), precipitação ou cristalização (na forma de composto) [89]. Embora nos processos pirometalúrgicos (onde ocorre fusão da carga alimentada aos fornos) haja uma preparação da carga, a alternativa de tratamento químico em fase aquosa implica geralmente, a existência de etapas prévias de natureza física (fragmentação/granulação das sucatas) de maior exigência, que tem por objectivo libertar os materiais metálicos de modo a que estes fiquem mais facilmente acessíveis ao reagente lixiviante. Contudo, existem estudos em que as PCI foram processadas em pedaços ou mesmo inteiras, sendo no entanto nestes casos, processos de tratamento normalmente bastante mais lentos devido a limitações difusionais dos agentes químicos solubilizantes, apesar da agitação natural que ocorre espontaneamente por libertação de gases nos casos de reacções entre ácidos e elementos na forma metálica. No processamento hidrometalúrgico podem ser seguidas várias vias de solubilização dos metais, apresentando-se na Figura 3.8, opções de tratamento em que são utilizados 3 agentes de lixiviação diferentes. Normalmente os metais básicos são solubilizados em meios ácidos não muito concentrados, deixando os metais nobres por reagir, sendo o resíduo encaminhado para a refinação destes metais. A solubilização do cobre ocorre por lixiviação ácida, com H_2SO_4 , HCl ou HNO_3 , sendo que para os dois primeiros é desejável a utilização de um agente oxidante auxiliar (como H_2O_2 ou $NaClO$) para promover a eficiência do processo, essencialmente ao nível da velocidade de reacção. O uso de ácido nítrico, que por si só tem propriedades oxidantes, facilita o processo. Outros metais como o níquel, o alumínio, o estanho, o chumbo e até a prata também se dissolvem, total ou parcialmente, com estes reagentes. As excepções acontecem para alguns metais que apresentam pequena solubilidade em determinados meios, como o chumbo em meio sulfato e a prata em meio cloreto. Este comportamento pode também ser aproveitado nas etapas de separação destes elementos a partir dos licores de lixiviação: a prata pode ser recuperada como um precipitado de $AgCl$ dos licores da lixiviação (opções (a) e (c) da Figura 3.8); o chumbo pode ser dissolvido por reacção do respectivo sulfato em meio nítrico ou clorídrico e assim ser separado do resíduo, como na opção de lixiviação com H_2SO_4 (opção (c)); na opção (b), um segundo estágio de lixiviação selectiva da prata (com HNO_3 ou H_2SO_4) também permite recuperar este metal que havia permanecido insolúvel no primeiro estágio (realizado em meio cloreto). De acordo com o diagrama apresentado, resultam essencialmente três correntes processuais contendo os metais básicos, a prata e o ouro/PGM, que deverão ser posteriormente processados para recuperação individual dos metais contidos. Quanto aos metais básicos, tem particular importância o cobre, que pode ser separado por tecnologias de extração com solventes com agentes orgânicos quelantes (como hidroxioximas, oxinas ou β -dicetonas) [90], usando processos semelhantes aos utilizados no tratamento de concentrados minerais. Deve contudo adequar-se esses processos à composição destas soluções, dado existirem elementos não habituais no processamento de fontes primárias. A recuperação de

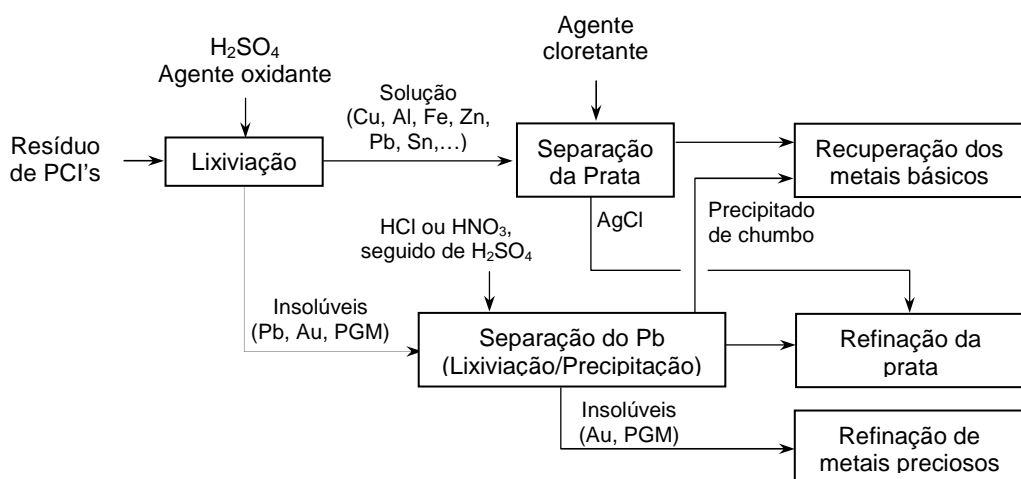
outros elementos vai depender de factores essencialmente de natureza económica, como o preço de cada metal no mercado e os custos envolvidos na sua separação e recuperação a partir das soluções [44,60,61,63,64,67,72-74,77,79,87,91-103].



(a)



(b)



(c)

Figura 3.8 – Fluxogramas de processamento hidrometalúrgico de resíduos de PCI, utilizando lixiviantes diferentes: (1) Ácido nítrico; (2) Ácido Clorídrico e (c) Ácido Sulfúrico.

3.3.3.3 Processamento biometalúrgico

Na última década, a recuperação de metais de resíduos de material electrónico através da biotecnologia tem sido um dos processos mais promissor. Apesar deste método estar bastante desenvolvido no que respeita ao processamento de minérios, a sua aplicação à reciclagem de resíduos está ainda pouco estudada e documentada na literatura, havendo muito ainda por explorar. Presentemente desenvolvem-se investigações relativamente a vários metais, tais como: cobre, níquel, cobalto, zinco, ouro e prata [104].

O processamento biometalúrgico também denominado por biolixiviação ou lixiviação bacteriana é um processo biotecnológico que consiste na utilização de microorganismos (geralmente bactérias) que são capazes de solubilizar metais pela oxidação de sulfuretos metálicos. A principal vantagem deste processo é ser simples, barato, energeticamente eficiente e fácil de operar. No entanto tem como limitações o longo período de tempo que os microorganismos necessitam para extrair os metais.

No que respeita à recuperação de metais, a biometalurgia divide-se em duas grandes áreas, são elas a biolixiviação e a biossorção. A biolixiviação ou lixiviação biológica, consiste na interacção entre os metais e os microorganismos e que resulta na solubilização dos metais, uma vez que os microorganismos têm a capacidade de interagir com fases do material sólido promovendo transformações que geram reagentes (p.ex. ácidos) capazes de solubilizar os metais de interesse. A biossorção consiste na interacção físico-química passiva, entre os grupos superficiais carregados existentes nos microorganismos (por ex. algas, leveduras, fungos) e os iões que estão em solução. Neste processo, tanto podem ser utilizados organismos vivos como mortos [104].

A biossorção é um processo muito complexo ocorrendo adsorção física ou química nas paredes das células. Os mecanismos físico-químicos como a troca iónica, a complexação, a coordenação e a quelação, que ocorrem entre os iões metálicos e os ligandos, dependem das propriedades específicas da biomassa (viva ou morta). Outros mecanismos de remoção de metais também dependentes do metabolismo, são a precipitação dos metais (como sulfuretos ou fosfatos), a sequestração (por ligação dos metais a proteínas e a peptídeos) e o transporte [104].

Estudos efectuados [99, 100] mostram que é possível recuperar metais a partir de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos por utilização de microorganismos tais como bactérias e fungos. São variados os microorganismos estudados, por exemplo, bactérias e fungos heterotróficos (*Bacillus sp.*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Yarrowia lipolytica*) que conseguem recuperar chumbo, cobre e estanho existentes nas placas de circuito impresso. Organismos do tipo *Sulfolobus* conseguem lixiviar arsenieto de gálio existente nos semi-condutores. As

bactérias *Thiobacillus thiooxidans* e *Thiobacillus ferrooxidans* e os fungos *Aspergillus niger* e *Penicillium simplicissimum* têm sido usados para lixiviar vários tipos de metais contidos na poeira gerada durante a reciclagem mecânica dos resíduos eletrônicos.

A quantidade de metais lixiviados depende do organismo utilizado e das condições de crescimento aplicadas, conseguindo-se para alguns elementos, a solubilização total. Contudo, para recuperar os metais de valor de uma forma mais econômica, deve ser utilizado um processo de dois passos em que o crescimento microbiano é separado do processo de lixiviação dos metais [118].

3.3.4 Processamentos térmicos para valorização das frações não metálicas

3.3.4.1 Processamento térmico para a produção de óleo de pirólise

É também possível a recuperação da fração de plásticos/resinas existentes nas PCI. A pirólise de plásticos para produzir hidrocarbonetos que poderão ser usados na indústria petroquímica é uma opção de tratamento destes resíduos [105]. No entanto a existência de retardadores de chama bromados necessários para reduzir a inflamabilidade das PCI, causa problemas na obtenção do óleo de pirólise, uma vez que estes aditivos são considerados tóxicos. Existem vários retardadores de chama disponíveis comercialmente, tais como: óxido decarbofenílico (DBDPO), tetrabromoftaldifeniletano (TBPME), oligómero epóxido bromado (BOE), óxido octabrofenílico (OCBDPO), tribromofenoxietano (TBPE), éter polibromodifenílico (PBDE) e Tetrabromobisfenol A (TBBPA) sendo este o mais importante dos retardadores de chama. O retardador de chama TBBPA é usado em PCI de computadores e equipamentos de comunicações e também em televisões e equipamentos domésticos. Nas placas fabricadas na Ásia é usado mais frequentemente o retardador de chama éter penta-bromodifenílico (penta-BDE) apesar da aplicação deste último estar em decréscimo. Assim, devido à natureza tóxica de muitos dos retardadores de chama bromados, os fabricantes estão a usar como alternativa, retardadores de chama fosfatados como por exemplo o fosfato trifenílico e o fosfato tricresílico [26].

Assim, o óleo resultante da pirólise de PCI's contém compostos orgânicos bromados (Quadro 3.3) uma vez que estas são constituídas por variados retardadores de chama.

Quadro 3.3 – Exemplo de hidrocarbonetos e compostos bromados, identificados no óleo da pirólise de PCI's [26]

Hidrocarbonetos	Hidrocarbonetos bromados
Phenol	2-Bromophenol
Styrene	4-Bromophenol
2-Methyl phenol	Benzamine, 4-bromo, 2-6-dimethyl
4-Methyl phenol	2,4-Dibromophenol
2-Ethylphenol	2,6-Dibromophenol
4-Ethylphenol	2-Bromo 14 dioxin
Propylphenol	3,6-Dibromo-2,5-xylidine
Phenylphenol	2-Bromo-4-(1-methylethenyl)phenol
4-(1-Methylethyl)phenol	2-Bromo-4-(1-methylethyl)phenol
Methyl-(1- methylethyl)phenol	2,6-Dibromo-4-(1-methylethyl)phenol
Naphthalene	2,6-Dibromo-4-(1- methylethenyl)phenol
Methylnaphthalene	2,4,6-Tribromophenol
Biphenyl	1-Bromo-3-phenoxy-2-propanol
Anthracene/Phenanthrene	1,3-Dibromo-2-propanol
2,2-Diphenylpropane	Bromobisphenol A
2-Methylbezofuran	2-Bromo-3-methoxyacetophenone
3,4-Dihydro-2H-1- benzopyran	Dibromobisphenol A
Dibenzofuran	Tribromobisphenol A
Benzene-1-ethenyl-4-ethyl	Tetrabromobisphenol A
Ethylstyrene	
Methylbenzofuran	
Hydroxybiphenyl	
Bisphenol A	

O potencial de utilização do óleo resultante da pirólise pode ser fuel ou matéria-prima para refinaria. No entanto a sua aplicação fica limitada caso este contenha elevadas concentrações de bromo e cloro. Assim, como existem compostos bromados e clorados nos produtos resultantes da pirólise, é necessário a sua remoção.

3.3.4.2 Processamento térmico para a recuperação do substrato das PCI

Um componente importante das PCI é o material cerâmico de enchimento/reforço das placas. O material cerâmico usado nas PCI é sobretudo sílica ou alumina, sendo também usados os óxidos alcalino terrosos (CaO), mica e titanato de bário. A fibra de vidro representada pelo teor de sílica e usada para reforçar a placa, tem um valor significativo tendo por isso sido objecto de estudo a sua recuperação. Estudos mostraram que a fibra de vidro pode ser reciclada, e voltar a ser utilizada parcialmente como material de preenchimento substituindo o material virgem nas placas. Foi estudada uma grande variedade destes materiais com o objectivo de determinar a

sua recuperação, e que incluiu as resinas: poliéster, epóxi, polipropileno, fenólica e polietileno tereftalato [26].

3.4 Revisão de trabalhos de I&D sobre lixiviação de placas de circuito impresso e processos subsequentes de recuperação metálica

Após a apresentação dos principais processos de natureza física, metalúrgica e térmica aplicáveis à reciclagem de PCI's, alguns com aplicação prática, importa rever o estado da arte relativo aos trabalhos de investigação na área da lixiviação de PCI's, que tem um interesse directo para este trabalho.

3.4.1 Meios ácidos

O tratamento apresentado por Masavetas et al. [106] prevê a lixiviação das PCI's, e posterior recuperação do cobre na forma de pó utilizando o processo de electrodeposição. Antes da etapa de processamento químico as PCI são cortadas em pequenos pedaços de aproximadamente 1x2cm, seguindo-se um tratamento térmico a 500°C durante 1h, para promover a separação das partes não-metálicas. As amostras sofrem depois uma moagem num moinho laboratorial até se obter uma granulometria inferior a 90 µm. Estas amostras são então submetidas ao processamento químico que consiste na lixiviação utilizando três tipos de ácidos concentrados (H₂SO₄, HCl e HNO₃) a temperaturas que variam de 40 a 80°C. A taxa de recuperação do cobre nos três meios referidos foi de 76,5% (H₂SO₄), 65% (HCl) e 97,5% (HNO₃), sendo a temperatura óptima 80°C. O cobre em solução foi posteriormente recuperado por electrodeposição na forma de pó (granulometria 80 µm) sendo o rendimento de recuperação desta operação da ordem dos 98%.

Foi realizado um estudo por Z. Ping et al., [107] que assegura a recuperação total do cobre através de um processo de lixiviação oxidante, em meio H₂SO₄/NaCl e usando oxidação química (Cu²⁺/ar) ou electroquímica. Após processamento mecânico as PCI em forma de pó, são submetidas a processamento químico, nomeadamente lixiviação em meio ácido (H₂SO₄) na presença de dois oxidantes (ar e CuSO₄) e de NaCl, à temperatura ambiente (25°C). Neste processo verificou-se que a taxa de lixiviação é directamente proporcional à quantidade de NaCl adicionada, ao potencial redox, ao volume de ácido adicionado, ao tempo de lixiviação, e inversamente proporcional à diminuição da razão sólido/líquido. No processo de electrolixiviação, realizado numa célula dividida com uma membrana aniónica, constatou-se que a taxa de lixiviação é directamente proporcional à intensidade de corrente, sendo o tempo de lixiviação do cobre inferior ao do caso anterior.

Foram também estudados outros processos de tratamento, com o objectivo de recuperar outros metais para além do cobre. Castro et al. [108] definiu uma metodologia para a recuperação do cobre e do estanho através da lixiviação das PCI. As PCI foram desmanteladas e o seu conteúdo metálico moído, obtendo-se um pó com uma granulometria de 0,208 mm e elevado teor em alumínio, estanho e cobre. Este pó foi lavado com água destilada, a fim de se removerem eventuais vestígios de material não metálico, sendo posteriormente submetido a processamento químico. Com o objectivo de determinar o melhor sistema para a recuperação do estanho e do cobre, testaram-se diferentes sistemas de lixiviação ácida, nomeadamente H_2SO_4 (2,18N), HCl (3,0N), H_2SO_4 (2,18N)+ HCl (3,0N), e HCl (3,0N)+ HNO_3 (1,0N), mantendo a temperatura de lixiviação constante (60°C). O sistema $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ revelou ser o mais apropriado para a recuperação do cobre e do estanho, apresentando taxas de recuperação mais elevadas (98% Sn, 93% Cu).

Contrariamente, com o sistema H_2SO_4 obtiveram-se valores das taxas de recuperação muito baixos (2,7% Sn e $\text{Cu}<0,01\%$) e, com o sistema HCl a recuperação de cobre foi relativamente baixa (30%) embora a recuperação de estanho tenha sido muito elevada (próximo de 90%).

Foi feito um ensaio de lixiviação com o sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ em dois estágios sucessivos (a segunda lixiviação realizada sobre o resíduo sólido da lixiviação primária) o qual se revelou bastante eficiente na extracção do estanho (90%) e, de forma mais selectiva relativamente ao cobre.

A lixiviação do chumbo, existente em diferentes tipos de resíduos, usando meios cloretados é um processo usual na recuperação deste metal. Num trabalho de investigação realizado por Barakat et al. [109], foi efectuado o processamento químico de sucatas de fios metálicos por lixiviação ácida com misturas HCl/HNO_3 de elevada concentração, para a recuperação de chumbo, titânio e índio. Após lixiviação, o chumbo é cristalizado como PbCl_2 por arrefecimento, seguindo-se a neutralização até pH 2-2,8 em que o estanho precipita como $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, o chumbo remanescente é cementado com In, e finalmente o índio em solução é recuperado por cementação com zinco metálico.

A recuperação do cobre, chumbo e estanho presentes nas PCI pode também ser obtida através da combinação dos processos de lixiviação e electrodeposição [110]. Tal como nos estudos anteriores, também aqui a redução das PCI para partículas de área superficial de aproximadamente $2,5 \text{ mm}^2$, é considerada fundamental para o processamento químico, de forma a que o reagente possa atingir todas as camadas dos circuitos impressos. O processamento químico consistiu na lixiviação com ácido nítrico (1-6M), à temperatura ambiente e a 80°C, tendo-se concluído que a dissolução do chumbo é favorecida pelo aumento da concentração da solução lixiviante, sendo a variação pouco significativa para uma concentração superior a 3M. Verificou-se também, que para um tempo de reacção superior a

15 min a dissolução deste metal para uma concentração de ácido de 2, 3 e 4 M, atingiu rendimentos de 60%, 70% e 90% respectivamente. Quanto aos outros metais verifica-se que a dissolução do cobre é favorecida pelo aumento da temperatura e a do estanho pelo aumento da concentração de HNO_3 , apresentando um valor óptimo na concentração intermédia de ácido (2M), devido à precipitação como ácido metaestânico (H_2SnO_3). Os metais dissolvidos em solução (cobre, chumbo e estanho) foram posteriormente recuperados por electrodeposição. A recuperação do cobre e do chumbo por electrodeposição depende fortemente do pH e ocorre com intensidade de corrente baixa, enquanto que a do estanho se dá para intensidades de corrente elevadas.

A utilização do ácido nítrico como solução lixiviante é também eficiente na separação e recuperação do cobre, níquel e ouro (este último em forma de flocos) [111], existente em PCI's sem componentes montados contendo pinos/fios de ligação. As PCI's, cortadas em pedaços, foram submetidas a uma lixiviação primária com ácido nítrico (0,1M) a 90°C durante 72h. O resíduo foi novamente lixiviado, utilizando-se uma concentração de ácido superior (1M) e uma temperatura de 90°C durante 6h. No final, foi possível concentrar os metais cobre e níquel em solução, em que o ácido apresentou selectividade para o níquel na primeira fase, e para o cobre na segunda fase. Durante a lixiviação, os flocos de ouro desagregaram-se de uma forma espontânea com uma taxa de recuperação de 98%.

Ohn et al. [104] estudaram a recuperação de metais das PCI's de computadores usados, através de várias etapas sucessivas de lixiviação. As PCI's foram previamente fragmentadas obtendo-se dimensões < 1mm e posteriormente submetidas a separação electrostática e magnética, sendo a fracção não ferrosa processada hidrometalurgicamente. Numa primeira etapa efectuou-se uma lixiviação ácida/oxidante com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (2M/0,2M) a 85°C e durante 12 h, dissolvendo-se mais de 95% dos metais Cu, Fe, Zn, Ni e Al. Na segunda etapa, utilizou-se uma mistura de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$ (0,2M/0,02M/0,4M) a 40°C durante 48h, tendo-se conseguido lixiviar mais de 95% do ouro e da prata. Finalmente, uma lixiviação cloretante, em meio NaCl (2M) durante 2h à temperatura ambiente, permitiu lixiviar o chumbo (presente como PbSO_4 após a primeira etapa de lixiviação e convertido a cloreto de chumbo solúvel).

Outro trabalho efectuado por Wadhwa [112], apresenta resultados da lixiviação de PCI's, sem fragmentação prévia, com soluções concentradas de HNO_3 (10-40% v/v), a 25°C. Após cerca de 3h e uma concentração de ácido de 40% v/v obteve-se uma solubilização praticamente total do cobre, chumbo e ferro presentes nas placas. Observou-se também o aparecimento de um precipitado branco de óxido estânico (SnO_2) após repouso do licor de lixiviação.

3.4.2 Meios amoniacais

A utilização de meios amoniacais tem sido também considerada no processamento químico de PCI's. Oshi et al. [113-115] apresentaram um processo de recuperação de cobre de PCI's por lixiviação amoniacal (com sulfato ou cloreto de amónio e amónia) usando Cu(II) como oxidante. Este meio, lixivia parcialmente alguns metais que formam complexos amoniacais estáveis (como Cu, Zn, Pb, Mn), embora não permita atingir rendimentos de solubilização elevados. O licor de lixiviação obtido, contendo complexos amoniacais de Cu(I) é purificado por cementação com pó de cobre (removendo a prata) seguindo-se a extracção com solventes (com uma oxina) de impurezas como Al, Mn, Fe, Co, Ni, Zn e Pb. Finalmente é feita a electrodeposição catódica do cobre, obtendo-se cátodos de elevada pureza, com regeneração simultânea de Cu(II) no ânodo, cuja solução final pode ser recirculada para a lixiviação.

Uma alternativa à lixiviação em meio amoniacal ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$) foi testada por Li e Sheng [74], usando água oxigenada como oxidante, obtendo-se nas condições mais favoráveis, à temperatura ambiente e em 2 horas, rendimentos de lixiviação de cobre próximos de 100%.

3.4.3 Biolixiviação

A biolixiviação foi também usada como processo de lixiviação dos metais presentes nas PCI's. Neste tipo de tratamento, utiliza-se como meio de lixiviação uma cultura de microorganismos (como bactérias ou fungos) que visa a captação dos metais, ou a criação de condições para a geração de agentes lixiviantes capazes de reagir com os metais.

Foram estudadas culturas de *Acidithiobacillus ferrooxidans* como meio lixiviante de amostras de PCI [116,117]. Esta bactéria usa o ião Fe^{2+} como fonte de energia em meio ácido. Choi et al., [117] utilizaram ácido cítrico como complexante na biolixiviação de fragmentos de PCI's de dimensão < 1 mm, tendo o rendimento de lixiviação do cobre, atingido valores de 80%, sendo substancialmente menor (37%) na ausência do complexante.

Yang et al., [117] utilizou nas suas experiências uma granulometria $< 0,5$ mm, tendo obtido com os ensaios de biolixiviação uma taxa de extracção do cobre maior quando adicionava quantidades elevadas de cultura, concentrações de Fe^{3+} elevadas e pH baixo.

Além das bactérias acima referidas, foram também utilizadas culturas de bactérias *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus Thiooxidans*, e fungos (*Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*) [118]. Verificou-se que estes microorganismos crescem na presença de resíduos electrónicos, sendo a lixiviação dos diferentes metais dependente do microorganismo usado e das condições de crescimento impostas. As bactérias lixiviaram grande parte dos metais (90% dos metais foram lixiviados para uma concentração de sucata metálica entre 5 e

10g/L) nomeadamente alumínio, cobre, níquel e zinco, verificando-se que o alumínio inibe o crescimento bacteriológico. Desta forma, em termos de viabilidade e de custos, é vantajoso desenvolver um processo em que a fase de crescimento microbiológico esteja separada do processo de lixiviação. No caso dos fungos, a *Penicillium simplicissimum* captou mais metais que a *Aspergillus niger*, sendo este mais selectivo para o cobre.

Num outro estudo, Hudec [119] demonstrou que a *Acidiphilium acidophilum* consegue lixiviar o cobre e o zinco.

3.4.4 Recuperação de metais de resíduos do fabrico de PCI's

Vários estudos reportam a remoção e recuperação de metais, particularmente cobre, de resíduos gerados nas indústrias de fabrico de PCI's, nomeadamente a partir de lamas ou banhos esgotados (p.ex. da decapagem).

Num estudo laboratorial, Veglio [120] definiu uma via de tratamento para a recuperação do cobre e do níquel presente em lamas geradas em estações de tratamento de águas de resíduos electrónicos e resíduos resultantes das indústrias de galvanização. Através do processamento por lixiviação com ácido sulfúrico diluído (0,05-0,15M) foi possível concentrar em solução o cobre e o níquel. A temperatura e a concentração do ácido não foram factores determinantes neste processamento. A electrodeposição selectiva conduziu a resultados satisfatórios, obtendo-se taxas de recuperação de 95 a 100% de cobre e níquel.

A recuperação do cobre de lamas obtidas no fabrico de PCI's foi efectuada por lixiviação ácida [121], usando diferentes tipos de ácidos minerais e orgânicos, na gama de concentrações 0,1-2,0N. A eficiência de extracção dos metais foi elevada, superior a 90% para o cobre e níquel com H_2SO_4 e HNO_3 , 75-81% com HCl e 57-79% com os ácidos cítrico e acético.

Foi também desenvolvido um processo de extracção de metais a partir de lamas, com os ácidos HNO_3 e H_2SO_4 , ambos 1N, usando tecnologia de microondas [122]. Este processo de aquecimento é vantajoso em relação aos processos convencionais, permitindo extrair em menos tempo, mais de 90% do cobre das lamas.

A remoção de cobre e chumbo de lamas de fabrico de PCI's foi também efectuada utilizando lixiviação com soluções bastante concentradas em amónia [123], atingindo-se remoções completas após 6 h de reacção.

A utilização da técnica de cementação tem sido estudada por vários autores para a recuperação de cobre de resíduos provenientes do fabrico de PCI's. Foud et al. [124] estudaram o tratamento de soluções amoniacaais de decapagem do processo de fabrico de

PCI's, fortemente carregadas em cobre, usando limalha de ferro. O processo demonstrou ser eficiente, obtendo-se pós de cobre de pureza superior a 99%.

Chang et al. [125,126] também estudaram a recuperação de cobre a partir de lamas geradas no fabrico de PCI's, por extracção com soluções de EDTA ou DTPA seguido de cementação do cobre usando pó de ferro. A solução final obtida pode ser tratada para reutilização na extracção dos metais das lamas.

A precipitação de Cu metálico a partir de banhos esgotados acídicos de cloreto de cobre foi testada usando diversos agentes de cementação, tais como Fe, Al e Zn [127]. O zinco foi o agente mais eficiente na cementação do cobre, mas o ferro foi seleccionado como o mais adequado devido ao seu baixo custo.

A regeneração electrolítica de banhos esgotados de decapagem com cloreto férrico, usados no fabrico de PCI's, foi estudada por Adaikkalam et al. [128], tendo utilizado uma célula de electrólise dividida, permitindo assim a regeneração anódica do Fe^{3+} , e a electrodeposição simultânea do cobre no compartimento catódico. Estudos similares com outras soluções de decapagem, nomeadamente cloreto cúprico (em meios ácido e amoniacal) foram também efectuados usando diferentes tipos de células e de condições operacionais.

Outro processo de recuperação de ácido e metais de banhos nítricos de decapagem esgotados foi desenvolvido por Man-Seung Lee [129], usando um conjunto de operações sucessivas, nomeadamente extracção de HNO_3 com tributilfosfato e regeneração do ácido com água, seguido de recuperação do cobre por electrodeposição, neutralização e precipitação do $Sn(OH)_2$ e finalmente a cementação do chumbo usando pó de ferro.

Capítulo 4

Fragmentação e Caracterização das PCI's

4.1 Operação de fragmentação

Em algumas indústrias químicas e na indústria mineira e metalúrgica, a fragmentação é usada para promover a redução de calibre das partículas e a sua libertação, com o objectivo de tornar acessível o reagente sólido e/ou aumentar a área superficial de contacto, para proporcionar melhor eficiência e maior velocidade ao processo. Na operação de lixiviação, uma reacção sólido-líquido, é expectável não só um aumento da velocidade de extracção dos metais devido à maior área de contacto entre o solvente e o sólido, como também a diminuição das resistências envolvidas na penetração do solvente para o interior das partículas [65].

Na operação unitária de fragmentação a granulometria dos sólidos é reduzida pela aplicação de variados tipos de forças, como impacto, compressão, corte e abrasão.

A energia necessária para efectuar a redução de granulometria do material está relacionada com a sua estrutura interna, sendo o processo composto por duas fases, primeiro o início de

pequenas fissuras e de seguida a formação de nova superfície. A energia fornecida a um fragmentador é usada para produzir deformação elástica das partículas antes de ocorrer factura, produzir deformação não elástica, que origina redução de tamanho, causar distorção elástica do equipamento, no atrito entre as partículas e entre estas e a máquina, e ainda a dissipação em ruído, calor e vibração [130].

4.1.1 Fragmentadores

Existe uma grande variedade de equipamentos disponíveis no mercado e que são usados consoante o tipo de fragmentos pretendida podendo ser classificados em grosseiros, intermediários e finos. A escolha do equipamento está condicionada pela natureza do material que se pretende fragmentar assim como pela quantidade e dimensão do mesmo. As propriedades do material mais importantes a ter em conta são a dureza, a estrutura, o teor de humidade, a resistência ao esmagamento, a friabilidade e o empastamento [131,132].

Entre os equipamentos vulgarmente utilizados para este fim destacam-se: as britadeiras, os moinhos de martelos, de bolas, de discos, de rolos e de lâminas.

Na fragmentação de placas de circuito impresso, objecto deste trabalho, a utilização de fragmentadores com base em sistemas de corte (p.ex. lâminas ou martelos) parece ser o mais apropriado devido à dureza, forma e características do material (resina com fibra e componentes metálicos). A utilização de moinhos baseados na compressão como moinhos de bolas, discos ou britadores, provocaria um efeito de compactação e provavelmente não seriam eficientes na geração de fragmentos a partir do material inicial [133].

4.2 Operação de classificação de partículas sólidas

Após um material sólido ter sido sujeito à redução de calibre das partículas, a determinação da distribuição granulométrica pode realizar-se o método de peneiração ou crivagem. Esta técnica de classificação depende basicamente da dimensão das partículas, embora possam também ter influência outras propriedades físicas como a forma das partículas e a sua tendência para aglomerar. Existem outros métodos de classificação que se baseiam nas diferenças de comportamento que as partículas apresentam quando no seio de um fluido em movimento. Neste caso, o calibre e a massa específica das partículas são os factores mais importantes tendo a forma uma importância secundária.

Para a classificação usam-se peneiros ou crivos, podendo realizar-se a seco ou por via húmida. No processo de classificação, uma partícula mesmo que seja suficientemente pequena, só passará através do peneiro se a sua configuração relativamente à abertura for

favorável. Assim, para uma partícula não isométrica, o seu eixo tem de estar correctamente orientado em relação ao plano do peneiro e o centro da gravidade alinhado com uma abertura da malha. Também a quantidade de material colocado no peneiro em qualquer instante deve ser pequena de modo a não obstruir a passagem de partículas finas por outras de maiores dimensões.

4.2.1 Análise granulométrica/ Distribuição de calibre de partícula

A análise granulométrica consiste na determinação da distribuição do calibre das partículas de uma determinada amostra. Quando usada a técnica de peneiração, pode expressar-se graficamente através da fracção em massa do material retido num dado peneiro, em função da dimensão da malha do peneiro, ou em função da dimensão média entre esse peneiro e o imediatamente superior. Esta dimensão média consiste na média aritmética das aberturas dos dois peneiros, um através do qual a partícula passa e outro sobre o qual o material fica retido. Resulta assim um histograma ou curva de frequências.

A representação mais frequente da distribuição de calibre das partículas é através das curvas cumulativas em peso, sendo a cumulativa inferior (Figura 4.1) a mais usada, e que representa a fracção de partículas com dimensão menor do que um certo calibre em função desse mesmo calibre. Esta curva crescerá de zero até à unidade na gama entre o calibre da partícula mais pequena e da de dimensão maior.

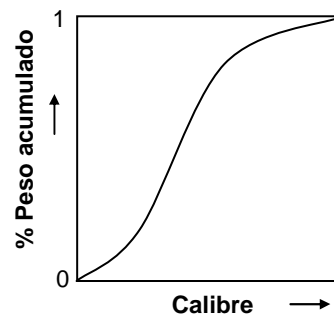


Figura 4.1 – Curva de distribuição de tamanhos – Curva cumulativa.

4.3 Metodologia experimental

Neste capítulo será feito o estudo das operações de fragmentação e classificação granulométrica das placas de circuito impresso assim como a sua caracterização quanto à composição qualitativa e quantitativa dos principais metais presentes. Para além disso, será também estudada a distribuição do teor dos vários elementos existentes nas fracções granulométricas que resultaram da crivagem do material após fragmentação. Essa caracterização engloba a análise química elementar por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energia (FRX-DE) e por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA).

A sequência de operações realizadas na metodologia experimental seguida neste estudo, encontra-se exemplificada na Figura 4.2.

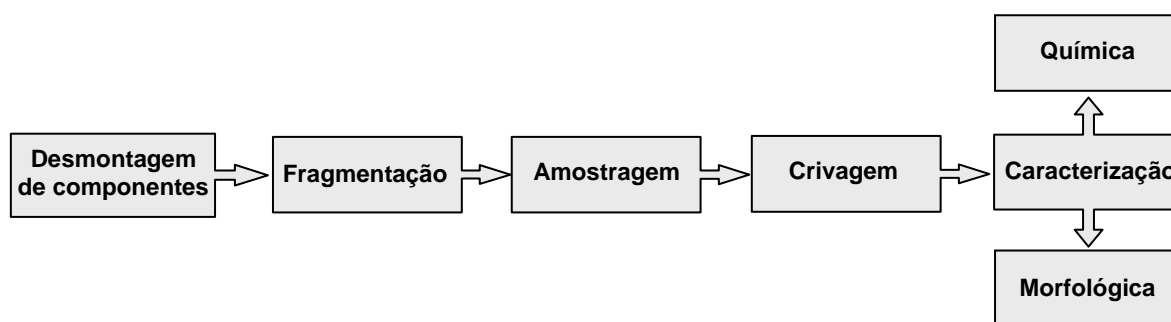


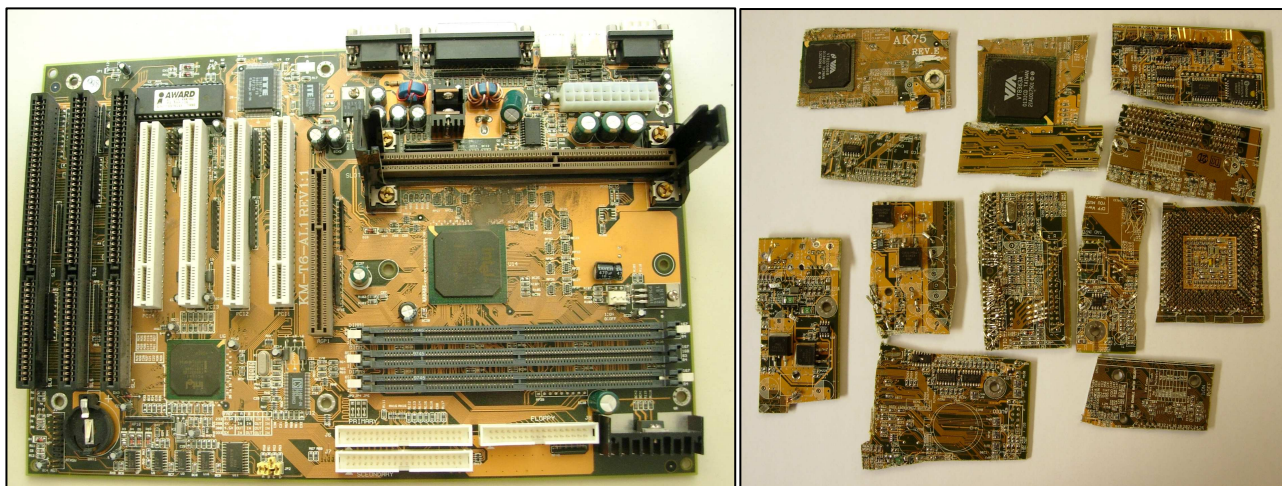
Figura 4.2 – Sequência das operações realizadas relativas ao estudo da fragmentação e classificação.

4.3.1 Desmontagem de componentes

As placas de circuito impresso usadas em todo o trabalho experimental com vista ao estudo da operação de fragmentação foram unicamente *motherboards* de computadores pessoais em fim de vida, às quais foram retirados os componentes de grande dimensão como os condensadores electrolíticos e as fichas de ligação exterior. A desmontagem destes componentes foi realizada manualmente recorrendo ao uso de ferramentas simples o que permitiu apenas retirar os componentes mais salientes e de maiores dimensões assim como a maior parte dos invólucros de plásticos. Os componentes de dimensões reduzidas e/ou aqueles que estavam solidamente fixados à PCI não foram retirados sendo fragmentados conjuntamente com a placa na etapa seguinte de fragmentação.

4.3.2 Fragmentação e amostragem

Para proceder à operação de fragmentação, a PCI (Figura 4.3-a) foi cortada em várias partes com dimensões inferiores a 4x7 cm utilizando uma guilhotina, (Figura 4.3-b), de forma a facilitar a alimentação ao fragmentador laboratorial.



(a)

(b)

Figura 4.3 – (a) Placa de circuito impresso

(b) Retalhos da placa de circuito impresso após corte com guilhotina.

Foi usado um fragmentador de lâminas da marca Retsch modelo SM 2000 (Figura 4.4), que permite triturar cargas tanto em contínuo como em descontínuo, de produtos elásticos, duros e quebradiços, fibrosos e mistura de produtos, não tendo sido projectado para moer materiais húmidos. É constituído por 18 lâminas de corte repartidas em forma de espiral ao logo do perímetro do rotor o que permite que actue por corte e impacto. Devido à forma especial dos seus componentes de corte, juntamente com o mecanismo impulsor é possível uma fragmentação rápida e eficiente. A malha da grelha (ou crivo) de descarga utilizada no fragmentador foi de 4 mm, a qual já tinha sido optimizada em trabalhos anteriores.



Figura 4.4 – Fragmentador de lâminas da marca Retsch, usado na fragmentação.

As placas de circuito impresso (após remoção dos componentes atrás referidos) pesavam entre 200-500 g. Exemplificando para uma placa que pesava 309,78 g, cerca de metade (154,15 g) dos pedaços cortados na guilhotina foram moídos no fragmentador de lâminas, obtendo-se 152,36 g de material fragmentado (Figura 4.5) que passou pela grelha de saída, tendo-se perdido durante este processo 1,79 g.

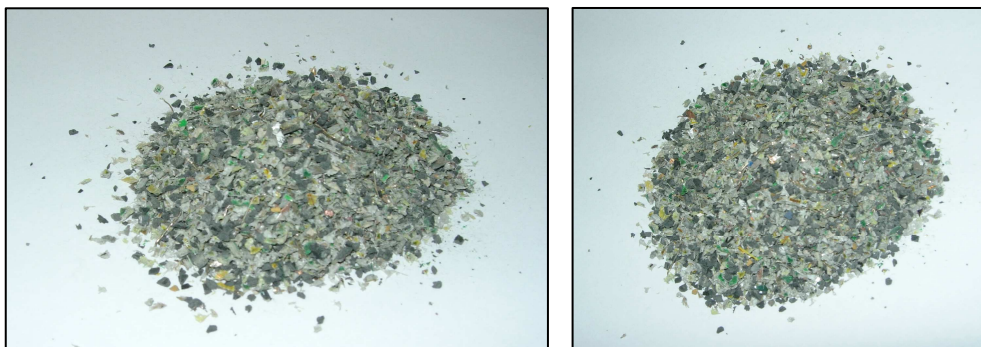


Figura 4.5 – Fragmentos de placa de circuito impresso com granulometria inferior a 4mm.

Por observação directa do material após fragmentação, pôde-se constatar a grande heterogeneidade que caracteriza este tipo de resíduos. As partículas não têm dimensões uniformes e apresentam uma composição muito distinta, tendo sido necessário proceder à sua homogeneização de forma a conseguir obter amostras o mais representativas possível para a realização dos ensaios. Assim, efectuou-se a amostragem utilizando dois

equipamentos diferentes, o divisor de Jones (Figura 4.6) e o divisor rotativo “Spinning Riffler” (Figura 4.7-a).



Figura 4.6 – Divisor de Jones



(b)

Figura 4.7 – (a) Spinning Riffler

(b) Sequência de imagens ilustrativas do processo de amostragem realizado no Spinning Riffler

O material fragmentado foi amostrado no amostrador de Jones, sendo dividido em duas partes e cada uma destas em outras duas, sendo uma parte de seguida alimentada ao Spinning Riffler, obtendo-se de cada vez, 16 amostras com 2g de material cada (Figura 4.7-b). Estas amostras foram posteriormente utilizadas nos ensaios de lixiviação. O restante material que não foi amostrado no Spinning Riffler, foi utilizado para o estudo da operação de classificação.

4.3.3 Crivagem

No estudo da operação de classificação procedeu-se à crivagem do material fragmentado. Para tal foi utilizado um agitador electromagnético de peneiros da marca Retsch, modelo AS200 (Figura 4.8) e peneiros da série ASTM E11, que foram encaixados uns sobre os outros desde a base até ao topo, por ordem crescente de tamanho de malha.



Figura 4.8 – Agitador electromagnético de peneiros com peneiros empilhados, usado na operação de crivagem

O material resultante da fragmentação foi colocado no crivo superior (malha maior) e procedeu-se à crivagem seleccionando um movimento intermitente com amplitude constante de grau 6 (escala 1 – 10), de forma a evitar tanto a erosão das partículas durante o processo como a colmatação das redes dos crivos. O tempo de agitação foi de 15 minutos e as malhas dos crivos utilizados foram: 3,35 mm, 2,36, 1,70 mm, 1,18 mm, 0,850 mm, 0,600 mm, 0,425 mm, 0,300 mm e 0,212 mm. Após a crivagem, foi retirado o material retido em cada crivo, pesado em balança analítica e armazenado.

4.3.4 Caracterização química

De forma a caracterizar o material de uma forma qualitativa e quantitativa, utilizaram-se as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energia (FRX-DE) e a espectrometria de absorção atômica de chama (EAA) para cada uma das frações obtidas no processo de crivagem, o que permitiu identificar os elementos de interesse presentes.

4.3.4.1 Análise química elementar por FRX-DE

Todas as frações obtidas por crivagem foram analisadas por FRX-DE, tendo-se utilizado um espectrómetro de fluorescência da marca TN Spectrace Quanx, equipado com uma âmpola de ródio. Foram escolhidas as condições de tensão, intensidade de corrente e tipo de filtro. As amostras foram colocadas em porta-amostras de polipropileno, sendo irradiadas com Raios-X primários durante um período de tempo (50-70 segundo). O princípio físico da fluorescência de Raios-X consiste em induzir transições electrónicas entre as orbitais mais externas dos átomos para as mais internas, utilizando radiações e energia adequada. Essas transições resultam na emissão de radiações X de energia característica, designada por radiação de fluorescência, que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição. Ou seja, neste processo a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja determinada a sua concentração na amostra analisada mediante a prévia calibração.

4.3.4.2 Análise química elementar por EAA

Para completar a caracterização das PCI, procedeu-se à análise química de todas as frações obtidas na operação de crivagem. O procedimento consistiu em retirar uma amostra de cada uma das frações granulométricas e solubilizá-la pelo método químico de dissolução com água régia em forno microondas (CEM MDS 2000), sendo posteriormente diluídas e analisadas por espectrometria de absorção atômica de chama (EAA). O espectrómetro utilizado é de feixe duplo, da marca Thermoelemental 969 AA e é constituído por um atomizador de chama, uma lâmpada de cátodo oco (HCL), um monocromador, um detector e um processador computadorizado.

4.3.5 Caracterização morfológica

Além da análise química elementar por FRX-DE e por EAA, fez-se também a análise morfológica do material fragmentado, por lupa estereoscópica e por microscopia electrónica de varrimento (MEV).

4.3.5.1 Análise morfológica por Lupa Estereoscópica

Foi também feita a observação microscópica de algumas amostras na lupa estereoscópica (Wild Heerbrugg), o que permitiu avaliar o grau de libertação dos materiais com a granulometria.

4.3.5.2 Análise morfológica por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

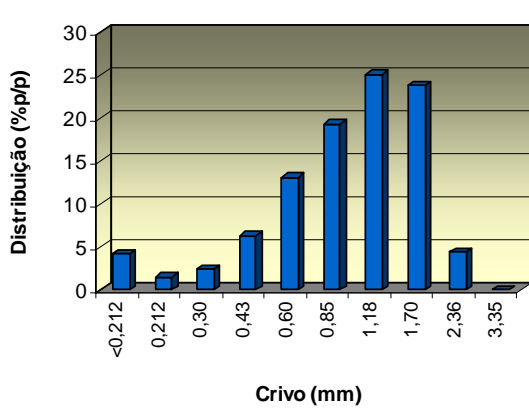
Para o estudo da morfologia dos fragmentos das PCI, utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento de alta resolução da marca Philips XL30 SEG/EDAX NX, tendo as amostras sido preparadas com a Resina nº3 (transparente) da Struers a quente e posteriormente foi efectuada a sua montagem em fita de alumínio com cola em ambas as faces, sobre suportes de latão e revestidas com ouro (Jeol JEE-4X) para melhor condução dos electrões.

4.4 Resultados experimentais e discussão

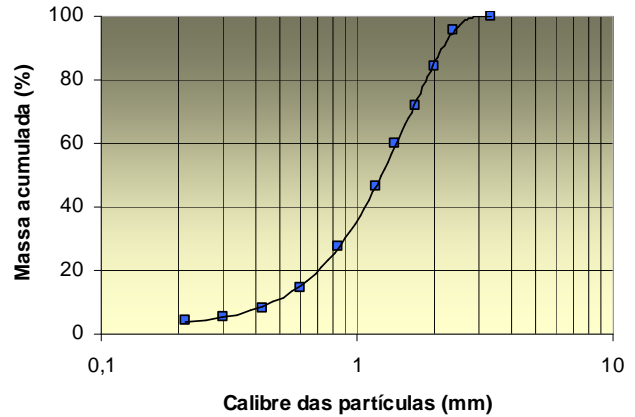
4.4.1 Fragmentação e crivagem

Para o estudo da fragmentação, retiraram-se a grande parte dos componentes de uma placa *motherboard* de um PC em fim de vida e fragmentou-se utilizando uma grelha de saída de 4 mm, seguindo-se a sua caracterização por crivagem (2,36 mm; 1,70 mm; 1,18 mm; 0,85 mm; 0,60 mm; 0,425 mm; 0,30 mm; 0,212 mm e < 0,212 mm).

Na Figura 4.9, está representada a distribuição granulométrica obtida (histograma e curva cumulativa inferior). Neste estudo obtiveram-se diâmetros característicos de $d_{10} = 0,48$ mm, $d_{50} = 1,24$ mm e $d_{90} = 2,18$ mm. Com esta fragmentação obteve-se mais de metade da massa do material com granulometria acima de 1mm.



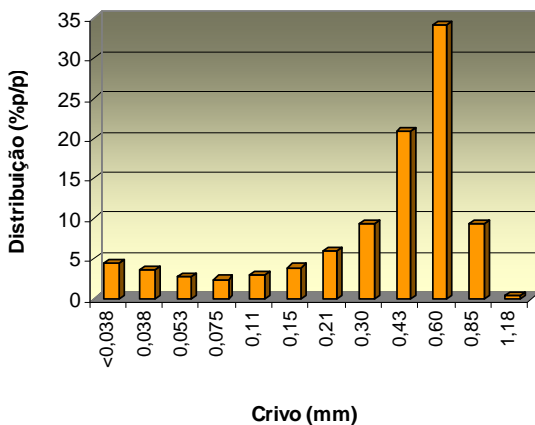
(a)



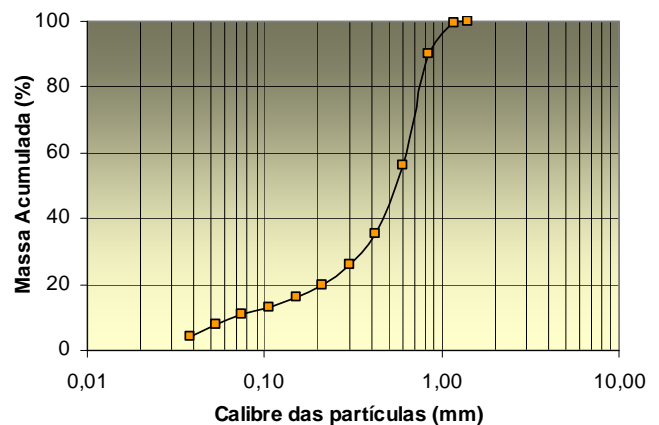
(b)

Figura 4.9 – Caracterização granulométrica do material resultante da fragmentação com grelha de saída de 4mm: (a) Curva de distribuição granulométrica; (b) curva cumulativa inferior.

Fez-se também um ensaio de fragmentação usando uma grelha de saída com diâmetro de malha menor para avaliar o grau de libertação dos materiais. Assim usou-se no fragmentador uma grelha de 0,75 mm, tendo todo o material fragmentado sido também sujeito a uma crivagem em que foram usados peneiros de diferentes diâmetros de malha: 1,18 mm, 0,850 mm, 0,600 mm, 0,425 mm, 0,300 mm, 0,212 mm, 0,150 mm, 0,106 mm, 0,075 mm, 0,053 mm e 0,038 mm. Na figura 4.10, está representada a distribuição granulométrica obtida (histograma e curva cumulativa). Neste estudo obtiveram-se diâmetros característicos de $d_{10} = 0,07$ mm, $d_{50} = 0,55$ mm e $d_{90} = 0,85$ mm.



(a)



(b)

Figura 4.10 – Caracterização granulométrica do material resultante da fragmentação com grelha de saída de 0,75mm: (a) Curva de distribuição granulométrica; (b) curva cumulativa inferior.

4.4.2 Composição química elementar do material fragmentado

4.4.2.1 Análise por FRX-DE

De forma a determinar a distribuição dos principais elementos consoante o calibre das partículas, foram analisadas por FRX-DE todas as fracções granulométricas obtidas. Para proceder à análise qualitativa da amostra, escolheram-se dois tipos de filtro diferentes, Pd Thin e Cu Thin, para a aquisição dos dados, de modo a otimizar as riscas de fluorescência de determinados elementos e evitar interferências do fundo. As restantes condições seleccionadas e à qual foram sujeitas todas as fracções encontram-se registadas no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Condições de aquisição dos espectros de FRX-DE.

Tensão	20 kV	42 kV
Corrente	0.06 mA	0.50 mA
Filtro	Pd thin	Cu Thin
Tempo aquisição	70 sec	70 seg
Contagem	0 k	0 k
Energia	20 keV	40 KeV
Atmosfera	Ar	Ar
Aquecimento	0 sec	0 sec
Elementos otimizados (NA = nº atómico)	NA 20 - 40	NA > 40

A análise por FRX-DE revelou que a maior parte dos elementos estão presentes em todas as classes granulométricas (Cu, Fe, Zn, Pb, Sn, Ca, Ba, Ti, Br, Sr, e Mn) embora as proporções variem bastante. Os restantes elementos (Ni, Cr, Sb, Cd e Ag) foram apenas identificados em algumas granulometrias.

Pela observação dos espectros obtidos com ambos os filtros (Figura 4.11), pode-se constatar que em todas as fracções, os elementos presentes em maior quantidade são o bromo e o cobre, que correspondem, respectivamente, aos retardadores de chama da resina e ao circuito impresso.

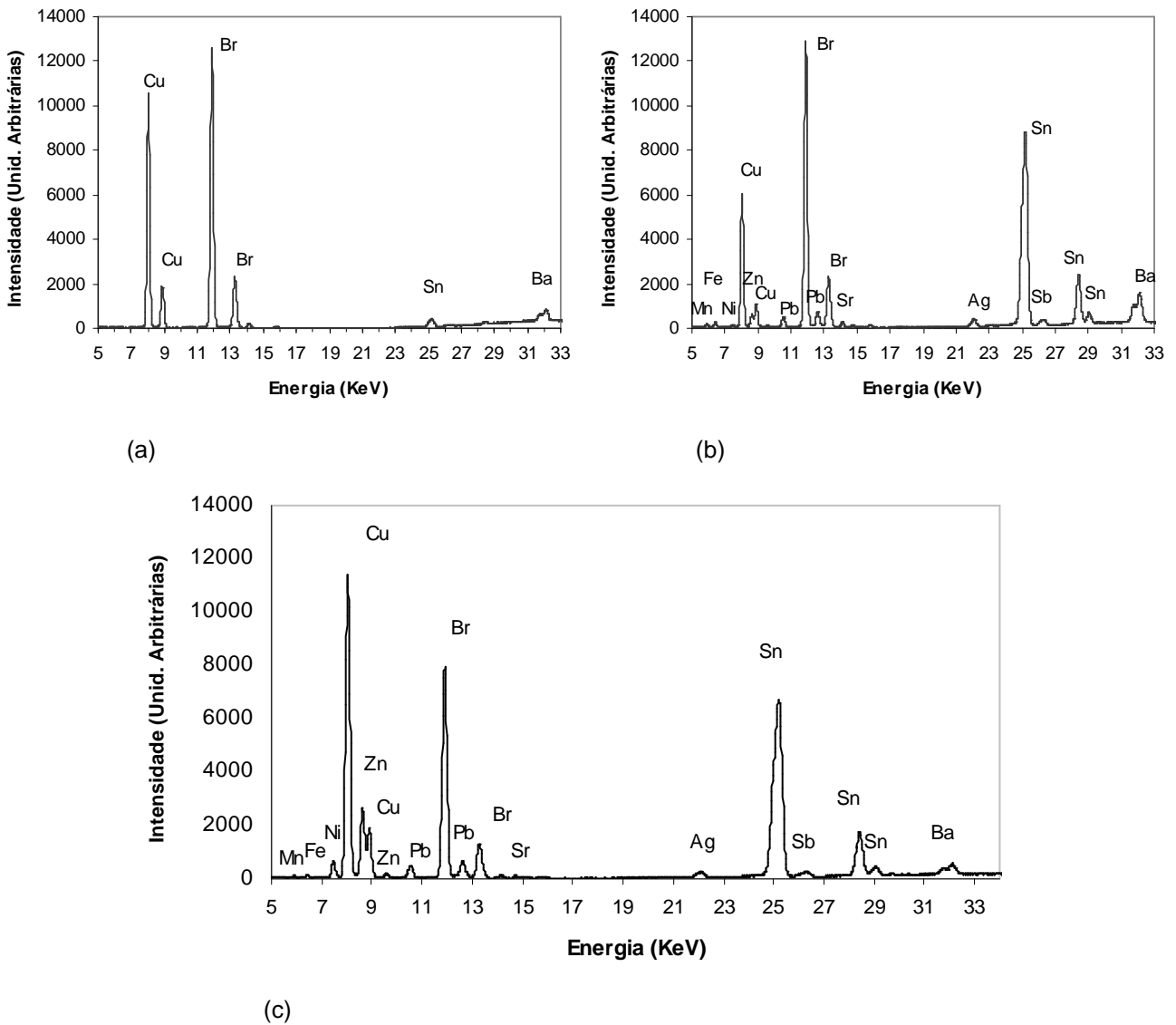


Figura 4.11 – Espectros de FRX-DE de frações de PCI de diferentes granulometrias. (a) $-3,35+2,36$ mm; (b) $-0,300+0,212$ mm; (c) $-0,600+0,425$ mm. Condições de aquisição: 42kV; 0,50 mA; filtro Cu Thin; 70 seg.

Apesar da técnica de FRX-DE, tal como usada neste trabalho, não ser quantitativa, avaliaram-se os teores relativos dos metais recorrendo às áreas dos respectivos picos principais, para várias amostras de diferentes granulometrias. Nesta análise utilizaram-se as frações obtidas na classificação por crivagem e ainda outras frações obtidas em crivagens suplementares utilizadas em amostras onde havia uma elevada quantidade de material. Representando graficamente as áreas dos picos, em função das várias classes granulométricas (Figura 4.12), constatou-se que o bromo, o cálcio e o estrôncio têm uma distribuição idêntica ao longo de todas as classes, sendo a concentração pouco dependente da granulometria, havendo apenas no caso do estrôncio uma pequena diminuição da quantidade nas granulometrias intermédias.

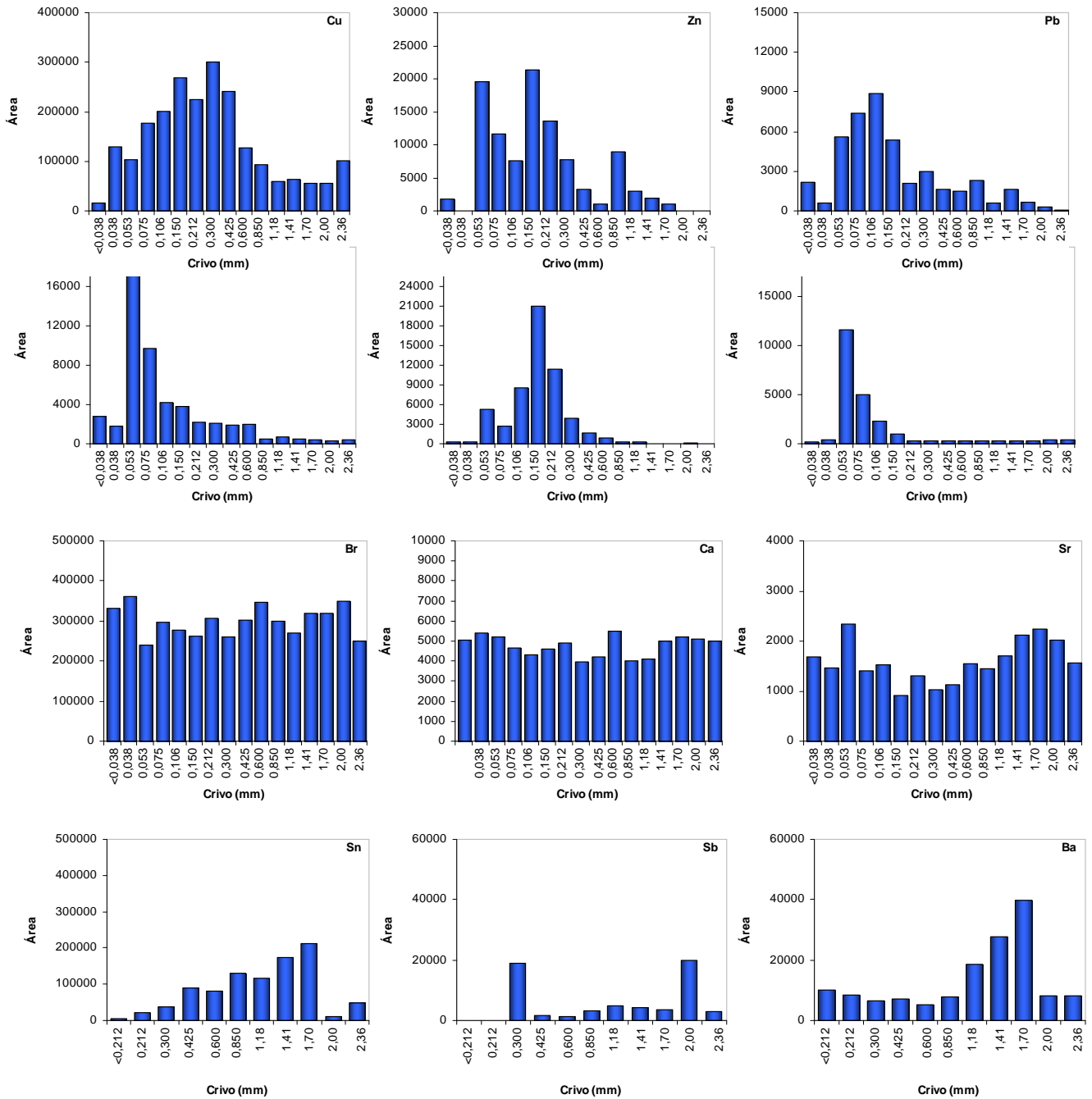


Figura 4.12 – Áreas dos picos obtidos por FRX-DE para cada elemento existente nas várias classes granulométricas.

Tanto o estanho como o bário, encontram-se com teores mais elevados nas granulometrias de 1,7 mm e 1,4 mm diminuindo a sua quantidade nas granulometrias intermédias. Nas granulometrias mais finas e mais grosseiras, ambos os elementos existem em menor teor. O antimónio é encontrado em maior teor nas granulometrias de 2,0 mm e 0,300 mm. Quanto ao cobre a sua concentração é em maior quantidade nas granulometrias intermédias (1,18 mm e 0,106 mm). Os restantes elementos (Zn, Pb, Fe, Ni e Mn) também estão mais

concentrados nas granulometrias intermédias, embora os máximos obtidos estejam normalmente localizados em calibres que o cobre.

4.4.2.2 Análise por EAA

Para a análise quantitativa dos elementos constituintes das placas de circuito impresso, retirou-se de cada uma das 11 classes granulométricas que resultaram da crivagem, três amostras diferentes que foram solubilizadas por ataque com água régia em microondas. Após a dissolução ácida, as amostras foram filtradas sendo a concentração dos elementos presentes na solução, determinada por Espectrometria de Absorção Atômica. Os elementos analisados foram: Cu, Fe, Zn, Ni, Ag, Pb, Sb, Sr, Ti, Al, Sn, Ca e Au, estando a representação gráfica da distribuição do teor de metais em função do calibre na Figura 4.13.

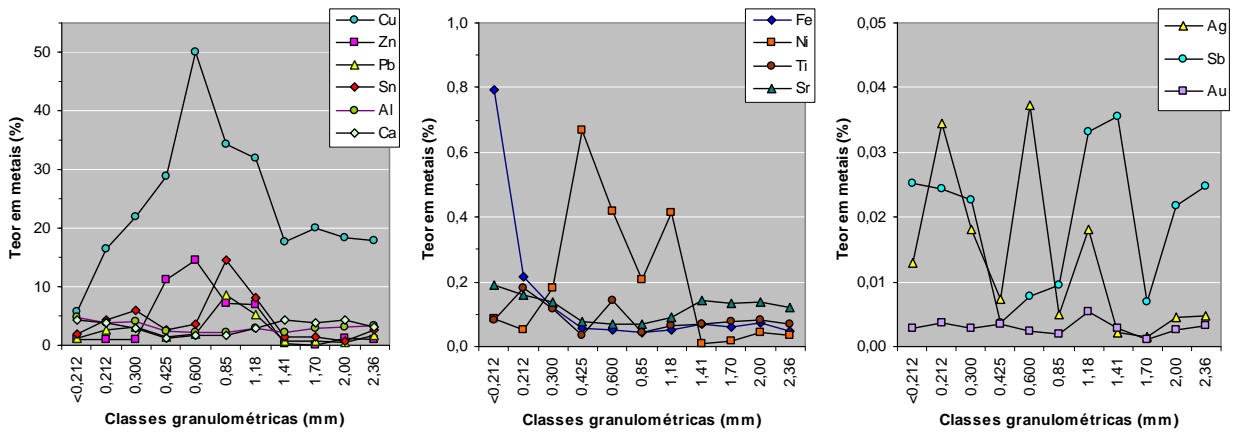


Figura 4.13 – Análise química quantitativa elementar em função da granulometria das partículas fragmentadas de PCI

O resultado da análise elementar quantitativa obtida para todas as classes granulométricas confirma o resultado da análise elementar qualitativa realizada já anteriormente a todas as granulometrias. Observando a Figura 4.13, constata-se que de uma forma geral, é nas granulometrias intermédias que a maior parte dos elementos estão mais concentrados. O cobre, elemento principal, atinge teores de 50%, o zinco e estanho 15% e o chumbo 8%. Nas granulometrias mais finas os teores destes elementos decrescem bastante, atingindo valores inferiores a 5% assim como nas granulometrias mais grosseiras. No entanto o cobre mantém o seu teor entre 17-20%.

O facto de nas fracções intermédias os teores serem mais elevados pode ser explicado pela presença de pinos de ligação, soldas e outros componentes metálicos libertos, tal como foi observado nas imagens da lupa estereoscópica. Nas granulometrias maiores, o cobre ainda

não está muito libertado encontrando-se agregado à resina. Os teores da maioria dos elementos são menores nas fracções de menor granulometria porque os metais das sucatas metálicas dificilmente sofrem pulverização durante a operação de fragmentação. Assim devido às suas características mecânicas, sofrem o efeito do corte mas não o de abrasão, podendo as acções mecânicas envolvidas no processo de fragmentação originar deformação e/ou compactação mas será pouco provável que levem à redução da granulometria. Quanto ao material polimérico (resina epoxi +fibra de vidro) por ter uma resistência mecânica inferior à dos metais, sofre mais facilmente redução de calibre por ser menos resistente ao impacto

Quanto aos outros elementos, o alumínio e o cálcio com teores entre 1-5% apresentam um comportamento semelhante, distribuindo-se por todas as fracções de uma forma idêntica.

O teor da prata e do antimónio apresentam alguma dispersão, devido aos erros experimentais da sua determinação (devido à heterogeneidade do material, aos baixos teores e à complexidade das matrizes de análise) sendo contudo visível alguma tendência para teores um pouco superiores nas fracções mais finas. Esta observação é, no entanto, difícil de validar devido às oscilações experimentais.

O níquel pode ser encontrado em maior quantidade nas fracções intermédias com teores inferiores a 0,7%. O ferro aparece em maior quantidade na fracção fina de $<0,212$ mm, com um teor de 0,2% decrescendo acentuadamente nas outras granulometrias onde se encontra com valores vestigiais. O titânio e o estrôncio, predominam ligeiramente nas fracções mais finas, distribuindo-se no entanto por todas as classes granulométricas, apresentando teores sempre inferiores a 0,2%.

4.4.3 Análise morfológica por Lupa Estereoscópica

Para perceber de que forma os diferentes materiais se encontravam agregados após a fragmentação, foram observadas na lupa estereoscópica algumas das fracções obtidas por crivagem (Figura 4.14). Escolheram-se 4 fracções que permitiram avaliar a libertação dos materiais em função do tamanho de partícula. Foram assim observadas as fracções - 2,36+1,7 mm (fracção grosseira), -1,7+1,18 mm (fracção intermédia grossa), -0,850+0,600 mm (fracção intermédia fina) e $<0,212$ mm (fracção fina).

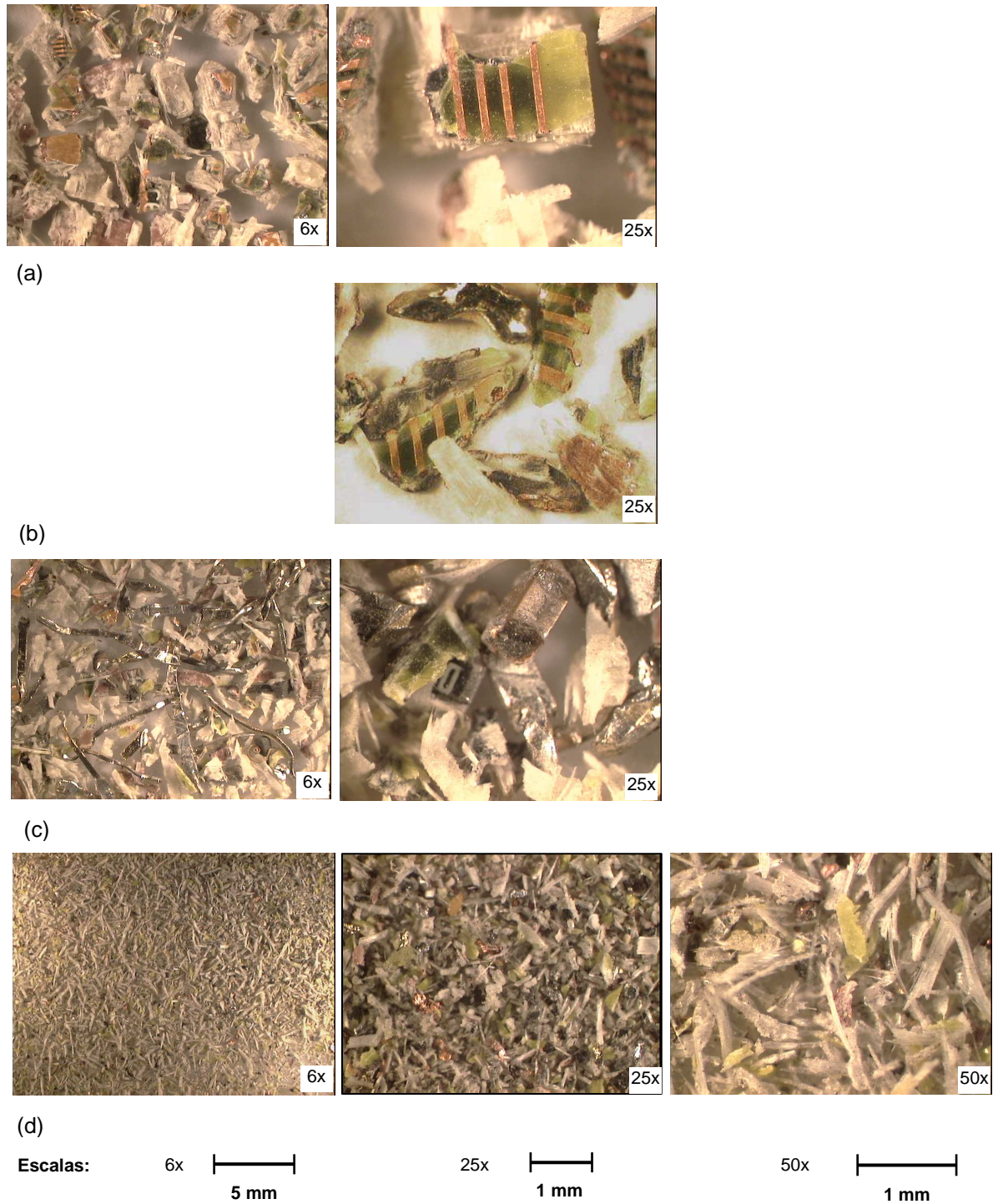


Figura 4.14 – Imagens obtidas na lupa estereoscópica de várias fracções de placas de circuito impresso fragmentadas. (a) Fracção $-2,36+1,7$ mm; (b) fracção $-1,7+1,18$ mm; (c) fracção $-0,850+0,600$ mm e (d) fracção $<0,212$ mm.

Verificou-se que na fracção $-2,36+1,7$ mm são visíveis fragmentos de resina epoxi contendo fios de cobre do circuito impresso. As partículas de material apresentam portanto uma composição mista, o que é indicativo de baixo ou nulo grau de libertação. Na fracção

intermédia grosseira, as partículas apresentam um aspecto semelhante à fracção anterior estando ainda os materiais bastante misturados. Abaixo de 1 mm já é possível observar bastantes partículas com elevado grau de libertação. Assim, na gama granulométrica - 0,850+0,600 mm observaram-se um elevado número de partículas de resina e de metais (formas alongadas devidas aos pinos de ligação e partículas de cobre do circuito) individualizadas, havendo portanto uma boa libertação dos metais. Na fracção mais fina a libertação é generalizada, sendo particularmente visíveis muitas partículas de resina, indicando que nestas fracções este material parece ser dominante. Ao contrário, as partículas de cobre nesta fracção estão em menor quantidade, o que confirma os resultados obtidos na análise química.

4.4.4 Análise por MEV

Através da técnica de microscopia electrónica de varrimento, foi possível caracterizar morfológicamente as partículas presentes numa amostra de placas de circuito impresso fragmentada.

Na Figura 4.15 é possível observar a forma irregular que as partículas fragmentadas apresentam, assim como a diferente constituição dos materiais que as compõem. A faixa de cor branca identificada na imagem como cobre é respeitante ao circuito impresso das PCI. A zona assinalada com **A**, foi ampliada para melhor caracterização dos materiais constituintes, sendo apresentada na figura 4.16.

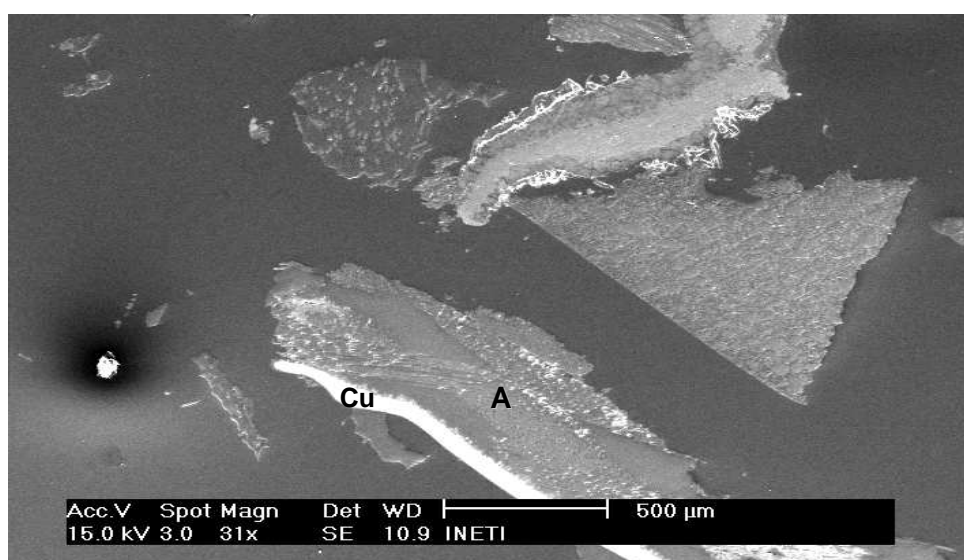


Figura 4.15 – Micrografia de uma zona da amostra de fragmentos de PCI, observada com ampliação de 31x.

Assim, pela ampliação da zona que foi assinalada com **A** na Figura 4.15, foi possível observar a constituição da resina epoxi reforçada com a fibra de vidro, que como já foi referido é o material de que as placas de circuito impresso são fabricadas. Os materiais compósitos são formados por duas fases, uma diz respeito à matriz a qual é contínua e que envolve a outra fase que está dispersa. Neste caso, a fase contínua é a resina epoxi e a fase dispersa as fibras de vidro.

Na Figura 4.16-a) observa-se a disposição das fibras de vidro, de formas elípticas e circulares, dispersas na matriz. Na Figura 4.16-b) é possível observar mais pormenorizadamente as fibras envolvidas na matriz. Selecionou-se uma área apenas da matriz e fez-se a análise por MEV, obtendo-se no espectro (Figura 4.17-a), os picos característicos do carbono e do oxigénio, elementos que fazem parte da constituição da resina epóxi e do bromo o qual é proveniente dos retardadores de chama, e que revestem a placa de circuito impresso.

Selecionou-se também uma área correspondente à fibra de vidro tendo-se obtido o espectro correspondente (Figura 4.17-b), onde foram identificados vários elementos (oxigénio, alumínio, silício e cálcio) que fazem parte da constituição das fibras de vidro a qual é tipicamente composta por: sílica (SiO_2), óxido de cálcio (CaO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de boro (B_2O_3), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de magnésio (MgO), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de titânio (TiO_2) e fluoreto, como publicado na bibliografia [134]. Da mesma forma que no espectro correspondente à resina epoxi também neste foi identificado o bromo dos retardadores de chama que recobrem toda a placa.

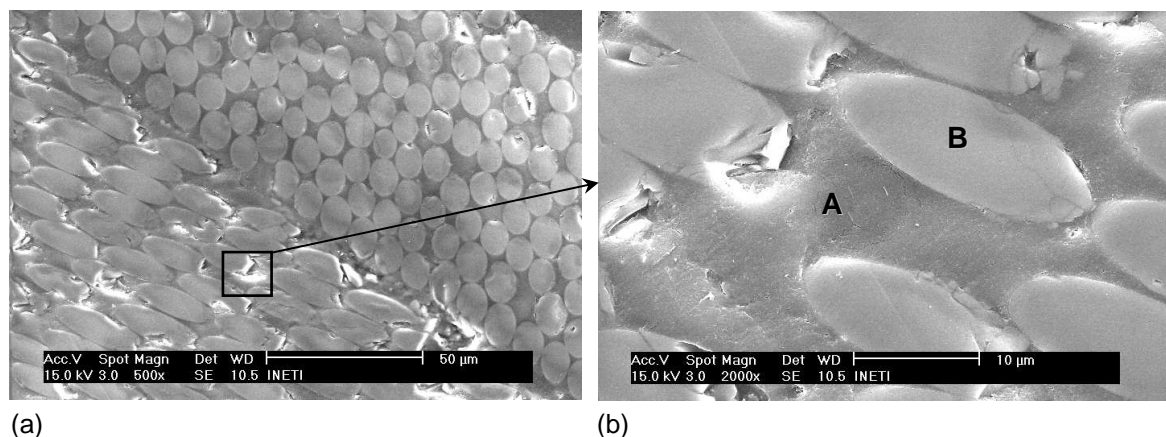
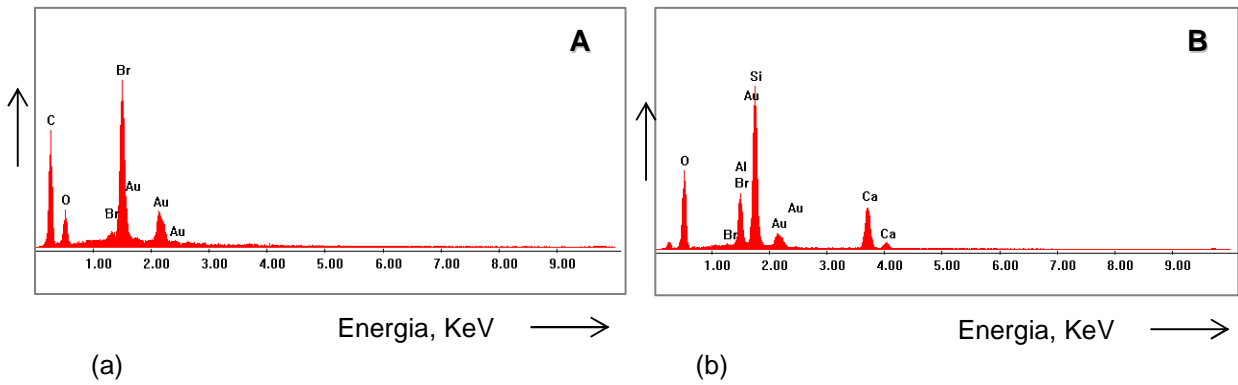
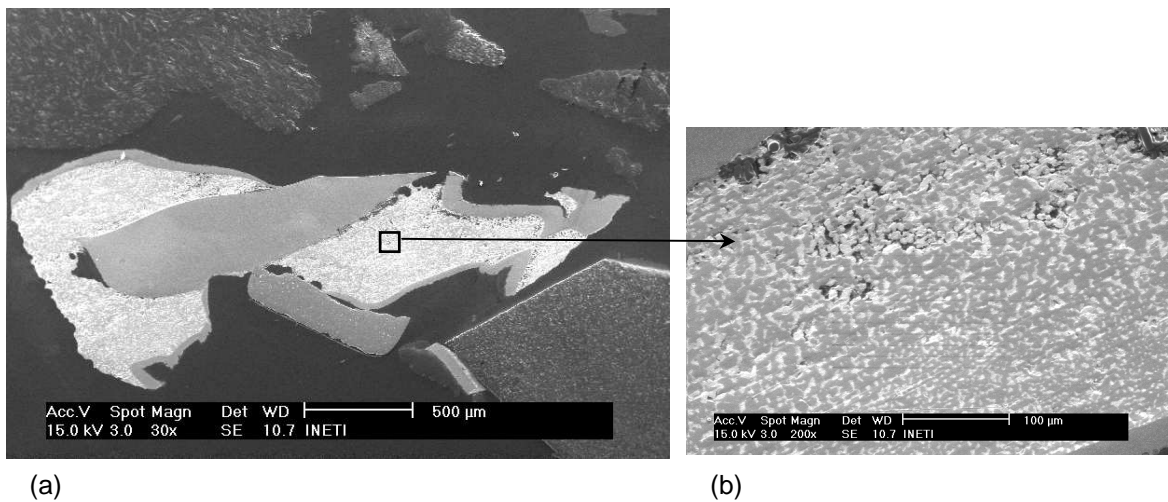


Figura 4.16 – Micrografia da zona A assinalada na Figura 4.15. (a) Ampliação de 500x; (b) ampliação de 2000x da área assinalada em a).



(a) (b)
Figura 4.17 – Espectros obtidos por MEV. (a) Área correspondente à resina epóxi (matriz);
 (b) área correspondente à fibra de vidro

Foram observadas diferentes zonas da amostra para análise do tipo de partículas que a compõe e de que forma os materiais estão ligados entre si. Na Figura 4.18-a) é possível observar uma partícula formada por dois tipos distintos de materiais. As zonas de coloração cinzenta são compostas por cobre, como se pode confirmar através do espectro respeitante a este elemento (Figura 4.19-a) e as zonas esbranquiçadas são constituídas por estanho. A ampliação desta zona permitiu observar a microestrutura deste elemento (Figura 4.18-b) e pelo espectro obtido foi possível confirmar a sua presença (Figura 4.19-b).



(a) (b)
Figura 4.18 – Micrografia de uma zona da amostra de fragmentos de PCI, onde foi identificado estanho, observada com ampliação de 30x. (a) Imagem geral;
 (b) microestrutura do estanho com ampliação de 200x.

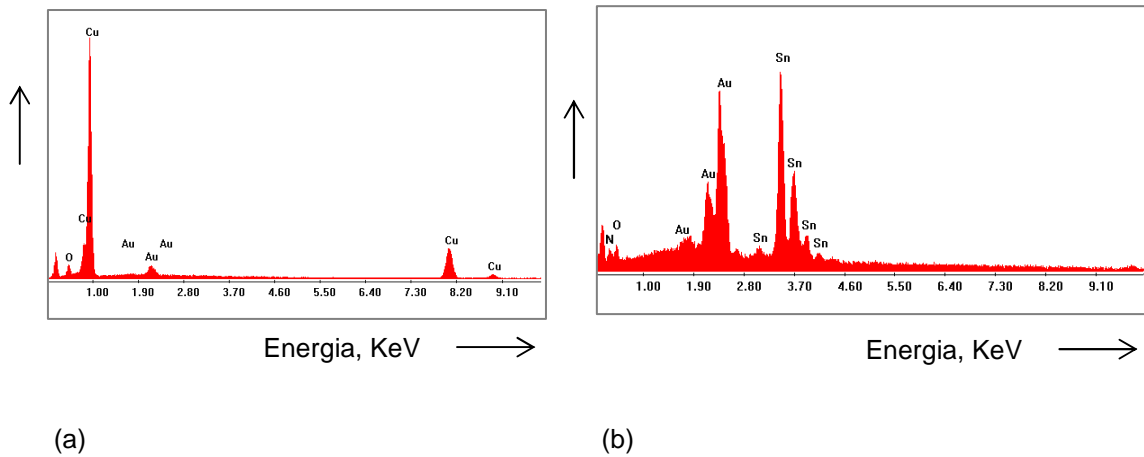


Figura 4.19 – Espectros obtidos por MEV respeitantes aos elementos identificados na Figura 4.18. (a) Espectro identificativo do cobre; (b) espectro identificativo do estanho.

As observações da amostra permitiram concluir que as partículas têm formas muito variadas, os materiais estão pouco libertos, encontrando-se na mesma partícula vários elementos diferentes. Na Figura 4.20-a) foram assinaladas várias áreas em diferentes partículas, as quais foram analisadas obtendo-se os respectivos espectros (Figura 4.21), que permitem confirmar a agregação entre os diferentes elementos.

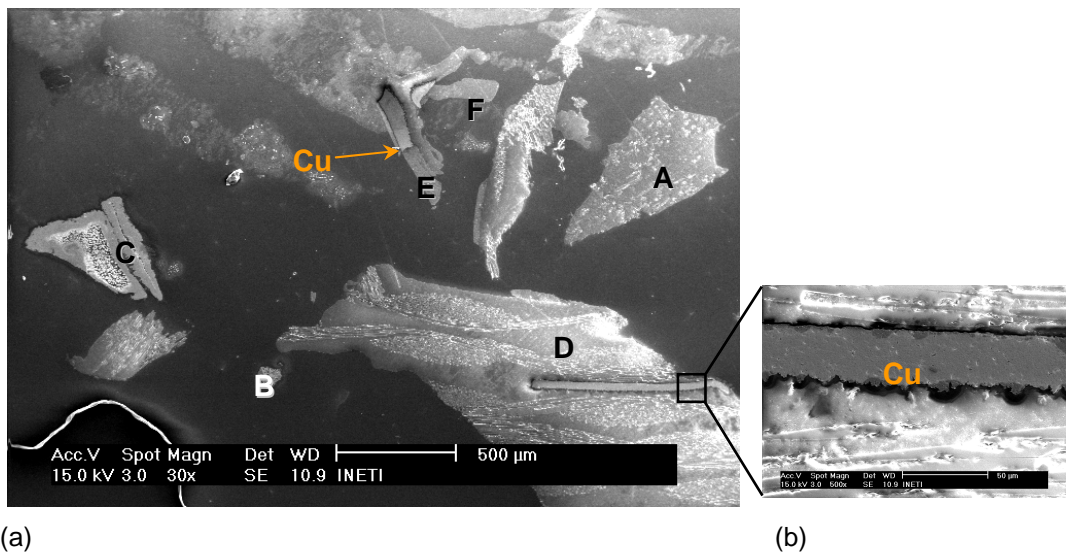


Figura 4.20 – (a) Micrografia de uma zona da amostra de fragmentos de PCI, onde foram assinaladas várias áreas para a realização dos respectivos espectros de identificação; (b) micrografia da ampliação da área indicada (500x).

Analisando os espectros obtidos (Figura 4.21), verifica-se que a partícula assinalada com **A**, apresenta silício, alumínio, cálcio, oxigénio e carbono o que indica tratar-se do compósito fibra de vidro e resina epóxi.

A partícula identificada com **B**, apresenta ferro, manganês, carbono e oxigénio devendo ser um fragmento de um componente electrónico. Na partícula **C**, foram identificados cobre, chumbo, estanho, carbono e oxigénio podendo este fragmento ser parte de solda presa à PCI. A partícula **D** tal como a partícula A trata-se de fibra de vidro com resina epóxi.

A área assinalada com **E**, apresenta no espectro um pico elevado de alumínio, devendo ser respeitante a um pino de ligação dada a forma alongada que apresenta. Na partícula **F**, foram detectados entre outros elementos o titânio e o bário, podendo este fragmento resultar também da constituição de um componente electrónico (provavelmente uma resistência de titanato de bário).

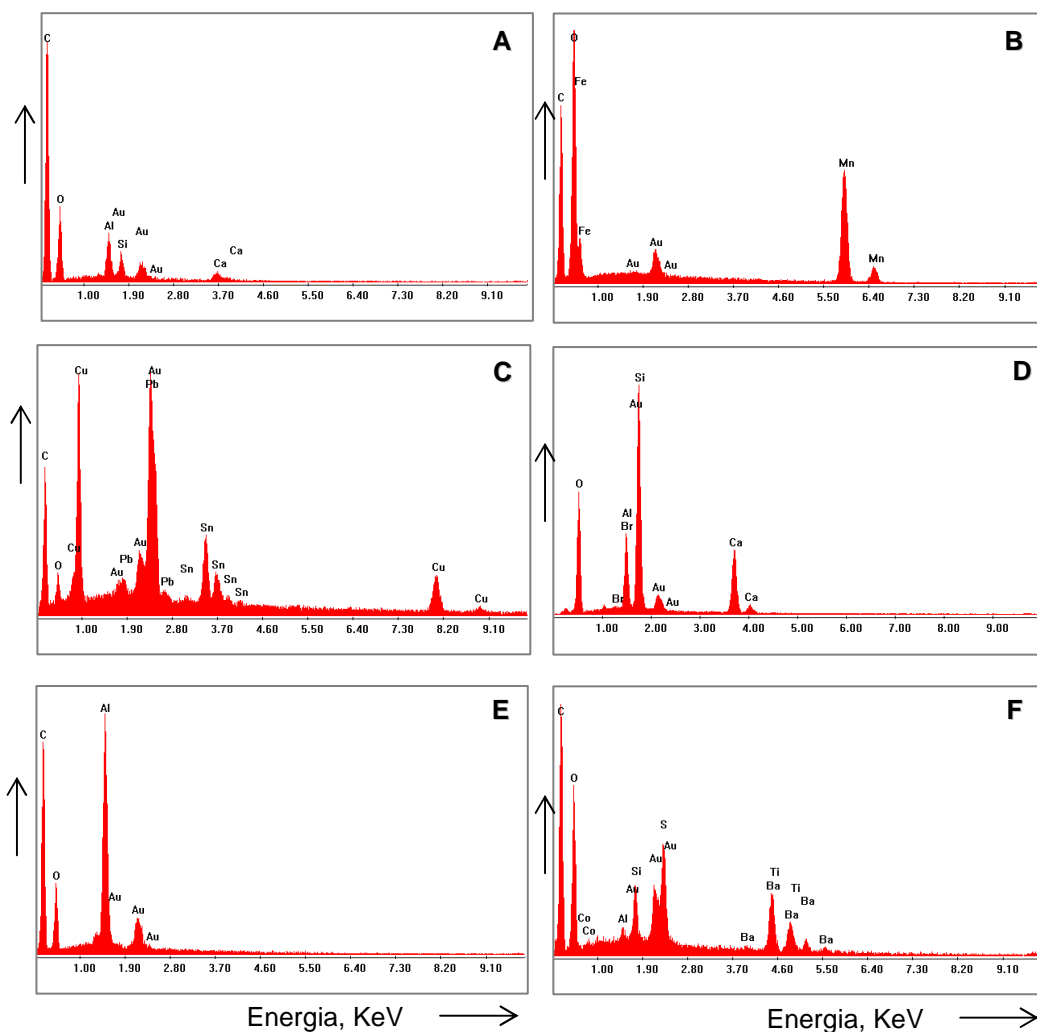


Figura 4.21 – Espectros obtidos por MEV respeitantes às áreas assinaladas na Figura 4.20-a).

Para concluir a análise às imagens obtidas por MEV, apresentam-se duas micrografias de dois fragmentos em que é possível constatar facilmente a aglomeração dos elementos entre si, em que o fragmento da micrografia da Figura 4.22-a) apresenta cobre rodeado por estanho que por sua vez está contornado também com cobre.

A partícula assinalada com **A** na figura 4.22-a) contém essencialmente prata e bário. Na Figura 4.23-a) é possível observar um fragmento contendo cobre e zinco (provavelmente uma liga), identificados através do respectivo espectro (Figura 4.23-b).

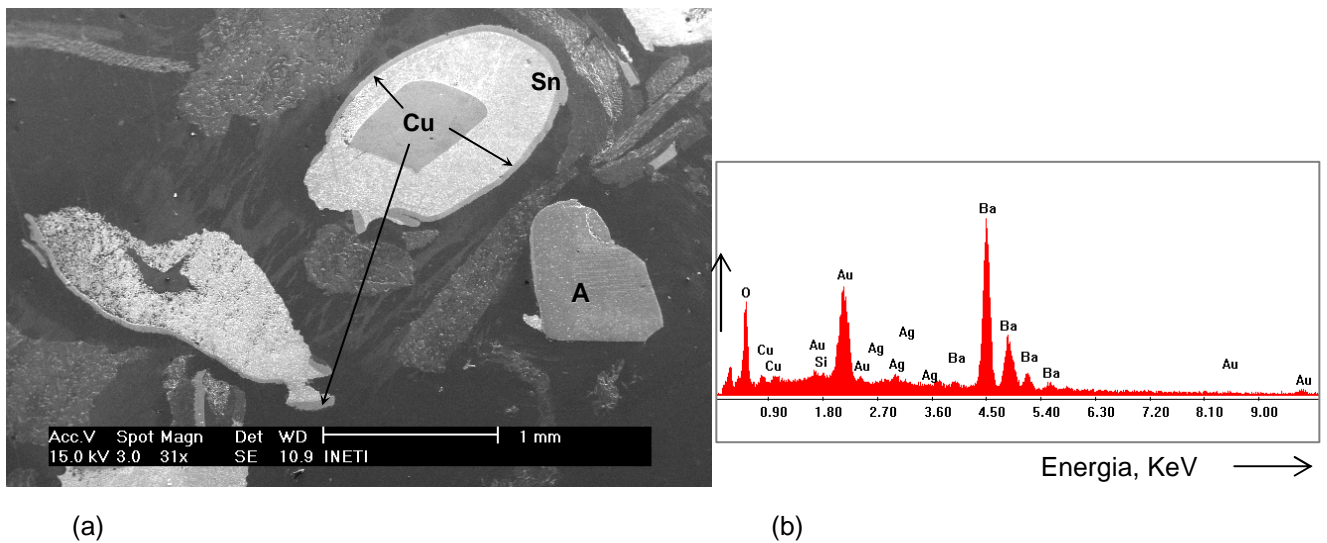


Figura 4.22 – (a) Micrografia da amostra de fragmentos de PCI, onde foi detectado cobre e estanho; (b) espectro relativo à partícula assinalada com **A** na micrografia da Figura 4.22-a).

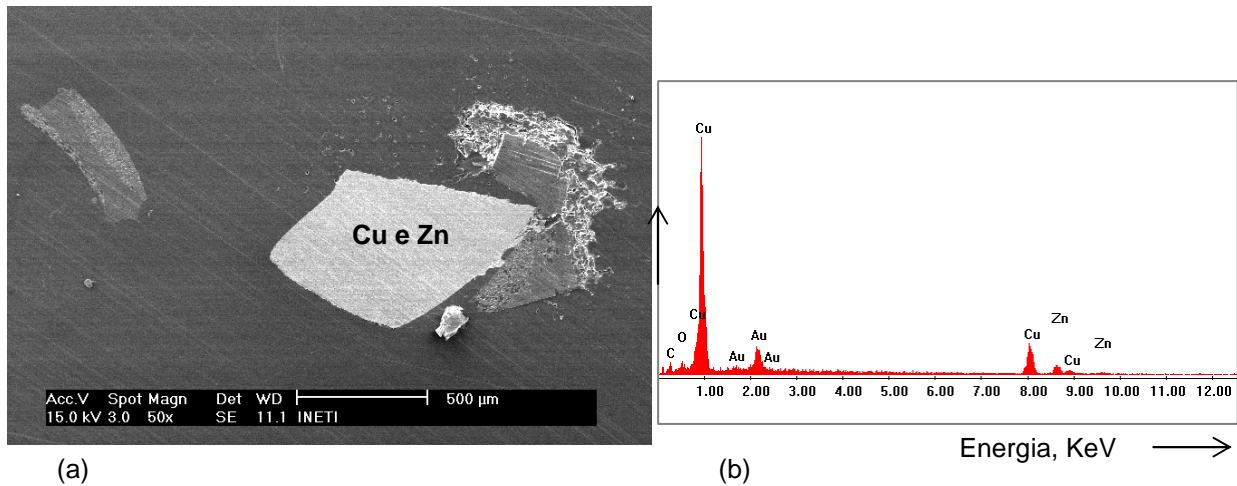


Figura 4.23 – (a) Micrografia da amostra de fragmentos de PCI, onde foi detectado cobre e zinco; (b) espectro identificativo de cobre e zinco da partícula da micrografia da Figura 4.23-a).

Estes resultados demonstram a complexidade deste tipo de materiais, verificando-se que o mesmo elemento pode aparecer em diversas formas. Por exemplo, observou-se o cobre presente em partículas individualizadas, agregado ou incorporado em matriz de resina, revestido e ainda combinado quimicamente com outros metais.

Capítulo 5

Estudo e Optimização do Processo de Lixiviação

A lixiviação é uma operação hidrometalúrgica em que os metais que se pretendem recuperar são dissolvidos em meio aquoso por acção de agentes de lixiviação pertencentes a diversas famílias químicas, sendo os mais comuns os agentes ácidos, alcalinos e complexantes. As soluções obtidas são então sujeitas a processos de separação, tais como a extracção com solventes, precipitação, cementação, ou permuta iónica, de forma a isolar e concentrar os metais de interesse, sendo estes recuperados em formas valorizáveis [103].

Os agentes de lixiviação mais usados são o H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , H_2O_2 , água-régia, tioreia, cianetos, NaOH, entre outros, dependendo do metal ou metais que se pretende recuperar [135].

Neste trabalho são apresentados os resultados do estudo da operação de lixiviação de placas de circuito impresso, cujo principal objectivo foi a recuperação do cobre aí existente, por se tratar do metal presente em maior quantidade e pelo seu valor económico. Os resíduos das placas de circuito impresso foram primeiro submetidos às operações de

fragmentação, classificação e amostragem descritas no capítulo anterior, bem como à sua caracterização de forma a conhecer a sua constituição.

Relativamente à fragmentação, o objectivo foi o de reduzir o calibre do material de forma a facilitar o processamento químico uma vez que a dimensão das partículas tem influência na velocidade de extracção dos metais presentes neste resíduo [136].

Além da granulometria do material, também os restantes parâmetros do processo (temperatura, concentração do agente de lixiviação, velocidade de agitação, relação líquido/sólido e tempo de lixiviação) podem ter influência no rendimento de lixiviação das PCI, sendo necessário a sua optimização para maximizar a recuperação dos metais em condições técnico-económicas atractivas.

5.1 Reagentes de lixiviação

Para o estudo da operação de lixiviação foi feita a programação dos ensaios laboratoriais, o que consistiu em primeiro lugar na selecção dos agentes de lixiviação que seriam testados e depois, para o agente seleccionado, o estudo dos efeitos das condições experimentais. A escolha do agente de lixiviação depende de vários factores, como as suas características de reactividade face às propriedades físico-químicas do material a ser lixiviado, a selectividade, o custo do reagente e a sua capacidade de reciclagem. Pretendeu-se portanto escolher o melhor lixiviante tendo em conta todos estes itens e recorrendo ao know-how existente complementado pela informação bibliográfica.

Inicialmente testaram-se vários agentes como o ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, cloreto de amónio e o tiosulfato de sódio. Foram assim realizados ensaios preliminares com todos estes lixiviantes, para determinar qual o agente de lixiviação que melhores rendimentos de lixiviação permitia alcançar. O mais promissor foi subsequentemente utilizado em ensaios posteriores onde as condições operacionais foram testadas e optimizadas.

Dado que muitos dos elementos estarão em formas metálicas, a sua solubilização estará muito dependente da existência de condições oxidantes que possibilitem a formação de iões metálicos em meios onde estes sejam solúveis. O ácido nítrico foi um dos agentes de lixiviação escolhido por ser simultaneamente ácido e oxidante permitindo dissolver a maioria dos metais básicos. O ácido clorídrico e ácido sulfúrico, que não têm carácter oxidante, foram escolhidos por serem agentes de lixiviação mais selectivos, permitindo compreender o comportamento face à lixiviação de determinados metais. Havendo metais que poderão ocorrer em formas já oxidadas, a utilização de HCl ou H₂SO₄ pode permitir a sua

solubilização. Embora potencialmente menos eficientes que o nítrico, estes ácidos também podem promover a oxidação de fases metálicas através do íon H^+ (que se reduz a H_2). O cloreto de amónio possibilita a lixiviação de algumas substâncias através da formação de espécies solúveis como aminocomplexos (como o cobre e o zinco) ou cloro-complexos (como o chumbo), podendo ser uma alternativa ainda mais selectiva à lixiviação ácida [137]. O tiosulfato de sódio pode possibilitar a lixiviação de alguns metais nobres, sendo uma alternativa à lixiviação extremamente tóxica com cianetos [138].

5.2. Comportamento dos metais em solução

A forma mais conveniente de representar a termodinâmica dos sistemas aquosos é na forma de diagramas de Pourbaix ou diagramas potencial/pH (Eh/pH). Estes diagramas permitem visualizar as várias possibilidades de reacções que ocorrem em meio aquoso. Uma importante restrição da aplicação prática dos diagramas termodinâmicos é que permitem prever a tendência de um fenómeno ocorrer mas não a velocidade a que ocorre.

Os diagramas aqui apresentados (Figuras 5.1, 5.2 e 5.3) foram adaptados de uma base de dados [139], e correspondem aos principais metais em estudo neste trabalho. Os diagramas representam as regiões de estabilidade termodinâmica das várias espécies consideradas (os metais, as respectivas espécies iónicas solúveis e os óxidos/hidróxidos metálicos), separadas por linhas que correspondem às reacções entre essas espécies.

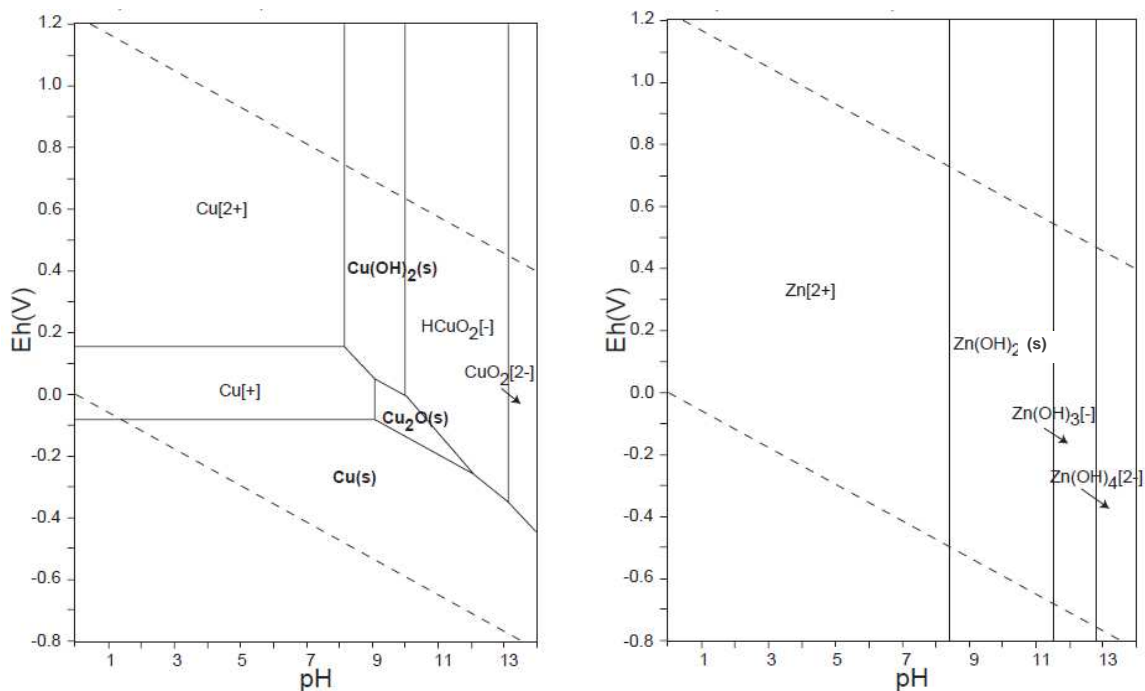


Figura 5.1 – Diagrama Eh – pH, a 25°C e $1 \times 10^{-10} M$, para (a) cobre; (b) zinco.

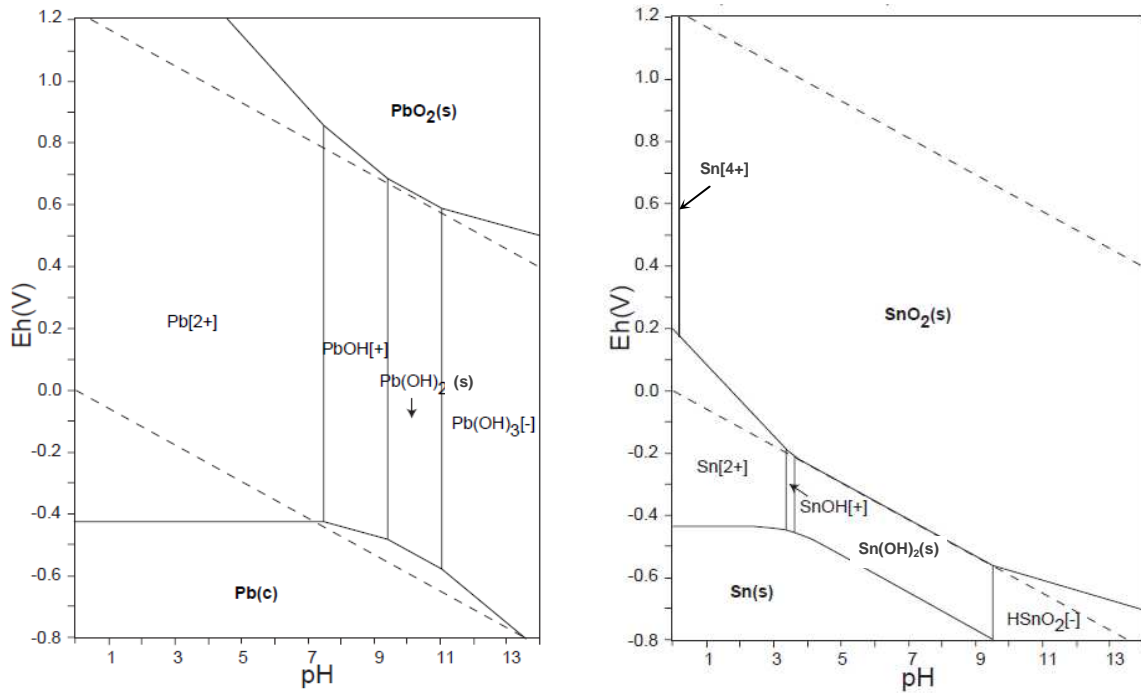


Figura 5.2 – Diagrama Eh – pH, a 25°C e $1 \times 10^{-10} M$, para (a) chumbo; (b) estanho.

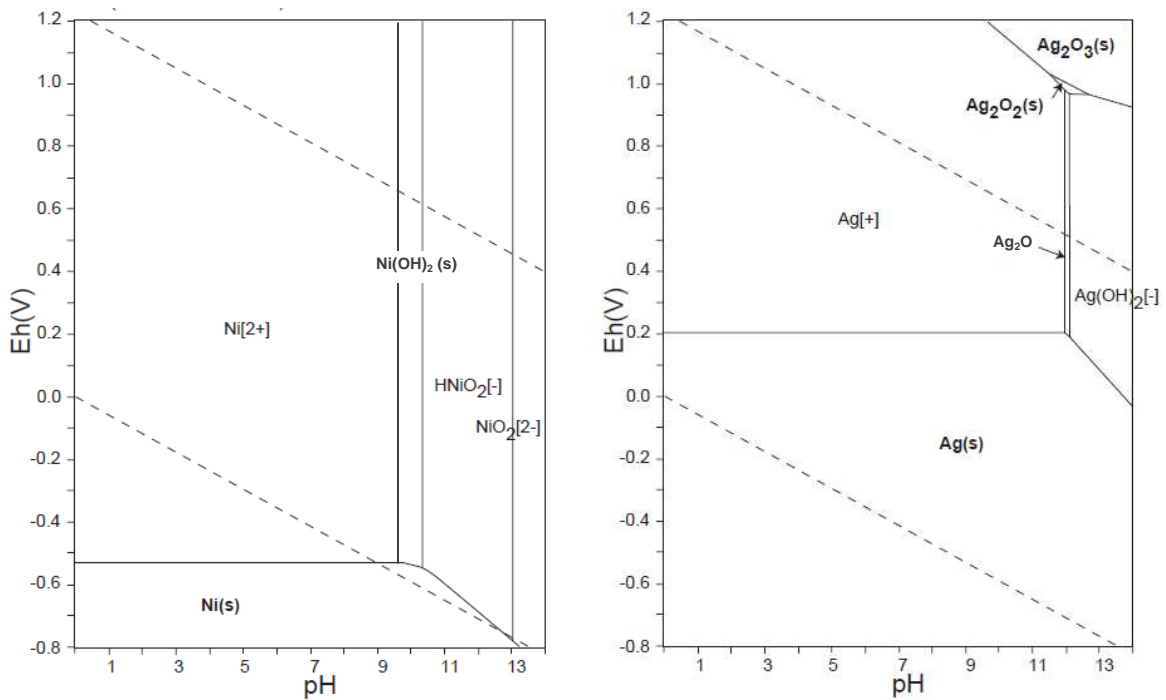
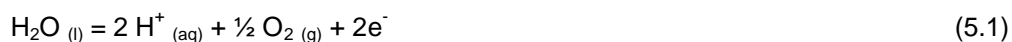


Figura 5.3 – Diagrama Eh – pH, a 25°C e $1 \times 10^{-10} M$, para (a) níquel; (b) prata.

Estas linhas são válidas para uma determinada concentração de espécies dissolvidas que é neste caso $1 \times 10^{-10} M$. Sendo um valor baixo, corresponde à situação em que se inicia o

processo de dissolução das espécies, podendo portanto fornecer informações de reactividade comparativa das diferentes fases metálicas em meio aquoso. Na perspectiva das reacções de lixiviação, interessa identificar as zonas em que se formam espécies solúveis. As linhas tracejadas correspondem às reacções da água, sendo a zona entre elas o seu domínio de estabilidade. Acima da linha posterior dá-se a oxidação a oxigénio,

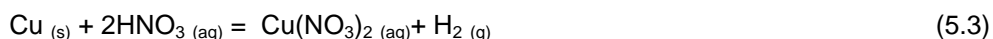


enquanto abaixo da linha inferior se dá a redução a hidrogénio,



Esta linha inferior é particularmente relevante nas reacções em meio ácido porque permite identificar a acidez (p.ex. representada na forma de pH) em que as espécies metálicas são solúveis.

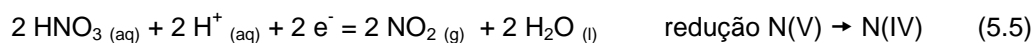
Ilustrando para o caso do cobre, a sua lixiviação em meio ácido pode ocorrer através da reacção:



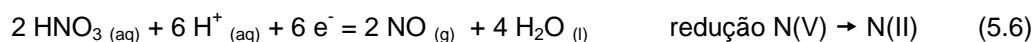
A observação do diagrama Eh-pH (Figura 5.1(a)) permite concluir que esta reacção ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) só ocorre a níveis muito elevados de acidez, porque a linha de estabilidade H^+/H_2 só cruza a linha horizontal Cu/Cu^{2+} a valores de pH menores de zero. Este facto é típico dos metais nobres, pouco reactivos em meio ácido. A possibilidade de ocorrer a reacção para gerar o ião cuproso (Cu^+) supostamente sucederia mais facilmente, mas sabe-se que este ião é pouco estável e por isso a dissolução do cobre deve basear-se na reacção até à forma de ião cúprico. O comportamento da prata é algo semelhante ao do cobre.

Se observarmos os outros metais, verificamos que a sua solubilização em meio ácido é claramente mais favorável, estando as linhas de reacção $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ (Figura 5.1(b)), $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ (Figura 5.2(a)), $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ (Figura 5.2(b)) e $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (Figura 5.3(a)) bastante abaixo da linha de reacção H^+/H_2 até valores de pH mais elevados. No caso do zinco, a reacção é mesmo muito favorável, pelo menos do ponto de vista teórico, porque a linha de estabilidade Zn/Zn^{2+} está ainda abaixo do potencial mínimo na escala apresentada (-0,8V).

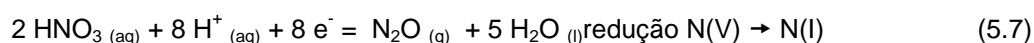
No caso da utilização do ácido nítrico, para além da reacção (5.3), prevê-se a ocorrência de outras reacções [140], porque o ião nitrato é um oxidante forte e por isso reage e oxida as fases metálicas (M), reduzindo-se e produzindo vapores nitrosos de acordo com as seguintes reacções,



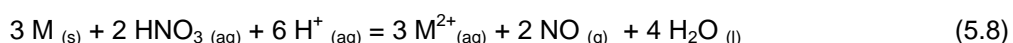
ou



ou



A formação de nitritos (NO_2^{-}) como produto de reacção dos nitratos é pouco provável devido à sua fraca estabilidade, podendo re-oxidar-se a nitratos pela água ou reduzir-se a vapores nitrosos pelo H^{+} . A reacção (5.5) ocorre essencialmente quando se usa ácido concentrado e fases metálicas com relativa nobreza (como o cobre). Com ácido nítrico diluído (como acontece nos sistemas que estão aqui a ser estudados), são mais prováveis as reacções (5.6) e (5.7), sendo a (5.6) típica para o cobre, o chumbo e o estanho, e a (5.7) típica para metais menos nobres como o zinco, o ferro e o alumínio. Tendo em conta que o HNO_3 é também um ácido forte, a reacção prevista na equação (5.3) pode também ocorrer, embora neste caso o hidrogénio formado possa imediatamente ser re-oxidado pelo nitrato ou pelas outras espécies nitrosas. Usando como base a reacção de redução (5.6), pode-se propor a seguinte reacção global,



válida apenas para a formação de iões metálicos bivalentes. Nesta equação verifica-se um elevado consumo relativo de ácido (8/3 mole de HNO_3 por mole de metal).

Para avaliar o poder de oxidação do ácido nítrico relativamente aos metais em estudo, apresentando-se na Figura 5.4 um diagrama Eh-pH para o sistema N-O-H, considerando apenas as espécies nele constantes. As linhas oblíquas correspondem às reacções de redução do HNO_3 ou do NO_3^{-} , aos gases nitrosos N_2O , NO ou NO_2 , e foram determinadas a partir dos dados termodinâmicos dessas espécies [141]. Como se observa, os potenciais do ácido nítrico são muito elevados, independentemente da reacção que ocorre, sendo claramente superiores ao potencial do par Cu/Cu^{2+} (também apresentado na mesma Figura), demonstrando-se assim a viabilidade do uso deste ácido como agente oxidante dos metais básicos presentes nas PCI's.

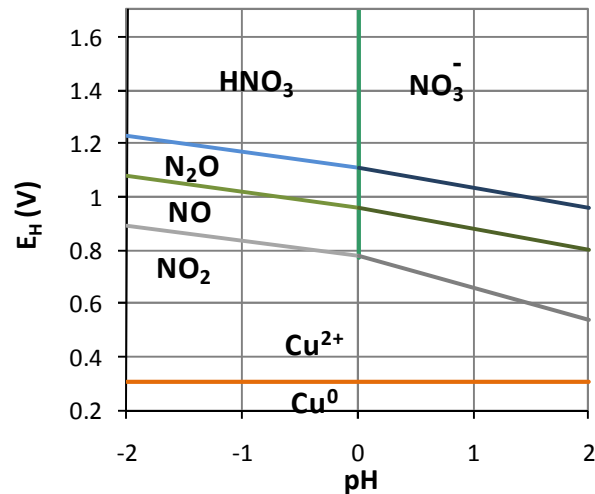


Figura 5.4 – Diagrama Eh – pH, a 25°C ($C=1 \times 10^{-1} \text{M}$; $p=1 \times 10^{-1} \text{atm}$), para o sistema N-O-H.

A utilização dos diagramas Eh-pH constitui uma ferramenta importante na previsão da estabilidade termodinâmica das reacções em fase aquosa, mas há outros factores que podem alterar o comportamento previsto. No caso das reacções redox, que previsivelmente ocorrerão no processo em estudo, há que ter em conta os desvios aos potenciais de equilíbrio por via das sobretensões que ocorrem por diversos fenómenos e que acabam por originar resistências adicionais ao previsto. No caso das reacções em interfaces sólido-líquido e com libertação de gases, fenómenos como a passivação ou activação, gradientes de concentração, adsorção ou dessorção e polarização, podem alterar substancialmente os potenciais a que os processos electroquímicos têm lugar.

A previsão das condições de reactividade dos sólidos com agentes lixivantes adequados é o primeiro passo na concepção de um processo de lixiviação. Seguidamente, há que garantir que as espécies formadas na reacção sejam solúveis nas condições do meio aquoso, para permitir separar o resíduo insolúvel dos metais solubilizados de forma a proceder posteriormente à sua recuperação. Os diagramas Eh-pH também fornecem algumas indicações importantes no que respeita à solubilidade dos iões metálicos relativamente aos respectivos óxidos ou hidróxidos. As linhas de equilíbrio verticais correspondem a estas transformações, por exemplo para o cobre (Figura 5.1(a)) e o estanho (Figura 5.2(b)), têm-se as reacções:





Sendo o valor da abcissa o pH em equilíbrio com a concentração do ião metálico (nestes diagramas, $1 \times 10^{-10} \text{M}$), tem-se logo o valor do pH de precipitação do hidróxido ou óxido metálico. O valor do pH de precipitação para outras concentrações pode ser obtido a partir da constante de equilíbrio de precipitação (produto de solubilidade).

No caso do estanho é bem visível a diferença de solubilidade entre o Sn(IV) e o Sn(II): a forma oxidada só é solúvel a elevada acidez, formando-se com relativa facilidade o óxido SnO_2 a pH um pouco acima de zero. Já a forma reduzida é solúvel até valores superiores de pH. Assim, para o estanho, a lixiviação em meio oxidante só resultará com um grande excesso de ácido.

Os restantes iões metálicos em análise têm zonas de estabilidade relativamente grandes, ocorrendo a sua precipitação na forma de hidróxidos a valores de pH acima de 7.

O efeito do tipo de anião é ainda um outro factor a ter em conta num processo de lixiviação de fases metálicas, porque pode haver restrições relativamente à solubilidade dos sais metálicos formados na reacção. No caso da utilização dos ácidos sulfúrico, clorídrico ou nítrico, pode-se avaliar a viabilidade do processo através da solubilidade dos sais, tal como ilustrado no Quadro 5.1. A maioria dos sulfatos, cloretos e nitratos dos metais em análise são bastante solúveis. As excepções são o sulfato de chumbo e o cloreto de prata, quase insolúveis, pelo que se desaconselha a utilização dos meios sulfúrico e clorídrico, respectivamente, na lixiviação destes metais. O sulfato de cálcio tem uma solubilidade baixa ($\sim 0,5 \text{ g/L Ca}$), e as concentrações máximas de chumbo em meio cloreto e de prata em meio sulfato são também limitadas ($< 5 \text{ g/L}$).

Esta análise não tem em consideração a possibilidade de formação de complexos solúveis entre os aniões e iões metálicos, que pode alterar significativamente a solubilidade das espécies. Um exemplo desta situação, aplicável a este caso, é a formação de clorocomplexos de prata e chumbo, para elevadas concentrações em ião cloreto, que pode aumentar significativamente a solubilidade destes metais nesse meio.

Quadro 5.1 – Características de solubilidade de diversos sais metálicos. Valores a 0-25°C, calculados a partir de dados da referência [142].

Solubilidade (g/L do íão metálico)			
Íão metálico	Meio sulfato	Meio cloreto	Meio nitrato
Cobre (II)	Muito solúvel (58 g/L)	Muito solúvel (342 g/L)	Muito solúvel (370 g/L)
Zinco	Muito solúvel (350 g/L)	Muito solúvel	Muito solúvel
Estanho (II)	Muito solúvel (183 g/L)	Muito solúvel (528 g/L)	Instável
Estanho (IV)	Muito solúvel	Solúvel	Instável
Chumbo (II)	Quase insolúvel (0,03 g/L)	Solúvel (5 g/L)	Muito solúvel (235 g/L)
Níquel	Muito solúvel (110 g/L)	Muito solúvel (288 g/L)	Muito solúvel (477 g/L)
Prata	Solúvel (3,9 g/L)	Quase insolúv. (0,0007 g/L)	Muito solúvel (770 g/L)
Ferro (II)	Solúvel (31 g/L)	Muito solúvel (284 g/L)	Muito solúvel (138 g/L)
Ferro (III)	Muito solúvel	Muito solúvel (256 g/L)	Muito solúvel
Alumínio	Muito solúvel (49 g/L)	Muito solúvel (140 g/L)	Muito solúvel (46 g/L)
Cálcio	Pouco solúvel (0,56 g/L)	Muito solúvel (216 g/L)	Muito solúvel (248 g/L)

5.3 Metodologia de estudo para otimização das condições experimentais

Para o estudo da otimização da operação de lixiviação das placas de circuito impresso recorreu-se a uma metodologia denominada Metodologia da Superfície de Resposta dos Planos Factoriais de Ensaio [143,144].

Este é um importante método estatístico experimental que combina um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas que permitem modelar e analisar problemas nos quais a resposta que se pretende é influenciada por uma série de variáveis sendo o objectivo a optimização dessa resposta [144]. O método possibilita testar várias variáveis em simultâneo, identificar as interacções entre elas, descrever a forma como as variáveis afectam a resposta e o efeito da sua combinação. Tem como vantagem permitir a redução do número de experiências o que se traduz numa economia de recursos e de tempo [145].

Para ser possível a utilização do método cartesiano ou método clássico de experimentação, as variáveis ou factores têm de ser independentes, caso contrário o método será inadequado, obtendo-se um conjunto de informação dificilmente perceptível. Assim, perante um conjunto de variáveis independentes, o referido método permite o tratamento da informação e a interpretação dos resultados obtidos.

No presente estudo entendeu-se ser apropriado aplicar a metodologia dos planos factoriais de ensaios de forma a:

- otimizar o rendimento de lixiviação para o cobre, que é o metal principal.
- compreender o comportamento dos vários metais existentes nas placas de circuito impresso, face à lixiviação;
- quantificar os efeitos dos factores e atribuir-lhes significância estatística;
- reduzir o esforço experimental e analítico.

5.3.1 Planos factoriais de ensaios

A aplicação deste processo de análise de resultados experimentais ao estudo da operação de lixiviação possibilitou a selecção de um conjunto de ensaios onde as variáveis ou factores, previamente seleccionados, foram combinadas de todas as formas possíveis. Os resultados obtidos permitiram interpretar e estabelecer uma superfície de resposta ao sistema. Deste modo, avaliou-se a influência que cada variável exercia individualmente na resposta pretendida, assim como a interacção entre elas.

Os planos factoriais constituem uma ferramenta eficiente de experimentação, permitindo avaliar o efeito das variáveis e a sua significância estatística de modo a construir um modelo empírico que relacione as variáveis independentes (ou factores) x_i , intervenientes no processo, com a variável dependente (ou variável de resposta), Y do referido processo, que pode ser expressa por uma função matemática desconhecida, que se pode representar por,

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (5.12)$$

Onde ε corresponde ao erro associado à função Y e k ao número de variáveis (factores) envolvidas. Os diferentes valores que a função Y assume para os vários níveis de factores denominam-se **respostas**, e representa-se por Y_m , sendo m um conjunto de condições experimentais. A resposta esperada é dada por:

$$E(Y) = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k) = \eta \quad (5.13)$$

Sendo denominada superfície de resposta a superfície representada por:

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k) \quad (5.14)$$

Esta superfície pode ser representada graficamente num espaço tridimensional. Se a resposta for descrita adequadamente por um modelo de regressão linear de variáveis

independentes, a função de aproximação será consequentemente um modelo de primeira ordem, sendo dada por:

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_kx_k + \varepsilon = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \quad (5.15)$$

se a superfície de resposta do sistema apresentar curvatura, a função de aproximação obtém-se através da utilização de um modelo de segunda ordem dado por: [53]

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (i < j) \quad (5.16)$$

em que β_0 representa o termo independente, $\sum_{i=1}^k \beta_i x_i$ o efeito linear, $\sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2$ o efeito quadrático e $\sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j$ o efeito das interações.

Relativamente aos factores ou variáveis, os valores assumidos por estes são designados por **níveis**. Nos planos factoriais do tipo 2^k , os factores assumem dois níveis – alto e baixo. O total de ensaios a realizar, p , corresponde ao total das combinações possíveis dos k factores para os dois níveis considerados e será dado por:

$$p = 2^k \quad (5.17)$$

Para a simplificação dos cálculos é conveniente trabalhar na forma de factores codificados, assumindo os níveis alto e baixo das variáveis os valores unitários +1 e -1. Estes factores x_i , definem-se a partir das variáveis independentes V_i através da expressão:

$$x_i = \frac{V_i - \frac{V_i^+ + V_i^-}{2}}{\frac{V_i^+ - V_i^-}{2}} \quad (5.18)$$

representando V_i^+ e V_i^- , os níveis respectivamente alto e baixo da variável V_i .

Os ensaios de um plano factorial representam-se normalmente na forma de uma matriz experimental, onde são organizados os dados e as respostas da experiência. Para um plano do tipo 2^3 , a representação matricial é indicada no Quadro 5.2.

Quadro 5.2 – Matriz de ensaios de um plano factorial do tipo 2^k (com $k = 3$)

Ensaio	Factores, x_i , e níveis dos factores			Respostas, Y_m
	x_1	x_2	x_3	
1	-	-	-	Y_1
2	+	-	-	Y_2
3	-	+	-	Y_3
4	+	+	-	Y_4
5	-	-	+	Y_5
6	+	-	+	Y_6
7	-	+	+	Y_7
8	+	+	+	Y_8

O preenchimento da matriz de ensaios do plano factorial é feito recorrendo ao termo 2^{k-1} (com $k > 1$), de níveis -1 e +1, de modo a completar totalmente cada coluna de x , estabelecendo assim todas as combinações possíveis. O resultado da matriz é um tratamento de dados de oito combinações possíveis cujo efeito do factor é determinado por cada uma das quatro combinações de níveis alto e baixo. As respostas Y_m que se obtêm correspondem à interacção dos factores através do produto algébrico dos níveis correspondentes.

Os planos factoriais têm como vantagem permitir estimar os efeitos dos factores e as interacções entre estes, sendo para tal necessário uma análise estatística. É portanto necessário primeiro efectuar a estimativa da variância do erro experimental, que pode ser conseguido fazendo a reprodução de todos os ensaios com várias réplicas para cada tipo de condição de estudo. No entanto, este procedimento é demasiado exaustivo e moroso devido ao número de ensaios que seria necessário realizar, para além de dispendioso, uma vez que na grande maioria das situações levaria a um aumento considerável dos custos associados a todo o processo. Como alternativa, podem realizar-se réplicas apenas num ponto central do plano de ensaios. Este ponto central é também designado de nível de referência ou padrão e tem como coordenadas codificadas $(x_1^0, x_2^0, x_3^0) = (0, 0, 0)$, que após conversão para variáveis naturais V_i , corresponde à média entre os níveis alto e baixo,

$$V_i^0 = \frac{(V_i^+ + V_i^-)}{2} \quad (5.19)$$

A influência relativa que cada factor exerce na variável dependente, individualmente ou em interacção com outro factor, é denominada de efeito, o qual é calculado a partir dos valores experimentais das respostas. Para cada factor x , define-se o efeito principal $E(x)$ como

sendo a diferença entre a média das respostas Y_m , do nível mais alto de x e a média das respostas Y_m , do nível mais baixo de x , que é expresso por:

$$E(x_i) = \frac{2}{p} \sum_m Y_{m,xi=+1} - \frac{2}{p} \sum_m Y_{m,xi=-1} \quad (5.20)$$

Aplicando a equação (5.9) a um plano factorial do tipo 2^3 , obtêm-se as equações:

$$E(x_1) = \frac{1}{4}(Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7) \quad (5.21)$$

$$E(x_2) = \frac{1}{4}(Y_3 + Y_4 + Y_7 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_1 + Y_2 + Y_5 + Y_6) \quad (5.22)$$

$$E(x_3) = \frac{1}{4}(Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4) \quad (5.23)$$

Quando os efeitos obtidos são positivos significa que estamos perante uma situação em que a média das respostas obtidas no nível mais alto do factor é superior à média das respostas obtidas no nível mais baixo desse mesmo factor. Ou seja, o efeito traduz a influência directa e individual que esse factor tem na variável de resposta.

Para além do efeito individual do factor, a análise factorial permite também avaliar a influência dos efeitos cruzados dos vários factores, normalmente denominados por efeitos secundários ou interacções. A sua análise permite avaliar a influência das variáveis entre si, bem como estimar quando é que um determinado factor altera a resposta entre os dois níveis, a diferentes níveis do outro factor. Esta metodologia permite avaliar a sensibilidade do sistema às diferentes alterações das condições experimentais, podendo calcular-se as interacções entre dois factores através da expressão:

$$E(x_i x_j) = \frac{2}{p} \sum_m Y_{m,xi=xj} - \frac{2}{p} \sum_m Y_{m,xi \neq xj} \quad (5.24)$$

Ao aplicar a equação (5.13) a um plano factorial do tipo 2^3 , obtêm-se as equações:

$$E(x_1 x_2) = \frac{1}{4}(Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7) \quad (5.25)$$

$$E(x_1 x_3) = \frac{1}{4}(Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7) \quad (5.26)$$

$$E(x_2 x_3) = \frac{1}{4}(Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6) \quad (5.27)$$

A interacção entre dois factores pode ser positiva ou negativa se a influência que esse factor tem na resposta, for mais acentuada ao nível mais alto ou ao nível mais baixo do outro factor.

Para calcular as interacções entre três factores em simultâneo, pode usar-se a expressão:

$$E_{x_1(x_2 x_3)} = \frac{1}{4}(Y_2 + Y_3 + Y_5 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_1 + Y_4 + Y_6 + Y_7) \quad (5.28)$$

Tal como referido anteriormente, a análise dos resultados assim obtidos não tem qualquer significado se não forem analisados estatisticamente recorrendo, por exemplo, à análise de variância dos factores.

5.3.2 Análise da variância

A análise estatística dos resultados permite avaliar a significância dos efeitos dos factores através da análise da variância. Para um plano factorial do tipo 2^3 , e para um determinado factor x_i em que $E(x_i)$ é o seu efeito, a variância corresponde ao valor da dispersão entre duas respostas médias obtidas em cada nível do factor x_i (2 conjuntos que correspondem aos níveis alto e baixo, de 4 observações cada – resultando num total de 8 observações) e o valor médio total das respostas obtidas \bar{Y} [146].

A soma de quadrados $SQ(x_i)$ de ajuste ao modelo estatístico utilizado é dada por:

$$SQ(x_i) = 4 \left[\left(\frac{\sum Y_{m,xi=+1}}{4} - \bar{Y} \right)^2 + \left(\frac{\sum Y_{m,xi=-1}}{4} - \bar{Y} \right)^2 \right] \quad (5.29)$$

que depois de simplificada resulta na expressão:

$$SQ(x_i) = \frac{1}{8} \left(\sum Y_{m,xi=+1} - \sum Y_{m,xi=-1} \right)^2 = \frac{1}{8} [4 E(x_i)]^2 = 2 E(x_i)^2 \quad (5.30)$$

Esta expressão é válida para todos os factores em causa, tanto principais como interacções e traduz a relação entre a influência relativa que os factores e as suas interacções exercem sobre a variável dependente (efeito produzido) e a soma dos quadrados.

A variância, também designada de média quadrática, MQ , quando aplicada ao factor x_i é determinada pelo quociente entre a soma dos quadrados SQ e o número correspondente de graus de liberdade (GL). Como se consideraram dois níveis (alto e baixo), o número de graus de liberdade é unitário ($GL = 2 - 1 = 1$), assim:

$$MQ(x_i) = \frac{SQ(x_i)}{GL(x_i)} = SQ(x_i) \quad (5.31)$$

No estudo da análise da variância há que estimar também o erro associado às observações, com base em réplicas dos ensaios. As réplicas dos ensaios são realizadas no nível de referência ou seja, no ponto central, assumindo-se assim que o erro obtido neste ponto é o mesmo para toda a gama de variáveis em estudo, o que pode não ser verdadeiro. O seu cálculo está associado ao conjunto de observações realizadas, obtendo-se n respostas da função Y , denominadas Y_{0j} ($j=1$ a n), as quais conduzem à estimativa da soma de quadrados do erro experimental SQ_E , dado por:

$$SQ_E = \sum_{j=1}^n (Y_{0,j} - \bar{Y}_0)^2 \quad \text{com } \bar{Y}_0 = \sum_{j=1}^n \frac{Y_{0,j}}{n} \quad (5.32)$$

e da variância do erro experimental MQ_E , pela expressão:

$$MQ_E = \frac{SQ_E}{GL_E} = \frac{SQ_E}{n-1} \quad (5.33)$$

Em que o GL_E representa o número de graus de liberdade associados à determinação da variância do erro.

O cálculo da variância do erro experimental, também denominado de média quadrática do erro, permite estabelecer critérios de convergência no que respeita ao facto de duas estimativas independentes da variância (variância do factor e variância do erro) pertencerem ou não à mesma população, portanto sabendo as variâncias associadas aos diferentes factores é possível avaliar a significância dos mesmos. Se as estimativas das referidas variâncias forem significativamente diferentes, então o factor em estudo tem relevância estatística. Para fazer esta avaliação recorre-se à distribuição de *Fisher-Snedecor* ($F_{exp}(x_i)$), que é definida como o quociente entre a variância do factor e a variância do erro.

$$F_{exp}(x_i) = \frac{MQ(x_i)}{MQ_E} \quad (5.34)$$

Para fazer a interpretação da distribuição de *Fisher-Snedecor*, é necessário calcular o nível de significância α , que é definido como a probabilidade estatística de rejeitar a hipótese nula quando esta é verdadeira, ou seja, cometer um erro do tipo I [144-146]. Isto significa que é rejeitada a hipótese do efeito não ser significativo, quando realmente é. A probabilidade de aceitar a hipótese nula quando esta é verdadeira, corresponde à probabilidade estatística de não cometer o erro na rejeição ou aceitação do factor como significativo, sendo obtido pelo cálculo do grau de confiança $1-\alpha$.

Este método permite comparar o valor obtido pela distribuição de *Fisher-Snedecor* (F_{exp}) com o valor da distribuição F_{α, GL_1, GL_2} , para uma dada probabilidade, onde GL_1 e GL_2 representam os graus de liberdade respectivamente da variância $MQ(x_i)$ e da variância do erro experimental MQ_E . Assim, o factor é significativo quando $F_{exp} > F_{\alpha, GL_1, GL_2}$. Em alternativa, após determinação do quociente das variâncias, pode aplicar-se a igualdade $F_{exp} = F_{\alpha, GL_1, GL_2}$ e calcular o valor de α .

5.3.3 Modelo de regressão multivariável

Os resultados obtidos num plano factorial de ensaios permitem o ajustamento numérico a um modelo polinomial, definido pela expressão:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \dots + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \dots + \varepsilon \quad (5.35)$$

Em que Y representa a variável dependente ou variável resposta, obtida para uma determinada combinação de níveis, β são os coeficientes de regressão do modelo, x_i as diferentes variáveis e ε o erro aleatório da resposta Y . Este modelo de regressão multivariável é vulgarmente designado de *modelo linear* ou de *1ª ordem*, apesar de se reconhecer que os termos das interacções tem ordem superior a 1. No entanto, esta designação serve para assinalar que cada variável aparece individualmente no modelo sempre com expoente 1.

Quando os efeitos individuais e as interacções dos factores são pouco significativos é adequado o ajuste do modelo a um polinómio de primeiro grau., no entanto se as interacções dos factores forem muito significativas, o desvio obtido entre os resultados experimentais e o modelo forem significativos ou o coeficiente de correlação for baixo, o modelo pode apresentar curvatura e neste caso será adequado um modelo quadrático ou de segunda ordem, que será do tipo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \\ + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \varepsilon \quad (5.36)$$

A representação da variável resposta na forma de um polinómio é um procedimento habitual justificado pelo facto de se considerar que o polinómio pode resultar no desenvolvimento de uma série de Taylor da função Y , válido para um intervalo restrito das variáveis x_i e desde que a função seja contínua e continuamente diferenciável [146].

Os coeficientes do modelo polinomial utilizado podem ser determinados através do método dos mínimos quadrados [143,144], o que implica a existência de um número de dados experimentais igual ou superior ao número de parâmetros a determinar. A aplicação do modelo de segunda ordem obriga a um número de ensaios maior do que o previsto no plano 2^k . Assim, primeiro assume-se um modelo linear, procede-se ao ajuste e depois avalia-se a existência ou não de curvatura [145].

Após o ajuste do modelo linear aos dados experimentais obtém-se um polinómio de primeira ordem representativo da resposta estimada, que é dado pela expressão:

$$Y_e = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \dots \quad (5.37)$$

em que Y_e traduz o valor da resposta estimada por intermédio do modelo polinomial de ajuste e os valores de b , a estimação dos parâmetro β utilizando o método dos mínimos quadrados

A determinação dos parâmetros utilizados no modelo polinomial de ajuste (expressão 5.37) pode ser facilmente calculada, pois ao recorrer aos parâmetros b estes correspondem a metade dos valores dos respectivos efeitos [144].

$$b_{ijl} = \frac{E(x_i x_j x_l)}{2} \quad (\text{com } i < j < l \text{ e } i, j, l \neq 0) \quad (5.38)$$

O parâmetro do termo independente do polinómio (b_0) pode ser calculado pela expressão:

$$b_0 = \sum_m \frac{Y_m}{2^k} \quad (5.39)$$

Assim para $k = 3$, o que corresponde a um plano do tipo 2^3 , vem:

$$b_0 = \sum_m \frac{Y_m}{8} \quad (5.40)$$

No caso da realização de ensaios no ponto central do plano, deve ser considerada a sua inclusão no cálculo de b_0 , através da expressão:

$$b_0 = \sum_m \frac{Y_m}{2^k + n} \quad (5.41)$$

em que o denominador representa o número total de observações realizadas, sendo n o número de ensaios no ponto central.

5.3.4 Análise da curvatura do modelo

O ajuste de um modelo de primeira ordem pressupõe que há uma tendência linear entre os factores e a variável de resposta, ou seja que esta não apresenta curvatura. Para verificar a validade desta assumção, existe uma metodologia simples de cálculo que permite determinar a soma de quadrados correspondente aos termos quadráticos, a qual se realiza por comparação entre a média das respostas obtidas no plano factorial e as respostas observadas no ponto central. Se a resposta obtida no ponto central Y_0 se situar aproximadamente no meio das respostas obtidas nos níveis alto e baixo, não há curvatura e portanto a média das respostas da função Y (variável dependente) e a média das respostas no ponto central (\bar{Y}_0) deverá ser mínima.

Para avaliar a significância estatística dessa diferença, é definida uma soma de quadrados, que para um plano do tipo 2^3 , é dada pela expressão [146]:

$$SQ_{\text{quad pura}} = \frac{8n(\bar{Y} - \bar{Y}_0)^2}{8 + n} \quad (5.42)$$

A qual é denominada de quadrática pura, $SQ_{\text{quad pura}}$, em que n representa o número de ensaios realizados no ponto central, \bar{Y} é a média das respostas da variável dependente e \bar{Y}_0 , a média das respostas obtidas no ponto central.

5.3.5 Escolha dos factores e dos respectivos níveis

No estudo da operação de lixiviação, definiu-se como objectivo principal a maximização da eficiência na lixiviação do cobre com o mínimo consumo de reagentes. O cobre é o metal que existe nas placas de circuito impresso em maior concentração, o que juntamente com o seu valor comercial, o torna no metal com maior interesse económico para recuperar dentro dos elementos principais e secundários das PCI's. Assim justifica-se que seja o rendimento deste metal a ser definido como a variável dependente (ou função-objectivo) que se pretende otimizar. O comportamento dos outros metais foi também acompanhado.

Na operação de lixiviação ocorrem reacções entre uma fase sólida e uma fase líquida a qual consiste num agente de lixiviação que actua sobre a fase sólida dissolvendo-a, total ou parcialmente. Forma-se assim uma solução de lixiviação (fase aquosa) que contém os solutos (iões metálicos, neste caso) a recuperar. Os factores independentes que influenciam a eficiência do processo de lixiviação das placas de circuito impresso são:

- Temperatura, T
- Concentração do lixiviante, C
- Relação líquido-sólido, L/S (volume/massa)
- Velocidade de agitação, v
- Granulometria do sólido, D
- Tempo de reacção, t

Um outro factor que por vezes é considerado é o excesso (em %) do reagente lixiviante. Contudo, este fica automaticamente definido quando se fixam a concentração e a relação L/S , logo não se considerou este parâmetro na análise, por não ser independente em relação aos restantes.

De todos estes factores, a concentração do lixiviante e a temperatura do processo são quase sempre muito importantes, porque dependem deles a ocorrência (ou não) da reacção química na superfície do material sólido. A relação líquido/sólido é geralmente utilizada como forma de controlo das concentrações que se pretendem obter na solução resultante da lixiviação, ou seja, valores de L/S baixos permitem obter licores mais concentrados, contribuindo assim para a redução dos custos de processamento dos licores *à posteriori*. A velocidade de agitação e a granulometria do material têm implicações a nível dos fenómenos físicos, isto é, a agitação condiciona os fenómenos de difusão dos agentes de lixiviação no material sólido e a granulometria do material limita a área específica do sólido que está disponível para a ocorrência da reacção. Por fim, a variável tempo da reacção tem implicações ao nível da recuperação dos elementos e está directamente relacionada com a velocidade com que os processos reactivos podem ocorrer.

Os níveis dos factores a escolher durante o estudo experimental devem ser adequados ao tipo de processo em causa, e devem supor um prévio conhecimento (pelo menos provisional) do comportamento do sistema, de forma a não serem testados valores que depois se revelam absurdos. Devem ser impostos limites relacionados com a exequibilidade experimental, com os custos, com os consumos, etc. Por exemplo: (a) na lixiviação com soluções aquosas, a temperatura máxima será o ponto de ebulição da solução (~100°C, excluindo a hipótese de lixiviação sobre pressão); (b) os valores mais baixos da concentração do lixiviante devem ser, em princípio, superiores à quantidade estequiométrica; (c) as relações líquido-sólido usadas devem proporcionar concentrações

em solução apropriadas para posterior tratamento e recuperação dos metais, não devendo ser demasiado altas por razões económicas, nem demasiado baixas para evitar sobresaturação em alguma corrente do processo (para os metais em estudo, concentrações típicas estarão contidas na gama 5-30 g/L); a velocidade de agitação deve ser apropriada à homogeneização de fases aquosas (tipicamente 200-500 rpm); a granulometria deve ser adequada para promover a acessibilidade do material sem implicar custos elevados de moagem (verificou-se em capítulos anteriores que a libertação de materiais era eficiente abaixo de 1 mm de tamanho de partícula). Um outro aspecto relevante na escolha dos níveis é a diferença entre eles, que deverá ser suficientemente alargada para permitir uma clara diferenciação na resposta, e portanto não tão próximos que a diferença observada não seja distinguível face aos desvios devidos aos erros experimentais.

5.4 Metodologia experimental

5.4.1 Material utilizado

O material usado nos ensaios de lixiviação resultou da fragmentação de um tipo específico de placas de circuito impresso, “motherboards” de computadores pessoais em fim de vida, tendo-se usado para tal um moinho de corte com grelha de saída de 4mm. No caso específico dos ensaios que visaram o estudo do efeito da granulometria, foi produzido ou outro material (mais fino), utilizando uma grelha de saída de 0,75 mm.

A composição elementar do material foi determinada por EAA (Quadro 5.3), tendo já sido descrito o procedimento no capítulo 4. Os intervalos apresentados correspondem a várias análises realizadas durante o decorrer do trabalho, verificando-se que este resíduo é muito heterogéneo, havendo sempre algumas variações nas concentrações, sobretudo nos elementos presentes em menor quantidade. Como comparação, apresenta-se também no Quadro 5.3 alguns valores da composição de placas de circuito impresso encontradas na bibliografia, podendo verificar-se que os valores determinados neste trabalho estão de uma forma geral de acordo com os trabalhos desenvolvidos por outros investigadores. Todo o material fragmentado foi amostrado conforme o procedimento descrito no capítulo 4, tendo-se obtido amostras representativas obtidas no divisor de Jones com peso compreendido entre 2-16 g, consoante os ensaios a realizar.

Quadro 5.3 – Comparação entre a composição das placas de circuito impresso com granulometria inferior a 4,0 mm, determinada no trabalho presente e a composição das placas de circuito impresso publicada na bibliografia.

Elementos	Trabalho presente	Concentração (%)					
		(a) [147]	(b) [148]	(c) [149]	(d) [150]	(e) [27]	(f) [151]
Cu	18,8 – 27,4	20,0	26,8	10	15,6	22	17,9
Ni	0,12 – 0,43	2,0	0,47	0,85	0,28	0,32	1,63
Zn	2,29 – 4,43	1,0	1,5	1,6	0,16	-	2,17
Sn	0,59 – 6,75	4,0	1,0	-	3,24	2,6	5,28
Pb	2,19 – 4,02	2,0	-	1,2	1,35	1,55	4,19
Al	2,67 – 5,06	2,0	4,7	7,0	-	-	4,78
Ag	0,01 – 0,06	2000 ppm	3300 ppm	110 ppm	1240 ppm	-	1300 ppm
Fe	0,36 – 2,56	8,0	5,3	-	1,4	3,6	2,0
Ca	1,78 – 4,63	-	-	-	-	-	-
Sb	0,62 – 2,06	0,4	0,006	-	-	-	-

(a) Shuey et al. (2006)

(b) Zhao et al. (2004)

(c) Zhang e Forssberg (1997)

(d) Kim et al. (2004)

(e) Iji e Yokoyama (1997)

(f) Kogan (2006)

5.4.2 Soluções de lixiviação

As soluções de lixiviação foram preparadas diluindo em água desmineralizada as quantidades necessárias dos vários agentes de lixiviação escolhidos, sendo todos de grau analítico. Os lixiviantes testados foram os ácidos: sulfúrico (marca Riedel-de Haën, 95-97%), clorídrico (marca Riedel-de Haën, 37%) e nítrico (marca Panreac, 65%), cloreto de amónio (marca Panreac, 99,5%) e tiosulfato de sódio (marca Merk 99,5%).

Nos ensaios preliminares as concentrações de ácidos utilizadas foram de 2M em H⁺ (1M em H₂SO₄ e 2M em HCl e HNO₃), 4M de NH₄Cl e 2M de Na₂S₂O₃. Estes ensaios permitiram seleccionar o lixiviante com o qual se obtinham melhores rendimentos de lixiviação relativamente ao cobre (metal principal). Nos ensaios posteriores, foram usadas as concentrações de 0,5M, 1,0M e 2,0M apenas em ácido nítrico uma vez que este se revelou ser o mais eficiente na lixiviação do cobre.

5.4.3 Procedimento experimental

Os ensaios de lixiviação foram realizados em reactores fechados, sendo feito o controlo da temperatura e da agitação. Foram empregues dois tipos diferentes de procedimentos

consoante o ensaio, era realizado com volumes maiores (400 mL) ou menores de lixiviante (100 mL), estando resumidas no Quadro 5.4, as várias condições testadas nos ensaios realizados durante o estudo da operação de lixiviação.

Quadro 5.4 – Resumo dos ensaios realizados e respectivas condições, com vista ao estudo da lixiviação das placas de circuito impresso.

Ensaio	Lixivantes	Condições experimentais					
		Massa e volume	L/S	Agitação	Temp.	Conc. lixiviante	Granulometria
Testes preliminares com diferentes lixiviantes	H ₂ SO ₄ HCl HNO ₃ NH ₄ Cl Na ₂ S ₂ O ₃	4 g 100 mL	25 L/Kg	Orbital (170 rpm)	25 °C 90 °C	1 M 2 M 2 M 4 M 2 M	< 4,0 mm
Lixiviação oxidante: Influência da granulometria	HNO ₃	4 g 100 mL	25 L/Kg	Orbital (170 rpm)	40°C	1,0 M	0,212 mm 0,600 mm 1,18 mm 2,0 mm
Lixiviação oxidante: Influência da granulometria e da agitação	HNO ₃	16g 400 mL	25 L/Kg	Agitação c/ haste: 200 rpm, 350 rpm 500 rpm	40°C 65 °C 90°C	1,0 M	< 0,75 mm < 2,0 mm < 4,0 mm
Lixiviação oxidante: Influência da concentração do lixiviante, da temperatura e do tempo	HNO ₃	4 g 100 mL	25 L/Kg	Orbital (170 rpm)	25°C 40°C 60°C 90°C	0,5 M 1,0 M 2,0 M	< 4,0 mm
Lixiviação oxidante: Influência da relação L/S	HNO ₃	2 g 4 g 8 g 12 g 100 mL	50 L/Kg 25 L/Kg 12,5 L/Kg 8,3 L/Kg	Orbital (170 rpm)	40°C 90°C	0,5M 1,0M 2,0M	< 4,0 mm

Os ensaios em que se usou um volume de lixiviante de 100 mL, foram realizados em balões redondos de fundo plano de 250 mL de capacidade, com agitação orbital e aquecidos numa estufa de ar quente da marca *Cassel*, ilustrada na Figura 5.5.

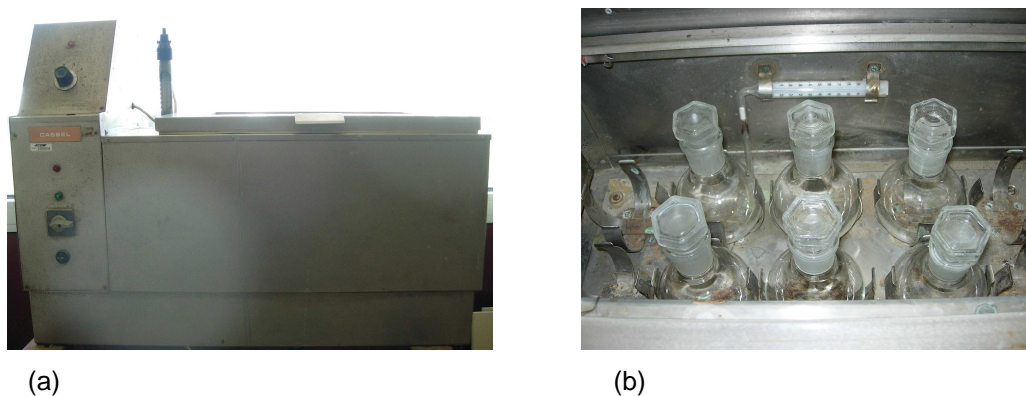


Figura 5.5 – (a) Estufa de ar quente da marca Cassel;
 (b) Reactores com agitação orbital em estufa de ar quente.

Os ensaios à escala laboratorial usando um maior volume de lixiviante (400 mL) e agitação com haste, foram realizados em reactor de vidro de 1 L de capacidade, com tampa que possuía várias entradas, onde foram acoplados os eléctrodos medidores de pH e potencial e o termopar para controlo da temperatura. A agitação realizou-se com um agitador de pás de polipropileno movido por acção de um motor da marca *IKA-WEKKE* modelo *Eurostar digital*, de velocidade regulável. O controlo da temperatura dentro do reactor foi feito por um termopar ligado a uma manta de aquecimento da marca *Electromantle*, ilustrada na Figura 5.6.

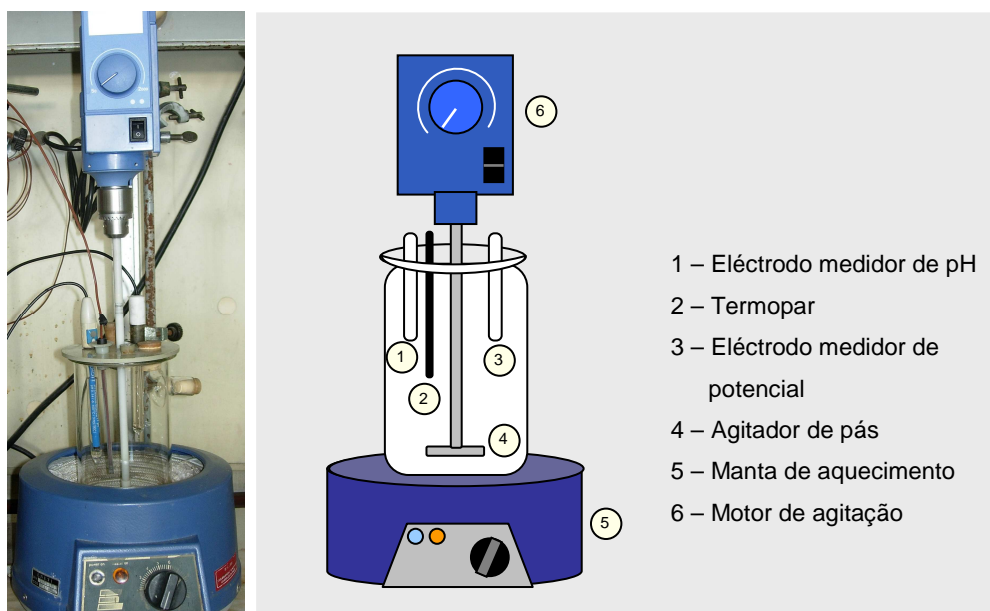


Figura 5.6 – Reactor com agitação de haste em manta de aquecimento.

Em todos os ensaios foi utilizado o seguinte procedimento: a solução de lixiviação (com o volume pretendido) foi adicionada ao reactor (agitação com haste ou orbital) e aquecida até à temperatura pretendida, sendo depois adicionada a amostra sólida na quantidade respeitante à relação líquido/sólido (L/S) desejada. Nessa altura, iniciou-se a contagem do tempo, sendo retiradas amostras de cerca de 4 mL da polpa reaccional para um tubo de amostragem, a vários tempos (15', 30', 1h, 2h e 3h). A separação dos sólidos suspensos foi realizada por centrifugação, sendo então a solução límpida sobrenadante recolhida para análise. Todos os ensaios tiveram uma duração total de 4h, sendo a solução final filtrada e analisada conjuntamente com as amostras recolhidas durante a lixiviação, para determinar a concentração dos metais dissolvidos, por Espectrometria de Absorção Atómica, após a adequada diluição. Os sólidos filtrados foram lavados com água desmineralizada, secos a 105°C, e armazenados para eventual análise posterior.

Para o cálculo dos rendimentos obtidos nos ensaios de lixiviação, utilizou-se a expressão:

$$\eta_i(\%) = \frac{C_i V_{A0}}{m_{\text{inicial}} x_0} \times 100 \quad (5.43)$$

Em que η_i representa o rendimento de lixiviação de um determinado elemento na amostra recolhida i , V_{A0} o volume inicial da solução, C_i a concentração do elemento, m_{inicial} a massa inicial do material a lixiviar e x_0 a composição inicial do elemento na amostra que se pretende determinar.

Com esta expressão é possível determinar o rendimento de lixiviação em cada momento em que é feita a recolha das amostras. Considerando que cada amostra é representativa da mistura reaccional, a diminuição de volume é compensada pela diminuição de massa do sólido, pelo que se pode usar, no cálculo do rendimento em cada tempo, os volumes e massas iniciais, porque a relação entre ambos mantém-se. Na expressão anterior, no numerador contabiliza-se a massa de metal na solução no momento da recolha de uma amostra. No denominador é contabilizada a massa total que existia no início do processo. Não são contabilizadas as perdas de volume por evaporação, uma vez que a lixiviação se processa em sistema fechado sendo desprezáveis as perdas que possam ocorrer e que aconteceriam apenas durante a recolha das amostras.

Refira-se ainda que, devido ao carácter heterogéneo do material, se procedeu também às análises dos metais nos resíduos finais da lixiviação, com o método já descrito no Capítulo 4 para os materiais sólidos. Desta forma, foi possível determinar com maior exactidão a composição do material inicial usado em cada ensaio (pela soma das massas de cada metal no licor e no resíduo final) e assim evitar valores erróneos no cálculo dos respectivos rendimentos. Esta metodologia, sendo a mais correcta é contudo muito trabalhosa e

onerosa. Com o decorrer da execução experimental e após uma avaliação criteriosa da dispersão das composições do material, foi possível abandonar esta metodologia em muitos casos, usando-se então como composições iniciais do sólido valores médios gerados em função de todo o trabalho anterior. Contudo e sempre que necessário, de acordo com os resultados obtidos, o método de análise do resíduo de lixiviação era novamente utilizado.

5.5 Resultados experimentais e discussão

5.5.1 Testes preliminares com diferentes lixiviantes

Nos testes preliminares como já foi referido, pretendeu-se seleccionar o lixiviante mais adequado para a recuperação do cobre. Para todos os lixiviantes testados (H_2SO_4 – 1M, HCl – 2M, HNO_3 – 2M, NH_4Cl – 4M e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 2M), usaram-se duas temperaturas extremas, 25°C e 90 °C, de forma a perceber qual o comportamento que os metais tinham perante condições muito diferentes. Quanto às restantes condições experimentais, estes ensaios foram realizados com agitação orbital, em balões de pequeno volume, usando pequenas quantidades de material sólido, optando-se por uma relação líquido/sólido (L/S) relativamente elevada, 25 L/Kg (100 mL de lixiviante/4g de material fragmentado) o que corresponde a um excesso considerável da fase líquida proporcionando assim condições favoráveis para a solubilização dos produtos de reacção que se formam. O material foi previamente fragmentado no moinho de corte com grelha de saída de 4 mm, tendo sido amostrado como já referido anteriormente.

A composição dos materiais sólidos iniciais, determinada com base no balanço das concentrações dos licores e dos resíduos finais, apresenta-se no Quadro 5.5. As concentrações em solução e os rendimentos de lixiviação respectivos, obtidos com os vários agentes de lixiviação testados, podem ser observados nos Quadros 5.6 e Quadro 5.7.

Quadro 5.5 - Composição química elementar (%) das placas de circuito impresso, determinada nos ensaios preliminares, com os lixiviantes: H₂SO₄, HCl, HNO₃, NH₄Cl e Na₂S₂O₃.

	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Ag	Sb	Al	Sn	Ca
	26,5	0,87	0,17	2,19	2,29	0,03	0,79	4,87	3,74	3,57
	27,4	0,43	0,22	2,73	4,43	0,05	0,62	4,03	4,51	2,96
	25,0	0,86	0,20	2,85	3,62	0,02	0,72	3,98	0,59	3,66
	21,9	1,68	0,12	3,06	3,14	0,02	0,70	4,26	6,29	2,75
	24,3	0,43	0,17	2,49	2,85	0,03	0,62	4,95	4,59	3,42
	18,8	0,62	0,21	2,47	2,45	0,02	1,26	4,29	4,94	3,73
	23,2	0,36	0,12	4,02	3,08	0,02	0,90	5,06	4,21	4,63
	25,1	1,66	0,43	2,81	2,90	0,06	1,38	2,67	2,06	3,22
	19,6	0,55	0,15	2,76	2,51	0,01	1,88	4,00	5,24	3,82
	25,3	2,56	0,25	3,49	3,26	0,03	2,06	4,30	6,75	1,78
Média	23,7	1,00	0,20	2,89	3,05	0,03	1,09	4,24	4,29	3,35
Desvio padrão, s	2,84	0,73	0,09	1,53	0,63	0,02	0,53	0,73	1,84	0,7
Erro da média (ts/√n)	2,03	0,52	0,06	0,38	0,45	0,01	0,38	0,49	1,32	0,54
Erro relativo (%)	8,6	52,0	31,5	13,2	14,8	37,6	34,7	11,5	30,7	16,1

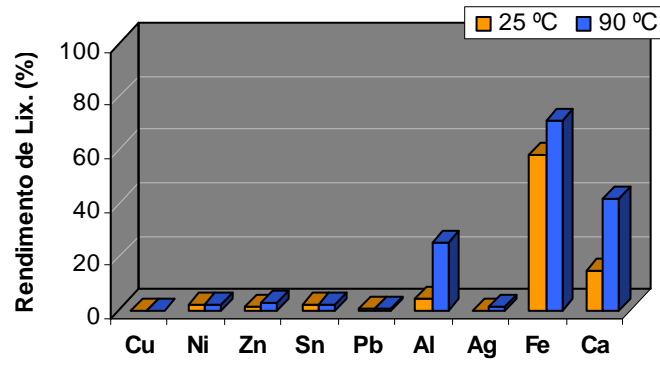
Quadro 5.6 – Concentração dos elementos nas soluções de lixiviação usadas nos ensaios preliminares, para 4h de reacção, L/S = 25 L/Kg e agitação orbital.

Lixivante	Temp (°C)	Concentração (mg/L)									
		Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Ag	Sb	Al	Ca	Sn
H ₂ SO ₄	25	0,002	0,19	0,001	0,006	0,01	-	0,01	0,08	0,21	0,003
	90	0,001	0,18	0,001	0,004	0,02	0,0001	-	0,52	0,62	0,004
HCl	25	0,011	0,02	0,002	0,47	0,02	-	0,002	0,36	0,12	0,89
	90	0,021	0,08	0,003	0,82	0,02	0,00004	0,002	1,1	0,71	1,2
HNO ₃	25	5,0	0,30	0,07	0,94	1,1	0,003	0,002	0,15	0,22	0,10
	90	9,7	0,63	0,17	1,0	1,1	0,02	-	0,61	0,35	0,09
NH ₄ Cl	25	0,002	-	0,0001	0,02	0,03	-	-	-	0,006	0,002
	90	0,004	0,01	0,0006	0,004	0,02	0,0001	0,0003	-	0,007	-
Na ₂ S ₂ O ₃	25	0,13	0,001	0,001	0,01	0,001	0,0002	0,007	-	0,005	0,005
	90	0,053	-	-	-	0,001	0,001	-	-	0,003	-

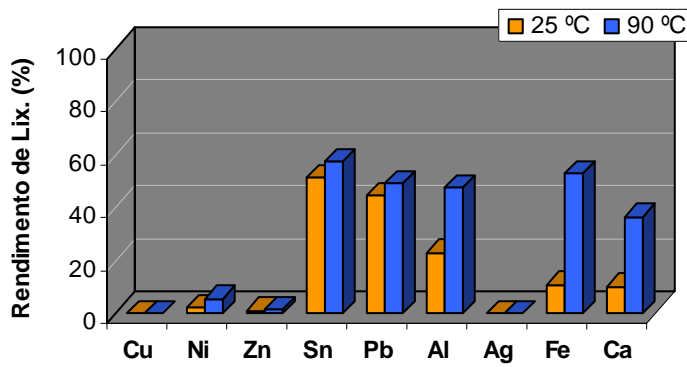
Quadro 5.7 – Rendimento de lixiviação dos elementos nas soluções de lixiviação usadas nos ensaios preliminares, para 4h de reacção, L/S = 25 L/Kg e agitação orbital.

Lixivante	Temp. (°C)	Rendimento de Lixiviação (%)									
		Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Ag	Sb	Al	Ca	Sn
H ₂ SO ₄	25	0,02	58	2,00	0,66	1,5	-	1,7	4,4	15	1,8
	90	0,01	71	1,7	0,43	2,3	0,9	-	25	42	2,2
HCl	25	0,02	11	2,2	45	1,4	-	0,76	23	10	51
	90	0,22	53	5,8	49	1,9	-	0,57	48	37	57
HNO ₃	25	52	92	84	86	76	38	0,66	10	16	30
	90	96	95	99	90	98	84	-	26	28	11
NH ₄ Cl	25	0,02	-	0,2	1,4	2,1	-	-	-	0,55	0,1
	90	0,04	6,2	0,1	0,35	2,0	2,3	0,04	-	0,42	-
Na ₂ S ₂ O ₃	25	1,3	0,39	1,9	0,76	0,10	0,9	0,75	-	0,35	0,03
	90	0,51	-	-	-	0,05	6,6	-	-	0,39	-

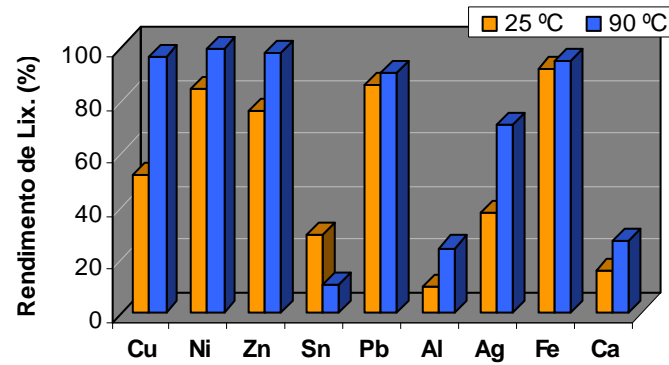
De forma a melhor visualizar os resultados obtidos, apresenta-se na Figura 5.7 os rendimentos de lixiviação dos elementos mais representativos das placas de circuito impresso, obtidos nos ensaios com os lixiviantes H₂SO₄-1M, HCl-2M e HNO₃-2M. Os ensaios realizados com os agentes de lixiviação NH₄Cl e Na₂S₂O₃ apresentaram rendimentos de lixiviação muito baixos para todos os elementos em ambas as temperaturas, não tendo sido por isso feita a sua representação gráfica.



a)



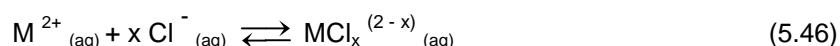
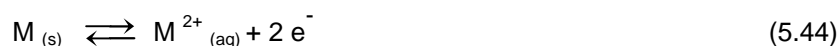
(b)



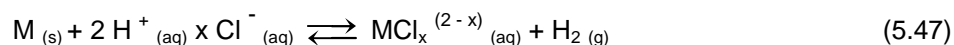
(c)

Figura 5.7 – Rendimentos de lixiviação dos elementos presentes nas placas de circuito impresso, após 4 horas de lixiviação, com L/S = 25 L/Kg, agitação orbital e granulometria < 4,0 mm. Agentes de lixiviação: (a) H₂SO₄; (b) HCl e (c) HNO₃.

Os ensaios de lixiviação realizados com ácido sulfúrico (Figura 5.7-a) revelaram-se pouco eficientes na recuperação de quase todos os metais, à excepção do alumínio que para a temperatura de 90°C obteve um rendimento de 25%, o ferro com rendimentos de 58% e 71% a 25°C e 90°C respectivamente e o cálcio com rendimentos compreendidos entre 15-42% dependendo da temperatura. Com o ácido clorídrico (Figura 5.7-b), além dos elementos que foram lixiviados em maior quantidade com o ácido sulfúrico, também houve lixiviação de cerca de 60% do estanho e 50% do chumbo, facto este que pode ser explicado pela formação de cloro-complexos solúveis estáveis destes elementos. Em ambos os ensaios realizados com os ácidos sulfúrico e clorídrico, não se verificaram lixiviações significativas dos restantes elementos, sobretudo de cobre, o principal metal por estar presente em maior concentração. Na reacção de fases metálicas com HCl existe formação de hidrogénio no estado gasoso, o que está exemplificado na reacção seguinte em que um metal M forma cations divalentes:

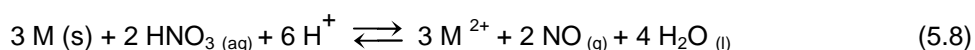


Podendo resultar a seguinte equação global:



Com ácido nítrico, devido ao efeito oxidante deste lixiviante, o comportamento observado é bastante diferente, tendo-se verificado um elevado rendimento de lixiviação para a maioria dos metais presentes (Figura 5.7-c). Verificou-se ainda que o rendimento de lixiviação de uma forma geral é favorecido pelo aumento da temperatura.

Na reacção que ocorre entre o ácido nítrico e as fases metálicas, estas oxidam-se e o nitrato reduz-se produzindo vapores nitrosos de acordo com as reacções já anteriormente descritas (equações 5.5, 5.6 e 5.7). No caso da formação de NO como produto de reacção, recorda-se a reacção global,



que é termodinamicamente favorável como anteriormente já referido. Esta equação só é válida para a formação de iões metálicos divalentes.

Assim, o rendimento de lixiviação obtido para o cobre nos ensaios com ácido nítrico foi de 96% a quente e de cerca de 50% à temperatura ambiente, sendo portanto este um lixiviante muito eficaz para este metal. Também para a maioria dos restantes metais, este lixiviante se mostrou ser de grande eficiência, nomeadamente para o ferro, o zinco, o níquel e o chumbo, com rendimentos de lixiviação acima dos 90%. Quanto à prata, também se obteve um bom rendimento, acima dos 70% para uma lixiviação a quente. No caso do estanho observou-se uma diminuição do rendimento quando comparado com o obtido para o HCl. A dissolução deste metal em meio nítrico é muito menor que em meio clorídrico sendo também inferior o rendimento a quente (11%) comparativamente com a lixiviação à temperatura ambiente (30%). Este comportamento está relacionado com os estados de oxidação de estanho (II e IV), sendo a forma oxidada bastante insolúvel devido à formação do seu óxido/hidróxido mesmo a níveis de acidez elevados, tal como previsto no diagrama de equilíbrio Eh-pH atrás apresentado.

Quanto ao cálcio verificou-se um comportamento semelhante, independentemente do meio lixiviante apresentando rendimentos de lixiviação entre 10% e 16% à temperatura ambiente e entre 28% e 42% a quente. Estes rendimentos, relativamente baixos, poderão explicar-se pela presença de parte do cálcio em formas cerâmicas, bastante refractárias ao ataque químico. Para o alumínio, a mesma interpretação também é aplicável.

Os resultados obtidos nestes ensaios preliminares permitiram concluir que o ácido nítrico é o agente de lixiviação mais adequado para obter rendimentos de lixiviação mais elevados, vulgarmente acima de 90%, para a maioria dos elementos. O ácido clorídrico é ineficiente para o cobre mas é um lixiviante selectivo para o estanho e chumbo com valores de rendimentos de lixiviação a quente entre 50-60%, não sendo estes, no entanto, valores muito elevados de recuperação. Quanto à lixiviação com ácido sulfúrico, os rendimentos obtidos foram muito fracos para quase todos os elementos à excepção do ferro, sendo este lixiviante pouco promissor na recuperação dos metais contidos neste tipo de resíduos.

Com base em tudo o que foi descrito e tendo em vista o prosseguimento do estudo da operação de lixiviação, seleccionou-se como melhor agente de lixiviação o ácido nítrico. Assim, procedeu-se à realização de novos ensaios apenas com o ácido nítrico como agente lixiviante, onde foram testados e avaliados os efeitos dos vários factores que condicionam a operação de lixiviação, de forma a determinar as condições que permitam atingir rendimentos de recuperação mais elevados. Os resultados que se apresentam nas secções seguintes constituem, assim, o estudo sistemático e pormenorizado da lixiviação dos metais nas PCI's com soluções de ácido nítrico.

5.5.2 Efeito da granulometria e da velocidade de agitação

Como o número de factores a estudar neste processo é relativamente elevado, decidiu-se optar por um planeamento experimental em que os vários factores foram estudados em grupos, e onde os seus efeitos foram avaliados e as eventuais interacções entre eles também foram analisadas. Na primeira série de ensaios sistemáticos, decidiu-se estudar dois factores que se julgou não serem os mais relevantes do processo: a granulometria e a velocidade de agitação. Desta forma, e a concluir-se que de facto estes não serão muito significativos, poder-se-ão fixar em estudos posteriores, e avaliar então os efeitos de outros factores mais relevantes.

Iniciou-se esta série de ensaios com a avaliação do efeito da granulometria usando algumas amostras disponíveis com diferentes dimensões de partícula, produzidas durante os estudos de crivagem. Seguidamente estudou-se o efeito da granulometria conjuntamente com a velocidade de agitação num programa factorial de ensaios, onde também se decidiu incluir como terceiro factor a temperatura, a qual poderia interagir com os outros dois factores.

5.5.2.1 Estudo preliminar sobre a influência da granulometria

Nestes ensaios, as amostras de material usadas foram produzidas na classificação granulométrica (Capítulo 4), e corresponderam às fracções obtidas após fragmentação das placas em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm, e separadas nos crivos 0,212 mm, 0,600 mm, 1,18 mm e 2,0 mm. A fracção referenciada de 4,0 mm é a amostra global, ou seja, diz respeito a todo o material obtido depois da fragmentação, sem qualquer crivagem (portanto é de facto uma amostra com partículas de dimensão < 4,0 mm). Pretendeu-se abranger um conjunto alargado de calibres das partículas de forma a ser possível analisar de que forma o seu tamanho facilitava a libertação dos metais e consequentemente a eficiência da lixiviação. As restantes condições fixadas para os ensaios foram 1M HNO₃, temperatura de 40°C (valores intermédios, para permitir identificar variações de comportamento face à granulometria, caso existam), relação líquido/sólido L/S=25 L/Kg, agitação orbital de 200 rpm e 4 horas de tempo de permanência.

Por razões de simplificação de linguagem, utilizou-se a designação de “granulometria ou fracção de **x mm**” aquela que foi obtida no crivo de abertura **x mm**, que é realmente, de facto, a fracção composta pelas partículas com dimensão entre esse valor e o do crivo imediatamente superior, ou seja,

fracção ou granulometria 0,212 mm ... 0,212 mm < diâmetro < 0,300 mm

fracção ou granulometria 0,600 mm ... 0,600 mm < diâmetro < 0,850 mm

fracção ou granulometria 1,18 mm ... 1,18 mm < diâmetro < 1,41 mm

fracção ou granulometria 2,0 mm 2,0 mm < diâmetro < 2,36 mm

fracção ou granulometria 4,0 mm diâmetro < 4,0 mm (global, todo o material)

Cada uma das fracções foi sujeita a uma análise química elementar, tendo sido retiradas 3 amostras de cada fracção granulométrica que após dissolução ácida, foram analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica, para a determinação da concentração dos vários elementos, procedimento este já anteriormente descrito no capítulo 3. No Quadro 5.8 encontram-se as composições (%) dos elementos nas fracções granulométricas estudadas.

Quadro 5.8 – Composição química elementar (%) de amostras das fracções 0,212 mm, 0,600 mm, 1,18 mm e 2,00 mm, de placas de circuito impresso fragmentadas em moinho de corte.

Fracções	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Ag	Sb	Al	Sn	Ca
0,212 mm	19,0	0,26	0,07	2,22	0,82	0,03	0,00	4,01	3,89	4,44
	18,8	0,18	0,05	3,05	1,65	0,05	0,00	1,75	5,34	3,32
	11,6	0,21	0,03	2,45	0,69	0,03	0,07	5,53	3,53	3,85
Média	16,5	0,22	0,05	2,57	1,05	0,03	0,02	3,76	4,25	3,87
Desvio padrão, s	4,19	0,04	0,02	0,42	0,52	0,01	0,04	1,90	0,96	0,56
0,600 mm	54,6	0,06	0,46	1,55	17,9	0,06	0,00	1,79	3,14	1,43
	48,2	0,04	0,42	1,12	14,4	0,01	0,00	0,72	2,35	1,35
	46,8	0,06	0,37	2,76	11,4	0,04	0,02	3,67	5,44	2,30
Média	49,9	0,05	0,42	1,81	14,6	0,04	0,01	2,06	3,65	1,69
Desvio padrão, s	4,18	0,01	0,04	0,85	3,23	0,02	0,01	1,5	1,61	0,53
1,18 mm	32,7	0,08	0,76	2,83	8,46	0,00	0,06	2,84	5,04	3,59
	35,3	0,02	0,24	4,52	8,64	0,05	0,00	1,16	5,14	1,08
	27,8	0,05	0,24	8,57	3,49	0,00	0,04	4,33	13,9	3,64
Média	31,9	0,05	0,41	5,31	6,86	0,02	0,03	2,78	8,05	2,77
Desvio padrão, s	3,81	0,03	0,30	2,95	2,92	0,03	0,03	1,59	5,12	1,46
2,0 mm	20,1	0,13	0,05	0,11	0,02	0,01	0,049	3,15	0,21	5,47
	17,8	0,03	0,04	0,86	2,48	0	0,004	0,63	1,46	1,51
	17,3	0,07	0,04	0,23	1,28	0,004	0,012	5,83	0,55	5,79
Média	18,4	0,08	0,04	0,40	1,3	0,007	0,02	3,20	0,74	4,3
Desvio padrão, s	1,50	0,05	0,005	0,4	1,23	0,01	0,02	2,60	0,65	2,38

Os rendimentos de lixiviação obtidos nos ensaios com diferentes tamanhos de partículas, (Figuras 5.8 – 5.11) mostraram que a granulometria tem alguma influência na eficiência do processo. Os comportamentos observados para os vários elementos não são todos idênticos, apresentando evoluções diferentes ao longo do tempo.

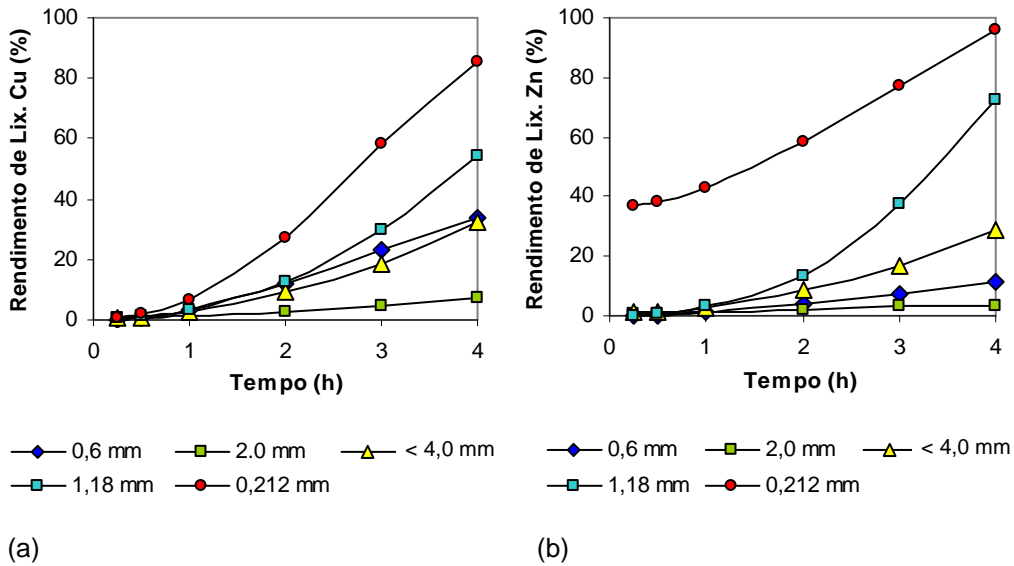


Figura 5.8 – Rendimento de lixiviação para diferentes granulometrias das placas de circuito impresso, em função do tempo de reacção para: (a) cobre e (b) zinco. Condições experimentais: HNO_3 -1M, L/S = 25L/Kg, 40°C, agitação orbital e granulometrias: 0,212 mm, 0,600 mm, 1,18 mm, 2,00 mm e <4,00 mm.

O cobre e o zinco apresentam comportamentos muito semelhantes (Figura 5.8), ambos com uma velocidade inicial da reacção muito lenta para todas as granulometrias estudadas, e que vai aumentando ao longo do tempo, evoluindo mais rapidamente para a granulometria mais fina (0,212 mm) alcançando valores máximos de 86% para o cobre e 96% para o zinco. No entanto, para o zinco observou-se que na granulometria mais fina, o rendimento inicial de lixiviação era de 37%, valor este muito superior ao das restantes granulometrias. Este facto deveu-se à heterogeneidade da amostra, que apesar de ter resultado de um processo de amostragem continua o referido metal numa forma mais acessível, levando a rendimentos de lixiviação para os primeiros tempos de ensaio, superiores ao esperado. Verificou-se ainda que a granulometria de 2,00 mm é a menos eficiente e as granulometrias de 0,600 mm e a amostra global (<4,00 mm), têm valores de rendimentos muito idênticos no caso do cobre, apresentando também para este metal e por ordem decrescente de eficiências as granulometrias: 0,212 mm, 1,18 mm, 0,600 mm, global (<4,00 mm) e 2,00 mm. No caso do zinco a ordem das eficiências em função da granulometria é idêntica ao verificado para o cobre, apenas ocorrendo inversão entre as granulometrias de 0,600 mm e a global.

A lixiviação de partículas de menor diâmetro deverá ocorrer com maior velocidade devido à maior área de contacto entre o lixiviante e o material sólido. Neste caso, verificou-se esta tendência, excepto nas amostras de 1,18 mm e 0,600 mm, onde se observou uma inversão de comportamento. Tal deveu-se à heterogeneidade das composições iniciais dos sólidos

(para o cobre, entre 16,5 e 49,9%) o que altera substancialmente a relação da quantidade de lixiviante disponível para a massa de metal a lixiviar. A fracção de 0,600 mm é a que mais foi afectada por este fenómeno, pois é a que contém o maior teor em cobre (e também zinco), apresentando por isso uma eficiência reaccional mais baixa. Contudo, o efeito da granulometria é o esperado, se compararmos ensaios com sólidos de composição inicial idêntica, como as fracções 0,212 mm e 2,0 mm.

O níquel e o chumbo (Figura 5.9) apresentam velocidades iniciais superiores às verificadas nos elementos anteriores, sendo mais pronunciado no caso do chumbo. A evolução dos rendimentos do chumbo segue a tendência esperada, isto é, aumentam para as fracções mais finas (acima de 90% para 0,212 mm e 0,600 mm) e para a granulometria mais grosseira (2,0 mm) observam-se rendimentos claramente inferiores, abaixo de 20%. Quanto ao níquel, ao contrário do verificado para a maioria dos elementos, é a granulometria mais fina (0,212 mm) que apresenta a pior eficiência na lixiviação, sendo da granulometria de <4,00 mm que resultam as melhores eficiências (84%). Este comportamento, bastante díspar, pode ser explicado pela variabilidade das composições em níquel nas diferentes fracções (entre 0,04 e 0,4%) e também do seu baixo teor.

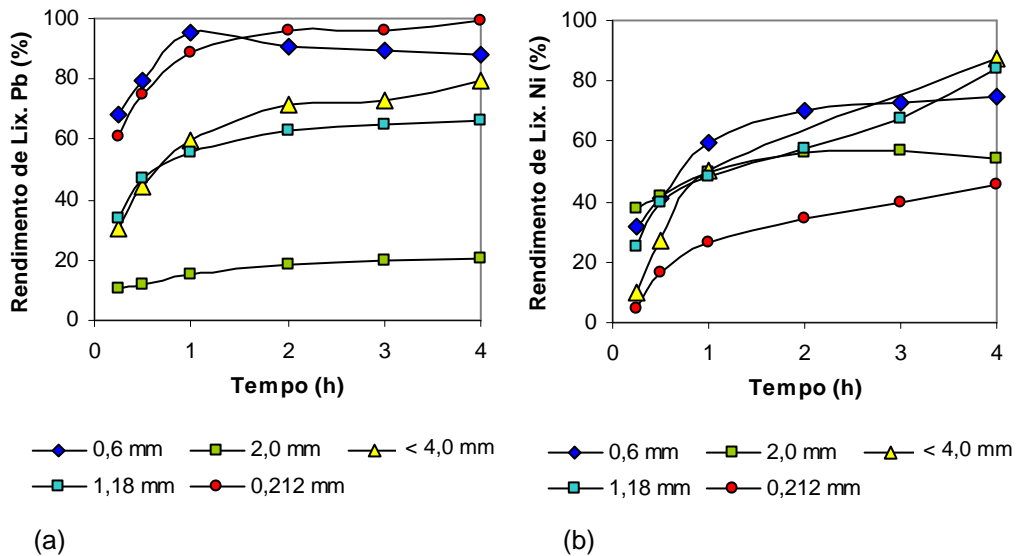


Figura 5.9 – Rendimento de lixiviação para diferentes granulometrias das placas de circuito impresso, em função do tempo de reacção para: (a) níquel e (b) chumbo. Condições experimentais: HNO₃-1M, L/S = 25L/Kg, 40°C, agitação orbital e granulometrias: 0,212 mm, 0,600 mm, 1,18 mm, 2,00 mm e <4,00 mm.

O ferro (Figura 5.10-a) atinge um rendimento elevado apenas para a granulometria fina de 0,600 mm com um valor de 96%, apresentando para as restantes granulometrias

rendimentos baixos, menores de 30%, aumentando pouco ao longo do tempo e verificando-se que a granulometria de 4,00 mm é a que apresenta os valores mais baixos, inferiores a 3%. O elevado rendimento observado para a fracção 0,600 mm, quando comparado com o valor a 0,212 mm, pode estar mais uma vez relacionado com as diferenças nos teores iniciais (0,05 e 0,2%, respectivamente).

Os rendimentos da prata (Figura 5.10-b) são bastante baixos, sempre menores que 30%. A granulometria de 0,600 mm é a que apresenta melhor eficiência na lixiviação, verificando-se um aumento seguido de um pequeno decréscimo o que pode ser atribuído a alguma precipitação que possa ter ocorrido. Uma vez que o nitrato de prata é muito solúvel, podem ter ocorrido duas situações: uma seria o aparecimento de cloretos em solução, provenientes da dissolução de alguma fase que contenha este elemento, o que poderia levar à diminuição da solubilidade da prata e outra a cementação da prata sobre um metal menos nobre.

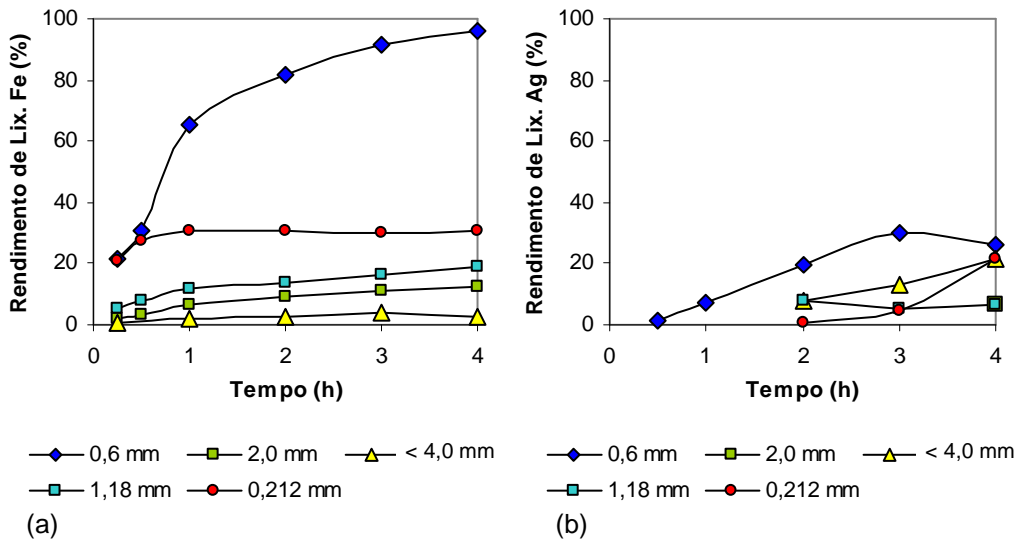


Figura 5.10 – Rendimento de lixiviação para diferentes granulometrias das placas de circuito impresso, em função do tempo de reacção para: (a) ferro e (b) prata. Condições experimentais: HNO_3 -1M, L/S = 25L/Kg, 40°C, agitação orbital e granulometrias: 0,212 mm, 0,600 mm, 1,18 mm, 2,00 mm e <4,00 mm.

Os rendimentos dos elementos estanho, cálcio e alumínio (Figura 5.11), são baixos e ainda que pouco dependentes da granulometria, pode-se verificar que para todas as granulometrias mais finas (0,212 mm e 0,600 mm) têm eficiências melhores, observando-se para o cálcio (Figura 5.10-b) um valor máximo de 32% para a granulometria de 0,212 mm e para o alumínio (Figura 5.11-c) valores máximos de 23% e 25% para as granulometrias de 0,212 mm e 0,600 mm.

O comportamento apresentado pelo estanho (Figura 5.11-a) é típico deste metal, verificando-se um crescimento do rendimento até às 3 horas de ensaio com valores máximos de 18% e 17% respectivamente para 0,600 mm e 0,212 mm, decrescendo até ao final do ensaio, devido à formação inicial de espécies solúveis de Sn(II) que se oxidam a Sn(IV) ocorrendo precipitação.

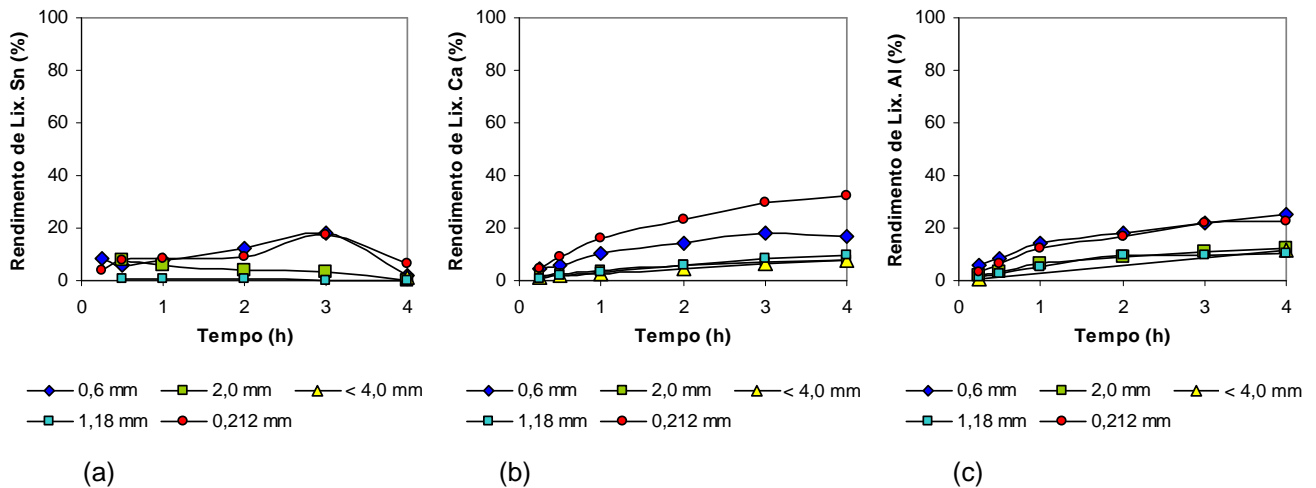


Figura 5.11 – Rendimento de lixiviação para diferentes granulometrias das placas de circuito impresso, em função do tempo de reacção para: (a) estanho (b) cálcio e (c) alumínio. Condições experimentais: HNO₃-1M, L/S = 25L/Kg, 40°C, agitação orbital e granulometrias: 0,212 mm, 0,600 mm, 1,18 mm, 2,00 mm e <4,00 mm.

Devido à heterogeneidade das amostras, nem sempre o efeito da granulometria se pode observar de forma sistemática. Nos ensaios subseqüentes, a variação do factor granulometria teve este facto em consideração, utilizando-se amostras globais (portanto, com todas as fracções), mas fragmentadas em diferentes condições, de forma a garantir composições semelhantes. Esta avaliação será realizada através de um plano factorial de ensaios.

5.5.2.2 Primeiro programa factorial de ensaios

Este programa factorial de ensaios pretendeu estudar o comportamento na lixiviação com ácido nítrico dos metais contidos nas placas de circuito impresso, nomeadamente pela avaliação dos efeitos da granulometria do material e da agitação. Esta metodologia permite avaliar a influência de cada variável na resposta do processo, individualmente ou por interacção entre elas. Os ensaios experimentais foram programados de forma a que todas

as variáveis seleccionadas fossem combinadas de todas as formas possíveis. Os factores referidos podem reflectir alguns fenómenos físico-químicos que ocorrem no processo, nomeadamente a área superficial de reacção e os fenómenos de natureza difusional. Sendo natural que a temperatura influencie também estes fenómenos, decidiu-se adicionar este parâmetro ao estudo, resultando num programa factorial de ensaio com 3 factores, a dois níveis, portanto do tipo 2^3 , envolvendo 8 ensaios experimentais.

A escolha dos níveis dos factores deve obedecer a critérios técnico/económicos, baseando-se no conhecimento prévio sobre a reactividade do sistema. Neste caso, o sistema em estudo consiste na lixiviação ácida de uma fase sólida composta essencialmente por elementos metálicos.

Assim, os níveis seleccionados para as variáveis dependentes com vista aos ensaios de lixiviação com o HNO_3 foram as seguintes:

- Temperatura, T ($^{\circ}\text{C}$) – 40°C e 90°C
- Granulometria, D (mm) – menor que $0,75$ mm e que $4,0$ mm
- Velocidade de agitação, v (rpm) – 200 rpm e 500 rpm, com agitador de haste

Para a temperatura foi escolhido como nível superior o valor de 90°C por ser próximo do máximo admissível à pressão atmosférica (100°C é a temperatura de ebulição da água) e para valor inferior a temperatura de 40°C , dado que à temperatura ambiente o processo revelou ser pouco eficiente.

Quanto à granulometria foram preparadas amostras por fragmentação no moinho de lâminas com diferentes grelhas de descarga ($0,75$ mm e $4,0$ mm), cuja caracterização foi apresentada no Capítulo 4, respectivamente Figuras 4.10 e 4.9. A primeira corresponde a uma granulometria fina, onde a libertação de materiais foi muito eficiente, enquanto na segunda a granulometria é mais grosseira, existindo um número considerável de partículas com libertação ineficiente dos diferentes constituintes.

As composições químicas elementares (%) das fracções globais fragmentadas com as grelhas de saída de $0,75$ mm e $4,00$ mm, encontram-se apresentadas no Quadro 5.9.

Quadro 5.9 - Composição química elementar (%) das amostras de placas de circuito impresso fragmentadas em moinho de lâminas com grelha de saída de 0,75 mm e 4,0 mm.

Fracções	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Ag	Sb	Al	Sn	Ca
0,75 mm	29,5	1,09	0,27	5,44	6,67	0,07	0,18	5,53	10,1	3,15
	25,0	0,46	0,05	2,87	3,91	0,03	0,20	4,61	4,96	4,38
Média	27,3	0,77	0,16	4,15	5,29	0,05	0,19	5,07	7,53	3,76
Desvio padrão, s	3,14	0,44	0,16	1,82	1,95	0,03	0,01	0,65	3,64	0,87
4,0 mm	30,8	0,12	0,26	2,41	5,93	0,013	0,02	2,69	4,34	3,69
	28,5	0,06	0,20	3,45	6,03	0,011	0,001	0,81	5,55	1,41
	23,7	0,09	0,17	3,60	3,64	0,010	0,03	4,51	6,20	3,67
Média	27,7	0,09	0,21	3,15	5,20	0,011	0,02	2,67	5,37	2,92
Desvio padrão, s	3,59	0,03	0,05	0,64	1,35	0,002	0,02	1,85	0,95	1,31

Os níveis escolhidos para a velocidade de agitação corresponderam aos valores extremos de pequena e elevada agitação tendo em conta os agitadores usados. Nesta série de experiências utilizou-se a montagem experimental de reactores com haste de agitação com pás, por ser a mais adequada para controlar as condições de agitação.

Como variável dependente ou “resposta”, escolheu-se o rendimento de lixiviação de cada metal em análise, definido como a percentagem de metal solubilizado na fase aquosa em relação ao total de metal existente no material sólido.

Estipularam-se valores fixos para as restantes variáveis do sistema, que foram: (a) a concentração do lixiviante de 1M HNO₃ por este valor ser suficiente para obter boas eficiências de recuperação dos metais; (b) a relação L/S de 25 L/Kg que permite bons rendimentos de lixiviação e a obtenção de concentrações do metal principal (cobre) de cerca de 10 g/L; (c) o tempo de reacção total de 4 horas para assegurar que os rendimentos de lixiviação já tenham atingido um patamar.

No Quadro 5.10 está sistematizada a matriz de ensaios do plano factorial, que contém os níveis escolhidos para cada uma das variáveis do sistema. Os oito primeiros ensaios correspondem ao plano factorial e os ensaios seguintes (9 a 12) correspondem às réplicas realizadas no ponto central do plano (0) e que são a média dos valores entre os níveis alto (+ 1) e baixo (- 1). Este ponto central destina-se ao cálculo da variância do erro experimental, tendo sido realizados 4 réplicas nessas condições.

Quadro 5.10 – Matriz de ensaios do 1º plano factorial do tipo 2³ para as lixiviações com HNO₃.

Ensaio	Factores			Factores codificados			Respostas	
	Granulometria (*), D (mm)	Agitação, v (rpm)	Temperatura T (°C)	x ₁	x ₂	x ₃	Y _m	
A ₁	0,75	200	40	- 1	-1	- 1	Y ₁	
A ₂	4,00			+ 1	- 1	- 1	Y ₂	
A ₃	0,75	500		- 1	+ 1	- 1	Y ₃	
A ₄	4,00			+ 1	+ 1	- 1	Y ₄	
A ₅	0,75	200	90	- 1	-1	+ 1	Y ₅	
A ₆	4,00			+ 1	- 1	+ 1	Y ₆	
A ₇	0,75	500		- 1	+ 1	+ 1	Y ₇	
A ₈	4,00			+ 1	+ 1	+ 1	Y ₈	
A ₉	2,38	350		65	0	0	0	Y ₀
A ₁₀					0	0	0	Y ₀
A ₁₁			0		0	0	Y ₀	
A ₁₂			0		0	0	Y ₀	

(*) Os valores apresentados são a abertura da grelha de saída do fragmentador, portanto as partículas têm granulometria abaixo do valor indicado.

5.5.2.3 Resultados e discussão do primeiro programa factorial de ensaios

Com vista à realização do estudo dos planos factoriais de ensaios relativamente à lixiviação com ácido nítrico são apresentados no Quadro 5.11 a concentração (g/L) dos vários elementos nas soluções de lixiviação e no Quadro 5.12 os rendimentos de lixiviação obtidos para os mesmos elementos nas referidas soluções, após as 4 horas de ensaio.

A concentração do cobre, principal constituinte dos licores de lixiviação varia entre 3,6 g/L e 11,2 g/L dependendo dos níveis das variáveis, sendo as concentrações dos restantes elementos muito menores, apresentando apenas o chumbo e o zinco valores máximos de 1,56 g/L e 1,87 g/L respectivamente. As composições obtidas nos diferentes ensaios são o resultado dos rendimentos de solubilização dos vários elementos tendo em conta as concentrações iniciais destes nas placas de circuito impresso, razão pela qual a concentração de cobre nas soluções resultantes da lixiviação é muito maior que as dos outros elementos, visto este metal estar presente em quantidades substancialmente mais elevadas. Definindo a pureza em cobre das soluções obtidas, como a percentagem de cobre, em massa, relativamente ao somatório das concentrações de todos os metais incluindo o cobre, obtêm-se os valores de 56-68% para a temperatura de 40°C e 68-70% para a temperatura de 90°C.

Quadro 5.11 – Concentrações dos metais nas soluções de lixiviação com HNO₃ – 1M, em função dos factores granulometria, velocidade de agitação e temperatura, para 4 horas de ensaio e L/S = 25 L/Kg.

Ref.	Factores			Concentração (g/L)								
	D (mm)	v (rpm)	T (°C)	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Ag	Al	Ca	Sn
A ₁	0,75	200	40	7,1	0,23	0,063	1,54	0,95	0,0007	0,40	0,73	0,181
A ₂	4,00	200	40	3,6	0,22	0,070	1,23	0,56	0,0024	0,26	0,44	0,054
A ₃	0,75	500	40	9,9	0,21	0,085	1,56	1,77	0,0089	0,34	0,62	0,092
A ₄	4,00	500	40	6,8	0,14	0,071	1,32	1,40	0,0006	0,21	0,40	0,056
A ₅	0,75	200	90	11,2	0,12	0,074	1,52	1,87	0,0022	0,46	0,75	0,011
A ₆	4,00	200	90	9,4	0,17	0,099	1,49	1,77	0,0000	0,31	0,49	0,049
A ₇	0,75	500	90	10,5	0,11	0,081	1,56	1,81	0,0013	0,45	0,68	0,032
A ₈	4,00	500	90	9,7	0,20	0,077	1,38	1,72	0,0000	0,35	0,49	0,026
A ₉	2,38	350	65	8,5	0,56	0,075	1,07	1,31	0,0051	0,45	0,28	0,311
A ₁₀	2,38	350	65	8,9	0,65	0,099	0,92	1,30	0,0062	0,39	0,26	0,648
A ₁₁	2,38	350	65	8,4	0,59	0,066	0,93	1,13	0,0063	0,40	0,25	0,651
A ₁₂	2,38	350	65	9,1	0,62	0,068	0,98	1,36	0,0097	0,39	0,25	0,339

Quanto aos rendimentos de lixiviação do cobre (Quadro 5.12), observa-se uma grande amplitude de valores que vai desde os 34% até aos 100%, apresentando também o zinco uma gama de valores alargada (38-88%). Quanto ao ferro observam-se rendimentos mais elevados nos ensaios com a granulometria mais fina, sendo o máximo alcançado de 73%. O chumbo apresenta eficiências de lixiviação de um modo geral elevadas independentemente das condições ensaiadas variando entre 79-94%. A prata apresenta valores variados, tendo havido ensaios em que o rendimento de lixiviação foi de 0%, não por não ter ocorrido qualquer solubilização deste metal, mas porque sendo este um material extremamente heterogéneo, muito provavelmente na amostra ensaiada não haveria inicialmente prata. Nos restantes ensaios, este elemento apresenta rendimentos de lixiviação que vão desde os 16% aos 61%. Tanto o alumínio como o cálcio apresentam rendimentos de lixiviação que variam pouco com as condições dos ensaios, registando-se valores entre 10-23% para o alumínio e 33-50% para o cálcio. Quanto ao estanho, da mesma forma que para os elementos anteriores, apresenta um comportamento pouco variável nestes ensaios, sendo semelhante ao verificado nos ensaios anteriormente apresentados neste capítulo e referentes ao estudo da lixiviação oxidante, cujas condições inibem a solubilização deste metal, sendo os valores máximos atingidos nestes ensaios inferiores a 6%.

Quadro 5.12 – Plano factorial de ensaios para a lixiviação com HNO₃ 1M das placas de circuito impresso fragmentadas: Factores ensaiados (granulometria, velocidade de agitação e temperatura) e respostas obtidas (rendimentos de lixiviação dos metais), para 4 horas de ensaio.

Ref.	Variáveis naturais			Factores codificados			Rendimentos (%)								
	D (mm)	v (rpm)	T (°C)	x ₁	x ₂	x ₃	η _{Cu}	η _{Fe}	η _{Ni}	η _{Pb}	η _{Zn}	η _{Ag}	η _{Al}	η _{Ca}	η _{Sn}
A ₁	0,75	200	40	-1	-1	-1	65	73	75	92	45	18	19	49	6,0
A ₂	4,00	200	40	+1	-1	-1	34	42	62	82	38	61	13	37	3,4
A ₃	0,75	500	40	-1	+1	-1	91	67	99	94	84	45	17	41	3,0
A ₄	4,00	500	40	+1	+1	-1	62	26	63	79	78	16	10	33	3,5
A ₅	0,75	200	90	-1	-1	+1	100	40	82	91	88	54	23	50	1,4
A ₆	4,00	200	90	+1	-1	+1	91	16	88	90	83	0	15	49	3,1
A ₇	0,75	500	90	-1	+1	+1	96	35	97	94	81	32	22	45	2,0
A ₈	4,00	500	90	+1	+1	+1	89	19	69	83	85	0	17	48	1,6
A ₉	2,38	350	65	0	0	0	91	54	90	89	62	43	22	19	5,2
A ₁₀	2,38	350	65	0	0	0	95	62	90	89	61	52	19	17	11
A ₁₁	2,38	350	65	0	0	0	89	57	90	89	54	53	20	17	11
A ₁₂	2,38	350	65	0	0	0	96	59	89	87	64	60	19	16	5,6

Tal como já foi referido, a variável dependente estudada foi o rendimento de lixiviação dos metais. Na Figura 5.12 estão representados graficamente os rendimentos de lixiviação do cobre assim como as concentrações deste metal ao longo do tempo.

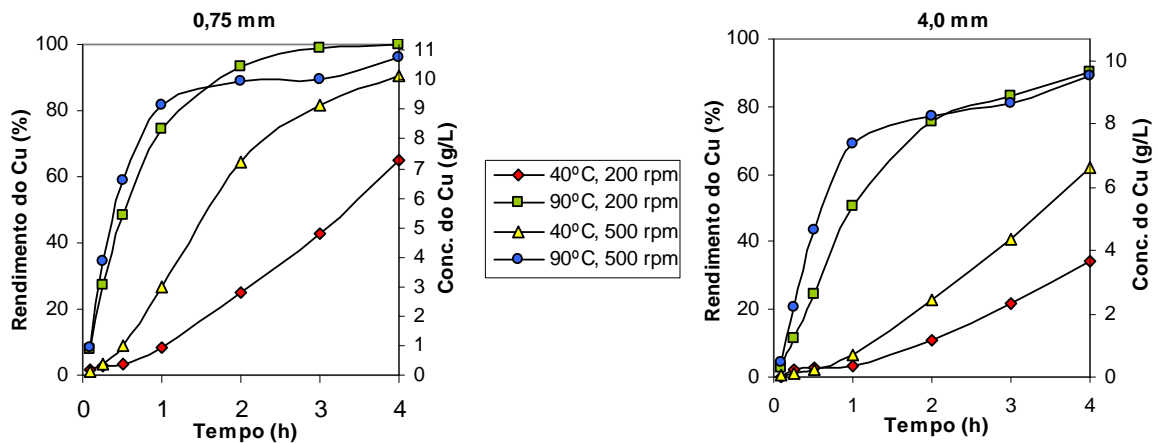


Figura 5.12 – Rendimento de lixiviação e concentração do cobre ao longo do tempo, tendo como lixiviante o HNO₃ 1M e relação L/S de 25L/Kg, nos ensaios A₁ a A₈.

Observando a Figura 5.12, constata-se que, independentemente das restantes condições, a eficiência da lixiviação do cobre é substancialmente maior nos ensaios realizados com uma temperatura de 90°C, tendo-se obtido também rendimentos mais elevados com a granulometria inferior a 0,75 mm. De notar ainda que a velocidade de agitação parece ter uma influência menos marcada registando-se contudo valores mais elevados de rendimento para a velocidade de agitação mais alta (500 rpm) à menor temperatura.

Para avaliar de uma forma mais pormenorizada a significância dos factores em estudo apresenta-se em seguida uma análise feita para todos os elementos considerados neste estudo.

▪ **Efeitos dos factores e análise da variância para o cobre**

Na lixiviação do principal elemento constituinte das placas de circuito impresso, o cobre, verificaram-se efeitos significativos para os três factores em estudo, sendo a granulometria muito significativa e a temperatura altamente significativa (Quadro 5.13). O efeito registado para a granulometria é negativo, ou seja, há uma diminuição no rendimento de lixiviação de cerca de 19%, em média, quando a granulometria é usada ao nível mais alto, o que corresponde à amostra com partículas de maior dimensão. Os restantes efeitos são positivos, pelo que o rendimento da lixiviação é favorecido pelo aumento dessas variáveis em estudo, verificando-se um acréscimo em cerca de 31% e 12% na eficiência da lixiviação, respectivamente com o aumento da temperatura e da velocidade de agitação. Também se observaram efeitos significativos nas interações entre a granulometria e a temperatura e entre a velocidade de agitação e a temperatura, sendo esta última muito significativa.

Quadro 5.13 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o cobre, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F _{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x ₁ (D)	- 19,01	723,04	1	723,04	67,56	0,004	99,62
x ₂ (V)	12,06	290,84	1	290,84	27,18	0,014	98,63
x ₃ (T)	30,99	1920,61	1	1920,61	179,46	0,001	99,91
Interações							
x ₁ x ₂	1,18	2,79	1	2,79	0,26	0,64	35,53
x ₁ x ₃	10,67	227,65	1	227,65	21,27	0,02	98,08
x ₂ x ₃	- 14,81	438,74	1	438,74	41,00	0,01	99,23
x ₁ x ₂ x ₃	0,015	0,001	1	0,001	0,00004	1,00	0,48
Erro experimental	-	32,1	3	10,70	-	-	-
Total	-	3614,38	10	-	-	-	-

A análise da variância dos efeitos permite deduzir a significância dos factores. Observando os valores obtidos para o grau de confiança, tendo por base a distribuição de Fisher, pode-se concluir que o efeito do factor principal temperatura (x_3) é o mais significativo de entre todos os factores principais. Relativamente à interacção dos factores, é o efeito entre a velocidade de agitação e a temperatura que revela maior importância. Ao considerar como grau de confiança aceitável o valor de 99%, apenas a granulometria (x_1) e a temperatura (x_3) são considerados como factores significativos, e de entre as interacções, apenas a interacção entre a velocidade de agitação e a temperatura é significativa (x_2x_3). Assim, os restantes efeitos (factor principal e interacções) não são significativos a menos do erro experimental, no campo da experimentação pesquisado, isto é, a variabilidade da resposta de nível para nível não se distingue da variabilidade do erro experimental, não sendo portanto de reter no modelo de regressão.

Para obter um modelo de 1ª ordem, fez-se o ajuste de um polinómio de regressão aos dados experimentais, utilizando o método dos mínimos quadrados e considerando os efeitos dos factores com grau de confiança superior a 95%:

$$\eta_{Cu} = 78,356 - 9,507 x_1 + 6,029 x_2 + 15,494 x_3 + 5,334 x_1x_3 - 7,406 x_2x_3 \quad (5.48)$$

Exprimindo apenas em termos dos factores muito significativos, ou seja com grau de confiança acima de 99%, tem-se:

$$\eta_{Cu} = 78,356 - 9,507 x_1 + 15,494 x_3 - 7,406 x_2x_3 \quad (5.49)$$

A análise da variância para a regressão polinomial é apresentada no Quadro 5.14, onde se apresentam como componentes dos residuais o erro experimental e a soma de quadrados dos termos quadráticos puros (equação 5.42), os quais permitem testar se o modelo polinomial é adequado à variabilidade da resposta. Foi feita a avaliação da significância da regressão em relação ao total dos residuais e em relação ao erro experimental. Assim é evidente a correspondência entre a análise da variância dos factores apresentada no Quadro 5.13 e a análise de variância da regressão polinomial apresentada no Quadro 5.14. Neste último, tanto a soma de quadrados dos termos de primeira ordem como as interacções correspondem à soma de quadrados dos factores principais e interacções analisadas no quadro anterior a este. Os termos de primeira ordem são mais relevantes que os termos de interacção. Através dos termos quadráticos puros é possível avaliar o ajuste do modelo polinomial tendo em conta a significância dos seus valores. Neste caso, o valor de significância obtido para os termos quadráticos puros é alto (99,9%) e o grau de confiança da regressão é de 88,3% em que o ajuste obtido pelo modelo através do coeficiente de correlação múltipla, determinado pela expressão:

$$R = \sqrt{\frac{SQ_{regr}}{SQ_{total}}} \quad (5.50)$$

é de 0,929 podendo-se considerar que o modelo proposto para o cobre não é inadequado.

Em relação aos restantes elementos constituintes das PCI's, serão apenas calculados os efeitos e a análise da variância para os metais considerados mais importantes, tanto devido ao seu valor comercial, como por estarem presentes numa concentração significativa. Assim os elementos considerados foram o ferro, zinco, o níquel, o chumbo e a prata. Para o cálcio, alumínio e estanho não foi feita a discussão dos resultados obtidos no estudo dos planos factoriais e da análise estatística devido aos baixos valores de rendimentos de lixiviação obtidos para estes elementos, apesar de estarem presentes na composição das placas de circuito impresso com concentrações entre 3-4% como já foi referido anteriormente, os rendimentos máximos obtidos para o cálcio e alumínio são sempre inferiores a 30% independentemente das condições de lixiviação e no caso do estanho, devido à precipitação como estanho IV, obtêm-se sempre valores finais de lixiviação muito baixos, não sendo influenciado por qualquer dos parâmetros estudados na operação de lixiviação.

Quadro 5.14 – Análise da variância do modelo polinomial para o cobre, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F exp	100(1-α)	F exp	100(1-α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	2934,5	3	978,2	91,4	99,82		
Interacções	669,2	4	167,3	15,6	97,62		
Total	3603,7	7	514,8	48,1	99,53	3,59	88,31
Residuais							
Quadráticos puros	562,2	1	562,2	157,6	99,89		
Erro Experimental	10,7	3	3,6				
Total	572,9	4	143,2				
Total	4176,5	11					

Quanto aos restantes metais, apresenta-se de seguida os resultados dos estudos dos efeitos assim como da análise da variância para o plano factorial de ensaios. Assim, para o ferro e considerando um grau de confiança de 99%, a influência dos factores em estudo na lixiviação (Quadro 5.15) é apenas muito significativa para os factores temperatura e granulometria, verificando-se um aumento do rendimento para os níveis mais baixos em cerca de 28% e 24% respectivamente.

Quadro 5.15 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o ferro, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F_{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x_1 (D)	- 27,89	1555,57	1	1555,57	108,57	0,002	99,81
x_2 (V)	- 5,90	69,58	1	69,58	4,86	0,115	88,52
x_3 (T)	- 24,37	1187,84	1	1187,84	82,90	0,0028	99,72
Interações							
x_1x_2	- 0,43	0,37	1	0,37	0,03	0,88	11,78
x_1x_3	7,90	124,72	1	124,72	8,70	0,06	94,00
x_2x_3	5,58	62,35	1	62,35	4,35	0,13	87,17
$x_1x_2x_3$	4,45	39,67	1	39,67	2,77	0,19	80,53
Erro experimental	-	43,0	3	14,33	-	-	-
Total	-	3054,41	10	-	-	-	-

Da mesma forma que para o cobre, no caso do ferro, para obter um modelo de 1ª ordem, foi feito o ajuste de um polinómio de regressão dos dados experimentais utilizando o método dos mínimos quadrados e considerando os efeitos dos factores com confiança superior a 99% uma vez que se verificou que os termos dos factores são apenas muito significativos, obtendo-se:

$$\eta_{Fe} = 39,822 - 13,078 x_1 - 12,185 x_3 \quad (5.51)$$

Quanto à análise da variância para a regressão polinomial (Quadro 5.16) dos efeitos, o valor de significância obtido para os termos quadráticos puros é alto (99,9%). Ao contrário o grau de confiança da regressão é de 72,9%, em que o ajuste obtido pelo modelo através do coeficiente da correlação múltipla (Equação 5.50) é de 0,879, não sendo este um modelo muito adequado para representar a lixiviação do ferro.

Quadro 5.16 – Análise da variância do modelo polinomial para o ferro, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F exp	100(1- α)	F exp	100(1- α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	2813,0	3	937,7	65,4	99,70		
Interacções	227,1	4	56,8	4,0	85,64		
Total	3040,1	7	434,3	30,3	99,08	1,95	72,92
Residuais							
Quadráticos puros	877,3	1	877,3	183,7	99,91		
Erro Experimental	14,3	3	4,8				
Total	891,6	4	222,9				
Total	3931,7	11					

Quanto ao níquel e considerando um grau de confiança de 99%, a influência tanto dos factores principais como das interacções é muito significativa para todos (Quadro 5.17). Também no caso deste metal, relativamente à granulometria, são obtidos melhores rendimentos de lixiviação ao nível mais baixo deste factor, verificando-se um aumento de cerca de 17% quando se passa do nível mais alto para o mais baixo. No caso da temperatura e da velocidade de agitação, há uma melhoria do rendimento ao nível mais alto ainda que não muito acentuado de cerca de 9% e 5% respectivamente.

Quadro 5.17 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o níquel, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F _{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x ₁ (D)	- 17,31	599,01	1	599,01	2223,79	0,00002	99,998
x ₂ (V)	5,29	56,00	1	56,00	207,90	0,0007	99,93
x ₃ (T)	8,88	157,55	1	157,55	584,88	0,0002	99,98
Interacções							
x ₁ x ₂	- 14,07	395,70	1	395,70	1469,01	0,00004	99,996
x ₁ x ₃	6,75	91,23	1	91,23	338,68	0,0004	99,96
x ₂ x ₃	- 7,23	104,48	1	104,48	387,87	0,0003	99,97
x ₁ x ₂ x ₃	- 2,80	15,72	1	15,72	58,36	0,005	99,53
Erro experimental	-	0,81	3	0,27	-	-	-
Total	-	1419,96	10	-	-	-	-

Seguindo o mesmo método que para os metais anteriores, fazendo o ajuste a um polinómio de regressão para obter um modelo de 1ª ordem obtém-se:

$$\eta_{Ni}=79,307-8,653x_1+2,646x_2+4,438x_3 - 7,033 x_1x_2+3,377 x_1x_3-3,614 x_2x_3-1,40 x_1x_2x_3 \quad (5.52)$$

Quanto à análise da variância para a regressão polinomial dos efeitos (Quadro 5.18), o valor de significância obtido para os termos quadráticos puros é de 100%, sendo o grau de confiança da regressão de 83,7%, e o ajuste obtido pelo modelo através do coeficiente da correlação múltipla (Equação 5.50) é de 0,913.

Quadro 5.18 – Análise da variância do modelo polinomial para o níquel, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F exp	100(1-α)	F exp	100(1-α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	812,6	3	270,9	1005,5	99,99		
Interacções	607,1	4	151,8	563,5	99,99		
Total	1419,7	7	202,8	752,9	99,99	2,86	83,70
Residuais							
Quadráticos puros	282,9	1	282,9	3151,2	100,00		
Erro Experimental	0,3	3	0,09				
Total	283,2	4	70,8				
Total	1702,9	11					

Analisando os resultados obtidos para o zinco e considerando um grau de confiança de 99%, constatou-se que quanto à influência dos factores principais esta é muito significativa para a velocidade de agitação e temperatura (Quadro 5.19), registando-se aumentos no rendimento de lixiviação de 18,4% e 23,5% respectivamente para estes factores. Relativamente à granulometria, este factor não é significativo para o rendimento do zinco. Quanto à significância dos termos das interacções, estes são de uma forma geral menos relevantes à excepção da interacção entre a velocidade de agitação e a temperatura que mostrou ser muito significativa.

Quadro 5.19 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o zinco, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F _{exp}	Nível de Significância, α	
						Grau de Confiança, 100 (1 - α)	
Factores principais							
x ₁ (D)	- 5,65	63,87	1	63,87	3,29	0,17	83,27
x ₂ (V)	18,44	680,35	1	680,35	35,05	0,01	99,04
x ₃ (T)	23,54	1108,12	1	1108,12	57,09	0,004	99,52
Interacções							
x ₁ x ₂	0,32	0,20	1	0,20	0,01	0,93	7,47
x ₁ x ₃	0,99	1,97	1	1,97	0,10	0,77	22,89
x ₂ x ₃	- 20,87	871,43	1	871,43	44,89	0,01	99,32
x ₁ x ₂ x ₃	- 0,24	0,12	1	0,12	0,006	0,94	5,74
Erro experimental	-	58,23	3	19,41	-	-	-
Total	-	2745,47	10	-	-	-	-

O modelo ajustado para o rendimento do zinco obtido pelo método dos mínimos quadrados considerando apenas os factores com grau de confiança superior a 99% é dado por:

$$\eta_{Zn} = 72,638 + 9,222 x_2 + 11,769 x_3 - 10,437 x_2x_3 \quad (5.53)$$

Pela análise da variância para o modelo de regressão polinomial apresentada no Quadro 5.20, verifica-se que os termos de 1ª ordem são os que apresentam maior significado uma vez que tanto a soma dos quadrados como a média quadrática têm valores superiores para os termos de 1ª ordem comparativamente com as interacções. A falta de ajuste devido aos termos quadráticos puros é significativa. O grau de confiança da regressão é de 87,95% e o coeficiente de correlação é de 0,928, pelo que este polinómio constitui uma representação razoável dos rendimentos do zinco.

Quadro 5.20 – Análise da variância do modelo polinomial para o zinco, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F _{exp}	100(1-α)	F _{exp}	100(1-α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	1852,3	3	617,4	31,8	99,14		
Interacções	873,7	4	218,4	11,3	96,24		
Total	2726,1	7	389,4	20,1	98,33	3,52	87,95
Residuais							
Quadráticos puros	422,8	1	422,8	65,3	99,60		
Erro Experimental	19,4	3	6,5				
Total	442,2	4	110,5				
Total	3168,2	11					

Quanto ao chumbo, o rendimento deste metal é favorecido pela diminuição da granulometria do material como se pode constatar pela análise dos efeitos dos factores apresentada no Quadro 5.21. Este efeito tem um valor negativo, sendo o rendimento de lixiviação mais elevado para o nível baixo da granulometria com um grau de confiança acima dos 99%. Também as interacções deste com os restantes factores (granulometria e velocidade de agitação e granulometria e temperatura) são significativas com valores de 97% e 96% respectivamente.

Quadro 5.21 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o chumbo, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F _{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x ₁ (D)	- 9,07	164,39	1	164,39	100,09	0,002	99,79
x ₂ (V)	- 0,94	1,78	1	1,78	1,08	0,37	62,58
x ₃ (T)	- 2,45	11,99	1	11,99	7,30	0,07	92,63
Interacções							
x ₁ x ₂	- 3,56	25,33	1	25,33	15,42	0,03	97,06
x ₁ x ₃	3,18	20,22	1	20,22	12,31	0,04	96,08
x ₂ x ₃	- 0,95	1,80	1	1,80	1,09	0,37	62,75
x ₁ x ₂ x ₃	- 0,90	1,63	1	1,63	0,99	0,39	60,69
Erro experimental	-	4,92	3	1,64	-	-	-
Total	-	228,77	10	-	-	-	-

O modelo de regressão polinomial ajustado aos valores experimentais pelo método dos mínimos quadrados, considerando os factores com grau de confiança superior a 95%, é definido por:

$$\eta_{Pb} = 88,134 - 4,533 x_1 - 1,779 x_1x_2 + 1,590 x_1x_3 \quad (5.54)$$

ou considerando apenas os factores e interacções significativos acima de 99%, vem:

$$\eta_{Pb} = 88,134 - 4,533 x_1 \quad (5.55)$$

A adequação do modelo pode ser constatada no Quadro 5.22, que contém a análise da variância da regressão. Os termos de 1ª ordem têm uma significância elevada, superior aos termos da interacção e contrário aos termos quadráticos cuja variância é da mesma ordem de grandeza do erro experimental. O grau de confiança da regressão é bastante elevado (99,94%) o que é confirmado por um coeficiente de correlação de 0,996, sendo o modelo obtido muito adequado.

Quadro 5.22 – Análise da variância do modelo polinomial para o chumbo, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F _{exp}	100(1-α)	F _{exp}	100(1-α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	178,2	3	59,4	36,2	99,28		
Interacções	49,0	4	12,2	7,5	93,47		
Total	227,1	7	32,4	19,8	98,29	66,67	99,94
Residuais							
Quadráticos puros	0,3	1	0,3	0,56	49,01		
Erro Experimental	1,6	3	0,6				
Total	1,9	4	0,5				
Total	229,1	11					

A análise dos efeitos dos factores e da variância para a prata é apresentada no Quadro 5.23, verificando-se que a lixiviação deste metal é dependente da granulometria uma vez que este factor é significativo com um grau de confiança de 96,2%, havendo um aumento do rendimento em cerca de 18% para o nível baixo da granulometria. Também as interacções entre a granulometria e a temperatura e entre os três factores em conjunto são significativos com graus de confiança de 98,4% e 98,1% respectivamente.

Quadro 5.23 – Estimação dos efeitos e análise da variância para a prata, no 1º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F _{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x ₁ (D)	- 17,89	640,05	1	640,05	12,54	0,04	96,17
x ₂ (V)	- 9,97	198,76	1	198,76	3,89	0,14	85,70
x ₃ (T)	- 13,46	362,39	1	362,39	7,10	0,08	92,40
Interacções							
x ₁ x ₂	- 12,30	302,48	1	302,48	5,93	0,09	90,70
x ₁ x ₃	- 24,90	1239,59	1	1239,59	24,29	0,02	98,40
x ₂ x ₃	- 1,04	2,15	1	2,15	0,04	0,85	14,93
x ₁ x ₂ x ₃	23,30	1086,03	1	1086,03	21,28	0,02	98,08
Erro experimental	-	153,12	3	51,04	-	-	-
Total	-	3882,48	10	-	-	-	-

O modelo de regressão polinomial ajustado aos valores experimentais pelo método dos mínimos quadrados, considerando os factores com grau de confiança superior a 95%, é definido por:

$$\eta_{Ag} = 28,123 - 8,944 x_1 - 12,448 x_1x_3 + 11,65 x_1x_2x_3 \quad (5.56)$$

A análise da variância para o modelo de regressão é apresentada no Quadro 5.24, onde se pode observar que as interacções têm um grau de confiança (96,88%) superior ao dos termos de primeira ordem (93,89%). A análise da estimativa da significância dos termos quadráticos indicia a possível existência de uma curvatura uma vez que a média quadrática correspondente é bastante superior à variância do erro experimental. O grau de confiança da regressão é bastante baixo (61,10%) e o coeficiente de correlação é de 0,844, concluindo-se que o modelo linear não é adequado.

Quadro 5.24 – Análise da variância do modelo polinomial para a prata, no 1º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso usando 1M de HNO₃.

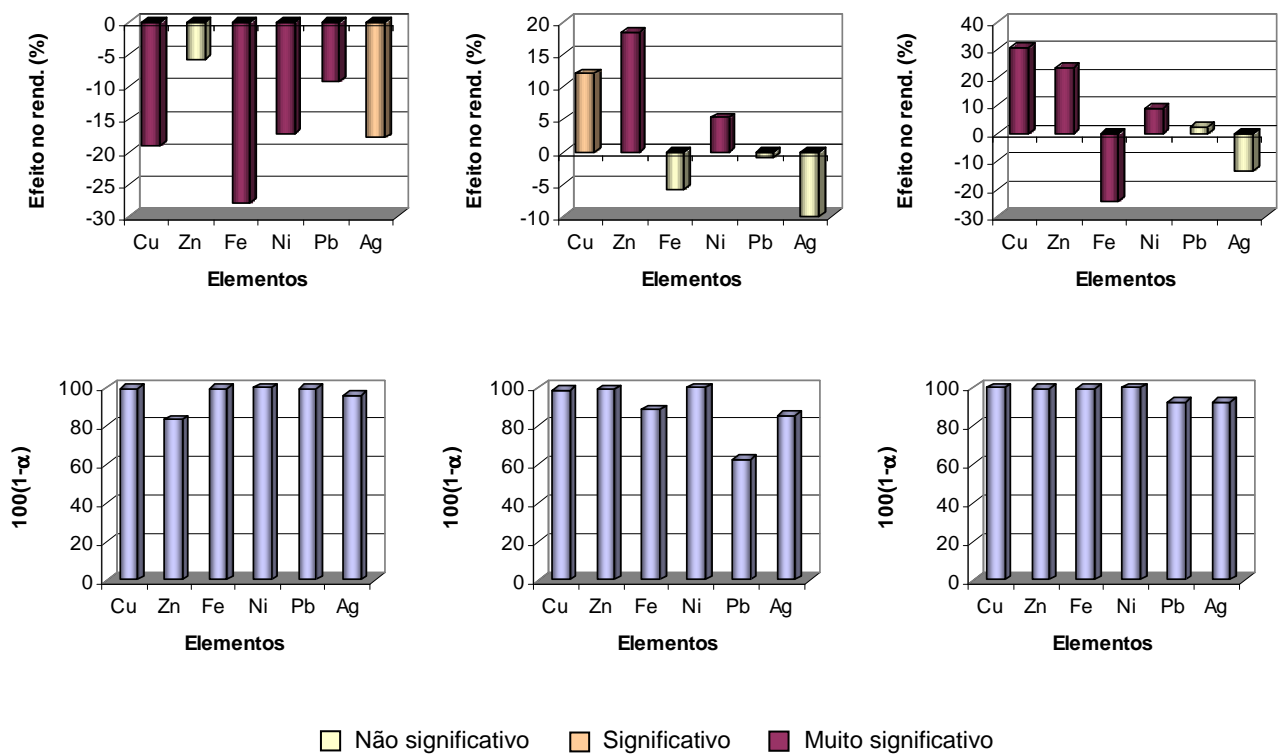
Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F exp	100(1-α)	F exp	100(1-α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	1201,2	3	400,4	7,9	93,89		
Interacções	2630,25	4	657,6	12,9	96,88		
Total	3831,4	7	547,3	1,7	95,99	1,41	61,10
Residuais							
Quadráticos puros	1501,0	1	1501,0	88,2	99,74		
Erro Experimental	51,0	3	17,0				
Total	1552,0	4	388,0				
Total	5383,4	11					

Depois de analisados os resultados obtidos neste plano factorial de ensaios para a lixiviação das placas de circuito impresso, pode-se concluir que os três factores em estudo têm efeitos com relevâncias estatísticas diferentes, as quais variam também de elemento para elemento. Na Figura 5.13, encontra-se a representação gráfica dos efeitos para os três factores e respectiva significância através do grau de confiança, o que permite visualizar de uma forma mais clara os resultados. Assim verificou-se que a temperatura é um factor muito significativo para todos os metais à excepção da prata e do chumbo, apresentando um grau de confiança elevado. Também a granulometria é um factor muito significativo para a maioria dos metais, sendo de entre todos a velocidade de agitação aquele que menos afecta o rendimento de lixiviação, revelando-se apenas ser muito significativo para dois elementos. Os valores dos efeitos obtidos relativamente à granulometria são negativos para todos os

elementos, obtendo-se assim melhores rendimentos para o nível baixo deste factor ou seja é mais eficiente a lixiviação com granulometrias mais finas.

Quanto às interacções, no que respeita ao cobre, metal principal, estas são significativas entre a granulometria e a temperatura e muito significativas entre velocidade de agitação e a temperatura, apresentando esta última um efeito negativo, o que significa que estes factores actuam de forma inversa.

A aplicação do modelo linear aos resultados experimentais para o cobre não foi inadequado uma vez que a falta de ajuste não foi significativa.



(a)

(b)

(c)

Figura 5.13 – Efeitos e significância estatística dos factores no rendimento de lixiviação das placas de circuito impresso com HNO₃ 1M, para os vários elementos constituintes. (a) granulometria; (b) velocidade de agitação e (c) temperatura.

Como análise global, estes ensaios sistemáticos permitem concluir que o efeito da granulometria tem na maior parte dos casos importância nos rendimentos de lixiviação dos metais. Contudo, as vantagens podem não se justificar face aos elevados consumos energéticos associados à fragmentação para obter materiais mais finos. Note-se, por exemplo para o cobre, que é possível atingir rendimentos de lixiviação, a quente, de 80-90% mesmo para a granulometria mais grosseira, sendo que para o material mais fino os valores aumentam apenas 5-10%. Quanto à agitação, essa influência é claramente menos significativa, não se justificando os gastos energéticos associados. A temperatura é um factor com efeito positivo e muito significativo (p.ex para o cobre e para o zinco). O seu efeito merece assim uma atenção muito especial, devendo ser avaliada em conjunto com outros factores ainda não estudados, como a concentração do lixiviante.

5.5.3 Estudo do efeito da concentração do lixiviante, da temperatura e do tempo

5.5.3.1 Segundo programa factorial de ensaios

Na série seguinte desta investigação, realizou-se o estudo experimental do efeito da concentração e da temperatura, através de um segundo programa factorial de ensaios. Tendo-se já verificado que o tempo é também um factor que tem importância no processo, integrou-se também esta variável neste plano de ensaios, para o poder quantificar e dar-lhe relevância estatística.

Assim, os níveis seleccionados para as variáveis independentes para estes ensaios foram os seguintes:

- Tempo, t (h) – 1 h e 3 h
- Concentração de HNO_3 , C (M) – 1 M e 2 M
- Temperatura, T ($^{\circ}\text{C}$) – 40°C e 90°C

Os dois níveis para o tempo foram escolhidos com uma abrangência suficiente para detectar diferenças, caso existam, nos rendimentos. Relativamente à concentração, os níveis usados foram o valor já anteriormente ensaiado (1 M) e o seu dobro. Em ambos os casos, existe um excesso em relação ao cobre: se considerarmos a estequiometria da equação 5.8, verifica-se uma relação de 8 moles de ácido por cada 3 moles de metal, podendo assim estimar-se que a concentração estequiométrica de HNO_3 (só para o cobre) seria de cerca de 0,4 M, para uma composição média de 24% Cu nas placas. Quanto à temperatura, os níveis são os mesmo usados anteriormente e já justificados.

Para as restantes variáveis do sistema estipularam-se valores fixos: (a) relação L/S de 25 L/Kg; (b) material com granulometria abaixo de 4 mm; (c) agitação em balão agitado com movimento do tipo orbital a 200 rpm.

A matriz de ensaios deste plano é apresentada no Quadro 5.25.

Quadro 5.25 – Matriz de ensaios do 2º plano factorial do tipo 2³ para as lixiviações com HNO₃.

Ensaio	Factores			Factores codificados			Respostas
	Tempo (h)	Concentração HNO ₃ (M)	Temperatura T (°C)	x ₁	x ₂	x ₃	Y _m
B ₁	1	1,0	40	- 1	-1	- 1	Y ₁
B ₂	3			+ 1	- 1	- 1	Y ₂
B ₃	1	2,0		- 1	+ 1	- 1	Y ₃
B ₄	3			+ 1	+ 1	- 1	Y ₄
B ₅	1	1,0	90	- 1	-1	+ 1	Y ₅
B ₆	3			+ 1	- 1	+ 1	Y ₆
B ₇	1	2,0		- 1	+ 1	+ 1	Y ₇
B ₈	3			+ 1	+ 1	+ 1	Y ₈
B ₉	2	1,5	65	0	0	0	Y ₀
B ₁₀				0	0	0	Y ₀
B ₁₁				0	0	0	Y ₀
B ₁₂				0	0	0	Y ₀

5.5.3.2 Resultados e discussão do segundo programa factorial de ensaios

Nos Quadros 5.26 e 5.27 são apresentados os resultados obtidos neste programa de ensaios, respectivamente as concentrações em solução e os respectivos rendimentos atingidos. Os rendimentos do cobre apresentam uma grande variabilidade (entre 3,4 e 96%), tal como se havia verificado no programa de ensaios anterior. O comportamento do zinco é semelhante. Os rendimentos do níquel apresentam uma menor dispersão (na gama 44-98%) quando comparados com os metais anteriores. Este comportamento é ainda mais acentuado no caso do chumbo, sendo o rendimento mínimo observado de 64% e o máximo de 94%. Os rendimentos de lixiviação do cálcio, do alumínio e do estanho mantiveram-se a níveis baixos, tal como nos ensaios anteriormente realizados, confirmando-se assim o mesmo comportamento destes metais. Os rendimentos do ferro oscilam entre 51 e 93%. A lixiviação da prata apresenta também uma elevada variabilidade, obtendo-se rendimentos entre 10 e 67%. Os resultados para este metal parecem bem mais fiáveis do que os obtidos no programa de ensaios anterior, provavelmente devido a uma homogeneização e amostragem do material fragmentado mais eficientes.

Quanto à composição dos licores de lixiviação, destacam-se de novo os elevados teores de cobre (até 10 g/L Cu), sendo as concentrações de chumbo e zinco um pouco acima de 1 g/L e os restantes metais com teores bastante mais baixos.

A análise dos efeitos dos factores e respectiva significância estatística, para os metais mais relevantes (Cu, Ni, Pb, Zn e Ag), é apresentada de seguida.

Quadro 5.26 – Concentrações dos metais nas soluções de lixiviação em função dos factores tempo, concentração de HNO₃ e temperatura (L/S = 25 L/Kg).

Ref.	Factores			Concentração (g/L)								
	Tempo (h)	C (M)	T (°C)	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Ag	Al	Ca	Sn
B ₁	1	1,0	40	0,35	0,18	0,048	0,99	0,04	0,0005	0,12	0,20	0,07
B ₂	3	1,0	40	2,24	0,21	0,064	1,18	0,28	0,0011	0,23	0,37	0,09
B ₃	1	2,0	40	0,78	0,27	0,056	0,84	0,09	0,0020	0,20	0,04	0,22
B ₄	3	2,0	40	4,7	0,31	0,076	0,99	0,56	0,0055	0,31	0,18	0,10
B ₅	1	1,0	90	5,3	0,18	0,081	1,42	1,24	0,0012	0,20	0,29	0,12
B ₆	3	1,0	90	8,7	0,18	0,096	1,46	1,65	0,0017	0,28	0,42	0,10
B ₇	1	2,0	90	9,3	0,60	0,144	0,98	0,99	0,019	0,42	0,23	0,18
B ₈	3	2,0	90	10,0	0,63	0,145	1,03	1,13	0,019	0,56	0,34	0,13
B ₉	2	1,5	65	5,7	0,29	0,078	1,23	0,67	0,0022	0,34	0,25	0,19
B ₁₀	2	1,5	65	6,9	0,28	0,078	1,36	0,62	0,0013	0,19	0,15	0,15
B ₁₁	2	1,5	65	5,8	0,15	0,068	0,94	0,94	0,0028	0,46	0,20	0,18
B ₁₂	2	1,5	65	5,6	0,36	0,076	1,39	0,79	0,0012	0,21	0,14	0,27

Quadro 5.27 – Plano factorial de ensaios para a lixiviação das placas de circuito impresso fragmentadas: Factores ensaiados (tempo, concentração de HNO₃ e temperatura) e respostas obtidas (rendimentos de lixiviação dos metais).

Ref.	Variáveis naturais			Factores codificados			Rendimentos (%)								
	Tempo (h)	C (M)	T (°C)	x ₁	x ₂	x ₃	η _{Cu}	η _{Fe}	η _{Ni}	η _{Pb}	η _{Zn}	η _{Ag}	η _{Al}	η _{Ca}	η _{Sn}
A ₁	1	1,0	40	-1	-1	-1	3,4	51	44	64	2,4	10	5,9	12	4,3
A ₂	3	1,0	40	+1	-1	-1	22	58	60	75	19	21	11	23	5,3
A ₃	1	2,0	40	-1	+1	-1	7,0	53	54	66	6,3	17	13	4,7	14
A ₄	3	2,0	40	+1	+1	-1	41	59	73	77	38	46	19	20	6,3
A ₅	1	1,0	90	-1	-1	+1	51	86	75	86	61	30	10	29	7,8
A ₆	3	1,0	90	+1	-1	+1	83	86	89	88	81	43	14	42	6,0
A ₇	1	2,0	90	-1	+1	+1	90	88	97	90	80	67	13	30	11
A ₈	3	2,0	90	+1	+1	+1	96	93	98	94	91	67	18	45	8,0
A ₉	2	1,5	65	0	0	0	57	65	65	81	45	42	17	21	12
A ₁₀	2	1,5	65	0	0	0	62	78	72	85	39	32	12	15	11
A ₁₁	2	1,5	65	0	0	0	56	61	63	78	47	46	19	23	10
A ₁₂	2	1,5	65	0	0	0	58	70	61	83	44	37	13	17	17

▪ **Efeitos dos factores e análise da variância para o cobre**

Os efeitos dos três factores em análise na lixiviação do cobre são todos positivos e muito significativos (Quadro 5.28). Destaca-se de novo a temperatura, com um efeito médio em cerca de 61% quando se passa do nível baixo (40°C) para o nível alto (90°C). O tempo e a concentração do ácido têm efeitos também positivos e relevantes. Observou-se ainda uma interacção significativa, envolvendo os três factores, assim como uma interacção positiva entre a concentração e a temperatura: é às mais altas temperaturas que o efeito da concentração se revela mais pronunciado.

O ajuste do modelo polinomial de 1ª ordem, considerando os factores com confiança superior a 95%, conduziu à seguinte equação:

$$\eta_{Cu} = 52,20 + 11,44 x_1 + 9,46 x_2 + 30,77 x_3 + 3,584 x_2x_3 - 5,325 x_1x_2x_3 \quad (5.57)$$

Exprimindo apenas em termos dos factores muito significativos, ou seja com grau de confiança acima de 99%, tem-se:

$$\eta_{Cu} = 52,20 + 11,44 x_1 + 9,46 x_2 + 30,77 x_3 \quad (5.58)$$

Quadro 5.28 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o cobre, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F _{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x ₁ (t)	22,88	1046,7	1	1046,7	151,34	0,0012	99,88
x ₂ (C)	18,92	715,7	1	715,7	103,48	0,0020	99,80
x ₃ (T)	61,55	7576,3	1	7576,3	1095,36	0,0001	99,99
Interacções							
x ₁ x ₂	-2,50	12,5	1	12,5	1,81	0,271	72,89
x ₁ x ₃	-3,48	24,2	1	24,2	3,51	0,158	84,21
x ₂ x ₃	7,17	102,8	1	102,8	14,86	0,031	96,92
x ₁ x ₂ x ₃	-10,65	226,8	1	226,8	32,80	0,011	98,94
Erro experimental	-	20,75	3	6,92	-	-	-
Total	-	9725,9	10	-	-	-	-

A análise da variância do modelo polinomial é apresentada no Quadro 5.29, podendo concluir-se que os termos de 1ª ordem têm uma contribuição claramente dominante para a regressão. A estimativa da soma de quadrados dos componentes de 2ª ordem mostra que pode haver alguma curvatura mas esta não é muito acentuada. O grau de confiança desta

regressão é de 99,55% e o coeficiente de correlação de 0,988, pelo que este modelo empírico explica adequadamente a lixiviação do cobre em funções destes três factores, na gama analisada.

Quadro 5.29 – Análise da variância do modelo polinomial para o cobre, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F _{exp}	100(1-α)	F _{exp}	100(1-α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	9338,8	3	3112,9	450,1	99,98		
Interações	366,4	4	91,6	13,2	97,00		
Total	9705,1	7	1386,4	200,5	99,95	22,8	99,55
Residuais							
Quadráticos puros	222,3	1	222,3	32,1	98,91		
Erro Experimental	20,8	3	6,9				
Total	243,0	4	60,8				
Total	9948,2	11					

▪ **Efeitos dos factores e análise da variância para o níquel**

Na lixiviação do níquel, o factor mais significativo foi também a temperatura, com efeito positivo e grau de confiança de 99,8%, sendo os outros dois factores também significativos mas com menor importância (Quadro 5.30). Nenhuma interacção foi considerada significativa. O modelo de regressão considerando apenas os factores significativos (>95%) é o seguinte:

$$\eta_{Ni} = 70,90 + 6,14 x_1 + 6,74 x_2 + 16,08 x_3 \quad (5.59)$$

Se considerarmos apenas os factores com muito elevada significância (>99%) só o coeficiente do factor temperatura apareceria no polinómio.

Quadro 5.30 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o níquel, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F_{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x_1 (t)	12,29	302,0	1	302,0	13,18	0,0360	96,40
x_2 (C)	13,49	363,8	1	363,8	15,87	0,0283	97,17
x_3 (T)	32,16	2068,1	1	2068,1	90,24	0,0025	99,75
Interações							
x_1x_2	-2,30	10,5	1	10,5	0,46	0,546	45,38
x_1x_3	-5,01	50,2	1	50,2	2,19	0,235	76,47
x_2x_3	2,02	8,1	1	8,1	0,36	0,593	40,68
$x_1x_2x_3$	-3,95	31,2	1	31,2	1,36	0,328	67,21
Erro experimental	-	68,75	3	22,92	-	-	-
Total	-	2902,6	10	-	-	-	-

A análise da variância do modelo de regressão para o níquel (Quadro 5.31) mostra a clara predominância dos termos de primeira ordem, sendo tanto as interações como o valor estimado dos termos de 2ª ordem não significativos. O grau de confiança da regressão é de 95,26% e o coeficiente de correlação é 0,957, pelo que o modelo se considera adequado.

Quadro 5.31 – Análise da variância do modelo polinomial para o níquel, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F_{exp}	100(1- α)	F_{exp}	100(1- α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	2733,8	3	911,3	39,8	99,35		
Interações	100,1	4	25,0	1,09	50,90		
Total	2833,9	7	404,8	17,7	98,09	6,29	95,26
Residuais							
Quadráticos puros	188,8	1	188,8	8,2	93,60		
Erro Experimental	68,8	3	22,9				
Total	257,6	4	64,4				
Total	3091,4	11					

▪ **Efeitos dos factores e análise da variância para o chumbo**

A estimacão dos efeitos para a lixiviação do chumbo é apresentada no Quadro 5.32. Em geral os efeitos dos factores são menos pronunciados do que nos metais anteriormente apresentados. Este comportamento havia já sido observado no anterior programa de ensaios. A temperatura é o factor mais significativo (diferença positiva em cerca de 19% no

rendimento, do nível alto para o baixo), o tempo também é significativo embora menos relevante, enquanto que a concentração do ácido, no intervalo testado, não tem efeito estatisticamente válido. Também as interações não são significativas.

O modelo polinomial ajustado, para 95% de grau de confiança, é o seguinte,

$$\eta_{Pb} = 80,58 + 3,78 x_1 + 9,39 x_3 \quad (5.60)$$

sendo apenas de considerar o termo de 1º grau referente a x_3 (temperatura) no caso de apenas se considerarem factores com significância superior a 99%.

Quadro 5.32 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o chumbo, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F_{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x_1 (t)	7,55	114,1	1	114,1	12,80	0,0373	96,27
x_2 (C)	3,68	27,1	1	27,1	3,04	0,1798	82,02
x_3 (T)	18,77	704,6	1	704,6	79,02	0,0030	99,70
Interações							
x_1x_2	0,44	0,38	1	0,38	0,04	0,849	15,08
x_1x_3	-4,05	32,7	1	32,7	3,67	0,151	84,88
x_2x_3	1,62	5,3	1	5,3	0,59	0,498	50,16
$x_1x_2x_3$	0,63	0,80	1	0,80	0,09	0,784	21,58
Erro experimental	-	26,75	3	8,92	-	-	-
Total	-	911,8	10	-	-	-	-

Quanto à análise da variância do polinómio ajustado, o Quadro 5.33 mostra que os termos de 1ª ordem são também muito dominantes nas fontes de variação analisadas e o termo dos quadráticos puros é desprezável, parecendo assim que a lixiviação do chumbo se descreve bem com um polinómio simples do 1º grau. O grau de confiança da regressão é de 98,93% e o coeficiente de correlação 0,981.

Quadro 5.33 – Análise da variância do modelo polinomial para o chumbo, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F _{exp}	100(1-α)	F _{exp}	100(1-α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	845,9	3	282,0	31,6	99,10		
Interações	39,2	4	9,8	1,10	51,11		
Total	885,0	7	126,4	14,2	97,39	14,47	98,93
Residuais							
Quadráticos puros	8,2	1	8,2	0,92	59,15		
Erro Experimental	26,8	3	8,9				
Total	34,9	4	8,7				
Total	920,0	11					

▪ **Efeitos dos factores e análise da variância para o zinco**

Os efeitos dos três factores em análise na lixiviação do zinco (Quadro 5.34) são bastante semelhantes aos observados para o cobre. A temperatura apresenta um efeito positivo altamente significativo (grau de confiança 99,9%), verificando-se um aumento médio em cerca de 62% no rendimento quando se passa do nível baixo para o nível alto. Os outros factores também têm efeitos positivos e bastante significativos, mas não tão pronunciados. Nenhuma das interações foi considerada significativa.

O modelo empírico resultante que descreve a lixiviação do zinco, para os factores com graus de confiança superiores a 95% é o seguinte,

$$\eta_{Zn} = 46,08 + 9,96 x_1 + 6,57 x_2 + 30,85 x_3 \quad (5.61)$$

sendo para um grau de confiança de 99% simplificado à seguinte expressão:

$$\eta_{Zn} = 46,08 + 9,96 x_1 + 30,85 x_3 \quad (5.62)$$

Quadro 5.34 – Estimação dos efeitos e análise da variância para o zinco, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO₃.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F _{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x ₁ (t)	19,91	792,8	1	792,8	68,45	0,0037	99,63
x ₂ (C)	13,14	345,1	1	345,1	29,79	0,0121	98,79
x ₃ (T)	61,70	7613,3	1	7613,3	657,27	0,0001	99,99
Interacções							
x ₁ x ₂	1,54	4,7	1	4,7	0,41	0,568	43,23
x ₁ x ₃	-4,10	33,6	1	33,6	2,90	0,187	81,29
x ₂ x ₃	1,88	7,0	1	7,0	0,61	0,492	50,77
x ₁ x ₂ x ₃	-5,83	67,9	1	67,9	5,86	0,094	90,59
Erro experimental	-	34,75	3	11,58	-	-	-
Total	-	8899,3	10	-	-	-	-

A análise da variância da regressão (Quadro 5.35) mostra de novo como principal fonte de variação os termos de 1ª ordem, quando comparados com as restantes fontes (interacções, termos quadráticos e erro), justificando-se assim um ajuste de 1ª ordem puro (sem interacções) com elevada correlação (grau de confiança do ajuste de 99,96% e coeficiente de correlação 0,996).

Quadro 5.35 – Análise da variância do modelo polinomial para o zinco, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F _{exp}	100(1-α)	F _{exp}	100(1-α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	8751,3	3	2917,1	251,8	99,96		
Interacções	113,3	4	28,3	2,44	75,57		
Total	8864,6	7	1266,4	109,3	99,87	75,23	99,96
Residuais							
Quadráticos puros	32,6	1	32,6	2,81	80,79		
Erro Experimental	34,8	3	11,6				
Total	67,3	4	16,8				
Total	8931,9	11					

▪ **Efeitos dos factores e análise da variância para a prata**

A lixiviação da prata apresenta como factor mais significativo a temperatura (grau de confiança de 99,3%), sendo a concentração também significativa, enquanto o tempo

apresenta um efeito no limite da significância (Quadro 5.36). Nenhuma interação foi identificada como significativa. Os resultados obtidos para a prata neste plano de ensaios foram bastante mais consistentes do que os obtidos no plano anterior, devido provavelmente a problemas de amostragem que tenham ocorrido.

O ajuste polinomial para o rendimento de lixiviação da prata, considerando um grau de confiança de 95%, pode ser apresentado por,

$$\eta_{Ag} = 38,08 + 6,64 x_1 + 11,70 x_2 + 14,20 x_3 \quad (5.63)$$

que se simplifica ao termo de 1ª ordem de x_3 se apenas forem considerados os factores com confiança superior a 99%.

Quadro 5.36 – Estimação dos efeitos e análise da variância para a prata, no 2º plano factorial da lixiviação com HNO_3 .

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F_{exp}	Nível de Significância, α	Grau de Confiança, 100 (1 - α)
Factores principais							
x_1 (t)	13,27	352,3	1	352,3	9,54	0,0537	94,63
x_2 (C)	23,40	1094,9	1	1094,9	29,66	0,0122	98,78
x_3 (T)	28,40	1612,8	1	1612,8	43,69	0,0071	99,29
Interações							
x_1x_2	1,25	3,14	1	3,14	0,09	0,789	21,05
x_1x_3	-7,08	100,2	1	100,2	2,72	0,198	80,21
x_2x_3	7,53	113,5	1	113,5	3,07	0,178	82,21
$x_1x_2x_3$	-7,56	114,33	1	114,33	3,10	0,177	82,33
Erro experimental	-	110,75	3	36,92	-	-	-
Total	-	3501,9	10	-	-	-	-

A análise da variância do modelo de regressão, apresentada no Quadro 5.37, revela a importância dos termos de 1ª ordem, sendo também para este metal o polinómio atrás indicado uma representação adequada do rendimento de lixiviação da prata em função dos factores avaliados.

Quadro 5.37 – Análise da variância do modelo polinomial para a prata, no 2º plano factorial para a lixiviação das placas de circuito impresso com HNO₃.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F _{exp}	100(1- α)	F _{exp}	100(1- α)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	3060,0	3	1020,0	27,6	98,90		
Interações	331,2	4	82,8	2,24	73,35		
Total	3391,2	7	484,5	13,1	97,09	16,32	99,15
Residuais							
Quadráticos puros	8,02	1	8,02	0,22	32,71		
Erro Experimental	110,8	3	36,9				
Total	118,8	4	29,7				
Total	3509,9	11					

Analisando os resultados obtidos no 2º plano factorial de ensaios para as placas de circuito impresso, conclui-se que os três factores estudados têm efeitos com relevâncias diferentes dependendo também do elemento considerado. Na figura 5.14 encontra-se representado graficamente os efeitos para os três factores analisados e respectiva significância através do grau de confiança de forma a facilitar a compreensão dos resultados obtidos.

Como comentário global a esta série de ensaios, pode concluir-se que o factor temperatura foi o que apresentou efeitos positivos mais significativos, o que determina que a lixiviação a quente seja a forma adequada para garantir rendimentos de lixiviação elevados, e subsequentemente recuperações metálicas potencialmente vantajosas. A concentração de HNO₃ também influencia positivamente os rendimentos, mas o seu efeito já não é tão pronunciado, podendo admitir-se utilizar concentrações mais baixas (p.ex 1 M em vez de 2M) compensando com a utilização de um tempo de reacção superior (3-4 h). Desta forma pode minimizar-se o consumo de reagentes e evitar desperdícios.

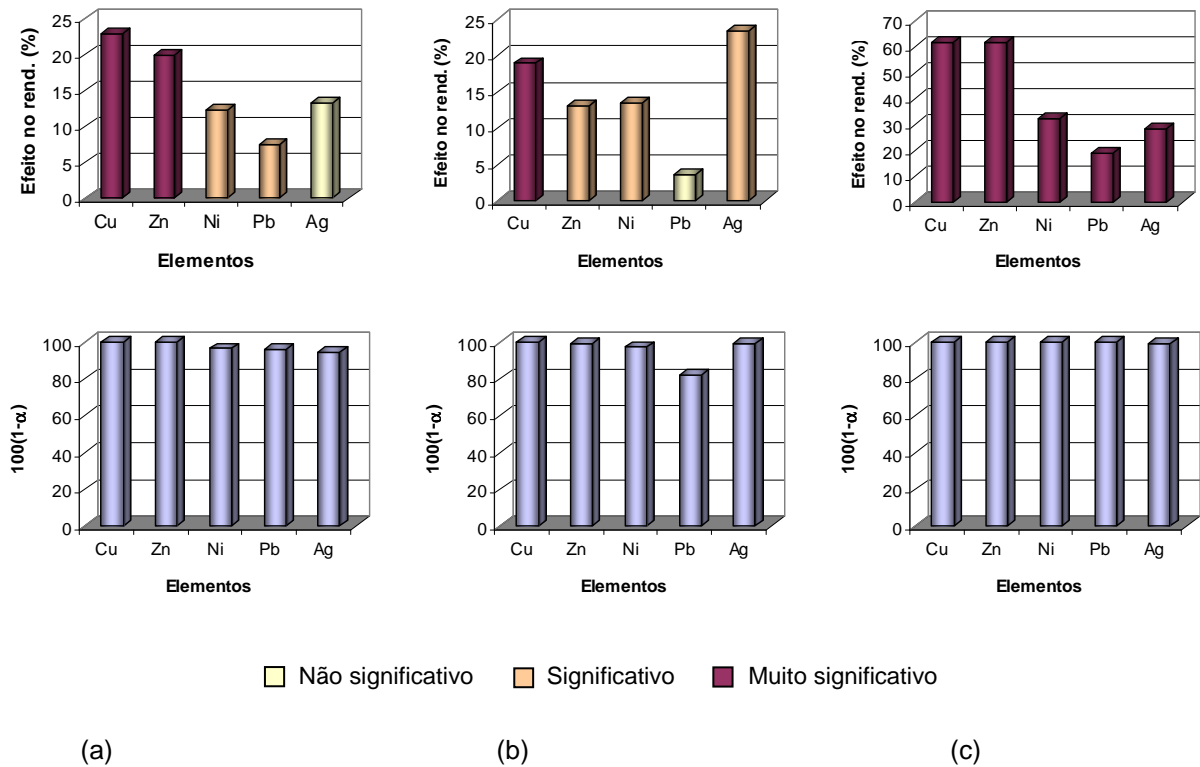


Figura 5.14 – Efeitos e significância estatística dos factores no rendimento de lixiviação das placas de circuito impresso com HNO₃ 1M, para os vários elementos constituintes. (a) tempo; (b) concentração e (c) temperatura.

5.5.4 Influência da temperatura, da concentração e do tempo para outros níveis destes factores

Dada a importância da temperatura na lixiviação dos principais metais, como o cobre, e também do efeito positivo da concentração e do tempo, realizaram-se ensaios complementares de lixiviação para outros níveis destas variáveis, consideradas muito importantes no processo. Assim, testaram-se quatro valores da temperatura (25°C, 40°C, 60°C e 90°C) e três concentrações de ácido nítrico (0,5M, 1M e 2M). Quanto ao tempo, como os ensaios se realizaram com amostragem, foi também possível seguir a evolução dos ensaios com este parâmetro experimental.

A Figura 5.15 apresenta a evolução dos rendimentos de lixiviação dos metais em função da temperatura, para 3 horas de reacção e restantes condições indicadas. Os rendimentos do cobre, do zinco e também da prata crescem pronunciadamente com a temperatura, facto que é concordante com o efeito identificado no programa factorial de ensaios. Outros metais como o chumbo e o níquel apresentam rendimentos elevados mas com menor variabilidade, embora ainda com tendência crescente. No caso do ferro, os valores são praticamente

constantes. Dos restantes elementos, que apresentam baixos rendimentos (Sn, Ca, Al), observa-se também um crescimento ligeiro dos rendimentos com a temperatura.

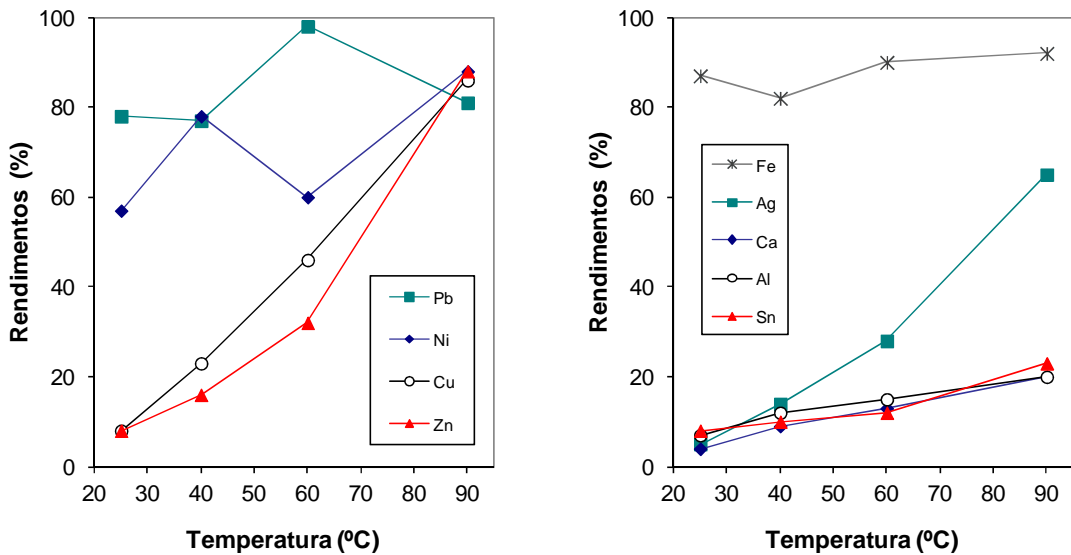


Figura 5.15 – Rendimentos de lixiviação dos metais em função da temperatura, ao fim de 3h de reacção, para 1 M HNO₃ e L/S=25 L/kg.

A influência da concentração do ácido é apresentada Figura 5.16, também para 3 horas de reacção. Verifica-se um efeito pronunciado para a concentração mais baixa (0,5 M), mas a partir de 1 M o efeito da concentração, embora ainda exista, torna-se menos relevante, principalmente para tempos de reacção já elevados. O chumbo é o único elemento em que mesmo para baixas concentrações de ácido mantém elevado rendimento de lixiviação.

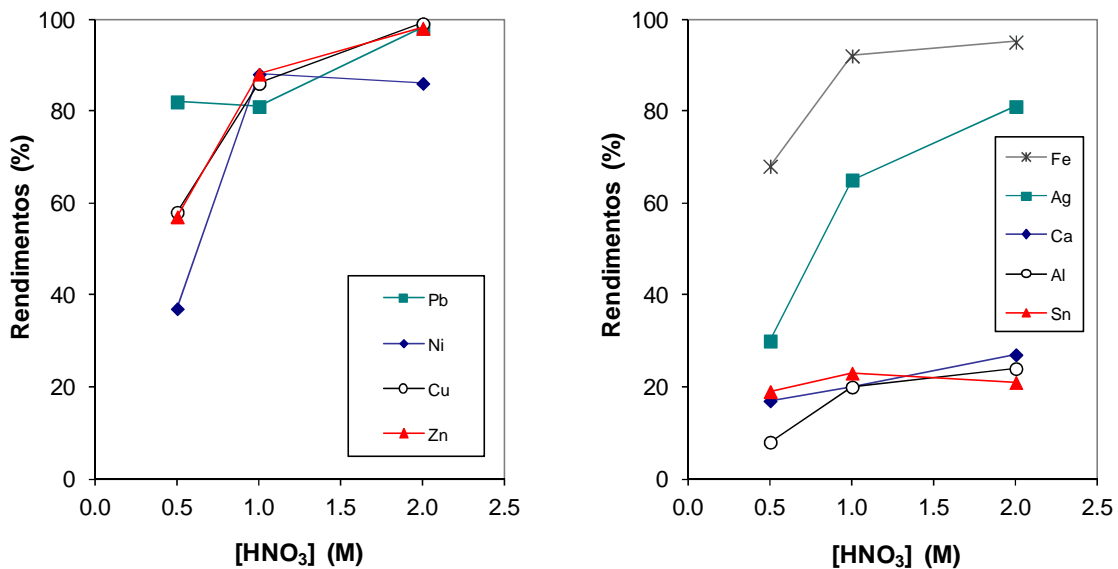


Figura 5.16 – Rendimentos de lixiviação dos metais em função da concentração de HNO₃, ao fim de 3 h de reacção, para 90°C e L/S=25 L/kg.

O efeito das duas variáveis (temperatura e concentração) ao longo do tempo pode ser avaliado nas figuras seguintes (Figuras 5.17 a 5.21). Assim, na Figura 5.17 pode-se constatar que a evolução dos rendimentos de lixiviação do cobre e do zinco são bastante semelhantes, havendo uma grande diferenciação das curvas em função da temperatura e da concentração do lixiviante. Às temperaturas mais baixas a reacção é bastante lenta inicialmente, evoluindo de forma diferente consoante a concentração do ácido. Para a temperatura mais elevada, a lixiviação é muito mais eficiente atingindo-se rendimentos de lixiviação superiores a 40% ao fim de 1 hora de reacção, com uma concentração de ácido de 1M e acima de 90% para uma concentração de 2M. No final das 4 horas de ensaio, os rendimentos obtidos para ambos os metais são praticamente coincidentes e próximos dos 100%.

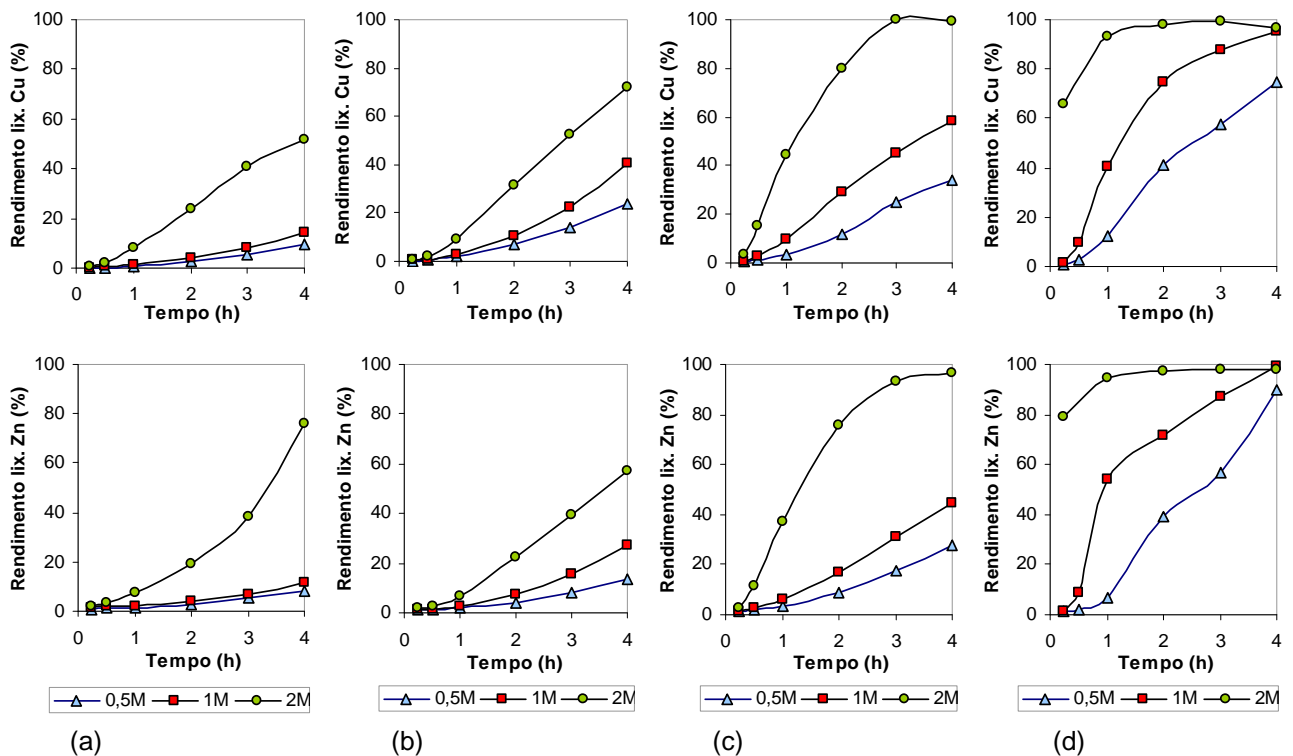


Figura 5.17 – Rendimento de lixiviação do cobre e do zinco com HNO_3 , em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C , (b) 40°C , (c) 60°C e (d) 90°C , Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm.

O chumbo e o níquel (Figura 5.18), reagem de uma forma mais eficiente que o cobre e o zinco, sobretudo nas temperaturas mais baixas onde se observam velocidades de reacção superiores. Verifica-se também nestes metais o efeito que a temperatura e a concentração

do ácido têm nos rendimentos de lixiviação ao longo do tempo. Ao fim dos 30 minutos de ensaio já é possível atingir rendimentos de 90% para os valores mais altos de temperatura e concentração e para a mesma temperatura e concentração de 1M, ao fim de 1 hora obtêm-se rendimentos entre 70-80%. Apesar de às temperaturas mais baixas a eficiência ser menor, conseguem-se obter rendimentos elevados acima dos 90% para tempos de reacção maiores para concentrações de 2M, e acima dos 80% para concentrações de 1M, facto este não verificado no cobre e no zinco.

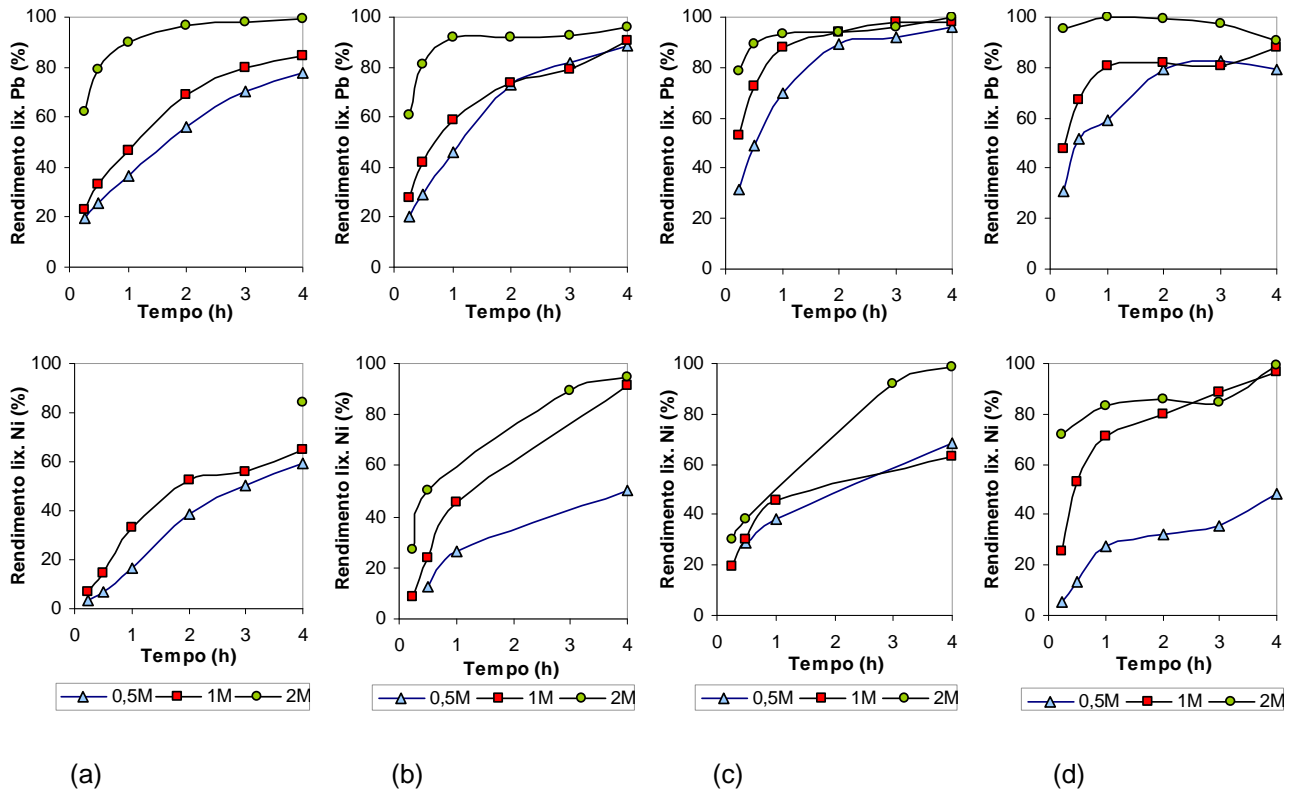


Figura 5.18 – Rendimento de lixiviação do chumbo e do níquel com HNO_3 , em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 60°C e (d) 90°C, Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm.

Quanto ao ferro (Figura 5.19), observando os rendimentos de recuperação em função do tempo, constata-se que este metal reage mais rapidamente até 1 hora de ensaio tendendo a estabilizar a partir daí atingindo valores máximos de rendimento superiores a 95% nas temperaturas e concentrações mais elevadas. Para a concentração do ácido de 2M, é possível obter logo nos primeiros 15 minutos, rendimento de lixiviação entre 60-70%, mesmo nas temperaturas mais baixas. Com uma concentração de ácido 1M, os rendimentos obtidos

para as 4 horas de ensaio situam-se entre 80-90%, o que mostra que esta concentração é suficiente para a solubilização quase total deste metal.

Relativamente à prata (Figura 5.19), a velocidade de reacção aumenta com o aumento da temperatura, no entanto verifica-se que é possível atingir o mesmo rendimento a 40, 60 e 90°C ao fim de 4 horas de reacção, para a concentração de ácido superior. Também neste elemento se verificam melhores eficiências de recuperação com concentrações maiores do ácido. Para as concentrações de 1M e 2M em ácido nítrico e 90°C, o rendimento de lixiviação ao fim de 1 hora de ensaio estabiliza com valores de rendimento de 60% e 80% respectivamente. A representação gráfica das curvas de rendimento para as concentrações ao longo do tempo com 1M e 0,5M não foram feitas para a temperatura de 25°C nem a de 0,5M para a temperatura de 90°C, devido a problemas ocorridos na experimentação. No entanto, os valores finais denotam rendimentos de lixiviação baixos nestas condições, pelo que não se justificou a repetição dos ensaios.

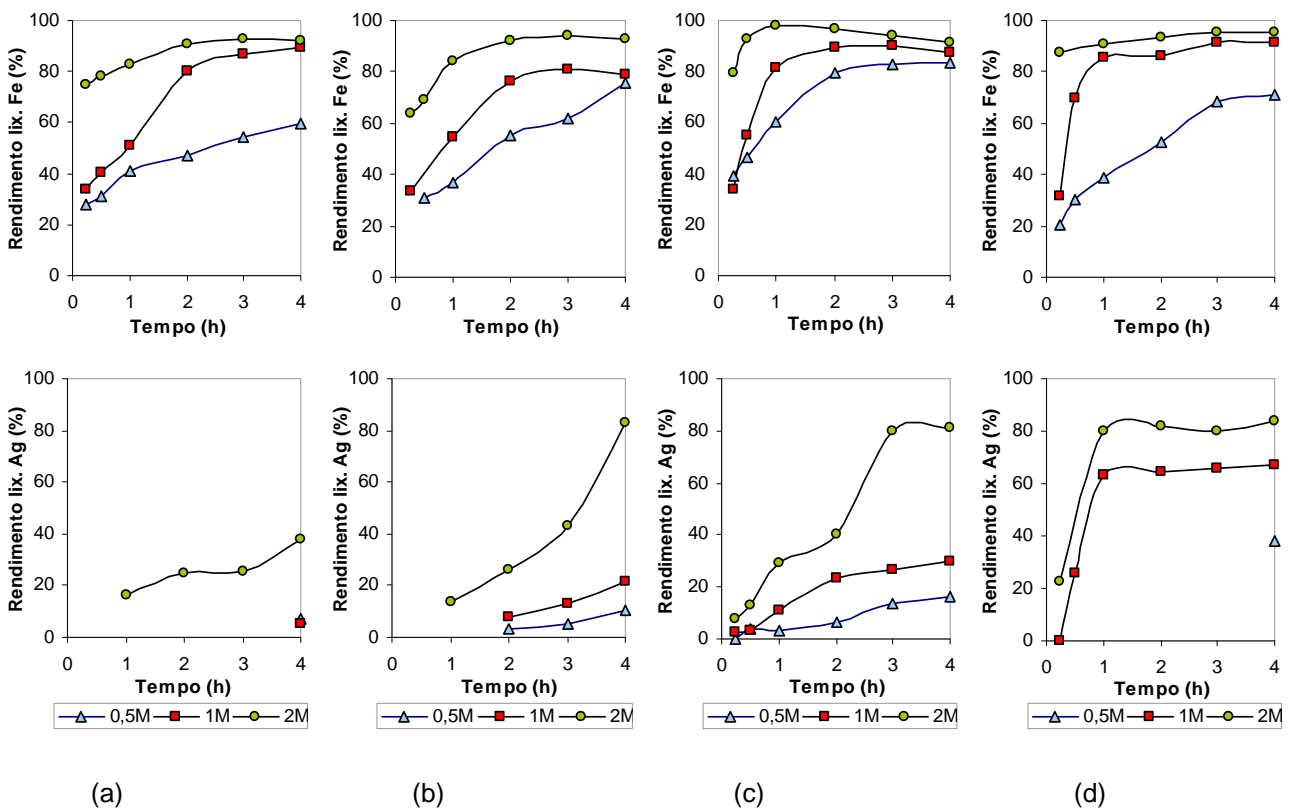


Figura 5.19 – Rendimento de lixiviação do ferro e da prata com HNO_3 , em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 60°C e (d) 90°C, Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm.

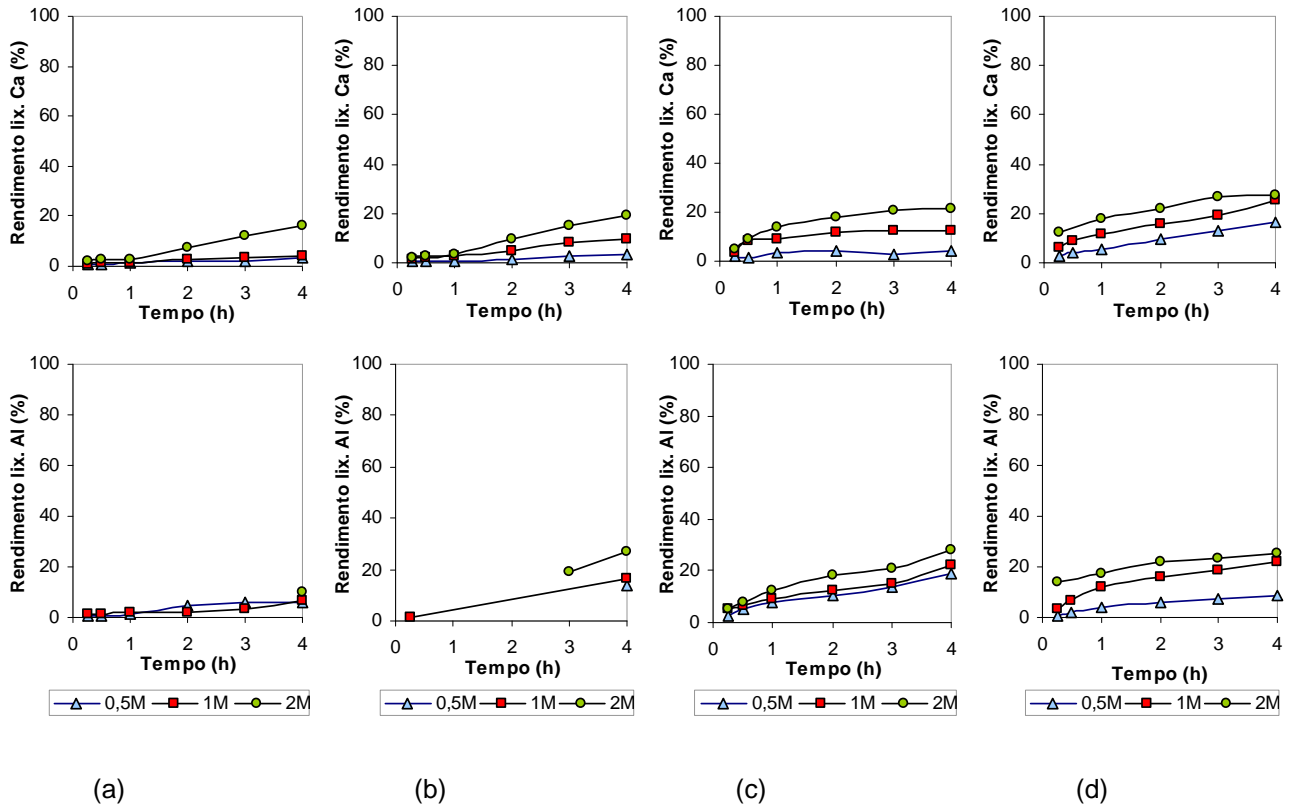


Figura 5.20 – Rendimento de lixiviação do cálcio e do alumínio com HNO₃, em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 60°C e (d) 90°C, Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm.

O cálcio e o alumínio (Figura 5.20), têm comportamentos semelhantes, apresentando rendimentos de lixiviação baixos que aumentam continuamente ao longo do tempo ainda que de uma forma lenta, observando-se curvas idênticas para as três concentrações do ácido, tendo-se obtido rendimentos máximos no final das 4 horas de ensaio de cerca de 20% para as temperaturas de 40°C, 60°C e 90°C.

O estanho (Figura 5.21) também apresenta rendimentos de lixiviação baixos, com valores no final do ensaio inferiores a 20%. Quando a concentração de ácido usada é mais elevada verifica-se um crescimento inicial do rendimento entre os 20-40%, que depois decresce ao longo do tempo, este comportamento é explicado pela formação inicial de espécies solúveis que no decorrer do processo se oxidam a Sn⁴⁺ precipitando como Sn(OH)₄ ou SnO₂, em sequência da diminuição da acidez livre decorrente do consumo de ácido com o tempo de reacção.

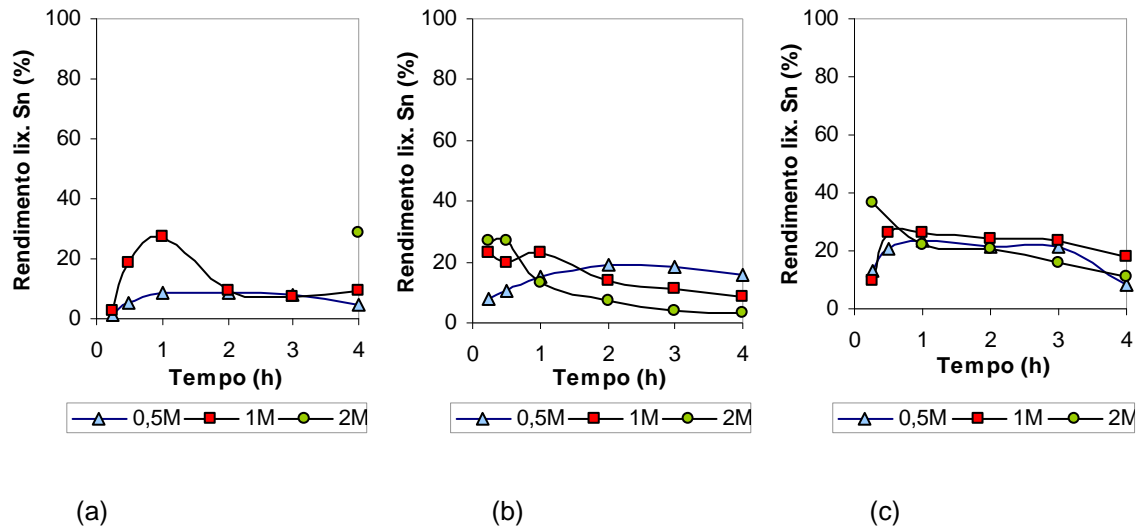


Figura 5.21 – Rendimento de lixiviação do estanho com HNO₃, em função do tempo de reacção com temperatura de lixiviação de: (a) 25°C, (b) 60°C e (c) 90°C, Restantes condições experimentais: Agitação orbital, L/S = 25L/Kg, material fragmentado em moinho de corte com grelha de saída de 4,0 mm.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados com vista ao estudo da lixiviação dos elementos presentes nas placas de circuito impresso, tendo como lixiviante o ácido nítrico a diferentes concentrações (0,5M, 1M e 2M) e temperaturas (25°C, 40°C, 60°C e 90°C) de reacção, permitiram concluir que é suficiente utilizar uma concentração em ácido nítrico de 1M, uma vez que se obtêm rendimentos elevados de cobre, 75% ao fim de 2 horas de ensaio e 95% ao fim de 4 horas, para uma temperatura de 90°C, resultando uma solução com cerca de 10g/L neste metal. Também em relação aos restantes elementos se obtêm rendimentos elevados, assim pode-se concluir que com a utilização de uma concentração superior de ácido não são alcançados ganhos significativos na eficiência da operação de lixiviação, contribuindo ao mesmo tempo para uma poupança de reagentes.

5.5.5 Estudo da influência da relação líquido/sólido

A influência da relação entre o volume de fase líquida e a massa de sólido (L/S) foi também avaliada, realizando ensaios com relações líquidos/sólidos de 8 L/Kg, 12,5 L/Kg, 25 L/Kg e 50 L/kg. Para cada uma das relações foram testadas as temperaturas de 40°C e 90°C e as concentrações de HNO₃ de 0,5M, 1M e 2 M, tendo sido mantidas as restantes condições de ensaio, ou seja, agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de saída de 4,0 mm. Os ensaios de 12,5 L/kg e 50 L/kg foram repetidos novamente visto os resultados obtidos no primeiro ensaio não serem os esperados, uma vez que os rendimentos

de lixiviação para quase todos os elementos aumentarem com a diminuição da relação L/S, contrariamente ao previsto. No entanto, obtiveram-se resultados idênticos aos dos primeiros ensaios, tendo-se verificado o mesmo comportamento para quase todos os elementos.

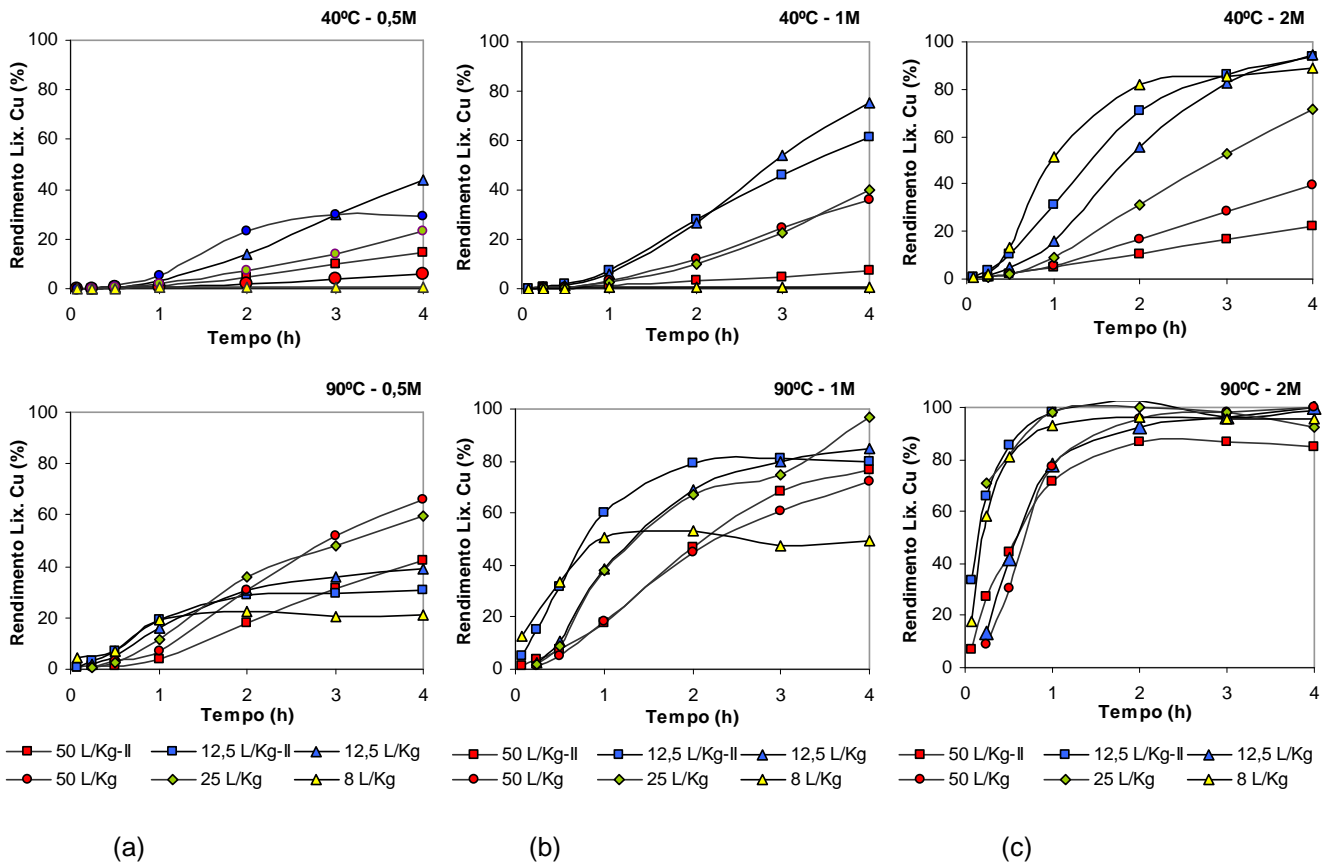


Figura 5.22 – Rendimento de lixiviação do cobre ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M. Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm.

Como se pode observar pelas Figuras 5.22 e 5.23, tanto para o cobre como para o zinco se verifica uma tendência geral de diminuição dos rendimentos para maiores valores de L/S, particularmente entre L/S 12,5 e 50 L/kg. As repetições realizadas para dois valores de L/S confirmaram estas observações, não se devendo pois a erros experimentais, apesar de algum desfazamento entre algumas repetições, que contudo não alteram a tendência geral e as conclusões retiradas. Verifica-se assim que o rendimento de lixiviação aumenta com a diminuição da relação L/S, o que à partida não seria esperado uma vez que, quanto menor a

relação L/S menos ácido existe disponível para que possa ocorrer a solubilização dos elementos.

A variação dos rendimentos com os outros factores é a esperada, ou seja constatou-se que em todas as relações L/S e para ambas as temperaturas, os rendimentos de lixiviação aumentam directamente com o aumento da concentração do lixiviante e por sua vez, para cada uma das concentrações deste, verifica-se também o aumento do rendimento nos ensaios em que a temperatura é mais elevada.

Analisando os resultados obtidos para ambos os metais nos ensaios à temperatura de 40°C, verificou-se que se obtinham melhores rendimentos nos ensaios com a relação L/S de 12,5 L/kg e que apenas na concentração do lixiviante 2M é que se obteve também para a relação L/S de 8 L/Kg, um rendimento elevado de cobre e de zinco. Nos ensaios com a temperatura a 90°C, observou-se que à medida que aumenta a concentração do lixiviante, os rendimentos são mais elevados para as relações S/L de 12,5 L/Kg e 25 L/Kg, sendo a relação L/S de 8 L/Kg a menos eficiente no que respeita à lixiviação.

De referir ainda, que para a temperatura de 90°C e concentração do lixiviante 2M, pode-se considerar que praticamente não há diferenças nos rendimentos de lixiviação obtidos nas diferentes relações L/S, apresentando todas as curvas uma evolução idêntica, o que faz prever que este parâmetro não influencia muito o rendimento quando a concentração de ácido e a temperatura estão a níveis elevados.

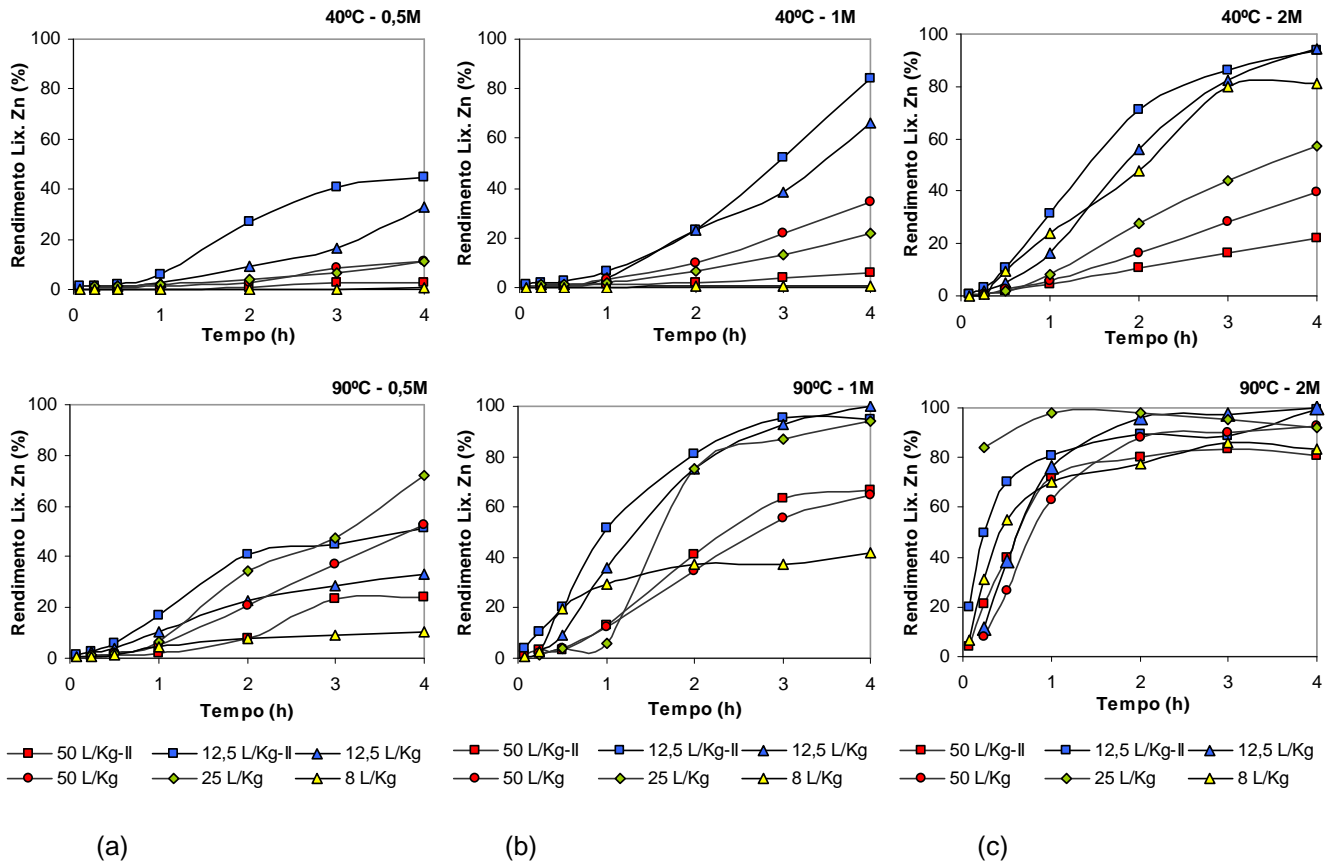


Figura 5.23 – Rendimento de lixiviação do zinco ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm.

A explicação para o comportamento observado pode residir no mecanismo da reacção de lixiviação, que de seguida se discute. Num processo de lixiviação, quando se altera a razão líquido/sólido, mantendo os outros factores constantes nomeadamente a concentração do lixiviante, altera-se a proporção entre o reagente aquoso e a fase sólida. Quando L/S aumenta:

- a) aumenta a quantidade (em massa, CxV) de lixiviante em relação ao sólido;
- b) o processo reaccional decorre durante mais tempo com concentrações do lixiviante superiores, porque este está em maior excesso;
- c) a solução de lixiviação fica, em princípio, mais diluída em metais, porque o volume disponível é superior;
- d) os fenómenos difusionais estão facilitados porque a densidade e eventualmente a viscosidade das soluções é menor;

e) a solubilidade das espécies metálicas no meio aumentam, porque as concentrações destas são menores.

Por todas as razões explicitadas, o aumento da razão L/S está assim normalmente associado ao aumento do rendimento de um processo de lixiviação, ou, pelo menos, não influencia este. A razão pela qual não se devem usar valores de L/S muito elevados é essencialmente de natureza económica, porque a utilização de elevados volumes de solução aumenta o consumo de reagentes e água, aumentando também o inventário de materiais e a dimensão dos equipamentos. A produção de soluções diluídas contendo metais dissolvidos pode também prejudicar os processos de recuperação destes.

Os resultados obtidos nesta série de ensaios contrariam, em muitas situações, o comportamento expectável. Na Figura 5.24 podemos observar os rendimentos de lixiviação do cobre em função de L/S, valores extraídos dos gráficos em função do tempo, antes apresentados, para valores fixos de t (1h e 3h). Se observarmos os rendimentos de lixiviação do cobre, a 40°C, verificamos que a tendência é decrescente, para as três concentrações de ácido testadas, excepto nos valores menores de L/S (de 8 para 12,5 L/kg), onde para as concentrações mais baixas os rendimentos aumentam com L/S. Neste caso, a razão L/S = 8 L/kg corresponde a condições muito desfavoráveis em termos de ácido disponível e os rendimentos são quase nulos.

A 90°C e para 1 hora de reacção, continua a observar-se a mesma tendência geral de decréscimo dos rendimentos quando L/S aumenta. Ao fim de 3 horas, o efeito atenua-se ou mesmo inverte-se. Para 2 M HNO₃, o rendimento passa a ser praticamente constante com L/S, o mesmo acontecendo para 1 M HNO₃ a partir de L/S = 12,5 L/kg. Assim, o comportamento da lixiviação face ao factor L/S apenas é próximo do expectável quando a reacção está bastante completa e as condições processuais, nomeadamente a temperatura, são favoráveis (T elevado). Nas outras condições, o acentuado decréscimo do rendimento com L/S estará relacionado com aspectos ainda não considerados.

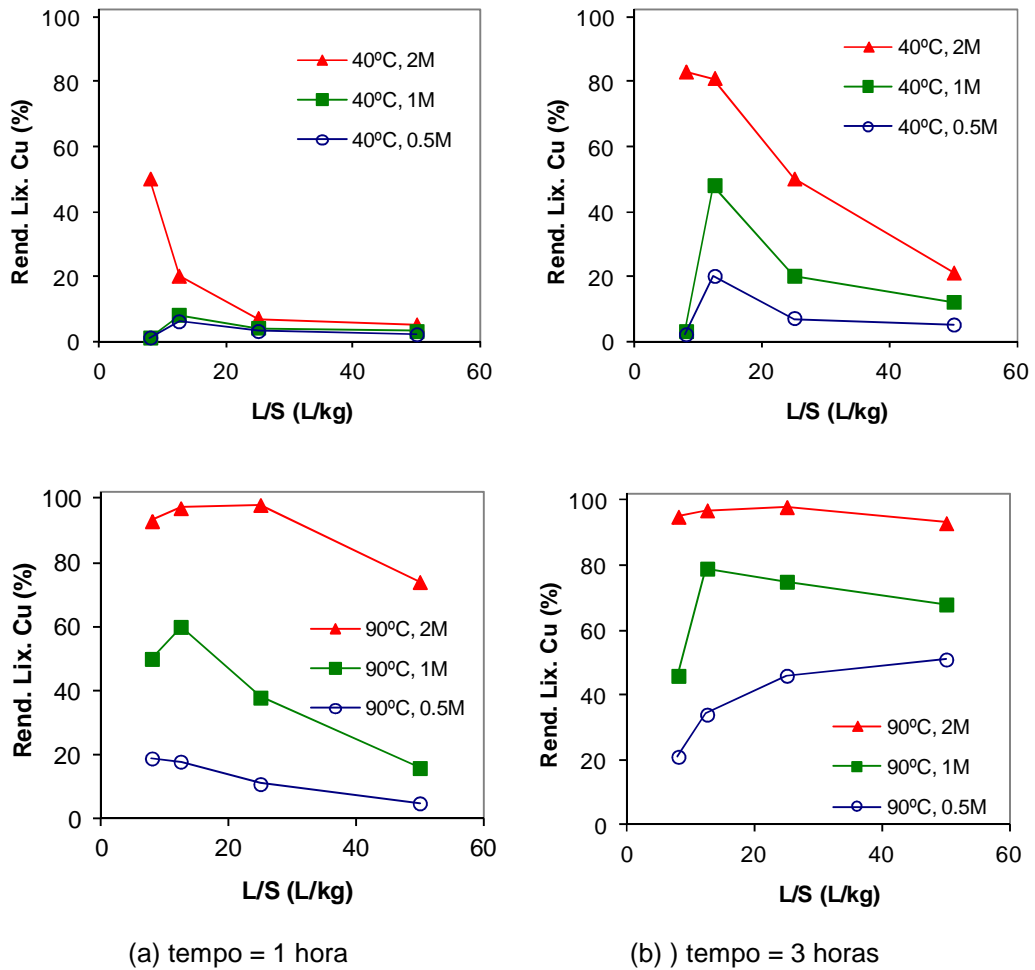


Figura 5.24 – Rendimento de lixiviação do cobre em função da relação L/S, para tempos fixos de 1h e 3 h, e às temperaturas de 40°C e 90°C.

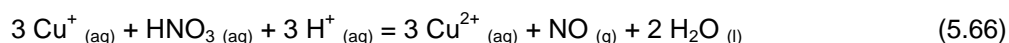
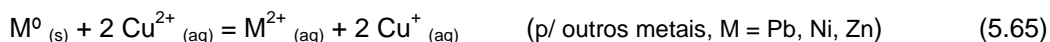
A explicação deste comportamento pode estar na participação de outras espécies no mecanismo reaccional, nomeadamente o ião Cu^{2+} , formado por dissolução do metal das placas, que pode funcionar como agente oxidante auxiliar. A utilização de relações L/S baixas proporcionaria elevadas concentrações dos metais em solução, particularmente do ião Cu^{2+} , promovendo assim o processo reaccional nessas condições. Contrariamente, o uso de L/S elevado conduz a baixas concentrações de Cu^{2+} pelo que o seu papel na reacção fica limitado. Só quando a concentração de HNO_3 e L/S são simultaneamente baixos é que as condições de dissolução do cobre são muito desfavoráveis e os rendimentos obtidos são muito reduzidos.

Assim, após o início da reacção, quando os primeiros iões Cu^{2+} se formam por dissolução das placas, passam a participar na reacção, oxidando os metais M^0 (o próprio cobre metálico e outros), sendo depois o ião cuproso Cu^+ formado re-oxidado pelo nitrato, funcionando

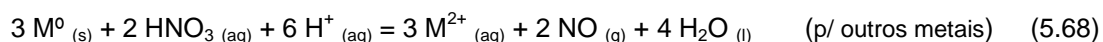
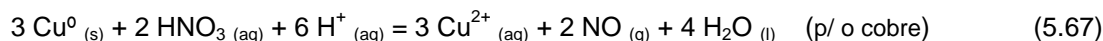
assim os iões cobre como um agente intermediário transportador de electrões do processo de oxidação,



ou



A equação que descreve a reacção global será então a resultante da soma das equações anteriores:



que é a mesma reacção atrás proposta para a lixiviação de metais pelo ácido nítrico.

Outro metal que poderia participar num processo deste tipo seria o ferro (através do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), mas dado o seu baixo teor nas placas julga-se que o seu papel, a existir, não será relevante.

O tipo de forma de algumas das curvas de reacção (rendimento vs. tempo) parecem suportar esta hipótese. Na maior parte dos casos observa-se que as curvas têm uma forma em "S", embora não muito pronunciada, o que revela algumas dificuldades no início da reacção, talvez devidas ao período inicial de solubilização do cobre, até este atingir uma concentração crítica que faz então progredir a reacção com mais velocidade. Outro aspecto está relacionado com a inversão da ordem de algumas curvas de lixiviação com o tempo (Figura 5.22). Se observarmos, por exemplo, a evolução do rendimento do cobre para 90°C e 0,5 ou 1 M HNO_3 , para $L/S=8$ L/kg verificam-se inicialmente rendimentos mais elevados em relação a outros valores de L/S , porque as elevadas concentrações de cobre em solução facilitam o processo. Contudo, com o decorrer da lixiviação, o consumo de ácido acaba por impedir que os rendimentos finais sejam elevados e estes acabam por ser superiores para maiores valores de L/S (com mais ácido disponível).

Para atingir uma boa eficiência no processo de lixiviação é assim necessário primeiro assegurar que a quantidade de ácido disponível seja suficiente para iniciar a reacção de

oxidação do cobre metálico e gerar em solução uma concentração deste metal suficientemente elevada para o ião Cu^{2+} participar activamente na reacção. Pelos resultados obtidos a utilização da concentração de 0,5M leva a perdas significativas de cobre não reagido, mesmo em condições favoráveis dos outros factores. Podem propor-se várias condições que permitem rendimentos de recuperação do cobre acima de 80% após 4 horas de reacção:

- (A) 1M HNO_3 , L/S=12,5 L/kg, 90°C, rendimento acima de 80% Cu, e cerca de 17 g/L Cu em solução;
- (B) 1M HNO_3 , L/S=25 L/kg, 90°C, rendimento acima de 90% Cu, e cerca de 10 g/L Cu em solução;
- (C) 2M HNO_3 , L/S=8 L/kg, 90°C, rendimento acima de 95% Cu, e cerca de 31 g/L Cu em solução;
- (D) 2M HNO_3 , L/S=8 L/kg, 40°C, rendimento acima de 85% Cu, e cerca de 27 g/L Cu em solução.

A escolha das condições mais apropriadas depende de aspectos técnicos e económicos: a condição (A) é a de menor consumo de ácido e a (B) a de maior; a condição (D) leva a poupanças de energia no aquecimento do reactor. As concentrações de cobre em solução são diferentes consoante as condições propostas e este factor deve também ser considerado quando da integração da operação de lixiviação com as operações subsequentes de purificação e recuperação deste metal.

Relativamente aos restantes metais presentes nas placas de circuito impresso, apresentam-se de seguida os resultados obtidos e discutem-se os diferentes comportamentos caso a caso.

O comportamento do níquel (Figura 5.25) é também semelhante ao verificado para os elementos anteriores. A relação L/S mais eficiente para este metal é também a de 12,5 L/Kg atingindo valores finais superiores a 80%. A 90°C o rendimento obtido na relação de 8 L/Kg mostrou ser ligeiramente superior ao observado para os outros metais. Em todos os ensaios a relação L/S menos favorável foi a de 50 L/Kg.

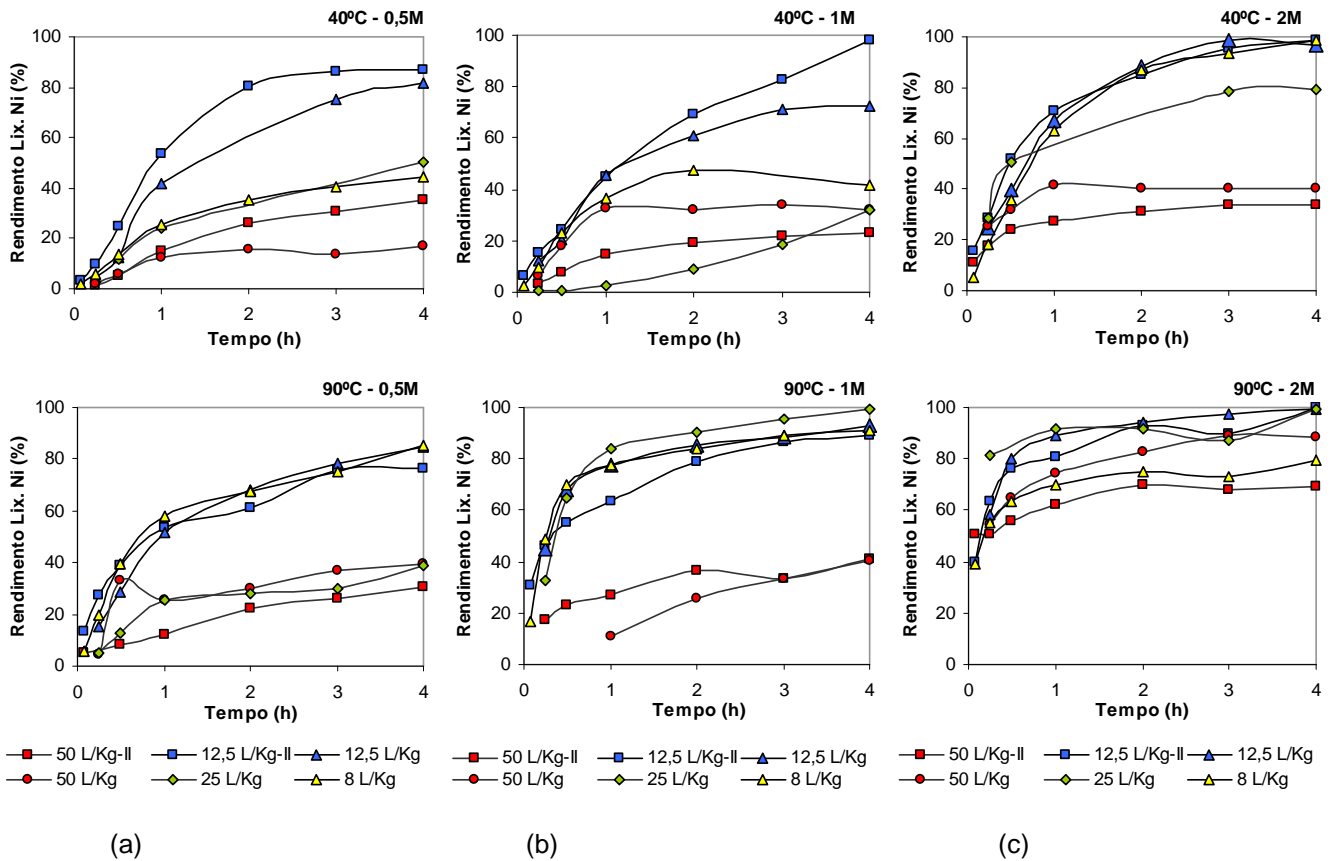


Figura 5.25 – Rendimento de lixiviação do níquel ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm.

Para o chumbo (Figura 5.26), a variabilidade dos rendimentos com o factor L/S é bastante menor, tal como se havia verificado para os outros factores já analisados. Mais uma vez a relação L/S de 12,5 L/Kg é a que permite obter melhores rendimentos de lixiviação na generalidade dos ensaios, embora para este metal sendo as diversas curvas mais aproximadas, torna-se mais difícil discutir o efeito da relação L/S, principalmente nos ensaios a quente. Em todas as relações L/S se observou um aumento ligeiro do rendimento para a temperatura mais alta assim como para as concentrações mais elevadas do lixiviante.

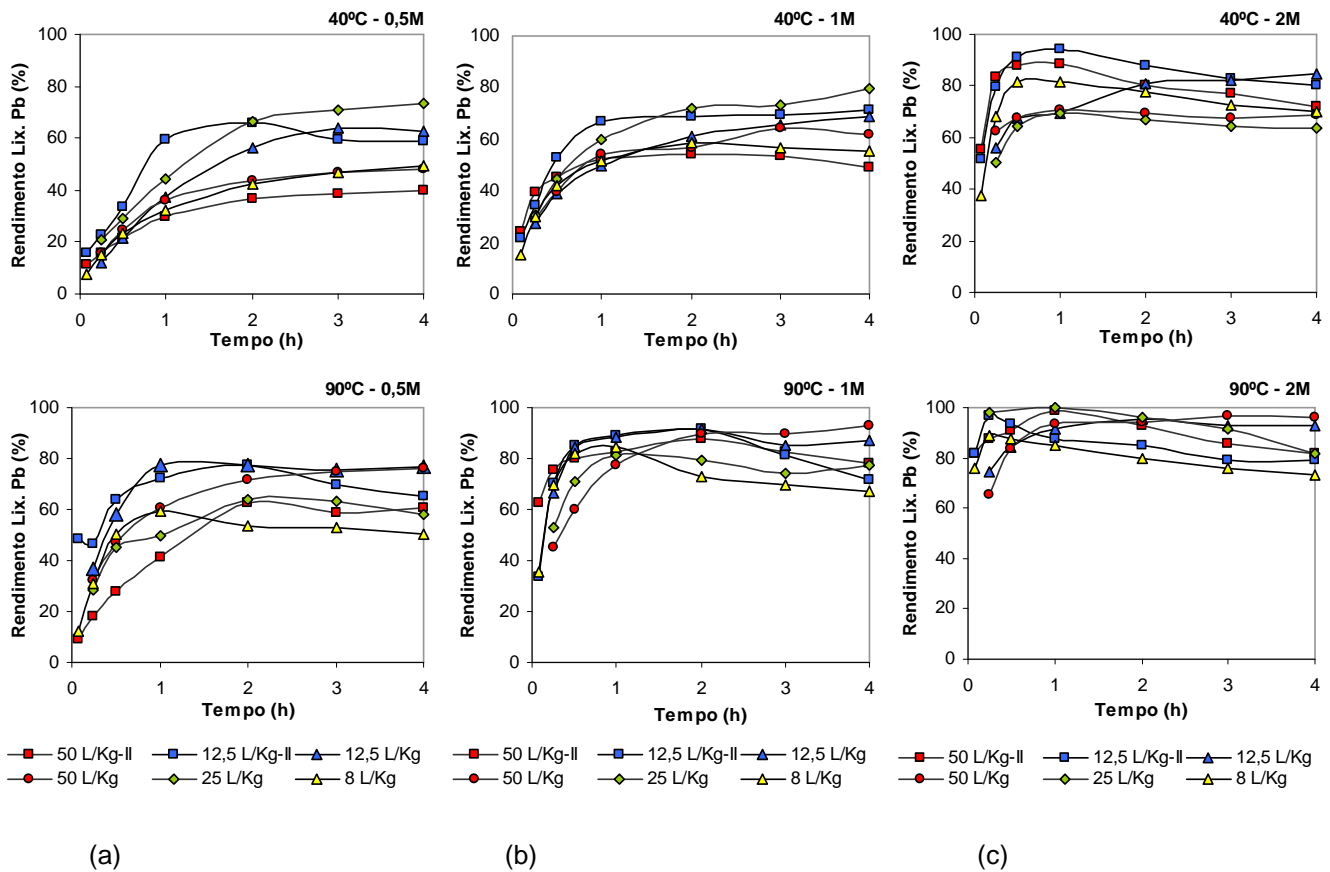


Figura 5.26 – Rendimento de lixiviação do chumbo ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado com moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm.

O ferro (Figura 5.27) apresenta um comportamento nos ensaios a 90 °C bastante disperso, tendo-se verificando para este metal uma influência mais acentuada da relação L/S. Para a concentração do ácido 0,5M verificou-se uma eficiência maior nos ensaios com 12,5 L/Kg, seguindo-se as relações de 50 L/Kg e 25 L/Kg ambas com valores muito semelhantes e por fim a de 8 L/Kg com valores de rendimento muito baixos. Quando a concentração do ácido aumenta para 1M e 2M, a ordem das eficiências das relações L/S altera-se passando a relação de 25 L/Kg a ser a mais eficiente na recuperação deste metal atingindo rendimentos superiores a 90%.

Para a temperatura de 40°C, verifica-se um ligeiro aumento nos rendimentos de lixiviação à medida que a concentração do ácido é mais elevada assim como um aumento da velocidade inicial da reacção, no entanto a ordem das relações L/S mantém-se sendo a mais eficiente a de 12,5 L/Kg, seguindo-se a de 25 L/Kg e a de 50 L/Kg, sendo a de 8 L/Kg a de menor

eficiência. Dado o baixo teor de ferro nas amostras, este comportamento deve ser interpretado com cautela porque a variabilidade nos teores iniciais pode condicionar os resultados.

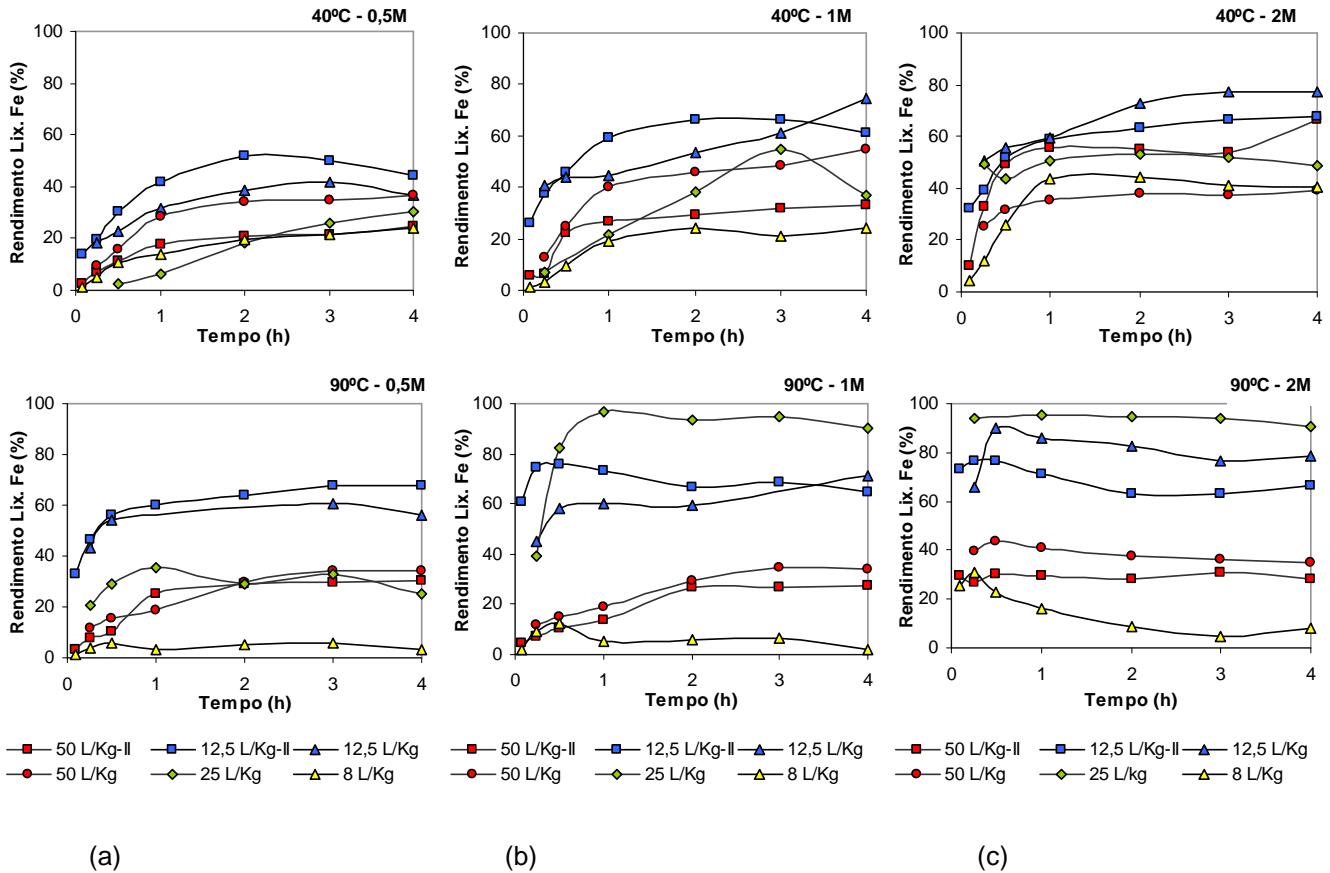


Figura 5.27 – Rendimento de lixiviação do ferro ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm.

Os rendimentos de lixiviação obtidos em função das diferentes relações L/S observados para a prata (Figura 5.28) são mais elevados nos ensaios a 90°C como seria de esperar, verificando-se também uma certa influência da relação L/S, que é mais visível no ensaio com uma concentração de ácido de 2M, em que para ambas as temperaturas obtêm-se valores mais elevados de rendimento para as relações de L/S menores. Em alguns ensaios verificou-se uma diminuição do rendimento para os tempos finais possivelmente devido a alguma precipitação que possa ter ocorrido, deste metal.

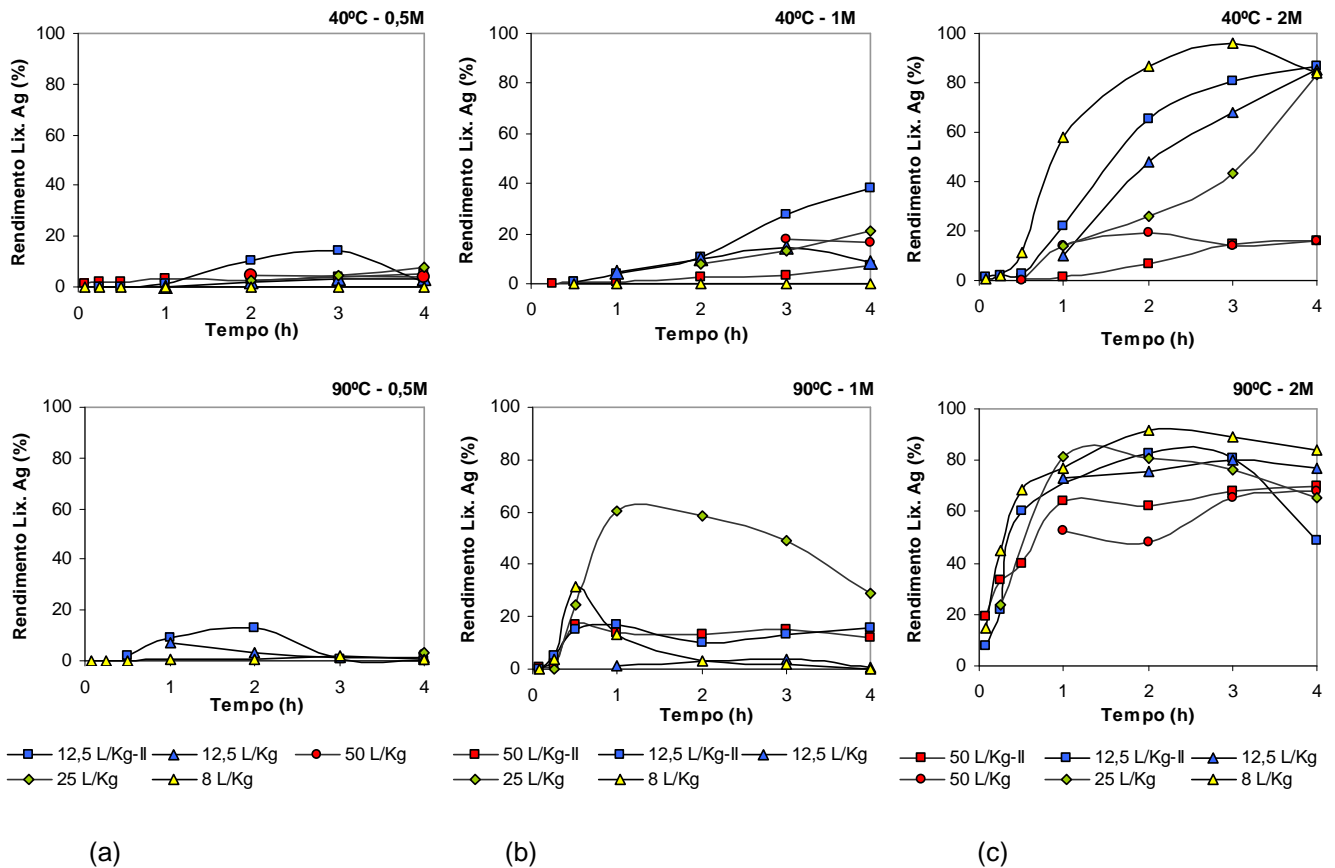


Figura 5.28 – Rendimento de lixiviação da prata ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado com moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm.

Observando os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação do cálcio ilustrados na Figura 5.29, constata-se que o rendimento deste metal não é praticamente influenciado pela relação L/S visto obterem-se valores semelhantes de recuperação do cálcio para os diferentes rácios volume de ácido e massa de sólido. Pode-se dizer no entanto que para a temperatura mais baixa verifica-se uma melhor eficiência na relação L/S de 8 L/Kg e para a temperatura mais elevada conseguem-se melhores rendimentos com a relação L/S de 50 L/Kg. Este elemento tem contudo recuperações finais baixas em todas as condições estudadas, com valores nunca superiores a 40%.

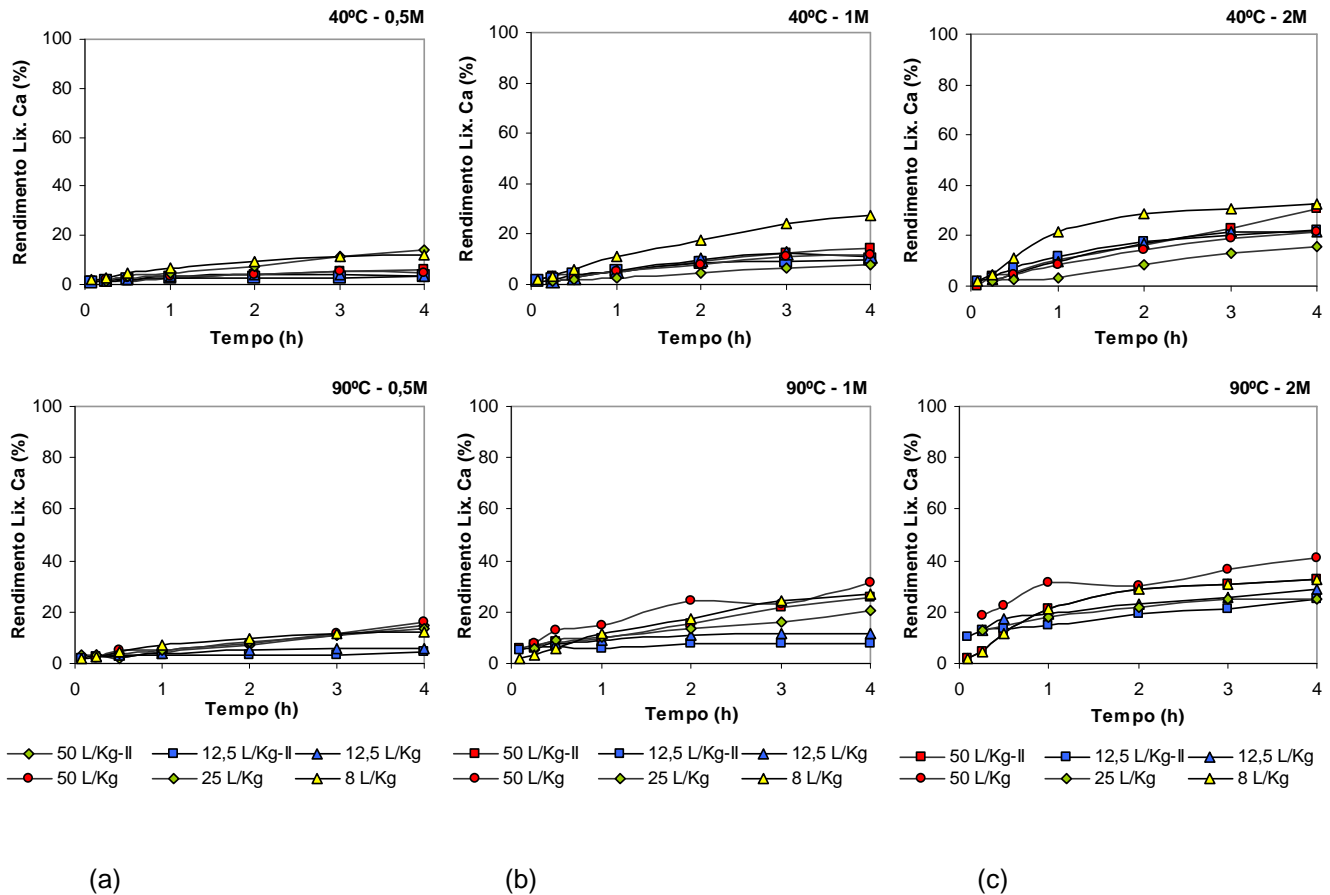
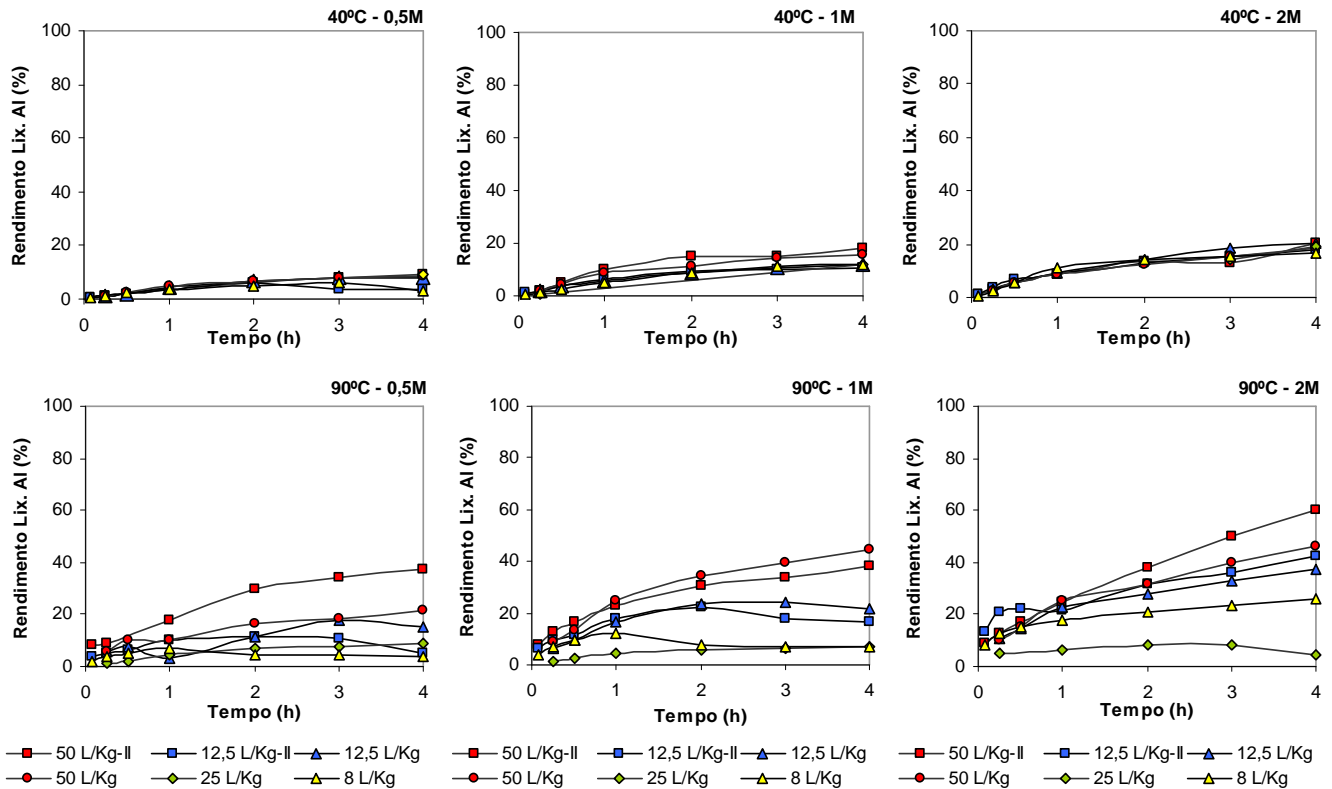


Figura 5.29 – Rendimento de lixiviação do cálcio ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M, Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm.

Relativamente ao rendimento de lixiviação do alumínio (Figura 5.30), observaram-se dois comportamentos diferentes para cada temperatura estudada. Assim, o rendimento de lixiviação obtido para a temperatura de 40°C é bastante baixo com valores inferiores a 20% para todas as concentrações do ácido, não havendo qualquer influência da relação L/S. Pelo contrário, à temperatura mais elevada (90°C) observou-se influência da relação L/S, verificando-se rendimentos de lixiviação mais elevados para 50 L/Kg atingindo valores máximos de 60% para a concentração de ácido de 2M. O alumínio parece assim apresentar uma tendência de lixiviação mais concordante com os casos mais comuns, ou seja, a reacção progride com maior eficiência para L/S superior. Este facto estará relacionado com a forma com que este metal se apresenta, essencialmente como óxido, não ocorrendo assim uma reacção de oxidação, mas sim uma reacção ácido-base.



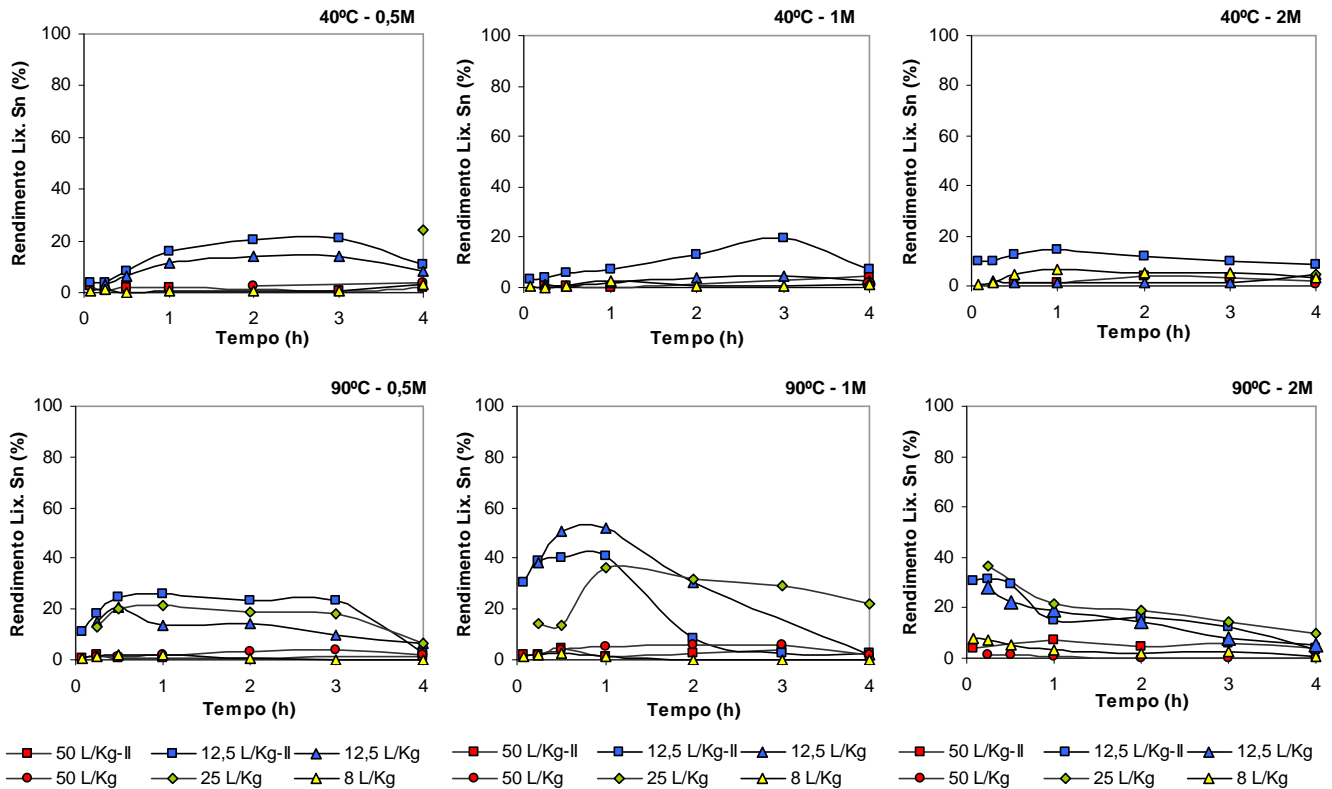
(a)

(b)

(c)

Figura 5.30 – Rendimento de lixiviação do alumínio ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M. Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm.

O estanho (Figura 5.31), não apresenta grandes variações do rendimento de lixiviação com a concentração do ácido usado nem com a temperatura da reacção, verificando-se que existe alguma influência da relação L/S sendo a 12,5 L/Kg onde se obtêm melhores eficiências. De um modo geral que os rendimentos de lixiviação diminuem ao longo do tempo, o que pode ser explicado pelo facto do pH da solução aumentar à medida que o ensaio decorre, uma vez que o ácido vai sendo consumido nas várias reacções de lixiviação dos diferentes elementos. Este aumento do pH leva a que haja precipitação do estanho diminuindo a sua concentração em solução o que se traduz na diminuição do rendimento de lixiviação.



(a)

(b)

(c)

Figura 5.31 – Rendimento de lixiviação do estanho ao longo do tempo de reacção, a diferentes relações L/S, para as temperaturas de 40°C e 90°C e concentrações do lixiviante: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M. Condições experimentais: agitação orbital e material fragmentado em moinho de corte com crivo de descarga de 4,0 mm.

5.5.6 Comparação entre os modelos e os valores experimentais

Para avaliar a adequação dos modelos propostos, foi feita a comparação entre as respostas obtidas experimentalmente e as estimadas pelos modelos. Este estudo foi feito para ambos os planos factoriais de ensaios estudados, considerando apenas os factores significativos (>95%), encontrando-se na figura 5.32 a representação dos valores estimados em função dos valores experimentais para os vários elementos estudados, tendo-se verificado uma boa concordância entre os resultados obtidos pelo modelo de regressão polinomial e os valores experimentais, para quase todos os elementos, com excepção apenas do ferro e da prata, onde se observa uma maior dispersão.

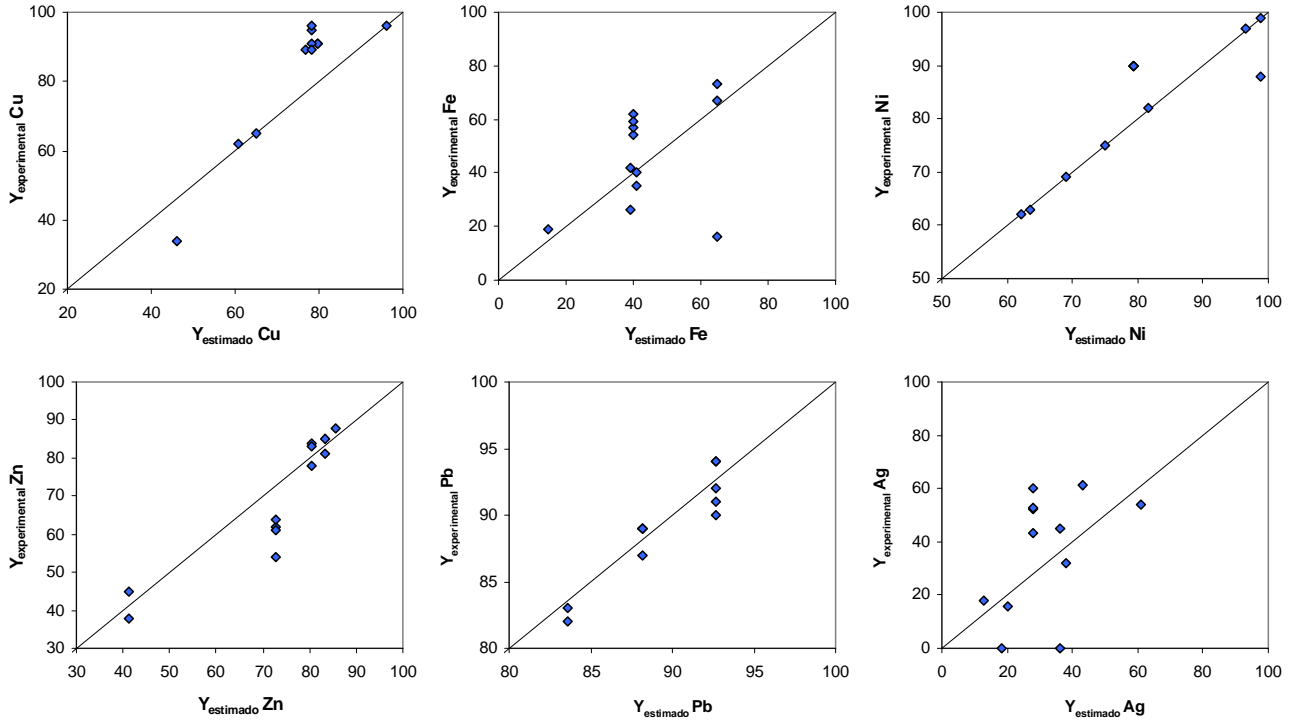


Figura 5.32 – Avaliação da adequação dos modelos obtidos aos dados experimentais para o primeiro plano factorial de ensaios, relativamente ao cobre, ferro, níquel, zinco, chumbo e prata.

Para o segundo plano factorial de ensaios (Figura 5.33), também se verificou uma boa concordância entre os valores calculados e os obtidos experimentalmente para praticamente todos os elementos analisados à excepção do chumbo, onde se observou uma ligeira dispersão.

Pela observação das Figuras 5.32 e 5.33 é ainda possível para todos os elementos, detectar a existência do ponto central que consiste em quatro pontos alinhados verticalmente.

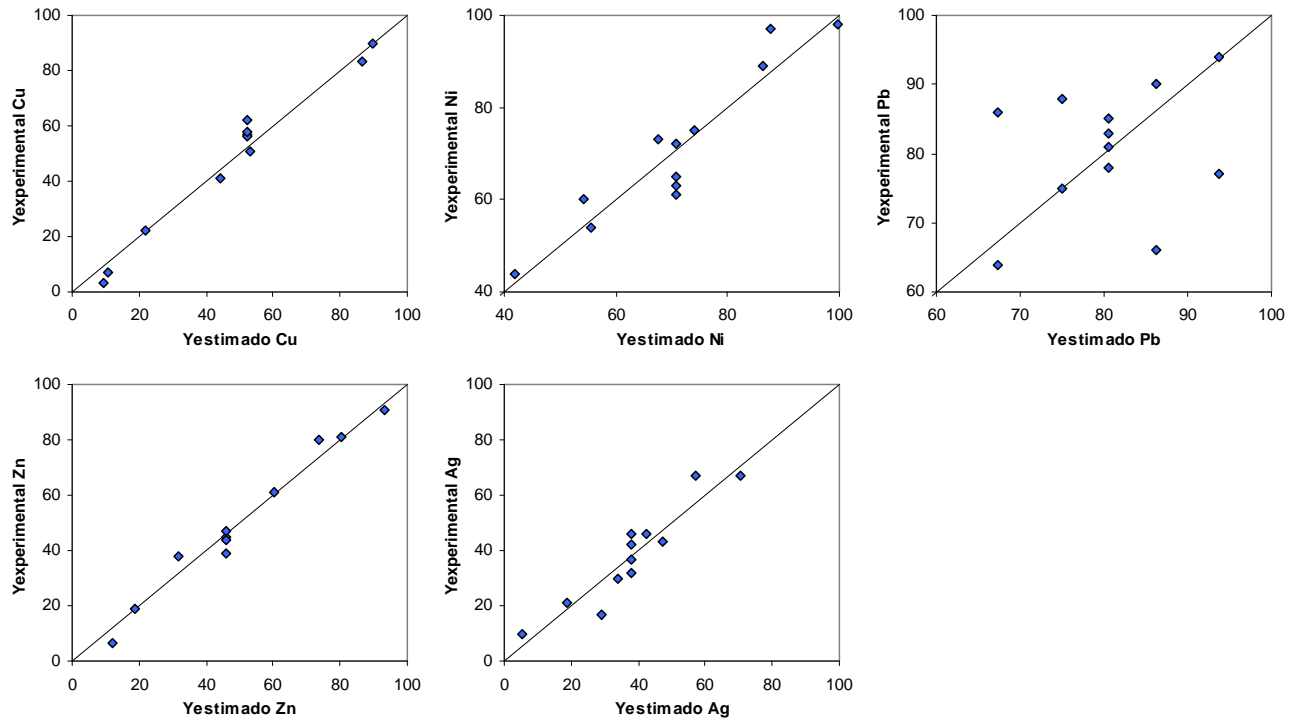


Figura 5.33 – Avaliação da adequação dos modelos obtidos aos dados experimentais para o segundo plano factorial de ensaios, relativamente ao cobre, ferro, níquel, zinco, chumbo e prata.

Capítulo 6

Estudo Cinético do Processo de Lixiviação das PCI's

O estudo da cinética de uma reacção química permite caracterizar e analisar os factores que influenciam a velocidade com que essa reacção ocorre e conseqüentemente determinar o tempo necessário para se obter um determinado produto. Este é um estudo fundamental nos processos industriais, onde é extremamente importante o compromisso entre a obtenção de grandes quantidades de produto, resultado de eficiências elevadas, simultaneamente sem grandes gastos económicos.

No estudo das velocidades das reacções químicas e dos factores de que dependem, destacam-se a concentração dos reagentes, a temperatura da reacção, a pressão e as naturezas do solvente e do substrato. Fazendo estudos sistemáticos sobre os efeitos que estes factores têm na velocidade da reacção, é possível tirar conclusões à escala molecular, que permitem propor mecanismos prováveis, capazes de permitir uma interpretação das reacções químicas em jogo. Numa investigação cinética medem-se primeiramente as concentrações ao longo do tempo em que se está a dar a reacção e em seguida, procura-se estabelecer uma lei que exprima a variação da velocidade com as concentrações dos reagentes, produtos ou outras substâncias (como por exemplo catalisadores), determinando-

se a, ou as, velocidades específicas, consoante se trate de reacções de ordem global ou de reacções complexas.

O parâmetro tempo é fundamental quando se pretende definir o grau de transformação dum conjunto de reagentes num volume reaccional determinado ou alternativamente o volume reaccional necessário para a realização duma transformação química num determinado tempo. É também necessário conhecer as principais características da reacção tais como se descreve de seguida:

- A natureza das fases reactivas e a sua localização

Num meio reaccional envolvendo várias fases, observa-se frequentemente que a transformação química se realiza quer no seio duma delas, quer na interface entre duas fases, quer numa delas mas na vizinhança da interface. Uma vez conhecida a localização da reacção química, é necessário definir o espaço reaccional, quer se trate dum espaço a três dimensões (caso das reacções que se desenvolvem no seio duma fase) ou de um espaço a duas dimensões (caso das reacções de superfície ou das reacções que se desenvolvem no seio duma fase mas na proximidade imediata da interface). O conhecimento prévio da localização da reacção é fundamental, sobretudo quando é necessário dimensionar um reactor a partir dos dados experimentais [152].

- O modo de activação

Para que uma reacção se possa iniciar é necessário que o sistema reaccional seja activado. De entre os diversos tipos de activação, os mais importantes são o aumento da temperatura, a utilização de catalisadores, de iniciadores, e a utilização de fontes de energia exterior (radiação UV, arco eléctrico, ultra-sons, etc.).

O modo de activação resulta dos vários processos utilizados separadamente ou conjuntamente como: o aumento da energia interna das moléculas (fornecimento de energia química, eléctrica ou de radiação), o abaixamento da barreira energética (papel dos catalisadores) e a utilização de espécies estranhas ao processo, actuando por arrastamento (papel dos iniciadores).

- As formas intermediárias activas

Os modos de activação atrás citados originam espécies fugazes: iões, radicais, moléculas activadas, complexos, etc, a maior parte das vezes muito reactivas, que raramente se revelam directamente, mas que desempenham um papel essencial no reagrupamento das ligações que acompanham a passagem dos reagentes a produtos.

6.1 Cinética química

A cinética química é constituída por um conjunto de expressões matemáticas que descrevem a velocidade dum processo de transformação química. Estas expressões constituem a base de partida para a determinação dos mecanismos reaccionais.

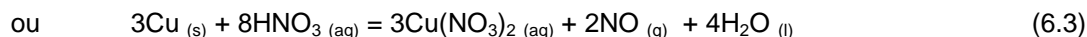
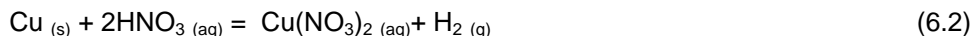
6.1.1 Definição da velocidade de reacção

Considerando uma reacção simples tendo lugar num sistema fechado, como é o caso das reacções que ocorrem durante a operação de lixiviação, a velocidade da reacção pode ser definida relativamente a qualquer reagente ou produto dessa reacção tendo em conta a estequiometria da reacção, sendo a reacção representada genericamente por:



em que A é o reagente fluído (lixiviante), B o material sólido a lixiviar (placas de circuito impresso fragmentadas) e C o produto resultante da reacção de lixiviação que é solúvel.

No trabalho presente a reacção relativa à lixiviação do cobre é expressa pela equação, onde ocorre também a formação e libertação de gases (hidrogénio ou vapores nitrosos).



Para definir o conceito de velocidade de reacção é necessário em primeiro lugar considerar que a reacção ocorre num sistema homogéneo, fechado, isotérmico e a pressão constante, sendo definida a velocidade da reacção (r) por [153,154]:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (6.4)$$

em que, V é o volume do sistema, ξ é a extensão da reacção e t o tempo.

Considerando o número de moles n_i das várias espécies envolvidas na reacção que reagem entre si, ao fim de um tempo t de reacção, sendo v_i o volume da espécie i é possível calcular a extensão da reacção por:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{v_i} \quad (6.5)$$

Fazendo tender t para zero e substituindo na equação 6.4, obtém-se a equação na forma diferencial:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (6.6)$$

A velocidade de aparecimento (ou desaparecimento) das moles da espécie i é dada por:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (6.7)$$

então:

$$r_i = v_i r \quad (6.8)$$

uma vez que v_i é positivo para os produtos e negativo para os reagentes e como a velocidade de reacção r é intrinsecamente positiva, r_i terá o mesmo sinal de v_i e dn_i/dt será positivo para os produtos e negativo para os reagentes.

6.1.2 Sistemas heterogéneos

O que acabou de ser descrito refere-se apenas a sistemas homogéneos. No caso de sistemas heterogéneos, há variações das propriedades de ponto para ponto dentro do sistema, sendo possível definir localmente diferentes temperaturas, pressões, concentrações, etc. Em sistemas heterogéneos, como o caso em estudo, as reacções geralmente ocorrem na interface entre as duas fases. Nestes casos é útil definir a velocidade da reacção em termos da área interfacial (A) disponível para a reacção:

$$r_i = \frac{1}{A_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (6.9)$$

Para definir a velocidade relativamente à conversão X da reacção tendo por base a espécie sólida B [146,154], vem:

$$n_B = n_{B0} (1 - X) \quad (6.10)$$

ou

$$dn_B = - n_{B0} dX \quad (6.11)$$

Onde n_{B0} representa o número inicial de moles da espécie B. Substituindo esta expressão na equação 6.9, obtém-se,

$$r = \frac{n_{B0}}{b A_B} \frac{dX}{dt} \quad (6.12)$$

A partir desta expressão é possível determinar a velocidade da reacção, fazendo a representação gráfica do rendimento da reacção ao longo do tempo, e retirando o declive da recta obtida (dX/dt) [146].

Também a velocidade da reacção pode ser definida em termos da dimensão e forma das partículas do material, estando a cinética relacionada com estas características. Para tal é necessário definir modelos reaccionais que descrevam o que ocorre na realidade, ou seja é necessário encontrar expressões matemáticas que representem os valores obtidos experimentalmente. É portanto fundamental que o modelo seja o mais real possível caso contrário será inútil [155].

Um modelo que represente o melhor possível a realidade não deve também ter uma grande complexidade em termos matemáticos. No entanto, nos dias de hoje devido aos avanços tecnológicos dos computadores acontece frequentemente o contrário.

Para as reacções não catalíticas cujas partículas se encontram rodeadas por um fluido, são considerados dois modelos ideais simples, um modelo de conversão progressiva (“progressive-conversion”) e um modelo de núcleo ou partícula por reagir (“unreacted-core” ou “unreacted-particle”). No primeiro caso, o fluido entra através das partículas e vai sempre reagindo ao longo do tempo a diferentes velocidades e em diferentes locais no interior das partículas, sendo o sólido continuamente e progressivamente convertido. No “Shrinking-Core Model” (SCM), a reacção ocorre primeiramente na zona superficial da partícula, avançando de seguida para o interior do sólido deixando para trás o material convertido e o sólido inerte. Uma versão deste modelo considera que não há nenhum produto não reactivo/inerte junto da partícula, designando-se de “Shrinking-Particle Model” (SPM). A qualquer momento existe sempre neste modelo um núcleo de material por reagir o qual durante a reacção diminui em tamanho [155].

Para a determinação dos modelos é considerado frequentemente a forma esférica para as partículas o que na maioria das vezes não corresponde à realidade. Para que a abordagem a este assunto seja mais correcta deverá considerar-se uma forma livre que pode ser exprimida por factores de forma (F_g) [146]. Assim definiu-se a coordenada reaccional das partículas, r , que corresponde à direcção que vai do centro para a periferia na maior área reaccional das partículas. Este factor de forma representa a relação entre a área (A_g) e o volume (V_g) das partículas, multiplicada pela coordenada da reacção, R , a qual é adimensional.

$$F_g = R \frac{A_g}{V_g} \quad (6.13)$$

Para partículas tridimensionais cuja forma tem uma distribuição idêntica ao longo das três dimensões, como é o caso de esfera, cubo ou cilindros de altura igual ao diâmetro, o factor de forma é igual a 3. Para formas alongadas é igual a 2 e formas achatadas com espessuras muito finas, o factor de forma é igual a 1 (Figura 6.1).

A área e volume das partículas podem ser definidos de acordo com as equações:

$$A_g = f_S R^{Fg-1} \quad (6.14)$$

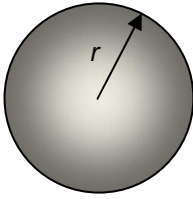
$$V_g = f_V R^{Fg} \quad (6.15)$$

Onde f_S é o factor de superfície e f_V o factor de volume, os quais incluem as constantes que dependem da forma da partícula e das dimensões que permanecem constantes.

Para determinar a velocidade de reacção, além da geometria das partículas do material sólido B é também necessário considerar o número de moles desse material, ou seja,

$$n_B = \rho_B V_g = \rho_B f_V R^{Fg} \quad (6.16)$$

Partículas de forma esférica

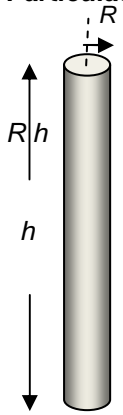


$$A_g = 4\pi R^2$$

$$V_g = \frac{4}{3}\pi R^3$$

$$F_g = R A_g / V_g = 3$$

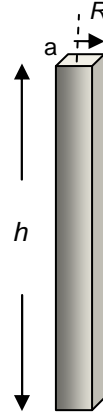
Partículas de forma alongada



$$A_g = 2\pi R^2 + 2\pi R h \sim 2\pi R h$$

$$V_g = \pi R^2 h$$

$$F_g = R A_g / V_g = 2$$

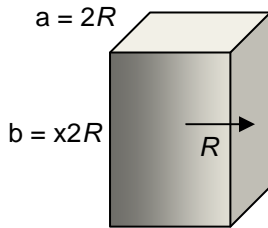


$$A_g = 2a^2 + 4ah \sim 4ah = 8$$

$$V_g = a^2 h = 4R^2 h$$

$$F_g = R A_g / V_g = 2$$

Partícula em forma de prisma



$$A_g = 2a^2 + 4ab = (8 + 16x) R^2$$

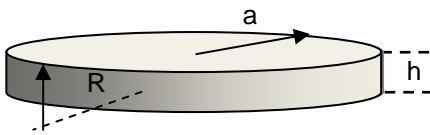
$$V_g = a^2 b = 8xR^3$$

$$F_g = R A_g / V_g = 2 + 1/x$$

Para x=1 (forma de cubo) vem $F_g = 3$

Para x=2, vem $F_g = 2,5$

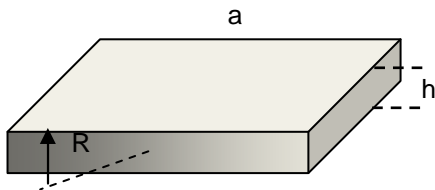
Partícula de forma achatada



$$A_g = 2\pi a^2 + 2\pi a h \sim 2\pi a^2$$

$$V_g = \pi a^2 h = 2\pi a^2 R$$

$$F_g = R A_g / V_g = R / R = 1$$



$$A_g = 2a^2 + 4ah \sim 2a^2$$

$$V_g = a^2 h = 2a^2 R$$

$$F_g = R A_g / V_g = R / R = 1$$

Figura 6.1 – Exemplos de algumas formas que as partículas podem apresentar e respectivos factores de forma [146].

6.2 Passos reaccionais

Uma partícula sólida em contacto com uma fase líquida está envolvida por um filme desse fluído através do qual o reagente líquido se difunde até chegar à interface onde se dá a reacção. Em termos puramente indicativos, pode considerar-se que este filme tem cerca de 0,03 mm de espessura e a sua existência deve-se a dois factores hidrodinâmicos:

- A adesão do líquido à superfície: em fluxo laminar, o líquido aderente possui velocidade zero;
- Devido à viscosidade do líquido, a sua velocidade aumenta rapidamente desde zero até à velocidade da corrente principal.

Nas reacções heterogéneas a existência de uma interface implica uma interacção entre dois reagentes, neste caso uma partícula sólida e um fluído. O conhecimento da cinética das reacções sólido-líquido, como as que se verificam na operação de lixiviação é extremamente importante para compreender os fenómenos que ocorrem. Estas transformações hidrometalúrgicas são compostas por uma sequência variada de passos cinéticos [146,156,157]:

Passo 1: Difusão externa do reagente (lixivante) até à superfície da partícula do sólido através da película de fluído que o rodeia;

Passo 2: Difusão interna do reagente (lixivante) através dos poros ou canais de produtos sólidos aderentes à partícula do sólido (fases formadas ou inertes pre-existentes);

Passo 3: Reacção química na interface líquido-sólido (superfície de reacção);

Passo 4: Difusão dos produtos através dos mesmos poros ou canais, desde a partícula até a superfície externa;

Passo 5: Difusão externa dos produtos de reacção através da película de fluído que rodeia a partícula de sólido.

Estes passos do mecanismo da reacção acontecem sucessivamente e quando um deles é mais lento que os restantes e oferece claramente uma maior resistência, será ele o passo que irá determinar a velocidade global da reacção, denominando-se de passo limitante ou controlador. Esta é uma forma de simplificar a modelação cinética em que um único passo explica o processo global. Quando tal não se verifica é necessário fazer a contabilização das contribuições das resistências dos vários passos do processo.

6.2.1 Tipos de reacções heterogéneas

Como resultado da existência de uma camada limite, as reacções heterogéneas podem ser controladas por difusão, por reacção química ou ter um controlo intermédio entre as duas dependendo do passo mais lento do mecanismo.

Considerando a reacção sólido-líquido cuja área da superfície do sólido é plana e é dada por A , C a concentração do reagente, C_i a concentração na interface, e δ a espessura da camada limite (Figura 6.2), pode determinar-se a velocidade da reacção equacionando três possibilidades [157]:

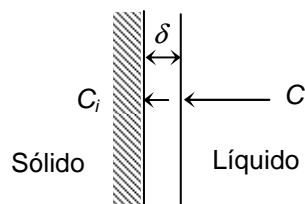


Figura 6.2 – Difusão através da camada limite de Nernst.

- a) A velocidade da reacção química na interface é muito mais rápida que a velocidade de difusão do reagente para a interface, o que tem como resultado $C_i = 0$. Nestes casos diz-se que a **velocidade da reacção é controlada por difusão**, sendo dada pela Lei de Fick.

$$v = \frac{D}{\delta} A (C - C_i) = k_1 A C \quad (6.17)$$

Sendo D , o coeficiente de difusão do reagente.

- b) A velocidade da reacção química é muito mais lenta do que a velocidade do processo de difusão, dizendo-se neste caso que a **velocidade é controlada por reacção química**.

$$v = k_2 A C_i^n \quad (6.18)$$

Sendo n , a ordem da reacção que indica a importância da concentração do reagente na velocidade e k_2 é a constante de velocidade química a qual é fortemente influenciada pela temperatura variando de uma forma exponencial com esta, depende também de

outros factores como a superfície do sólido e as forças superficiais entre o sólido e o fluido [146].

- c) Ambas as velocidades são da mesma magnitude, sendo estas **reacções de controlo misto**. Neste caso a concentração do gradiente forma-se ao longo da camada limite, mas $C_i \neq 0$.

$$v = k_1 A (C - C_i) = k_2 A C_i^n \quad (6.19)$$

Considerando $n = 1$, obtém-se,

$$k_1 A (C - C_i) = k_2 A C_i \quad (6.20)$$

sendo a concentração C_i ,

$$C_i = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C \quad (6.21)$$

Substituindo C_i na equação 6.16, vem,

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} A C = K A C \quad (6.22)$$

em que,
$$K = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \quad (6.23)$$

- Se $k_1 \ll k_2$, então $K = k_1 = D/\delta$, sendo o processo controlado por difusão.
- Se $k_2 \ll k_1$, então $K = k_2$, sendo o processo controlado por reacção química.

Se a partícula do material sólido tiver forma esférica e não plana como foi aqui descrito, deve ser considerada a área da esfera e nesse caso a área deverá ser:

$$\underline{A} = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \times W^{2/3} \quad (6.24)$$

Sendo ρ , a densidade e W a massa do sólido.

6.2.2 Método diferencial aplicado às equações da velocidade

No tratamento dos dados obtidos experimentalmente pode ser utilizado o método diferencial, que consiste na aplicação da equação básica da velocidade da reacção na forma logarítmica [146].

$$v = k C_i^n \Leftrightarrow \log v = \log k + n \log C_i \quad (6.25)$$

Esta equação (6.25) permite determinar a constante de velocidade k , e a ordem da reacção n , a partir de vários pares de valores de velocidade v e de concentração C_i , a temperatura constante.

Como os dados obtidos experimentalmente são em geral uma correlação entre a conversão X e o tempo t , é necessário re-escrever a equação 6.25, na forma de dX/dt . Assim, fazendo $v = dX/dt$, e substituindo na equação 6.25, vem;

$$\log \left(\frac{dX}{dt} \right) = \log k + n \log C_i \quad (6.26)$$

O termo dX/dt é obtido a partir do declive da curva de conversão em função do tempo. Quando o declive é calculado no início do tempo de reacção, obtém-se a equação da velocidade inicial, em que o índice 0 representa as condições iniciais, sendo dada por;

$$\log \left(\frac{dX}{dt} \right)_0 = \log k_0 + n \log C_{i0} \quad (6.27)$$

Esta equação é de grande utilidade nos casos em que a concentração (C_i) varia durante a reacção. Esta forma de cálculo é denominada por método da velocidade inicial.

6.2.3 Efeito da temperatura. Cálculo da energia de activação da reacção

A temperatura é um parâmetro que tem influência na velocidade a que a reacção ocorre. Os processos controlados por difusão são caracterizados por serem ligeiramente dependentes da temperatura, enquanto que os processos controlados por reacção química são fortemente dependentes deste parâmetro. A explicação para este facto é que os coeficientes de difusão são linearmente dependentes da temperatura [157], enquanto a constante de velocidade química é exponencialmente dependente da temperatura, sendo matematicamente representada pela equação de Arrhenius;

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.28)$$

onde, k é a constante de velocidade, A é conhecida como a constante de Arrhenius ou factor pré-exponencial, E_a a energia de activação, R a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T a temperatura.

A equação 6.28 pode ser usada para determinar o valor do coeficiente pré-exponencial A , assim como o valor da energia de activação E_a , desde que a constante da velocidade de uma reacção possa ser determinada a diferentes temperaturas. Tanto A como E_a são valores constantes para uma dada reacção química.

A energia de activação pode ser interpretada como a energia mínima que as moléculas do reagente devem possuir para que ocorra reacção. Arrhenius determinou que ao aplicar um logaritmo natural à equação 6.28, obtém-se como resultado uma recta com declive negativo, sendo esse declive dado por E_a/R . A linearização da equação de Arrhenius é dada pela equação,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.29)$$

Através dos valores obtidos para a energia de activação, é possível prever qual o mecanismo que controla a reacção. O valor da energia de activação dos processos controlados por difusão é baixo, e situando-se frequentemente entre 1 a 3 kcal/mol, podendo contudo em certos casos observar-se valores bastante inferiores. No controlo reaccional misto os valores são entre 3 e 10 kcal/mol e nos processos cujo controlo é por reacção química a energia de activação tem geralmente valores muito elevados sempre superiores a 10 kcal/mol [157].

Uma elevada energia de activação significa que a velocidade de reacção é muito sensível à temperatura, o que corresponde a uma recta com declive acentuado. Quando a energia de activação é pequena, a velocidade da reacção varia apenas ligeiramente com a temperatura, sendo o declive da recta pouco acentuado.

6.3 Modelos cinéticos

As partículas sólidas, como está exemplificado na Figura 6.3, comportam-se de forma diferente durante as reacções químicas, podendo diminuir de tamanho no decorrer do

processo ou manter-se praticamente sem alteração isto quando por exemplo, contém grandes quantidades de impurezas ou se forma um produto de material resistente [155].

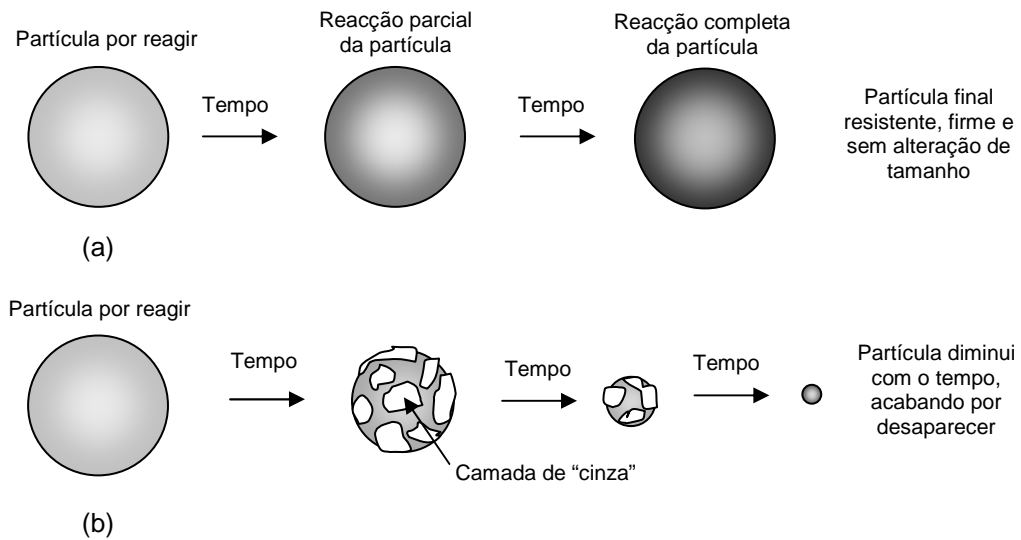


Figura 6.3 – Exemplos de diferentes tipos de comportamento de partículas sólidas. (a) Partícula sem alteração de tamanho durante a reacção, (b) partícula com diminuição do tamanho durante a reacção.

Para que a cinética da reacção química traduza o processo de lixiviação de acordo com a natureza das partículas e o seu comportamento, é necessário encontrar um modelo cinético que represente o que acontece na realidade. Os modelos mais conhecidos aplicados a reacções sólido-fluído são [146]:

- Modelo do núcleo por reagir, (“Shrinking Core Model, SCM”). Neste modelo considera-se que a reacção ocorre primeiro na superfície externa da partícula, deslocando-se a zona de reacção em direcção ao núcleo do sólido, podendo deixar atrás de si material sólido inerte e/ou material completamente convertido e, a que se denomina de “cinza”. Em qualquer momento, existe um núcleo de material que não reagiu e que foi diminuindo em tamanho durante a reacção [155,158].

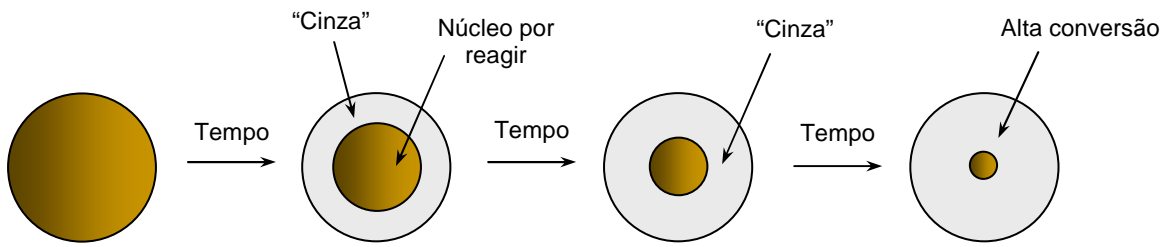


Figura 6.4 – Processo reaccional do modelo do núcleo por reagir

- Modelo da partícula de tamanho decrescente, (“Shrinking Particle Model, SPM”). A partícula de sólido diminui de tamanho durante a reacção, com a consequente formação de produtos fluidos. Neste modelo há uma diminuição contínua do tamanho da partícula [146] e não há materiais sólidos não reagidos.

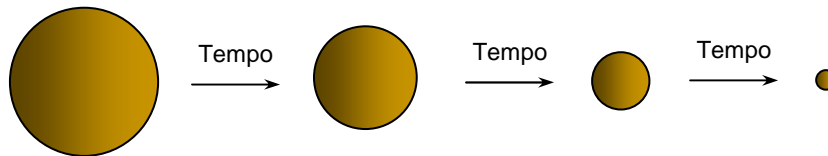


Figura 6.5 – Processo reaccional do modelo de partícula de tamanho decrescente.

- Modelo de grãos, (“Grain Model, GM”). A constituição da partícula do sólido é porosa, (um pelete, ou um agregado de grãos no seu interior). O reagente líquido, difunde-se através dos poros da estrutura reagindo internamente. Este é um modelo que se confunde por vezes com o modelo estrutural uma vez que também pode ser explicado pela mesma sequência de passos [146,159].

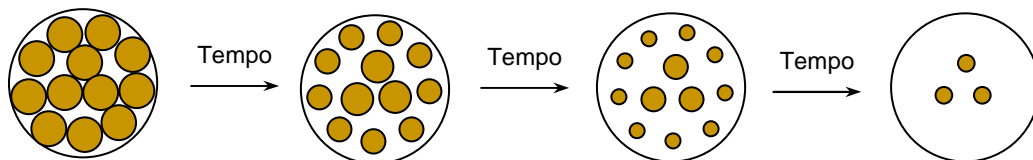


Figura 6.6 – Processo reaccional do modelo de grãos.

- Modelo de fissuração e redução dos grãos formados, (“Cracking Shrinking Model, CSM”). Este modelo considera que a partícula sólida sofre fissuras e reage diminuindo o seu tamanho. A frente de fissuração progride para a zona interior da partícula, continuando simultaneamente a reagir as partículas mais pequenas que se formaram, havendo uma contracção do seu tamanho [146,160].

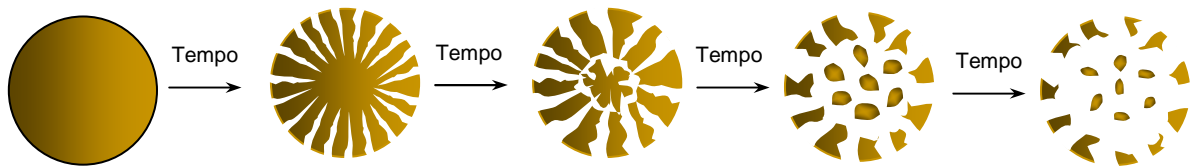


Figura 6.7 – Processo reaccional do modelo de fissuração e redução dos grãos.

Os modelos do núcleo ou da partícula não reagidos representam a realidade numa grande variedade de situações sendo os mais representativos da maioria das reacções heterogéneas sólido-fluido, não catalíticas. Sendo este modelo o que descreve o comportamento das partículas em estudo, será feita a análise cinética apresentando as equações matemáticas que se lhe aplicam, considerando sempre os passos de reacção química à superfície e de difusão. Foi sempre considerada a existência de um estado pseudo-estacionário, condições isotérmicas e que a forma das partículas que reagem não é alterada durante o processo reaccional [161].

No caso em estudo não se prevê a formação de sólidos não solúveis que se depositem sobre a partícula metálica a reagir, pelo que o conceito de “camada de cinza” não é directamente aplicável. Contudo, haverá partículas reactivas oclusas noutras fases sólidas, algumas seguramente inertes no meio aquoso como materiais poliméricos ou cerâmicos (p.ex. agregados, inserções metálicas), pelo que o conceito de difusão através de poros ou canais, portanto de “difusão interna”, pode ter todo o sentido, razão pela qual o modelo SCM poderá ser aplicado. Haverá também casos de partículas metálicas libertas aos quais a aplicação do modelo SPM será adequada. A modelação relativa ao passo químico de reacção superficial é o mesmo nestes dois casos (SPM e SCM), pelo que todos os tipos de partículas estarão representadas ao aplicar esses modelos. No caso do passo difusional externo, os modelos conduzem a diferentes expressões, que deverão ser aplicadas convenientemente a cada situação.

6.3.1 Modelo do núcleo por reagir ou “Shrinking Core Model” (SCM)

Este modelo foi desenvolvido primeiramente por Yagi e Kunii (1955) que descreveram a evolução da reacção em 5 passos sucessivos [155]:

1. Difusão do reagente A através do filme circundante da partícula para a superfície do sólido.
2. Difusão interna do reagente A através da camada de cinza para a superfície do núcleo que não reagiu.
3. Reacção entre o reagente A e o sólido na superfície de reacção.
4. Difusão do produto através das “cinzas” para a superfície externa do sólido.
5. Difusão do produto através da camada circundante da partícula para o interior da corrente de fluído.

Alguns destes passos podem não existir, como é o caso das situações em que não há formação de produto ou a reacção é reversível. Assim consideraram-se reacções irreversíveis, em que o sistema é composto por partículas esféricas em que os passos 1, 2 e 3 são controladores da velocidade da reacção [155].

- **Controlo por difusão externa**

Quando a resistência à difusão através da camada circundante externa controla a reacção o perfil da concentração do reagente A é representado na Figura 6.8. Pela figura pode-se observar que o reagente está presente na superfície da partícula de sólido. A concentração como força motora é dada por $C_{Ag} - C_{As}$ sendo para reacções irreversíveis igual a C_{Ag} e constante durante todo o tempo de reacção da partícula.

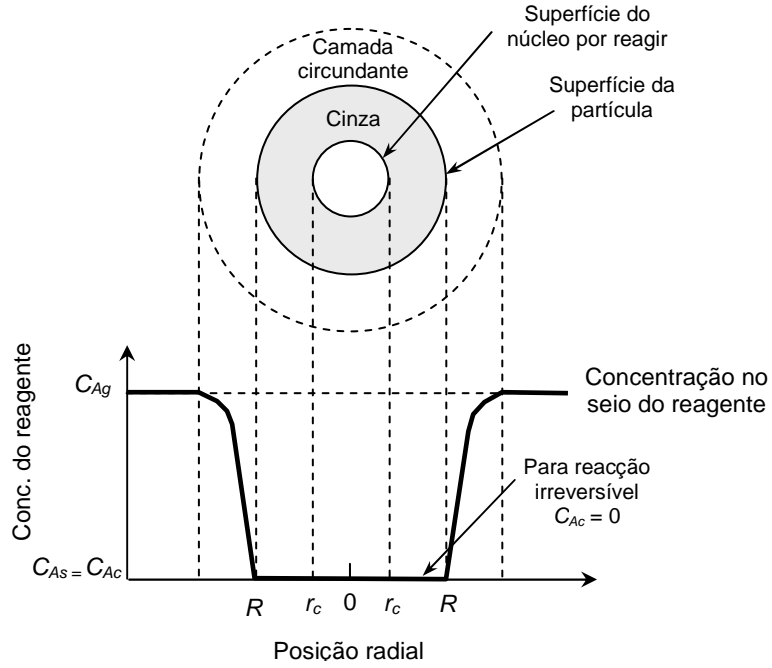


Figura 6.8 – Representação de um partícula cujo passo controlador da reacção é a difusão externa [49].

Uma vez que é necessário derivar a equação cinética tendo por base a superfície disponível, tem de se ter em atenção a superfície exterior da partícula, S_{ex} . Considerando a partir da estequiometria da reacção que $dN_b = b dN_A$, vem:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_g (C_{Ag} - C_{As}) = b k_g C_{Ag} = \text{const.} \quad (6.30)$$

Sendo ρ_B , a densidade molar de B no sólido e V , o volume da partícula, a quantidade de B presente na partícula é dado por:

$$N_B = \rho_B V \quad (6.31)$$

A diminuição do volume ou do raio do núcleo por reagir, que acompanha o desaparecimento de dN_B moles do sólido é:

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3} \pi r_c^3\right) = -4 \pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad (6.32)$$

Substituindo a equação 6.31 na equação 6.29, obtém-se a velocidade da reacção em termos do raio do núcleo por reagir,

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = b k_g C_{Ag} \quad (6.33)$$

Em que k_g é o coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula. Rearranjando e integrando, obtém-se a evolução do núcleo da partícula com o tempo,

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = b k_g C_{Ag} \int_0^t dt \quad (6.34)$$

Sendo t,

$$t = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (6.35)$$

Se o tempo necessário para a reacção completa da partícula ($r_c = 0$) for τ , vem,

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} \quad (6.36)$$

O raio do núcleo por reagir para a conversão completa relativamente ao tempo, é obtido fazendo a combinação entre as equações 6.34 e 6.35,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (6.37)$$

Que pode ser escrito em termos de conversão fraccional tendo em conta que:

$$1 - X_B = \frac{\text{volume do núcleo por reagir}}{\text{volume total da partícula}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_c^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (6.38)$$

Obtendo-se,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = X_B \quad (6.39)$$

Desta forma consegue-se obter uma relação linear entre o tempo com o raio e a conversão.

▪ **Controlo por difusão na camada porosa**

Na Figura 6.9 está ilustrada a situação em que o passo controlador da velocidade da reacção é, a resistência à difusão através da camada porosa (“cinzas”, materiais inertes).

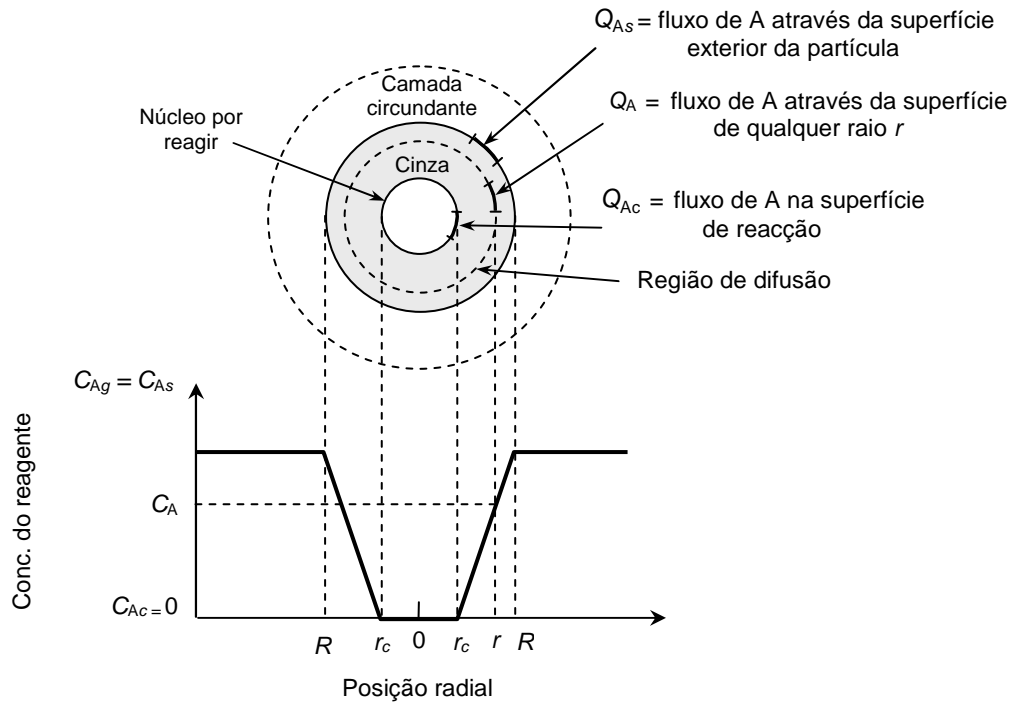


Figura 6.9 – Representação de um partícula cujo passo controlador da velocidade da reacção é a difusão na camada porosa (difusão interna) [155].

Considerando que a partícula reagiu parcialmente, como está representado na Figura 6.9, tanto o reagente A como a camada do núcleo por reagir se movem interiormente para o centro da partícula. Nos sistemas líquido/sólido a razão entre a velocidade de diminuição do núcleo por reagir e a velocidade de difusão do reagente é um valor mais perto da unidade que de 1000, ao contrário do que sucede nos sistemas gás/líquido onde se considera a existência do estado estacionário. Assim neste caso, a velocidade da reacção de A, em qualquer instante é dada pela velocidade de difusão na superfície de reacção,

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{constante} \quad (6.40)$$

Se o fluxo de A no interior da camada porosa for expresso pela lei de Fick e considerando que Q_A e dC_A/dr são positivos, tem-se,

$$Q_A = \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr} \quad (6.41)$$

sendo \mathcal{D}_e , o coeficiente efectivo de difusão do reagente na camada porosa. É frequentemente difícil prever um valor para este coeficiente devido à camada porosa ser muito sensível a pequenas quantidades de impureza no sólido e a pequenas variações nas imediações da partícula. Combinando as equações 6.40 e 6.41, obtém-se para qualquer r ,

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr} = \text{constante} \quad (6.42)$$

Integrando através da camada porosa desde R até r_c , vem,

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi \mathcal{D}_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A \quad (6.43)$$

E resolvendo a expressão vem,

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi \mathcal{D}_e C_{Ag} \quad (6.44)$$

Esta expressão representa as condições de reacção de uma partícula em qualquer instante.

Considerando agora que o tamanho do núcleo por reagir varia com o tempo, para um determinado tamanho do núcleo, dN_A/dt é constante, contudo à medida que o núcleo diminui, a camada porosa torna-se maior, levando a uma redução da velocidade de difusão de A. Assim, integrando a equação 6.44 em relação ao tempo e uma vez que esta expressão contém três variáveis (t , N_A e r_c) é necessário eliminar uma delas. A variável N_A , pode ser expressa em função de r_c , sendo esta relação dada pela equação 6.32 que ao ser substituída na equação 6.44 e sendo integrada vem,

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b \mathcal{D}_e C_{Ag} \int_0^t dt \quad (6.45)$$

E resolvendo em ordem a t obtém-se,

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b\mathcal{D}_e C_{Ag}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (6.46)$$

Para a conversão completa da partícula, $r_c = 0$, obtendo-se o tempo τ ,

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6 b \bar{D}_e C_{Ag}} \quad (6.47)$$

A progressão da reacção relativamente ao tempo necessário para a conversão completa é obtida dividindo a equação 6.46 pela equação 6.47, obtendo-se,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (6.48)$$

Em termos de conversão fraccional a equação transforma-se em,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 (1 - X_B)^{2/3} + 2 (1 - X_B) \quad (6.49)$$

- **Controlo por reacção química à superfície**

Quando a velocidade da reacção é controlada pela reacção química à superfície da partícula (Figura 6.10), a camada porosa não afecta o progresso da reacção, sendo a velocidade proporcional à superfície disponível do núcleo que não reagiu. Assim, considerando como unidade de superfície do núcleo por reagir, r_c , a velocidade da reacção tendo em conta a estequiometria é,

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = b k'' C_{Ag} \quad (6.50)$$

Onde k'' é a constante de velocidade de primeira ordem para a reacção na superfície. Expressando N_B em função do raio obtém-se,

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = b k'' C_{Ag} \quad (6.51)$$

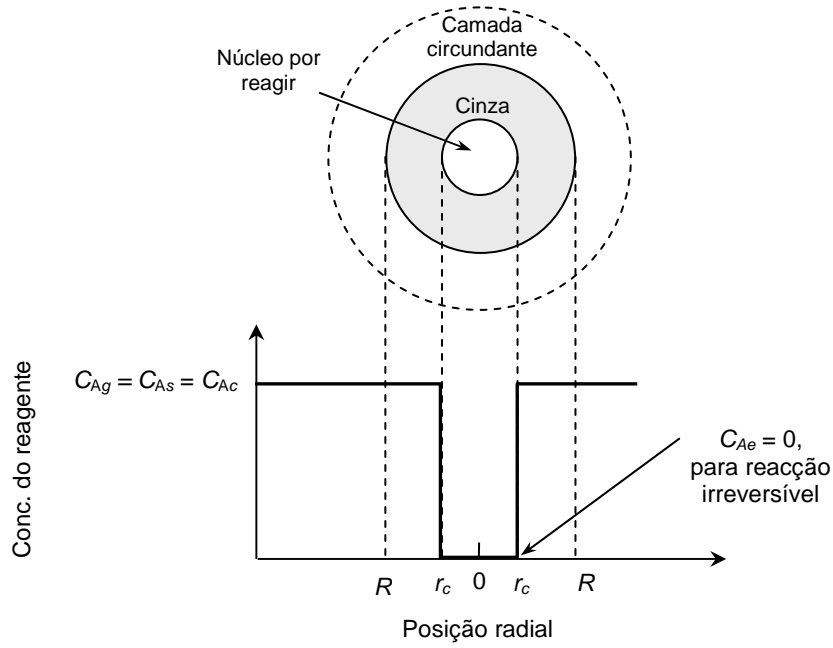


Figura 6.10 – Representação de um partícula cujo passo controlador da velocidade da reacção é a reacção química em que $A_{(l)} + B_{(s)} \longrightarrow$ produtos [49].

Integrando a equação 6.51, entre os limites dados pelos estados inicial e final vem,

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk'' C_{Ag} \int_0^t dt \quad (6.52)$$

ou seja,

$$t = \frac{\rho_B}{bk'' C_{Ag}} (R - r_c) \quad (6.53)$$

O tempo τ necessário para a conversão completa é dado para $r_c = 0$, obtendo-se,

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk'' C_{Ag}} \quad (6.54)$$

A redução do raio ou o aumento na conversão fraccional da partícula relativamente a τ , obtém-se combinando as equações 6.53 e 6.54,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (6.55)$$

- **Controlo misto**

As equações desenvolvidas anteriormente foram obtidas considerando que a velocidade da reacção na partícula era apenas controlada por uma única resistência. Quando esta situação não se verifica, ou seja não há um domínio evidente de apenas uma resistência é necessário considerar a contribuição dos vários passos da reacção. Assim, o tempo necessário para alcançar qualquer estágio de conversão é a soma dos tempos que seriam necessários se cada resistência actuasse sozinha, isto é,

$$t_{\text{total}} = t_{\text{difusão camada externa}} + t_{\text{difusão camada porosa}} + t_{\text{reacção química}} \quad (6.56)$$

E para a conversão completa tem-se,

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{difusão camada externa}} + \tau_{\text{difusão camada porosa}} + \tau_{\text{reacção química}} \quad (6.57)$$

6.3.2 Modelo da partícula de tamanho decrescente ou “Shrinking Particle Model” (SPM)

A principal diferença deste modelo relativamente ao anterior é o de não existir uma camada porosa em torno da partícula que está a reagir, pelo que a dimensão exterior diminui com o tempo. O passo de difusão nos poros não é neste caso considerado, enquanto que os restantes passos podem ser convenientemente tratados. Demonstra-se facilmente que quando a resistência dominante é o passo de reacção à superfície do grão, o sistema comporta-se exactamente da mesma forma como no caso do modelo SCM. A equação resultante aplicável neste caso é, assim, a equação 6.55.

No modelo SPM a camada limite desloca-se junto à superfície da partícula à medida que esta diminui de tamanho, ao contrário do modelo SCM, onde a camada permanece estacionária. Nestas condições, a modelação altera-se podendo demonstrar-se que a equação aplicável quando o passo controlador é a difusão externa é a seguinte [146],

$$\frac{t}{\tau} = \left(1 - (1 - X)^{1/2} \right) \quad (6.58)$$

6.3.3 Limitações ao modelo do núcleo por reagir

As suposições feitas neste modelo podem não corresponder exactamente à realidade. Um exemplo é o caso de reacções rápidas, onde a velocidade de libertação do calor pode ser bastante elevada de forma a causar dentro da partícula ou entre a partícula e o fluido, gradientes de temperatura significativos. Um outro pressuposto que dificilmente se verifica na prática é a geometria das partículas, mais complexa e variada do que as vulgarmente assumidas nos modelos. O uso de factores de forma pode minimizar esta fonte de erro. Apesar destas e de outras complicações, e tendo por base o estudo de numerosos sistemas, pode-se concluir que este modelo é a melhor e mais simples representação da maioria dos sistemas de reacção líquido-sólido.

6.3.4 Existência de passos de iniciação da reacção

Por vezes, para além dos passos de difusão e reacção química previamente descritos nos mecanismos entre fluidos e sólidos, é necessário considerar também um período de iniciação da reacção que pode ter várias causas como por exemplo: nucleação e crescimento de núcleos, adsorção do reagente à superfície das partículas, remoção de camadas superficiais de substâncias pré-existentes e ocupação destas pelo reagente fluido ou remoção de camadas superficiais passivantes [146]. Todos estes fenómenos afectam a velocidade do processo tendo portanto de ser considerados aquando da determinação da velocidade da reacção. Este conceito, assume a existência inicialmente de uma activação da superfície. Este fenómeno pode ser detectado através dos resultados experimentais, em que as curvas de conversão ao longo do tempo apresentam inicialmente uma concavidade voltada para cima formando uma curva sigmoidal.

A iniciação devida à nucleação pode ser explicada pela teoria da nucleação [162], em que no material sólido são formados núcleos estáveis, por transformação química, os quais crescem por propagação sendo simultaneamente formados novos núcleos. A nucleação corresponde neste caso à existência da fase de iniciação em que há uma activação da superfície e conseqüentemente um aumento gradual da velocidade da reacção, que é visível graficamente pela existência da curvatura inicial na representação da conversão vs tempo.

De acordo com a cinética de crescimento da nucleação, a expressão matemática que define a velocidade de nucleação é dada por [163].

$$\frac{dN}{dt} = K_1 (N_0 - N) \quad (6.59)$$

Onde N é o número de núcleos presentes no tempo t , N_0 é o número de potenciais sítios para a formação de núcleos e K_1 é a constante de velocidade de nucleação. Integrando a equação 6.59 vem,

$$N = N_0 [1 - \exp (- K_1 t)] \quad (6.60)$$

Fazendo, $N / N_0 = \theta_1$ e $K_1 = 1 / t_{ind}$, a equação 6.60 pode ser convertida em,

$$\theta_1 = 1 - \exp (- t / t_{ind}) \quad (6.61)$$

Esta equação mostra a dependência entre o tempo e a superfície activa.

Existem vários modelos que determinam a velocidade tendo em conta este fenómeno de iniciação da reacção, sendo mais frequentemente usado o modelo de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [164,165] que descreve o mecanismo de nucleação e crescimento baseando-se no crescimento esférico do núcleo, sendo a velocidade de crescimento do núcleo dada por,

$$\alpha (t) = 1 - \exp(- kt^n) \quad (6.62)$$

E tendo em consideração o tempo de indução τ , a equação anterior é transformada em,

$$\alpha (t) = 1 - \exp \{- [k(t - \tau)]^n \} \quad (6.63)$$

A equação 6.62 na forma diferencial, pode ser aplicada a processos isotérmicos, ficando,

$$\frac{d\alpha}{dt} = n k^n t^{n-1} (1 - \alpha) \quad (6.64)$$

Considerando de novo o tempo de indução, a equação 6.64 é dada por,

$$\frac{d\alpha}{dt} = n k^n (t - \tau)^{n-1} (1 - \alpha) \quad (6.65)$$

Como alternativa a este modelo M.D. Shieh e C. Lee [163], desenvolveram um modelo cinético tendo por base um modelo estrutural onde também incluíram o tempo de indução. Introduziram o conceito de activação da superfície e para partículas com geometrias planas, cilíndricas e esféricas, a relação entre a conversão e o tempo é dada por,

$$t^{**} = g_{Fg}(X) + \sigma_g^2 p_{Fp}(X) \quad (6.66)$$

correspondendo o primeiro membro da equação ao tempo necessário para a activação da superfície e para que seja atingida uma dada conversão, e o segundo membro, ao tempo necessário para atingir a mesma conversão em que o controlo é a reacção química mais o tempo necessário para atingir a mesma conversão, sendo o controlo feito por difusão na camada porosa.

t^{**} é dado pela expressão,

$$t^{**} = \frac{t - t_{ind} (1 - \exp(-t / t_{ind}))}{\tau_g} \quad (6.67)$$

Assim, igualando as equações 6.66 e 6.67 obtém-se,

$$t - t_{ind} (1 - \exp(-t / t_{ind})) = \tau_g g_{Fg}(X) + \tau_p p_{Fp}(X) \quad (6.68)$$

Sendo p_{Fp} e g_{Fg} funções da conversão, respectivamente dadas pelo segundo membro das equações 6.49 e 6.55, e τ_g o tempo total de conversão devido ao passo químico e τ_p o tempo total de reacção devido à difusão nos poros.

A aplicação das equações que descrevem passos de nucleação ou indução, tal como as aqui apresentadas, podem permitir descrever o comportamento reaccional no início de alguns processos químicos. Contudo, a sua aplicação aos dados experimentais só terá interesse se o fenómeno da indução for observado durante um tempo suficiente que permita obter dados para a modelação. No caso do sistema aqui estudado, este fenómeno observa-se apenas de forma muito ligeira e não se prolonga por muito tempo, pelo que se decidiu não aplicar estas equações. Fica, contudo, a discussão anterior como uma contribuição teórica para descrever este tipo de fenómenos.

6.4 Trabalho experimental

Os dados experimentais utilizados para a realização do estudo cinético do processo de lixiviação das placas de circuito impresso, foram obtidos nos ensaios de lixiviação já anteriormente descritos no capítulo 5. O reagente de lixiviação usado foi o ácido nítrico nas concentrações 0,5M, 1M e 2M, tendo sido escolhidas para temperaturas de lixiviação a temperatura ambiente, 40°C, 60°C e 90°C. Os equipamentos utilizados e as restantes condições de ensaio foram todas já referidas na metodologia previamente descrita. Durante os vários ensaios de lixiviação realizados, foram retiradas amostras periódicas da solução de lixiviação as quais foram sujeitas a análise química elementar aos principais elementos constituintes das placas de circuito impresso por espectrometria de absorção atómica. Os

estudos cinéticos envolveram apenas a reacção do cobre, o mais relevante metal nas placas do ponto de vista da recuperação, por ser o elemento com maior teor e também o mais importante do ponto de vista económico.

6.5 Influência da temperatura e da concentração do lixiviante na velocidade da reacção

Em todos os ensaios, foi usado um volume de lixiviante (HNO_3) de 0,1L, uma relação L/S de 25 L/Kg e agitação orbital.

A evolução da conversão do cobre ao longo do tempo de reacção para as temperaturas e concentração de lixiviante estudadas está representada na Figura 6.11.

Quanto aos outros metais presentes, já foi feita no capítulo 5, a análise das curvas do rendimento em função da temperatura de lixiviação e da concentração do lixiviante, de forma a compreender qual a influência que estes factores têm na operação de lixiviação das placas de circuito impresso.

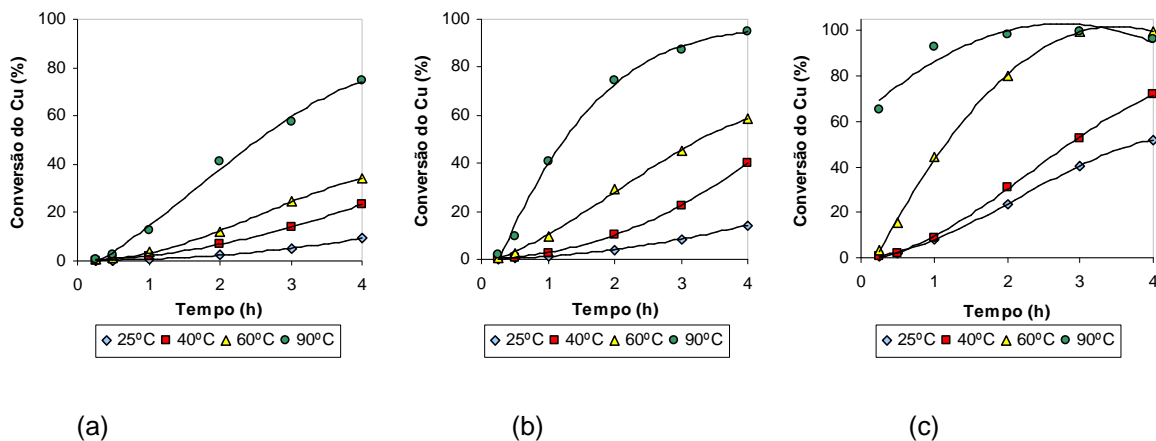


Figura 6.11 – Conversão do cobre a várias temperaturas, relação L/S = 25 L/Kg e concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M.

Observando as curvas obtidas para a conversão do cobre, constata-se que apresentam, quase todas, uma forma ligeiramente sigmoidal, que se caracteriza por inicialmente a curva ter uma concavidade voltada para cima invertendo-se de seguida essa concavidade. Esta inversão dá-se para tempos superiores quando a temperatura e a concentração são

menores. Este efeito, contudo, é pouco pronunciado, e ainda menos evidente nos ensaios cuja concentração de HNO_3 é 0,5M, às temperaturas mais baixas.

O facto das curvas apresentarem inicialmente esta curvatura indica que a velocidade inicial da reacção é mais lenta, provavelmente devido a um processo de iniciação/activação que pode ser devido a muitos factores. Desde logo, o efeito já referido no capítulo anterior de participação do ião cúprico dissolvido no mecanismo reaccional, como transportador de electrões do processo de oxidação. Neste caso, até a concentração de Cu^{2+} em solução ser suficiente, a reacção é mais lenta, passando depois este ião a participar no processo, acelerando-o. Outros fenómenos podem também ser responsáveis pela activação da reacção, como a existência na superfície das placas de películas de substâncias hidrofóbicas protectoras contra a humidade. A existência desta camada que tem de ser destruída de forma a que o reagente consiga chegar à superfície metálica que se pretende lixiviar, leva a que a velocidade de reacção seja mais lenta inicialmente, fenómeno este que é mais ou menos visível dependendo das restantes condições experimentais. A destruição de camadas passivantes na superfície (p.ex. um filme fino de óxido metálico) pode ainda ser outra razão que explica o período de iniciação

Constata-se ainda que a velocidade da reacção é favorecida pela temperatura uma vez que a inclinação das curvas é maior para as temperaturas mais elevadas, sendo o declive maior até à 1 hora de ensaio aproximadamente.

Também a concentração do ácido tem influência na velocidade da reacção, o que pode ser confirmado pela conversão obtida para este metal, que é maior para as concentrações mais elevadas de lixiviante.

6.6 Aplicação do método da velocidade inicial

Para determinar a velocidade inicial da reacção, aplicou-se aos resultados experimentais da conversão do cobre em função do tempo de lixiviação, o método da velocidade inicial aos instantes iniciais da reacção. O facto de a concentração do ácido utilizado nos diferentes ensaios não ser constante ao longo de todo o ensaio, uma vez que é consumido, leva a que este método diferencial seja aplicado apenas aos valores obtidos no início da reacção, uma vez que as variações que se verificam nos primeiros instantes são pequenas.

6.6.1 Determinação da velocidade inicial

Na determinação da velocidade inicial foram utilizados os valores obtidos em alguns dos vários ensaios de lixiviação realizados com diferentes condições experimentais. Os

resultados utilizados neste estudo foram obtidos nos ensaios de lixiviação realizados com uma granulometria inferior a 4mm, uma relação de líquidos/sólidos de 25 L/Kg, concentrações do ácido nítrico de 0,5M, 1M e 2M e temperaturas 25°C, 40°C, 60°C e 90°C para uma agitação orbital.

Para determinar a velocidade inicial, foi calculado o declive das curvas de conversão do cobre em função do tempo $(dX/dt)_0$ nos instantes iniciais. Este cálculo é obtido fazendo no início da curva de conversão o ajuste a uma recta nos pontos experimentais. Para este ajuste da recta foram apenas considerados os pontos experimentais estritamente necessários.

A Figura 6.12 ilustra as rectas obtidas por ajuste aos valores obtidos para a conversão do cobre nos instantes iniciais da reacção. À excepção de um caso, todas as rectas foram obtidas utilizando os primeiros três pontos do ensaio e que correspondem aos instantes 15 minutos, 30 minutos e 1 hora. A única excepção verificada diz respeito ao ensaio com a concentração de ácido 2M e temperatura 90°C. Neste caso a recta ajustada aos pontos iniciais foi determinada apenas com dois pontos correspondentes aos instantes 0 e 15 minutos, por ser uma reacção muito rápida nos instantes iniciais devido às condições experimentais extremas, ou seja a concentração do ácido ser alta (2M) e a temperatura bastante elevada (90°C).

No Quadro 6.1 estão registados os valores obtidos para as velocidades iniciais ou seja o declive das rectas respeitantes aos vários ensaios realizados. Pode-se constatar que a velocidade aumenta com a concentração do lixiviante e com a temperatura da reacção tal como era esperado.

Quadro 6.1 – Velocidade inicial da lixiviação das placas de circuito impresso nas várias condições experimentais.

Ensaio	Temp (°C)	C _{HNO3} (M)	$(dX/dt)_0$ (h ⁻¹)	Coef. correlação
L1	25	0,5	0,6028	0,9772
L2		1	1,4939	0,9802
L3		2	9,9355	0,9790
L4	40	0,5	2,2884	0,9866
L5		1	3,3315	0,9720
L6		2	11,177	0,9704
L7	60	0,5	4,1722	0,9901
L8		1	12,103	0,9849
L9		2	55,092	0,9980
L10	90	0,5	16,386	0,9630
L12		1	53,476	0,9792
L12		2	261,86	1,0000

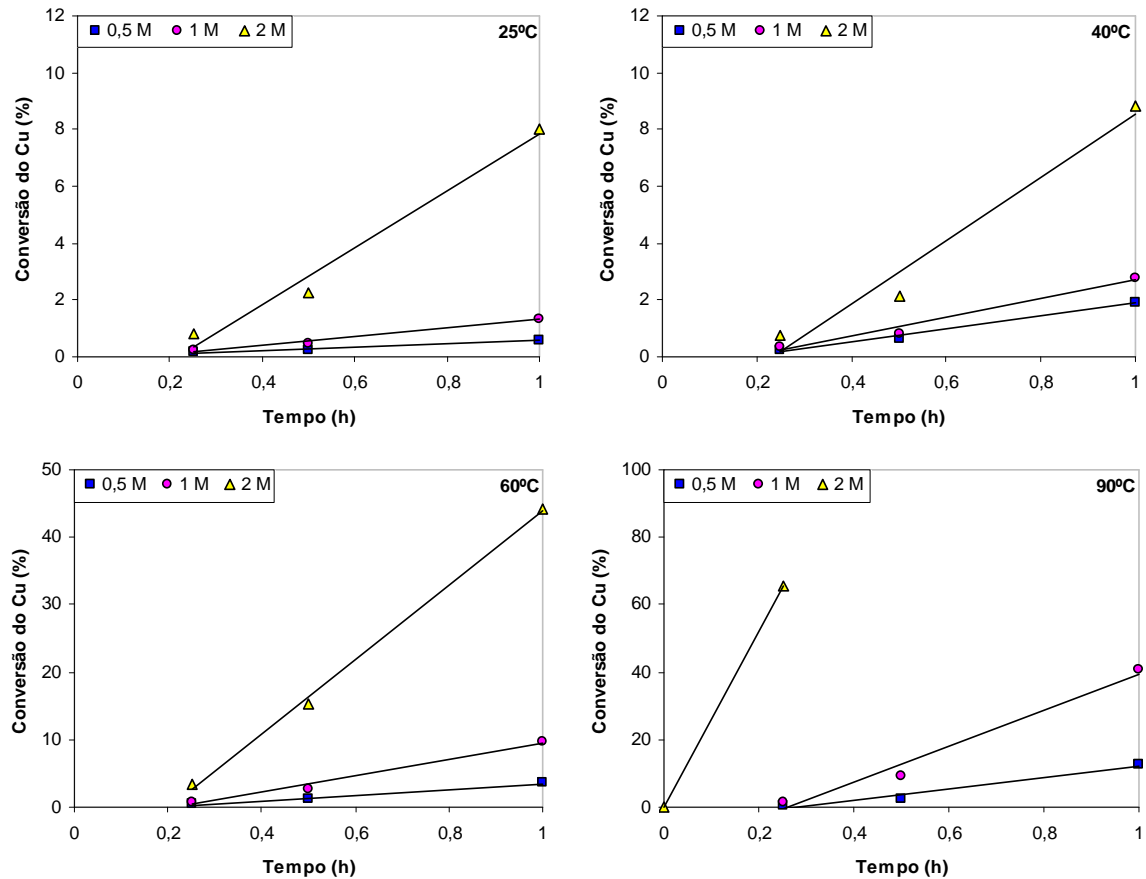


Figura 6.12 – Determinação da velocidade inicial pelos declives das rectas relativas às conversões iniciais obtidas nas lixiviações das placas de circuito impresso a várias temperaturas e concentrações do lixiviante.

6.6.2 Determinação da ordem de reacção e da energia de activação

Para a determinação da ordem da reacção é necessário calcular o declive da relação linear entre a velocidade da reacção e a concentração do lixiviante, usando a escala logarítmica, segundo a equação 6.27, ou seja,

$$\log \left(\frac{dX}{dt} \right)_0 = \log k_0 + n \log C_{(HNO_3)_0} \quad (6.69)$$

Em que k_0 é uma constante aparente de velocidade, que pode ser determinada a partir da ordenada na origem da mesma relação. A Figura 6.13 ilustra a representação gráfica desta equação, obtida a partir dos dados experimentais relativos aos ensaios realizados às várias temperaturas. No Quadro 6.2 encontram-se as ordens da reacção e as constantes aparentes assim determinadas. Os erros relativos à constante aparente (k_0) e à ordem da reacção (n)

para as várias temperaturas, foram determinados a partir das estimativas dos erros associados aos parâmetros da regressão linear.

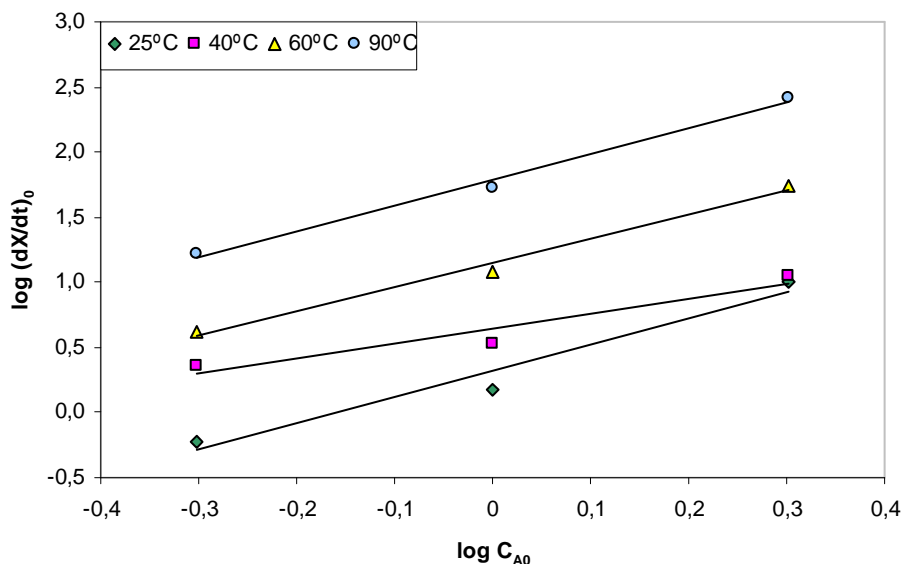


Figura 6.13 – Determinação das ordens de reacção do Cu, a várias temperaturas, a partir das velocidades iniciais, dX/dt em h^{-1} e $C_{(HNO_3)_0}$ em M.

Quadro 6.2 – Constantes aparentes de velocidade e ordens de reacção do Cu, pelo método das velocidades iniciais.

Temperatura (°C)	Constante aparente k_0 ($mol^{-n} h^{-1} dm^{3n}$)	Ordem de reacção, n
25	$1,73 \pm 0,2$	$1,62 \pm 0,18$
40	$4,40 \pm 0,9$	$1,14 \pm 0,35$
60	$14,1 \pm 1,5$	$1,86 \pm 0,19$
90	$61,2 \pm 5,9$	$2,00 \pm 0,17$

Constata-se que a ordem da reacção tende a aumentar com a temperatura tendo sempre valores superiores à unidade, verifica-se no entanto para a temperatura de 40°C uma diminuição do valor da ordem de reacção, que contraria um pouco a ordem de grandeza encontrada para as outras temperaturas (1,6-2,0). Contudo o erro associado quase anula o significado deste efeito.

Após terem sido determinadas as constantes aparentes de velocidade para as várias temperaturas, pode ser calculada a energia de activação, aplicando a equação de Arrhenius, já referida anteriormente:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{equação 6.28})$$

Em que k é a constante de velocidade (uma constante aparente, neste caso), E_a a energia de activação, A o factor pré-exponencial, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura. Tanto A como E_a são valores constantes para uma dada reacção química. Fazendo a linearização da equação anterior obtém-se a equação 6.29 também já referida anteriormente,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{equação 6.29})$$

A Figura 6.14 ilustra a determinação da energia de activação, podendo verificar-se que os resultados obtidos permitem uma linearização, sendo determinada pelo declive da recta o valor da energia de activação cujo valor $11,8 \pm 0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, indica que o passo controlador é a reacção química. O cálculo do erro associado à energia de activação foi feito de novo a partir dos erros do método da regressão linear.

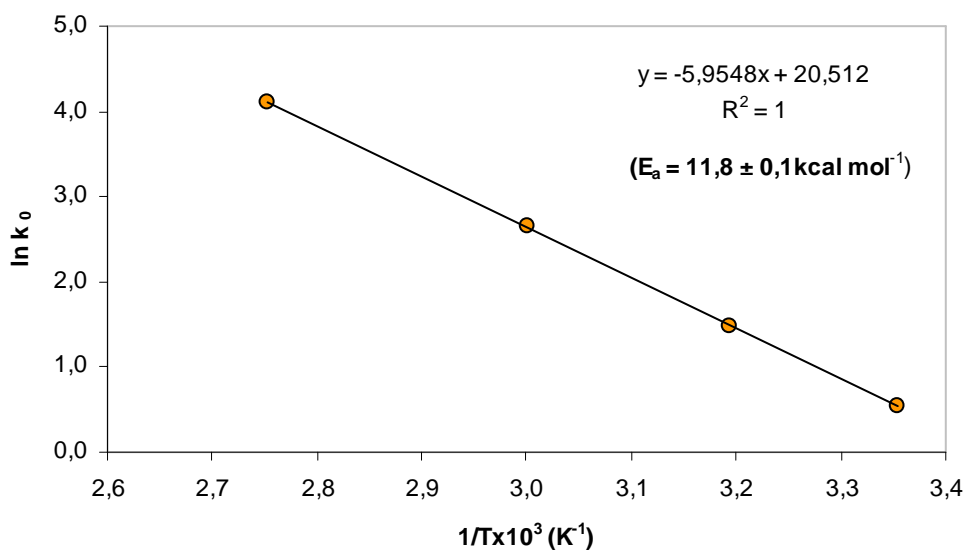


Figura 6.14 – Determinação pela equação de Arrhenius, da energia de activação da lixiviação do cobre existente nas placas de circuito impresso.

Pelo valor obtido da energia de activação, que é relativamente elevado, pode concluir-se que na lixiviação do cobre existente nas placas de circuito impresso o passo determinante da velocidade (o mais lento, portanto) é o de natureza química não parecendo que o processo difusional influencie significativamente a velocidade de reacção. Verificou-se também, no

capítulo anterior, que a agitação não era um factor importante no rendimento de lixiviação do cobre, o que vem suportar e confirmar esta hipótese. Pelo contrário, a lixiviação é bastante dependente da temperatura e da concentração do lixiviante, factos que corroboram a hipótese do passo químico ser o mais relevante.

6.7 Aplicação do modelo cinético

O requisito básico para a aplicação de um modelo cinético é que este represente o mais próximo possível a realidade tendo em conta níveis estatísticos aceitáveis. O modelo deve para além de se ajustar aos valores experimentais, ser consistente com as características da reacção química em estudo. Neste trabalho aplicou-se o modelo do núcleo por reagir (“Shrinking core model”), que foi desenvolvido por Yagi e Kunii (1955), apresentando-se no Quadro 6.3 algumas equações para a determinação da conversão ao longo do tempo para várias formas de partículas. Como referido atrás, o modelo SPM também pode ser aplicável segundo os mesmos pressupostos, sendo mesmo por vezes considerado uma derivação do modelo SCM.

Quadro 6.3 – Expressões para determinar a conversão ao longo do tempo para várias formas de partícula, segundo o Modelo do núcleo ou da partícula por reagir.

	Forma	Difusão	Camada porosa	Reacção química
Partículas de tamanho constante	Plana, $F_g=1$	X	X^2	X
	Cilindro, $F_g=2$	X	$X + (1 - X) \ln (1 - X)$	$1 - (1 - X)^{1/2}$
	Esfera, $F_g=3$	X	$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$	$1 - (1 - X)^{1/3}$
Esferas que diminuem de tamanho	Partículas pequenas	$1 - (1 - X)^{2/3}$	Não aplicável	$1 - (1 - X)^{1/3}$
	Partículas grandes	$1 - (1 - X)^{1/2}$	Não aplicável	$1 - (1 - X)^{1/3}$

A escolha deste modelo teve em conta o conhecimento morfológico e estrutural deste tipo de resíduo, o qual como já foi descrito no capítulo 4, apresenta formas irregulares variadas, tendo-se verificado a existência de partículas tanto tridimensionais, como filiformes, alongadas, achatadas e prismáticas.

Uma vez que no estudo da cinética global da reacção, anteriormente apresentado com base nas velocidades iniciais, se determinou que o passo controlador seria a reacção química, optou-se por primeiramente ajustar os valores da conversão ao longo do tempo a equações relativas ao controlo por natureza química. Foram utilizados os dados experimentais que

resultaram dos ensaios realizados com três concentrações de ácido nítrico (0,5M, 1M e 2M), quatro temperaturas (ambiente, 40°C, 60°C e 90°C), a relação líquidos/sólidos de 25 L/Kg e agitação orbital.

6.7.1 Controlo por reacção química

Sendo o passo controlador da reacção de lixiviação, o de natureza química à superfície das partículas, deve verificar-se uma relação linear entre o tempo e a função $g_{F_g}(X)$ a qual é dada por $1 - (1 - X)^{1/F_g}$. Em que F_g é o factor de forma, que pode assumir os valores 1, 2 e 3 dependendo da forma das partículas. Das Figuras 6.15 à 6.17, encontram-se representadas as rectas obtidas por aplicação da equação $g_{F_g}(X)$ aos valores de conversão do cobre ao longo do tempo, para os factores de forma 1, 2 e 3. Observando os gráficos, verifica-se pelos coeficientes de correlação obtidos (Quadro 6.4), a existência de linearidade para a maior parte das condições experimentais estudadas, o que reforça que a reacção química superficial seja o passo controlador da reacção. No entanto para o factor de forma $F_g = 3$, verificou-se, de um modo geral, que os valores dos coeficientes de correlação eram ligeiramente inferiores aos obtidos com os factores de forma 1 e 2. Este facto está de acordo com o tipo de partículas presentes neste material, uma vez que estas apresentam formas sobretudo achatadas, filiformes e prismáticas e não esféricas, cujas partículas são definidas por um factor de forma $F_g = 3$. Assim, os factores de forma 1 e 2 são os que melhores ajustes permitem obter para este tipo de material.

Constata-se ainda que, para os ensaios à temperatura de 90°C e concentração do ácido 2M, para todos os factores de forma, o ajuste não é aceitável. Tal deve-se ao facto de nestas condições a reacção ser muito rápida e apresentar rendimentos muito elevados, com tendência para atingir um patamar, logo ao minuto 15 (primeira amostra no método experimental). Não havendo disponíveis pontos experimentais para menores tempos, não foi possível avaliar melhor o ajuste do modelo nestas condições.

Para o factor de forma $F_g = 1$ e para as temperaturas mais baixas (25°C e 40°C), verifica-se que à medida que aumenta a concentração do lixiviante se conseguem ajustes até ao final do tempo de ensaio. Já com o factor de forma $F_g = 2$ e apenas nos ensaios com a concentração de ácido 1M, não foi possível fazer o ajuste até final do ensaio para as temperaturas de 40°C, 60°C e 90°C.

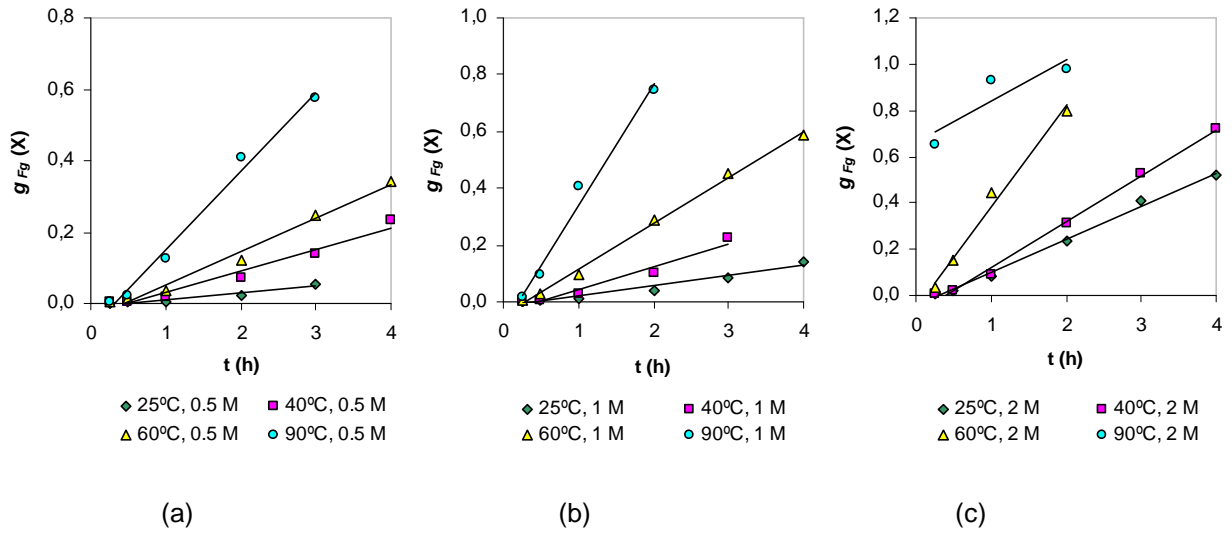


Figura 6.15 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a reacção química como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=1$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M.

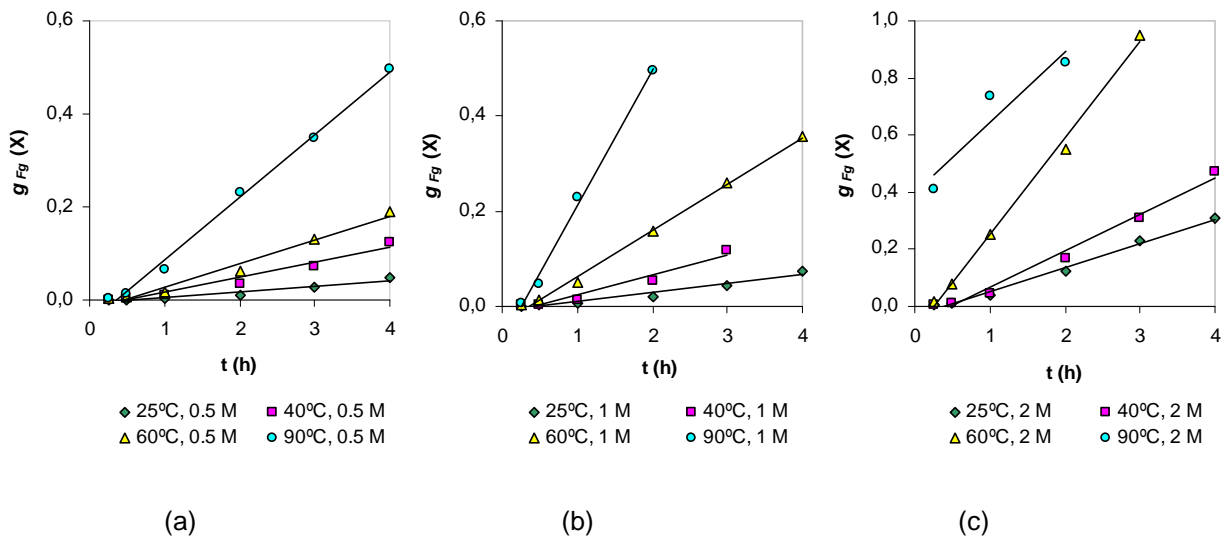


Figura 6.16 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a reacção química como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=2$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M.

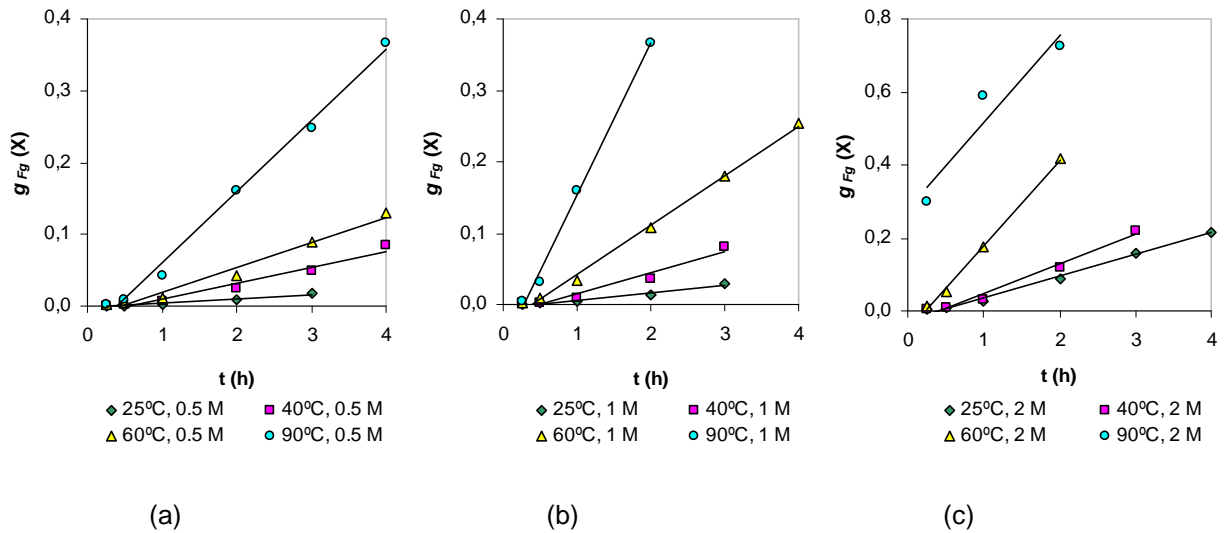


Figura 6.17 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a reacção química como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=3$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M.

6.7.2 Controlo por difusão interna (camada porosa)

Se a difusão fosse o passo controlador da reacção de lixiviação, teria de se verificar uma relação linear entre a função $p_{Fg}(X)$, agora aplicada à difusão na camada porosa e o tempo. Esta função varia também consoante a forma da partícula (Quadro 6.3), sendo para $F_g = 1$ dada por X^2 , para $F_g = 2$ dada pela expressão $X+(1-X)\ln(1-X)$ e para $F_g = 3$ por $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$.

Os resultados obtidos para todas as condições experimentais, por aplicação das expressões para o controlo por difusão interna, para os três factores de forma, encontram-se representados nas Figuras 6.18 à 6.20. Verificam-se a existência de curvaturas em praticamente todas as condições experimentais, não tendo sido possível obter uma relação linear dos valores em função do tempo, o que leva a reforçar a convicção de que a velocidade da reacção de lixiviação deste material é controlada pela reacção química e não pela difusão interna, optando-se por apresentar os gráficos apenas para permitir a comparação com os resultados obtidos para o controlo de natureza química.

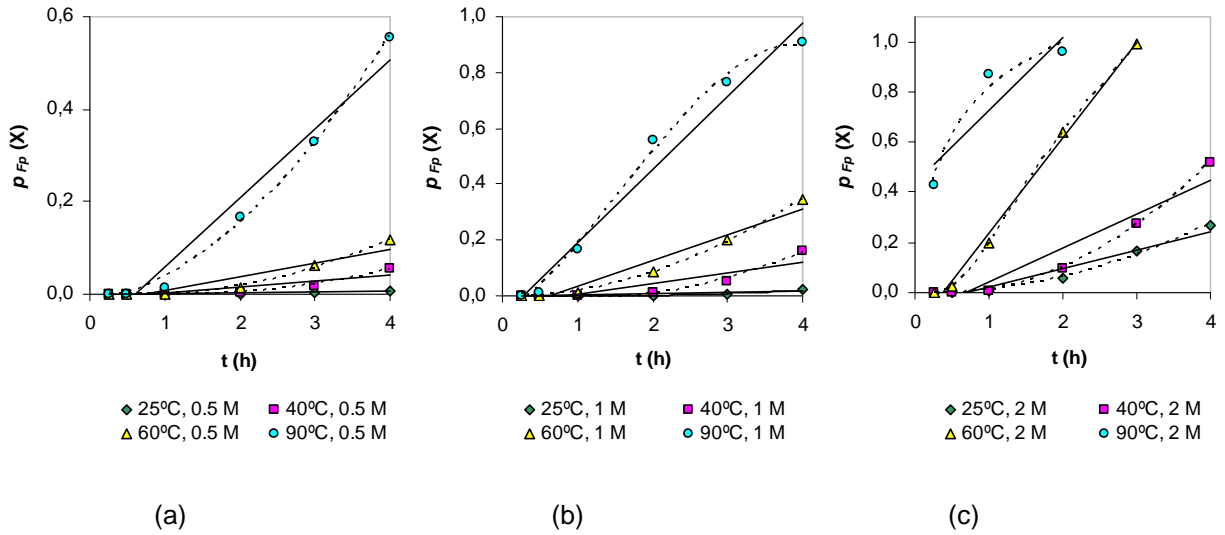


Figura 6.18 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a difusão interna como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=1$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M.

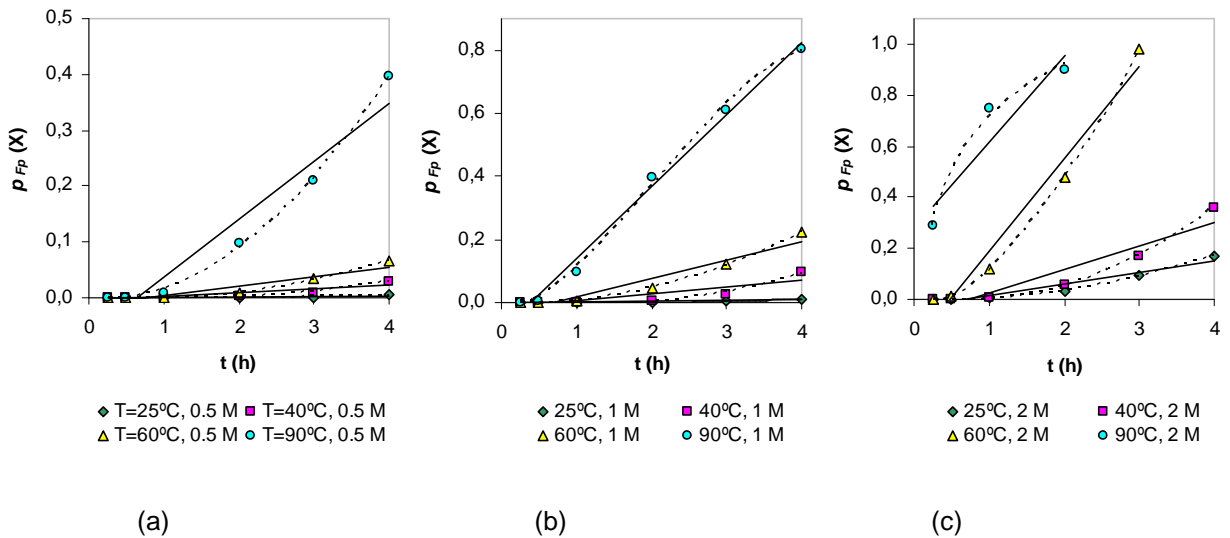


Figura 6.19 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a difusão interna como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=2$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M.

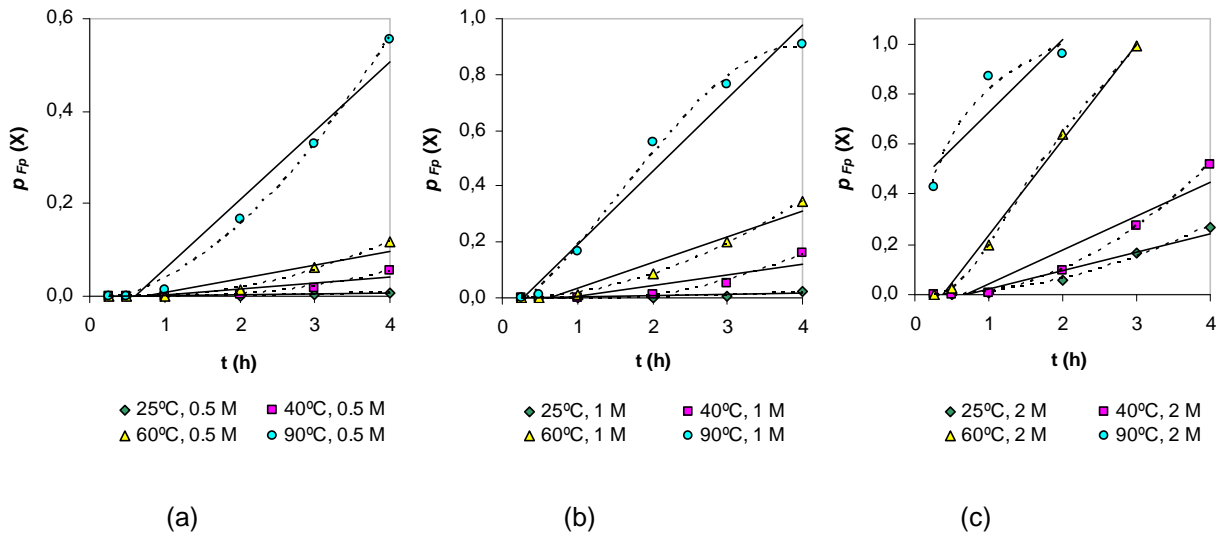


Figura 6.20 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do cobre, com a difusão interna como passo controlador, para um factor de forma dos grãos $F_g=3$. Concentração do ácido nítrico: (a) 0,5M, (b) 1M e (c) 2M.

O Quadro 6.4 contém os valores obtidos para os coeficientes de correlação determinados nos ajustes das regressões lineares aos dados experimentais, para o controlo por reacção química e por difusão na camada porosa. Pode-se verificar que os coeficientes de correlação obtidos para o controlo por difusão na camada porosa são todos bastante baixos indicando portanto um afastamento da linearidade. No controlo por reacção química, tal como já foi referido, os coeficientes de correlação são mais elevados comparativamente com os determinados para o controlo por difusão interna. Considerando assim o passo químico como o controlador do processo reaccional, os factores de forma com os quais se obteve melhores correlações foram $F_g=1$ e $F_g=2$.

Quadro 6.4 – Coeficientes de correlação dos ajustes das regressões lineares aplicadas aos resultados experimentais, das funções $g_{F_g}(X)$ e $p_{F_p}(X)$, em função do tempo.

Condições		Coeficientes de correlação					
		$g_{F_g}(X)$ vs. t			$p_{F_p}(X)$ vs. t		
C_A (M)	Temp. (°C)	$F_g = 1$	$F_g = 2$	$F_g = 3$	$F_g = 1$	$F_g = 2$	$F_g = 3$
0,5	25	0,9502	0,9409	0,9486	0,7803	0,7771	0,7760
0,5	40	0,9632	0,9567	0,9685	0,8074	0,7984	0,7953
0,5	60	0,9829	0,9783	0,9765	0,8878	0,8781	0,8746
0,5	90	0,9876	0,9948	0,9931	0,9617	0,9362	0,9238
1	25	0,9590	0,9553	0,9635	0,8059	0,8009	0,7991
1	40	0,9567	0,9508	0,9487	0,7757	0,7592	0,7534
1	60	0,9964	0,9963	0,9949	0,9473	0,9293	0,9218
1	90	0,9824	0,9943	0,9953	0,9724	0,9916	0,9925
2	25	0,9949	0,9933	0,9939	0,9375	0,9237	0,9182
2	40	0,9945	0,9854	0,9776	0,9190	0,8885	0,8754
2	60	0,9869	0,9965	0,9986	0,9931	0,9687	0,9342
2	90	0,7967	0,8861	0,9184	0,8165	0,8732	0,8380

6.7.3 Cálculo da energia de activação e da ordem de reacção para o controlo por reacção química

Tendo já sido calculada a energia de activação e a ordem da reacção pelo método da velocidade inicial, e uma vez que se obtiveram coeficientes de correlação razoáveis que permitem, considerando que o modelo cinético que se aplica ao processo de lixiviação do cobre é controlado por reacção química, é possível agora estimar-se de novo o valor da energia de activação e da ordem da reacção utilizando este modelo.

Rearranjando a equação 6.55 obtém-se,

$$1 - (1 - X_B)^{1/F_g} = \frac{b k' C_{Ag}}{\rho_B R} t = k_R t \quad (6.70)$$

A partir da equação 6.70 determinaram-se as constantes aparentes de velocidade k_R para as várias temperaturas de ensaio, considerando ambos os factores de forma ($F_g = 1$ e $F_g = 2$) uma vez que se obtiveram correlações aceitáveis para os dois. As velocidades aparentes k_R correspondem aos declives das relações lineares entre $g_{F_g}(X)$ e o tempo (t).

No Quadro 6.5 estão representadas as constantes aparentes de velocidade, k_R , para as temperaturas 25°C, 40°C, 60°C e 90°C, calculadas para os factores de forma $F_g = 1$ e $F_g = 2$ e na Figura 6.21 os respectivos gráficos com a representação da equação de Arrhenius.

Quadro 6.5 – Constantes aparentes de velocidade a várias temperaturas para o passo químico da lixiviação do cobre, considerando os factores de forma $F_g=1$ e $F_g=2$.

Temperatura (°C)	Constante aparente, K_R (h^{-1})					
	Fg = 1			Fg = 2		
	$C_A = 0,5M$	$C_A = 1M$	$C_A = 2M$	$C_A = 0,5M$	$C_A = 1M$	$C_A = 2M$
25	0,018	0,037	0,143	0,012	0,019	0,084
40	0,061	0,080	0,197	0,032	0,080	0,126
60	0,093	0,160	0,439	0,051	0,080	0,336
90	0,220	0,426	0,178	0,135	0,287	0,247

As energias de activação determinadas considerando o factor de forma $F_g = 1$, variam entre $6,3 \pm 1,2$ kcal mol⁻¹ e $8,0 \pm 0,3$ kcal mol⁻¹. Pode no entanto afirmar-se que estes valores são concordantes com o valor determinado anteriormente para a energia de activação pelo método das velocidades iniciais, o qual foi de $11,8 \pm 0,1$ kcal mol⁻¹. Apesar destes valores se encontrarem dentro da gama em que o controlo reaccional é misto ($3 - 10$ kcal mol⁻¹), são valores já próximo do limite superior deste intervalo, podendo ainda assim considerar-se que o controlo reaccional é por reacção química, não esquecendo no entanto que pode existir uma contribuição menor mas não completamente desprezável dos fenómenos difusionais.

Para o factor de forma $F_g = 2$, também se obtiveram valores para a energia de activação entre $7,6 \pm 0,8$ kcal mol⁻¹ e $9,1 \pm 0,4$ kcal mol⁻¹ para as concentrações de ácido 0,5M e 1M respectivamente. As considerações feitas anteriormente para os cálculos com o factor de forma $F_g = 1$ são válidas também neste caso, assumindo-se assim que a reacção química é o passo controlador, tendo sempre em atenção algum contributo de natureza difusional.

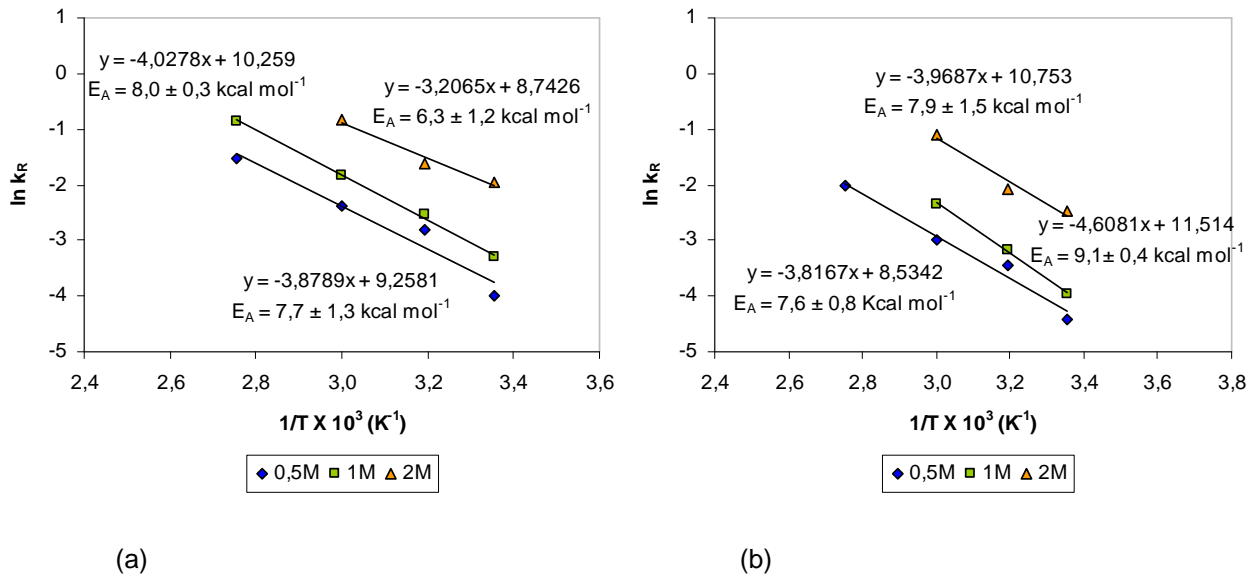


Figura 6.21 – Determinação da energia de activação do passo químico por aplicação da equação de Arrhenius, para os factores de forma: (a) $F_g = 1$ e (b) $F_g = 2$.

A partir das constantes aparentes determinadas para cada temperatura e concentração do lixiviante, é possível determinar a ordem da reacção. Partindo da equação 6.70 pode-se fazer a relação linear entre $\log k_R$ e $\log C_A$ através da expressão,

$$\log k_R = \log cte + n \log C_A \quad (6.71)$$

correspondendo o declive da recta à ordem da reacção.

Na Figura 6.22 é feita a representação gráfica da equação 6.71, considerando os dois factores de forma $F_g = 1$ e $F_g = 2$. A partir dos declives das rectas da Figura 6.22, é determinada a ordem da reacção.

A ordem da reacção determinada para o factor de forma $F_g = 1$ está entre 0,8 –1,5 havendo uma variação pouco significativa entre as temperaturas de 40°C, 60°C e 90°C, registando-se apenas para a temperatura de 25°C uma variação maior. A ordem média para o passo químico considerando um factor de forma $F_g = 1$ é de $1,1 \pm 0,3$. Para o factor de forma $F_g = 2$, a gama dos valores da ordem de reacção é de 0,4 –1,4, observando-se valores de variação mais significativos para este factor de forma. Neste caso a média determinada é de $1,04 \pm 0,45$.

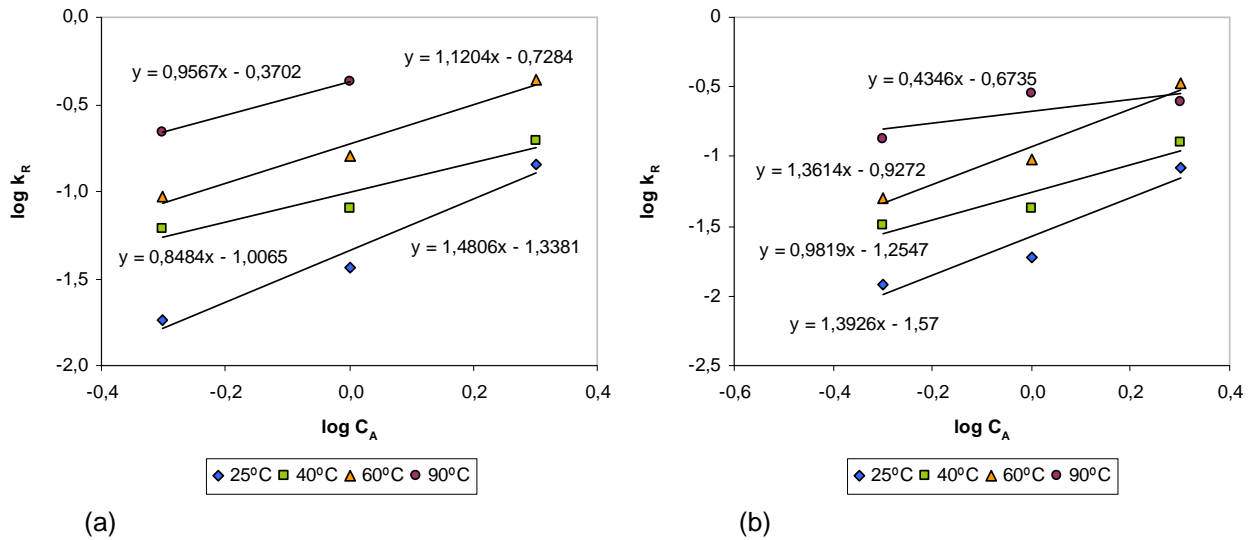


Figura 6.22 – Determinação da ordem da reacção para o controlo por reacção química, a várias temperaturas para os factores de forma: (a) $F_g = 1$ e (b) $F_g = 2$.

Todos os valores obtidos para as ordens de reacção e energias de activação, determinados tendo em conta os factores de forma considerados ($F_g = 1$ e $F_g = 2$) encontram-se inseridos no Quadro 6.6 que contém também os respectivos erros associados para cada caso estudado.

Quadro 6.6 – Valores obtidos para as ordens de reacção e energias de activação com os respectivos erros associados, considerando os factores de forma $F_g=1$ e $F_g=2$, as temperaturas 25°C, 40°C, 60°C e 90°C e concentrações de lixiviante 0,5M, 1M e 2M.

F_g	Temperatura (°C)	Ordem da reacção (n)	C (M)	Energia de Activação, E_A (kcal mol ⁻¹)
1	25	1,5 ± 0,3	0,5	8,0 ± 0,3
	40	0,8 ± 0,3	1	6,3 ± 1,2
	60	1,1 ± 0,2	2	7,7 ± 1,3
	90	1,0 ± 0,0		
2	25	1,4 ± 0,4	0,5	7,9 ± 1,5
	40	1,0 ± 0,3	1	7,6 ± 0,8
	60	1,4 ± 0,3	2	9,1 ± 0,4
	90	0,4 ± 0,4		

6.7.4 Determinação do modelo cinético global

Os estudos realizados permitiram concluir que o passo de natureza química constitui a principal resistência controladora do processo reactivo da lixiviação do cobre metálico, pelo que a aplicação do modelo cinético representado pela equação 6.70, permite obter uma estimativa adequada da evolução da conversão com o tempo neste sistema reaccional. Depois de efectuados os cálculos tendo em vista a subsequente determinação dos parâmetros cinéticos mais relevantes, resta complementar o estudo determinando uma equação global do modelo reaccional e comparando os valores estimados por esse modelo com os dados experimentais.

A equação 6.70 pode ser escrita na forma,

$$1 - (1 - X_B)^{1/F_g} = \frac{b k' C_{Ag}}{\rho_B R} t = \frac{b A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} C_{Ag}^n}{\rho_B R} t \quad 6.72$$

onde os parâmetros F_g , E_a e n são conhecidos, sendo respectivamente 2, 8,2 kcal mol⁻¹ e 1,04. Se agruparmos os parâmetros desconhecidos numa nova constante, Ψ ,

$$\Psi = \frac{b A}{\rho_B R} \quad 6.73$$

Para um conjunto de dados experimentais válidos para valores específicos de T , C_A e t , para os quais correspondem conversões de lixiviação do cobre também conhecidas, é possível determinar o parâmetro Ψ e assim gerar o modelo cinético global aplicável a este processo reaccional. Dado que não se trata de uma equação linear, foi utilizado o método dos mínimos quadrados em que é aplicado um algoritmo de convergência iterativo, usando a ferramenta *Solver* da folha de cálculo *Excel*®. Para tal os dados foram sistematizados de acordo com a seguinte tabela:

Condições experimentais			Conversão experimental		Conversão calculada		Desvio
T(°C)	C _A (M)	t(h)	X _{exp}	1-(1-X _{exp}) ^{1/F_g}	1-(1-X _{calc}) ^{1/F_g}	X _{calc}	(X _{exp} - X _{calc}) ²
...
...
...
SQD =							...

O processo iterativo realiza-se por cálculo da função $1-(1-X_{\text{calc}})^{1/F_g}$, com base nos valores das condições experimentais e valor de Ψ arbitrado, variando-se este último valor iterativamente até que a soma dos quadrados dos desvios (SQD) entre a conversão experimental e calculada, $\sum (X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}})^2$, seja mínima. Para este cálculo utilizaram-se as condições experimentais de $T = 25, 40, 60$ e 90°C , $C_A = 0,5$ e $1,0$ M e os tempos $t = 0,25, 0,5, 1, 2, 3$ e 4 h, num total de 48 pontos. Após a convergência, resultou um valor otimizado de $\Psi = 20041,8$. A comparação entre os valores experimentais e os estimados é apresentada na Figura 6.23.

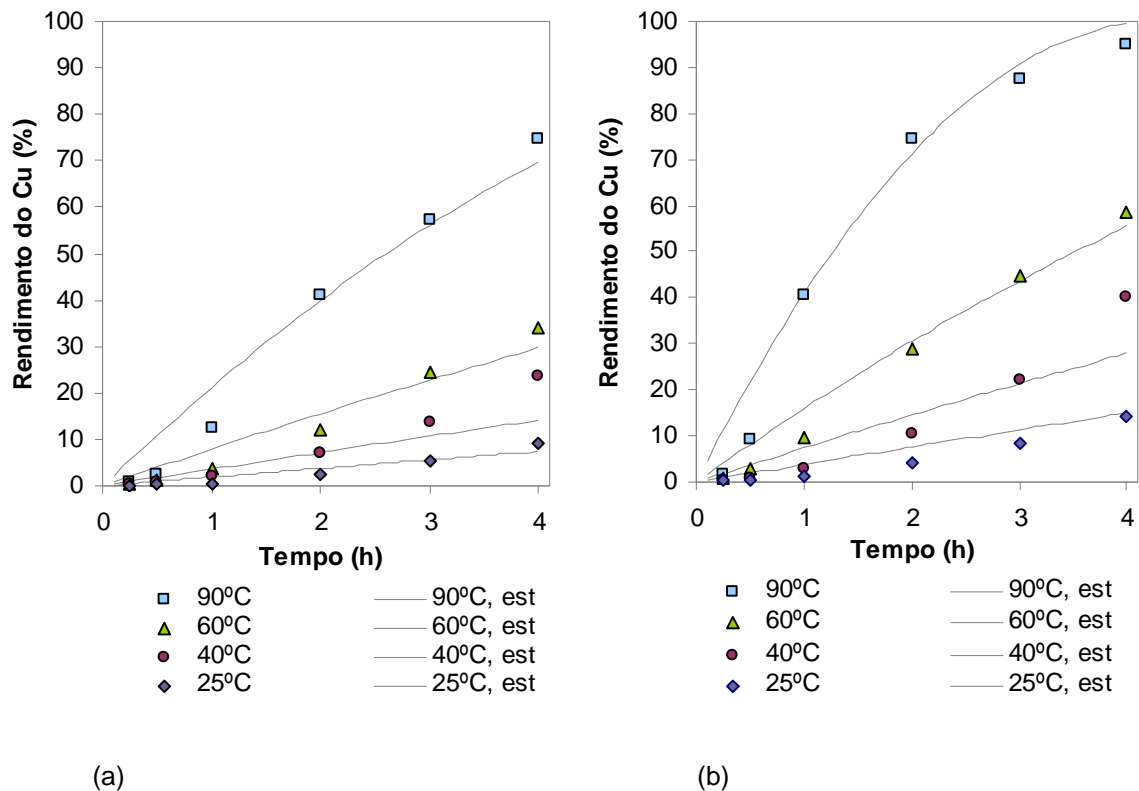


Figura 6.23 – Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo “Modelo do núcleo ou da partícula por reagir”, sendo o passo limitante o da reacção química, para a concentração do lixiviante: (a) 0,5M e (b) 1M.

Pode-se observar pela Figura 6.23 que para o factor de forma $F_g = 2$ se obtêm de uma forma geral, bons ajustes entre as curvas de conversão estimadas e os valores experimentais. De notar apenas que para as temperaturas mais altas não se verifica um ajuste nos tempos iniciais, no entanto como os melhores rendimentos são obtidos para tempos superiores a 2h pode-se considerar que o modelo obtido é uma aproximação muito razoável da cinética do processo de lixiviação do cobre. Foi determinado o coeficiente de correlação pelo quociente $(SQ_{\text{regr}} / SQ_{\text{Total}})^{1/2}$ tendo-se obtido o valor de 0,9525.

No caso de se considerar o factor de forma $F_g = 1$, os valores de E_a e n são respectivamente $7,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $1,1$, estando representada na Figura 6.24 a comparação entre as curvas de conversão experimentais e as estimadas pela aplicação do modelo. Para este factor de forma não se conseguem bons ajustes entre os valores experimentais e os estimados, sobretudo no caso das temperaturas mais elevadas em ambas as concentrações do lixiviante. Para as temperaturas mais baixas nas duas concentrações de HNO_3 , os ajustes obtidos são razoáveis, sendo o coeficiente de correlação global de $0,9840$.

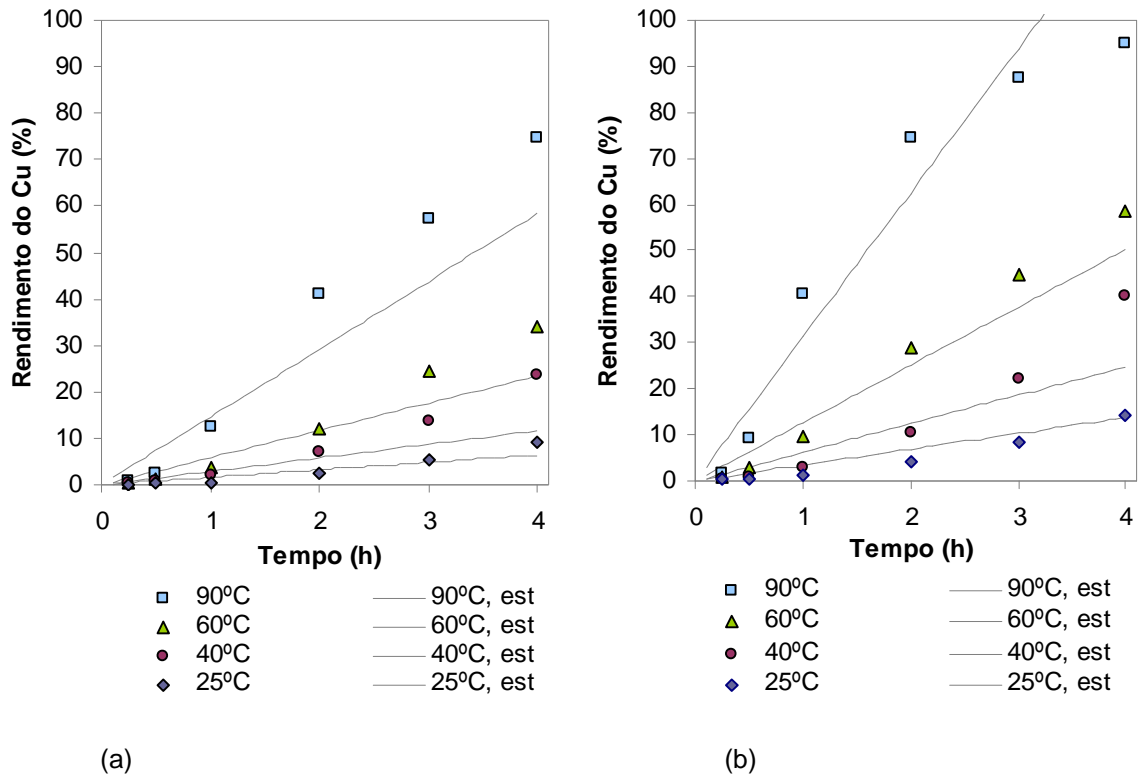


Figura 6.24 – Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo “Modelo do núcleo ou da partícula por reagir”, sendo o passo limitante o da reacção química, para a concentração do lixiviante: (a) 0,5M e (b) 1M.

Capítulo 7

Recuperação do Cobre por Extração com Solventes

No prosseguimento do tratamento químico dos resíduos de placas de circuito impresso e após o estudo e optimização da operação lixiviação, pretendeu-se fazer a separação e consequente recuperação do cobre, dos restantes metais que foram solubilizados em meio nítrico, durante a lixiviação. O estudo da separação do cobre consiste no desenvolvimento de um processo de extração por solventes com vista à sua recuperação num circuito de cristalização na forma de sulfato de cobre. Tal como já foi referido, o cobre é o metal que se encontra em maior concentração neste tipo de resíduo (20-30%) e dado o seu valor comercial, foi estudado um processo para recuperar este elemento por via hidrometalúrgica. Assim, por lixiviação das placas de circuito impresso e utilizando como solução lixiviante o ácido nítrico obtiveram-se nos vários ensaios de lixiviação soluções aquosas ricas em cobre (cerca de 10 g/L o que corresponde a 95% do cobre existente em média nas placas de circuito impresso) e que contém também outros elementos que estão presentes na constituição das placas de circuito impresso e que são solubilizados juntamente com o cobre, por acção deste ácido. Este licor de lixiviação é processado posteriormente por

extracção com solventes para separar o cobre dos restantes elementos. A solução de cobre resultante da operação de extracção com solventes foi sujeita a uma cristalização para obtenção de cobre como sulfato.

A extracção com solventes ou extracção líquido – líquido é portanto uma técnica que pode ser utilizada para o tratamento de resíduos que contêm metais permitindo a sua recuperação, contribuindo dessa forma para a conservação dos recursos naturais e protecção do meio ambiente.

A aplicação da extracção por solventes à indústria teve a sua grande evolução em meados do século XX, em que foi aplicada em particular à recuperação/refinação do urânio. O sucesso obtido com este metal levou a que cerca de 15 anos mais tarde, esta técnica fosse também aplicada ao cobre. Após o sucesso também verificado com este metal, foram criadas muitas outras fábricas de extracção com solventes aplicadas a uma grande variedade de outros elementos químicos. Actualmente esta tecnologia tem aplicações variadas tanto a nível laboratorial como industrialmente, nomeadamente em química preparativa, purificação de produtos de reacções, na extracção de metais de minérios, na separação de compostos aromáticos e não-aromáticos, na refinação do petróleo etc. A extracção com solventes é uma tecnologia eficiente, selectiva, e se aplicada de forma adequada, economicamente viável [166].

7.1 Fundamentos teóricos de extracção com solventes

A extracção com solventes é uma operação unitária em que uma fase aquosa (solução aquosa) contendo uma ou várias espécies metálicas (solutos) que se pretende que sejam extraídos, é contactada com uma fase orgânica que é imiscível na fase aquosa, e que contém os reagentes que extraem selectivamente as referidas espécies. Esta reacção é reversível, ou seja as espécies metálicas podem ser re-extraídas para outra fase aquosa, fazendo variar as condições do sistema [167,168]. Este conjunto de operações conduz à recuperação das espécies metálicas, bem como de um modo geral, à sua concentração em solução. Simultaneamente a fase orgânica é regenerada podendo ser novamente usada. (Figura 7.1)

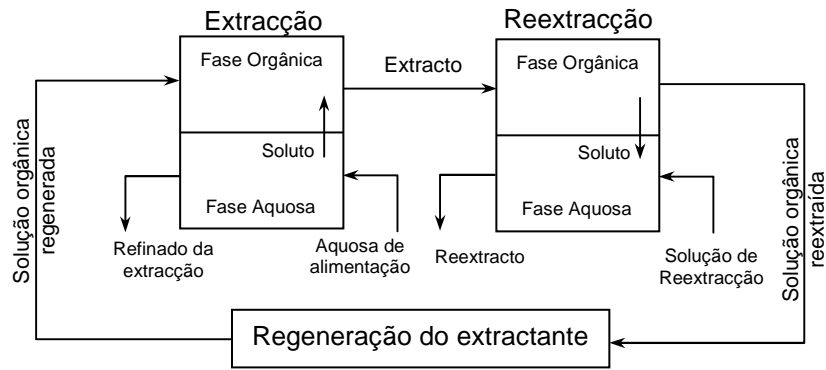


Figura 7.1 – Esquema do processo de extração por solventes.

Na prática, o solvente contendo o extractante reactivo responsável pela extração do soluto é misturado com a solução aquosa, formando uma fase dispersa, sob a forma de gotículas, numa fase contínua. As fases são posteriormente separadas por coalescência da fase dispersa, repetindo-se a operação tantas vezes quantas as necessárias para uma eficiente extração do soluto (espécies metálicas). Tratando-se de uma operação unitária, ela está necessariamente interligada não só com a lixiviação que a antecede como também com as operações que se lhe seguem como por exemplo a electrólise.

Na extração com solventes é promovido o contacto entre as duas fases líquidas (aquosa e orgânica), total ou parcialmente imiscíveis, ocorrendo a transferência de um ou mais solutos de uma delas para a outra, sendo portanto alcançado um equilíbrio de distribuição (de um soluto X), entre as duas fases aquosa e orgânica líquidas [169,170]. Este equilíbrio obedece a uma constante termodinâmica, sendo caracterizado por um coeficiente de distribuição ou de partição D , expresso pela razão entre as concentrações totais do soluto nas duas fases.

$$D_X = \frac{[X]_{org}}{[X]_{aq}} \quad (7.1)$$

Este coeficiente permite determinar a afinidade que o soluto tem para cada uma das fases e assim definir a sua eficiência de extração. Outro parâmetro também considerado importante é a percentagem de extração, E , que permite concluir sobre a capacidade de um solvente conseguir extrair um ião metálico de uma fase aquosa para uma fase orgânica, podendo ser definido por;

$$E_X = 100 \times \frac{\frac{O}{A}[X]_{org}}{\left(\frac{O}{A}[X]_{org} + [X]_{aq}\right)} \quad (7.2)$$

Na expressão, O/A representa a razão volumétrica entre as fases orgânica e aquosa.

No caso de haver mais de um soluto extraído (por exemplo os metais X e Y), interessa avaliar a selectividade do extractante, que pode ser determinada através de vários parâmetros. Um deles é o factor de separação β , o qual é definido pela razão entre os coeficientes de distribuição de cada uma das espécies X e Y.

$$\beta_{XY} = \frac{D_X}{D_Y} \quad (7.3)$$

No numerador utiliza-se geralmente o coeficiente da espécie que tem maior afinidade para o extractante, sendo nestas condições o factor de separação sempre superior à unidade. Outra forma de calcular a selectividade é através do quociente entre as percentagens de extracção das duas espécies, podendo também ser utilizada como alternativa a razão entre a concentração da espécie principal (i) e as concentrações das espécies contaminantes (j \neq i) existentes na fase orgânica, assim a selectividade S_i vem:

$$S_i = \frac{[X_i]_{org}}{\sum [X_j]_{org}} \quad (7.4)$$

Uma outra hipótese é calcular a razão entre a concentração da espécie principal (i) e a soma das concentrações de todas as espécies (j) existentes na fase orgânica, incluindo também a espécie principal (i), ou seja, a selectividade será calculada por:

$$S_i = \frac{[X_i]_{org}}{[X_i]_{org} + \sum [X_j]_{org}} \quad (7.5)$$

7.1.1 Método de McCabe-Thiele

Para determinar as condições de funcionamento de um processo de extracção com solventes, é necessário conhecer as curvas de equilíbrio relativas à distribuição das espécies entre as fases orgânica e aquosa. O método de McCabe-Thiele permite através da representação gráfica dos dados das concentrações das espécies em ambas as fases (curva de equilíbrio ou isotérmica de equilíbrio) determinar o número necessário de andares para atingir a eficiência pretendida. Este cálculo é feito por balanços mássicos e pela determinação das condições de equilíbrio em cada andar tendo por base as respectivas isotérmicas [146]. Num andar, as fases orgânica e aquosa encontram-se em contacto havendo transferência de massa entre si até as concentrações atingirem um equilíbrio. Assim, para escrever a equação que traduz o balanço mássico de um andar de extracção,

considera-se x_0 e y_2 as concentrações iniciais do soluto, x_1 e y_1 as concentrações em equilíbrio e A/O a razão entre os volumes das fases aquosa e orgânica que são constantes durante o processo extractivo:

$$(y_1 - y_2) = (x_0 - x_1) A/O \quad \text{ou} \quad (y_1 - y_2) / (x_1 - x_0) = - A/O \quad (7.6)$$

Esta equação representa um segmento de recta de declive $- A/O$ e que é traçada desde o ponto inicial (x_0, y_2) até ao ponto final (x_1, y_1) , tendo a designação de linha operatória do andar (Figura 7.2). No caso do balanço mássico global para um processo com vários andares em contracorrente obtém-se a seguinte equação:

$$(y_1 - y_0) = (x_0 - x_3) A/O \quad \text{ou} \quad (y_1 - y_0) / (x_0 - x_3) = A/O \quad (7.7)$$

Esta equação define uma recta de declive A/O e designa-se Linha operatória global. A figura ilustra graficamente o método de McCabe-Thiele para determinar o número de andares num processo de extracção.

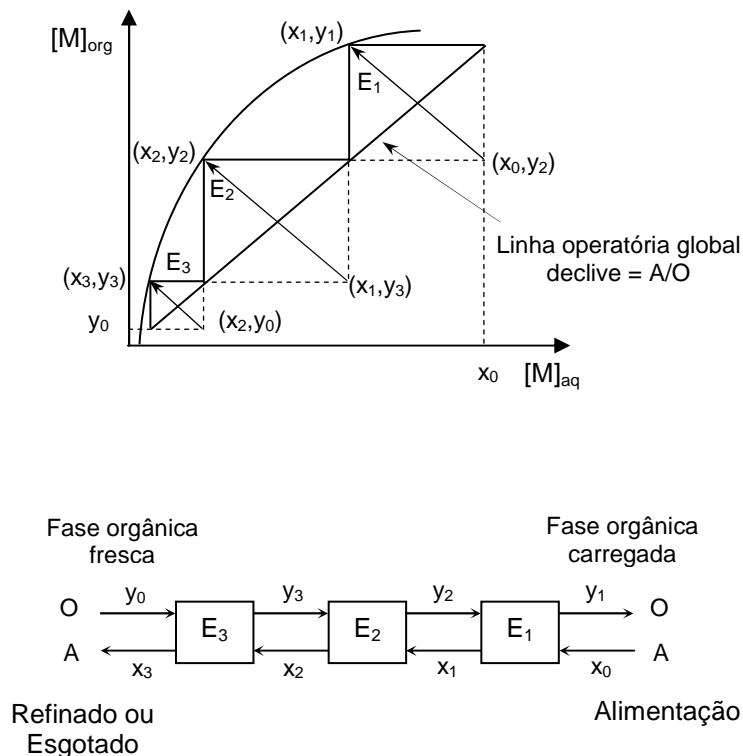


Figura 7.2 – Método gráfico de McCabe-Thiele para determinação do número de andares num processo de extração com solventes em contracorrente.

7.2 Fase orgânica

A fase orgânica é constituída por: uma substância denominada extractante, que é o responsável directo pela extracção do soluto por possuir grupos activos susceptíveis de formar ligações químicas estáveis, e uma substância denominada diluente onde é dissolvido o extractante. O solvente pode ainda conter outra substância, o modificador que tem a função de quebrar emulsões estáveis entre a fase orgânica e a fase aquosa e facilitar também a dissolução das espécies extraídas.

7.2.1 Tipos de extractantes

Em hidrometalurgia, a maior parte dos processos de extracção de metais dissolvidos em solução aquosa envolve reacções químicas. O tipo de reacção depende dos extractantes utilizados e da especiação dos metais em solução. Os extractantes utilizados podem pertencer a diversas classes de compostos orgânicos, tais como: extractantes ácidos; extractantes básicos; extractantes de solvatação e extractantes quelantes [169-171].

Os **extractantes ácidos** funcionam como permutadores catiónicos, formando complexos estáveis com os metais na fase orgânica e dividem-se em ácidos organofosforados, ácidos carboxílicos e ácidos sulfónicos. Os **extractantes básicos** actuam como permutadores aniónicos, formando aductos na fase orgânica e dividem-se em aminas primárias, secundárias e terciárias e sais de amónio quaternário. Os **extractantes de solvatação**, extraem os metais em formas neutras por solvatação e dividem-se em ésteres fosforados, sulfuretos fosfínicos, cetonas, ésteres, entre outros. Os **extractantes quelantes**, formam quelatos com os metais na fase orgânica e dividem-se em hidroxioximas, óxinas e β -dicetonas [172].

- **Requisitos do extractante**

Para que a operação de extracção com solventes seja eficiente, é necessário que o reagente escolhido para a recuperação e purificação dos metais presentes na solução aquosa de lixiviação cumpra um determinado número de critérios [173]:

1. Permitir a extracção selectiva do metal desejado, a partir da solução aquosa em que este está dissolvido. Esta solução é geralmente uma solução de lixiviação específica.
2. Permitir a reextracção do metal, de forma a obter uma solução a partir da qual o metal desejado possa ser recuperado. As formas de recuperação posterior do metal incluem por exemplo a electrólise e a cristalização dos sais.

3. Ser estável química e fisicamente durante o processo de extracção com solventes, de forma a poder ser reciclado após extracção e reextracção as vezes necessárias, sem que sofra perda física ou quebra química.
4. O extractante deve estar de acordo com as rigorosas normas ambientais e de trabalho vigentes não sendo alteradas as suas propriedades por contacto com o metal.
5. As cinéticas de extracção e reextracção devem ser suficientemente rápidas para permitir que ao nível industrial o processo decorra num tempo aceitável.
6. O extractante deve ser solúvel, tanto estando carregado como não, num diluente de preferência pouco dispendioso, que também ele deve estar de acordo com as rigorosas normas ambientais e de trabalho vigentes. Deve no entanto ser pouco solúvel na fase aquosa de onde se pretende extrair o metal.
7. No circuito, a relação entre as fases aquosa e orgânica deve ter valores razoáveis tendo em conta a ocorrência do arrastamento.
8. O extractante não deve transferir espécies nocivas da etapa de reextracção para a extracção.
9. O extractante não deve ter um custo elevado, para que a recuperação do metal seja economicamente atractiva.

7.3 Ensaios de extracção com solventes

O estudo do processo de separação por extracção com solventes envolve várias etapas sucessivas que são, a optimização do processo de extracção, determinação das isotérmicas de equilíbrio de extracção, determinação de isotérmicas de equilíbrio de re-extracção e por fim a simulação de um circuito completo de extracção/re-extracção. Todos estes passos foram estudados neste trabalho sendo apresentados de seguida.

7.3.1 Solução aquosa inicial

Dos diferentes ensaios realizados durante o estudo do processo de lixiviação das PCI's, resultaram várias soluções aquosas em meio nítrico, tendo sido misturadas aquelas que continham maior concentração em cobre, dando origem a uma solução cuja concentração neste metal era de cerca de 10 g/L, sendo os restantes elementos: 1,5 g/L Zn; 1,2 g/L Pb;

0,3 g/L Fe; 0,08 g/L Ni; 0,4 g/L Al; 0,5 g/L Ca e 0,04 g/L Sn. O pH natural desta solução tinha um valor de 0,7.

7.3.2 Solução orgânica

7.3.2.1 Selecção do extractante

Existe actualmente uma grande variedade de extractantes usados em hidrometalurgia e que estão disponíveis comercialmente, apresentando-se no Quadro 7.1 alguns extractantes orgânicos existentes no mercado e em desenvolvimento.

Os extractantes usados para extrair o cobre (II) de soluções de lixiviação ácidas são geralmente hidroxioximas, em especial cetoximas e aldoximas conhecidas pela sua natural selectividade relativamente a este metal [174,170,171]. Por vezes, a mistura destas duas substâncias é vantajosa permitindo tanto uma melhor cinética de extracção, como uma reextracção mais fácil. As empresas Cognis e Cytec comercializam ambas hidroxioximas com os nomes comerciais respectivamente LIX e Acorga, sendo precisamente desta última marca o reagente escolhido para extractante neste trabalho. O Acorga M5640, da classe das hidroxibenzoximas, tem sido usado na extracção de Cu(II) tanto de meios sulfato como nitrato sendo um reagente selectivo para este metal, mais especificamente no que respeita ao contaminante ferro. Este é um extractante muito forte permitindo normalmente extracções na ordem dos 95% de cobre [175-177].

Este tipo de extractantes funcionam como ácidos e quelantes, promovendo a troca iónica entre o H⁺ da molécula orgânica e o catião metálico, extraíndo-o e estabilizando-o na fase orgânica como um quelato, A equação simplificada que descreve esta reacção é,



onde HA representa o extractante orgânico ácido

Quadro 7.1 – Tipos de Extractantes [174]

Classe de extractantes	Tipo	Exemplos	Fabricante	Uso comercial
Extractantes Ácidos	Ácidos carboxílicos	Ácidos nafténicos, versáticos	Shell Chemical Co.	Separação Cu/Ni, extracção de níquel, recuperação de lítio.
	Ácidos alquil fosfóricos	Ácidos dialquil fosfóricos e análogos de enxofre	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (DP-8R, DP-10R, TR-83, MSP-8); Bayer AG (D2EHPA BaySolvex puro); Albright & Wilson Americas (D2EHPA).	Extracção de urânio, terras raras, separação de Ni/Co, extracção de zinco, etc.
		Ácidos alquil fosfónicos	Ácido 2-etilhexil fosfónico e análogos com enxofre.	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PC-88A); Albright & Wilson Americas (Ionquest 801), Tianjin Beichen, China (P507).
	Ácidos alquifosfínicos	Ácidos dialquil fosfínicos e análogos de enxofre.	Cytec Inc. (CYANEX 272, 302 e 301); Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PIA-8).	Separação de Ni/Co, extracção de Zn e Fe, separação de terras raras.
	Ácidos aril sulfónicos	Ácido dinonil naftaleno sulfónico.	King Industries Inc. (Synex 1051)	Extracção de Mg.
Extractantes Ácido-quelantes	Hidroxioximas	α e β - hidroxioximas	Cognis Inc. (reagentes LIX); Cytec Inc (reagentes Acorga)	Extracção de cobre, níquel.
	β - dicetonas	LIX 54	Cognis Inc.	Extracção de cobre da solução amoniacal.
	Ácidos hidroxâmicos	LIX 1104	Cognis Inc.	Propostos p/ reprocessamento de combustíveis nucleares, extracção de Fe e extracção de As, Sb e Bi dos electrólitos de cobre (nos tanques de electrólise).
Extractantes básicos	Aminas primárias	Primene JMT, Primene 81R	Rohm & Haas.	Sem uso comercial conhecido.
	Aminas secundárias	LA-1, LA-2	Rohm & Haas.	Extracção de urânio, vanádio e tungsténio.
	Aminas terciárias	Várias "alamine", em particular "Alamine" 336	Cognis Inc.	Extracção de urânio, extracção de cobalto de meio cloreto, extracção de vanádio, tungsténio, etc.
	Sais de amónio	Aliquat 336	Cognis Inc.	Extracção de vanádio, outros possíveis usos para crómio, tungsténio, urânio, etc.
	Amida mono-substituída			Separação do irídio/ródio.
Extractantes de solvatação e quelantes não iónicos	Trialkil guanidina	LIX 79	Cognis Inc.	Extracção do ouro da solução de cianeto
	Ésteres fosfóricos, fosfónicos e fosfínicos e análogos com enxofre	TBP (tributil fosfato), DBBP, TOPO (óxido de triocilfosfina), Cyanex 923, Cyanex 471X.	Union Carbide, Albright & Wilson, Daihachi Chemical Industry Co Ltd, Cytec Inc.	Refinado de U3O8, reprocessamento de combustíveis nucleares, extracção de Fe, separação de Zr/Hf, Nb/Ta, terras raras, extracção de ouro.
	Vários álcoois, cetonas, ésteres, éteres, etc	MIBK (metil isobutil cetona), etc.	Vários	Separação de Zr/Hf e Nb/Ta.
	Sulfóxidos alquilo e arilo	?	?	?
	Sulfuretos alquilo e arilo	Sulfuretos de di-n-octilo e di-n-hexilo	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (SFI-6), outros	Extracção de paládio, refinação de metais do grupo da platina.

Especificações do extractante, segundo o fabricante:

- Acorga M5640 – Extractante 2-hidroxi-5-nonil salicilaldoxima, contendo um modificador, do fabricante Avecia/Cytec, fórmula química exacta e peso molecular desconhecidos; densidade (25°C): 0.95-0.97; viscosidade (25°C): < 200 cp; ponto de inflamação: > 90°C. A estrutura química está representada na Figura 7.3.

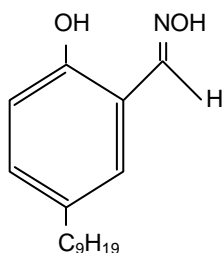


Figura 7.3 - Estrutura do Acorga M5640 – 2-hidroxi-5nonil salicilaldoxima.

7.3.2.2 Selecção do diluente

Como diluente da fase orgânica utilizou-se uma fracção do petróleo comercial, o Escaid 100 (diluente com 20% aromáticos). Não se utilizaram agentes modificadores porque o M5640 já contém na sua formulação um composto com essas propriedades.

7.4 Procedimento experimental

Para além das soluções aquosa e orgânica, foi também usada uma solução de NaOH – 4M para proceder ao acerto do pH nos ensaios em que se aumentou este parâmetro na solução aquosa inicial, para os valores pretendidos (1,0; 1,5 e 2,0) e uma solução de H₂SO₄ – 2,5M para a reextracção da fase orgânica carregada.

Os ensaios de extracção e reextracção foram realizados em ampolas de decantação agitadas em agitador orbital, à temperatura ambiente (23±3°C). A fase orgânica e a fase aquosa foram adicionadas na relação de volumes orgânica/aquosa (designando-se por O/A) desejada e procedeu-se de seguida à sua agitação aproximadamente a 1300 rpm, durante cerca de 20 minutos. Este tempo foi considerado suficiente para alcançar as condições de equilíbrio, o que foi demonstrado em ensaios preliminares onde foi observado que ao fim de 5 minutos as concentrações em ambas as fases eram praticamente constantes. Terminado o tempo de contacto entre as fases, procedeu-se à sua separação por decantação, seguida da

filtração de cada uma das fases usando para isso papéis de filtro adequados. A fase orgânica foi ainda sujeita a uma reextração, para fins analíticos, com H_2SO_4 (2,5M) para poder ser analisado o teor de metais extraídos. Foram então ambas as fases analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica (GBC 906 AA) para determinar a concentração dos metais e assim calcular a eficiência e selectividade atingidas.

O procedimento para a reextração analítica da fase orgânica consistiu em colocar numa ampola uma amostra de 2 mL da solução orgânica carregada com o metal, e contactá-la com 20 mL da solução de reextração (H_2SO_4 – 2,5M) durante cerca de 20 minutos. Findo este tempo, as duas fases foram separadas e a fase aquosa foi filtrada e posta num balão de 50 mL. Repetiu-se novamente este procedimento, juntando-se para isso mais 20 mL da solução de reextração aos 2 mL de solução orgânica e após o mesmo tempo de contacto, a solução aquosa foi filtrada e adicionada também ao balão de 50 mL o qual foi de seguida aferido com água desmineralizada. O reextracto assim obtido foi analisado por EAA. O valor obtido com este procedimento foi convertido desta fase (aquosa) para a fase orgânica tendo em consideração a relação de volumes usada ($O/A = 1/25$). Este método é fiável desde que se garanta que a reextração é completa, facto que foi confirmado nestes ensaios.

No final da operação de re-extração, a partir dos licores carregados foi produzido sulfato de cobre por cristalização, sendo este composto caracterizado pela técnica de difracção de raios-X, usando um difractorímetro Rigaku Geiserflex D/MAX III-C. Utilizou-se como fonte de emissão a radiação $K\alpha$ do cobre, emitida por uma ampola de ânodo de foco largo, operando sob uma tensão de 45 kV e uma intensidade de corrente de 20 mA, e monocromatizada por um cristal curvo de grafite. Utilizou-se uma velocidade de varrimento de $1,2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$

7.5 Resultados experimentais e discussão

Nos ensaios laboratoriais realizados com vista ao estudo da recuperação do cobre por extração com solventes, pretendeu-se avaliar a influência que o pH da solução aquosa inicial e a concentração do extractante teriam na eficiência da operação de extração, de forma a conseguir obter soluções finais o mais concentradas possível em cobre para minimizar os custos da recuperação deste metal nas operações subsequentes considerando tanto o caso da electrólise como da cristalização e minimizar a co-extração dos elementos contaminantes.

7.5.1 Influência do pH na extração

Para avaliar a influência do pH na eficiência da operação de extração do cobre, começou-se por determinar as implicações que o pH da solução aquosa inicial teria no processo de

extracção. Assim, procedeu-se ao acerto do pH da solução aquosa inicial por adição de uma solução de NaOH 4M. Deste procedimento resultaram 3 soluções aquosas a diferentes pH's que foram utilizadas nos ensaios com vista ao estudo deste parâmetro na extracção com solventes. Os pH's escolhidos para os ensaios foram 1, 1,5 e 2,0 tendo também sido feitos ensaios com a mesma solução inicial mas sem ter sido feito o acerto prévio do pH, ou seja os ensaios foram realizados ao pH natural da solução cujo valor era 0,7. No Quadro 7.2 apresenta-se a composição das várias soluções aquosas iniciais utilizadas nos ensaios de extracção.

Quadro 7.2 – Concentrações das soluções aquosas iniciais utilizadas nos ensaios de extracção com solventes do cobre.

pH solução aquosa inicial	Concentração (g/L)									
	Cu	Fe	Ni	Zn	Pb	Ag	Al	Sn	Ca	Sb
0,7	10,0	0,38	0,089	1,44	1,18	0,0031	0,42	0,028	0,48	0,017
1,0	8,4	0,28	0,081	1,48	1,04	0,0006	0,41	0,018	0,57	0,024
1,5	8,1	0,19	0,075	1,61	0,99	0,0005	0,40	0,026	0,57	0,020
2,0	8,0	0,20	0,081	1,24	0,98	0,0004	0,39	0,028	0,57	0,020

Observando as concentrações dos vários elementos presentes nas soluções iniciais a diferentes pH's, constata-se que de uma forma geral a concentração é menor para valores maiores de pH. Isto é explicado pelo facto de ao acertar o pH ao valor pretendido, ter sido necessário adicionar um determinado volume de uma solução concentrada de NaOH. A quantidade adicionada foi tanto maior quanto mais elevado era o valor do pH pretendido. Esta adição levou portanto à diluição da solução aquosa inicial. No entanto, no caso da prata, as concentrações obtidas para os pH's maiores são muito mais baixas o que não é explicado apenas pela diluição ocorrida, devendo ter havido precipitação durante o acerto do pH.

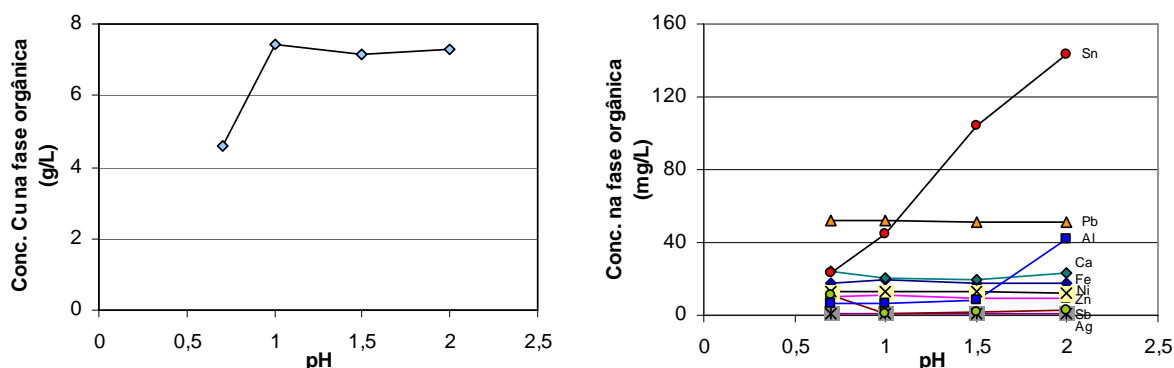
De forma a avaliar a eficiência de processo de extracção, foi estudado o comportamento do cobre e dos restantes elementos em condições de elevada carga no extractante, por serem estas as condições que normalmente ocorrem nos circuitos extractivos industriais, com o objectivo de concentrar ao máximo o metal a recuperar, de forma a minimizar os custos da sua recuperação. Para além disto, estas condições são as que vulgarmente correspondem à máxima selectividade pois quando carregado e quase saturado, o extractante terá apetência pelo metal com maior afinidade, inibindo a extracção dos restantes. Estas condições são conseguidas experimentalmente através de contactos usando relações O/A pequenas. Neste trabalho, testou-se a selectividade usando a relação O/A=1/10 e uma concentração do extractante de 15%v.

Quadro 7.3 – Concentração dos diferentes elementos na fase orgânica, após contacto com solução inicial a vários pH's.

pH Sol. Aq.inicial	Concentração (mg/L)									
	Cu	Fe	Zn	Pb	Ni	Ag	Sb	Ca	Al	Sn
0,7	4600	17,6	10,0	51,8	13,0	1,33	11,2	23,9	6,1	23,2
1,0	7425	19,5	11,5	52,5	12,8	0,98	0,6	20,7	6,3	44,9
1,5	7125	17,5	9,70	50,9	13,1	0,83	1,8	19,5	8,5	103,9
2,0	7300	17,3	9,43	51,4	12,0	0,93	2,4	23,6	42,3	143,3

Para o cobre, nas soluções em que foi feito o acerto do pH, é possível atingir uma concentração que varia entre 7,1 g/L e 7,4 g/L. Relativamente aos outros elementos as concentrações são na maioria dos casos constantes não variando com o pH, obtendo-se assim valores de equilíbrio residuais na fase orgânica. Verifica-se no entanto duas excepções, o estanho cuja concentração aumenta com o pH e o alumínio, que para pH = 2 tem um valor bastante superior ao observado para pH's mais baixos. No entanto como para este metal, as concentrações são ainda assim baixas, apenas o estanho é considerado como principal contaminante do cobre. A partir do resultados obtidos, seleccionou-se o pH = 1 como sendo o ideal para o desenvolvimento do processo uma vez que a este valor se obtém uma fase orgânica carregada com cerca de 7,4 g/L de Cu, não sendo portanto necessário aumentar o pH para obter orgânicas mais carregadas em cobre. Prevê-se assim, que esta fase esteja contaminada com cerca de 52,5 mg/L Pb, 20,7 mg/L Ca, 19,5 mg/L Fe, 0,6 mg/L Sb, 12,8 mg/L Ni, 11,5 mg/L Zn, 6,3 mg/L Al, 0,98 mg/L Ag e 44.9 mg/L de Sn.

Na Figura 7.4 encontra-se representada a concentração do cobre e dos restantes elementos na fase orgânica em função do pH inicial da fase aquosa.


Figura 7.4 – Concentrações na fase orgânica (15%v M5640) do cobre e restantes elementos, em função do pH, utilizando condições de elevada selectividade, O/A=1/10.

De forma a avaliar a selectividade da fase orgânica para o cobre, calculou-se através de 2 parâmetros a pureza da fase orgânica obtida:

- Razão entre a concentração do cobre e a soma das concentrações dos restantes elementos, em g/L (equação 7.4)
- Razão entre a concentração do cobre e a soma das concentrações de todos os elementos incluindo o cobre, em g/L. Neste caso é uma medida directa da pureza em cobre, obtendo-se uma fracção mássica entre 0 e 1 (equação 7.5)

Na Figura 7.5, encontra-se representada a evolução destes dois parâmetros de selectividade em função do pH. A razão entre a concentração de Cu e a concentração dos outros elementos, (Figura 7.5-a) é máxima para pH = 1, dado que para valores de pH superiores o cobre na fase orgânica é constante verificando-se no entanto o aumento do principal contaminante, o estanho. Para efeitos comparativos, também se representa na figura o mesmo parâmetro calculado para a solução aquosa inicial, sendo bastante visível o aumento de pureza conseguido na fase orgânica (a razão de concentrações passa de 2,5 para 24,1-43,8). Na Figura 7.5-b pode-se observar a pureza em cobre da fase orgânica verificando-se também um máximo a pH = 1, e passando a pureza em cobre de 0,715 na fase aquosa inicial para 0,978 na fase orgânica carregada.

Com base em todos os resultados obtidos, confirma-se que o pH=1 é o mais adequado para a extracção do cobre, porque permite atingir elevadas recuperações deste metal e também uma maior selectividade deste em relação aos restantes elementos.

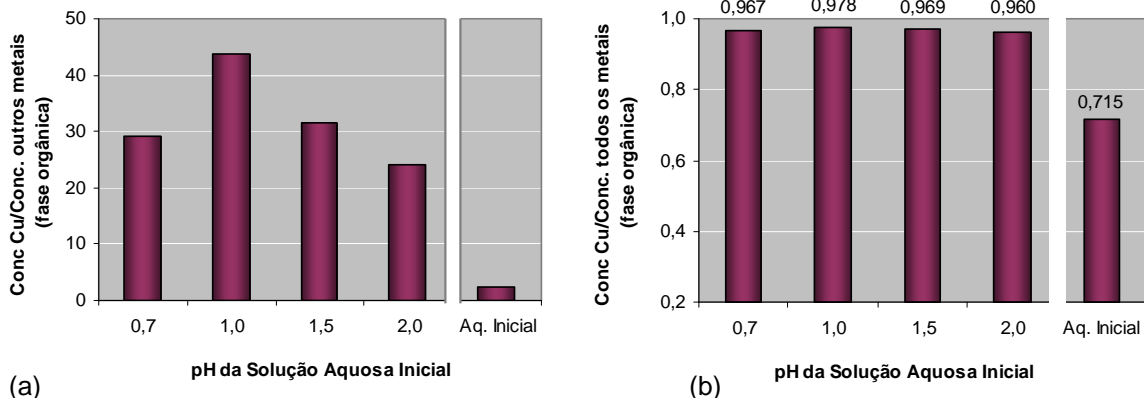


Figura 7.5 - Selectividade para o cobre na fase orgânica expressa por: (a) razão entre a concentração do cobre e os outros elementos; (b) razão entre a concentração do cobre e todos os elementos, incluindo o cobre. Condições: Fase orgânica 15%v M5640 e O/A=1/10.

7.5.2 Influência da concentração do extractante

Na continuação do estudo da eficiência da operação de extracção do cobre, avaliou-se também a influência da concentração do extractante, para as concentrações de 10, 15 e 20%v. As restantes condições experimentais permaneceram constantes, nomeadamente o pH cujo valor seleccionado como já referido foi 1 e a razão de fases O/A=1/10. Estes ensaios foram também realizados em condições de elevada selectividade, para garantir elevadas cargas de cobre (metal principal) na fase orgânica. O efeito da concentração do extractante relativamente à concentração de cobre que é possível carregar na fase orgânica pode ser observado na Figura 7.6, verificando-se um aumento de 3,2 g/L para uma concentração do extractante de 10 %v, 7,4 g/L para 15%v até 8,8 g/L Cu para 20%v. Nota-se no entanto um decréscimo no declive da recta entre 15%v e 20%v comparativamente com o declive entre 10%v e 15%v. Relativamente ao teor dos outros metais, a maioria não apresenta variação significativa com a concentração do extractante, à excepção do estanho. A concentração deste metal varia entre 34,8-65,6 mg/L. As concentrações dos restantes metais são semelhantes às observadas nos ensaios onde se variou o pH.

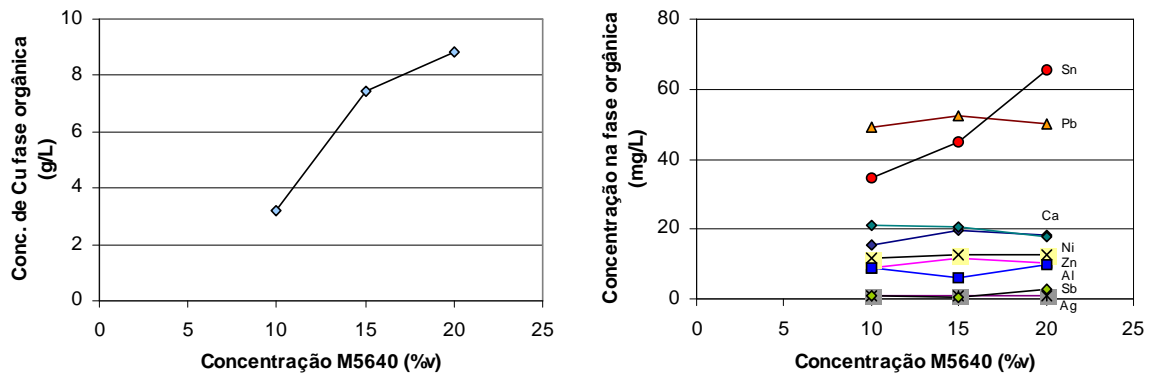


Figura 7.6 - Concentrações na fase orgânica (15%v M5640) do cobre e restantes elementos, em função da concentração do extractante M5640, com pH da solução inicial 1, utilizando condições de elevada selectividade, O/A=1/10.

Foi avaliada de novo a selectividade para o cobre no que respeita à concentração do extractante. Para tal foram calculados os mesmos parâmetros que anteriormente, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 7.7. A fase orgânica mais pura em cobre obteve-se para as concentrações de extractante 15%v e 20%v, com uma diferença entre elas desprezável. Para a concentração mais baixa de 10%v, observa-se um decréscimo acentuado da selectividade.

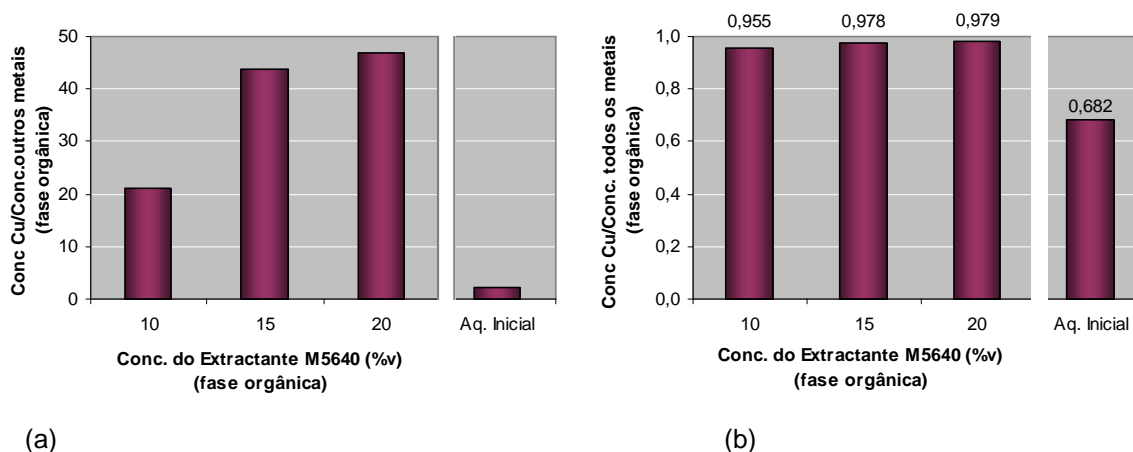


Figura 7.7 – Selectividade para o cobre na fase orgânica expressa por: (a) razão entre a concentração do cobre e os outros elementos; (b) razão entre a concentração do cobre e todos os elementos, incluindo o cobre. Condições: pH da solução aquosa inicial 1 e O/A=1/10.

Observando os resultados verifica-se que quanto maior a concentração do extractante melhor é a eficiência de extracção, e portanto maior é a concentração de cobre na fase orgânica sem haver no entanto perda da selectividade. Assim sendo e dado que ambas as concentrações mais elevadas do extractante (15%v e 20%v) apresentam boas eficiências de extracção, optou-se pelo solvente com a concentração de 15%v, uma vez que nos ensaios realizados com a concentração mais elevada houve dificuldade na separação das fases devido à formação de uma emulsão na fase orgânica. Este facto deveu-se à maior viscosidade da fase orgânica originada pelas elevadas concentrações de extractante e de cobre carregado (8,8 g/L de Cu). Estas condições de provável saturação devem ser sempre evitadas aquando de um processo a funcionar em contínuo.

7.5.3 Estudo da relação de fases

Com vista ao estudo do efeito da relação de fases na operação de extracção com solventes, foram realizados vários ensaios com diferentes razões O/A. O efeito da relação de fases foi avaliado através de uma série de ensaios com o extractante M5640 na concentração de 15%v, usando soluções aquosas iniciais com pH 0,7 e 1,0. As relações O/A testadas foram: 1/10, 1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1, 5/1 e 10/1. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 7.8, podendo-se constatar mais uma vez a afinidade do extractante para o cobre, metal este que apesar de estar presente em grande concentração continua a ser o mais extraído comparativamente com os restantes elementos, dos quais é o estanho o contaminante mais extraído com um valor máximo de 52%. Quanto aos outros elementos, a

sua extracção aumenta ligeiramente com o aumento da razão O/A não passando além dos 25%.

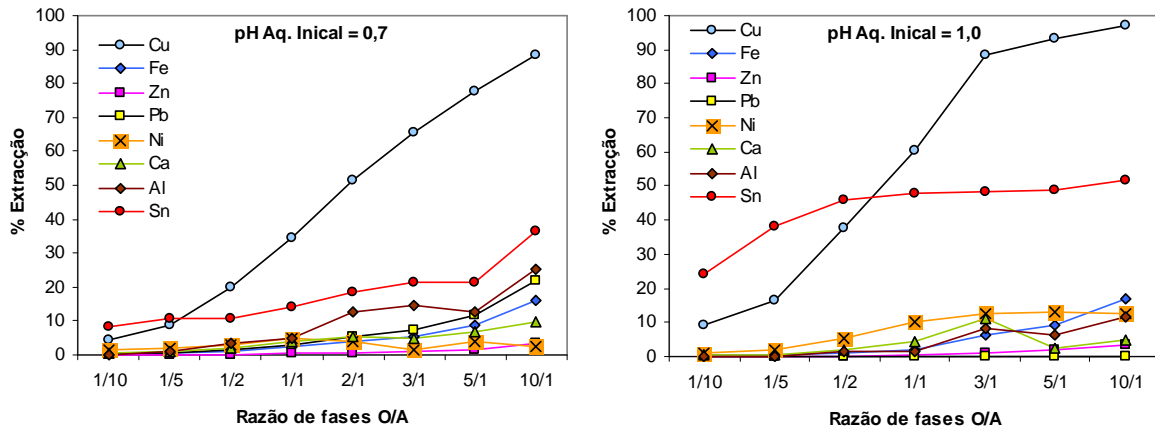


Figura 7.8 – Eficiência de extracção dos vários elementos com o extractante M5640 a 15%v em função da relação O/A, a partir de soluções aquosas com pH inicial 0,7 e 1,0.

7.5.4 Isotérmicas de extracção

A forma como os elementos presentes em solução se distribuem entre as fases aquosa e orgânica é descrita por isotérmicas de equilíbrio que são representações gráficas fundamentais para a elaboração de um processo extractivo. Assim, para a determinação dessas isotérmicas foram gerados experimentalmente vários pontos de contacto entre as fases aquosa e orgânica, através de diferentes relações O/A, que permitiram obter as concentrações de equilíbrio.

Neste trabalho determinaram-se para o cobre duas isotérmicas de equilíbrio, que foram obtidas a partir de duas soluções aquosas cujos pH iniciais eram 0,7 e 1,0 (Figura 7.9). Os valores da concentração dos elementos existentes nestas duas soluções são apresentados na Quadro 7.4. A isotérmica do cobre obtida a partir da solução aquosa com pH inicial 1,0 é claramente mais favorável, tanto no que diz respeito à carga máxima conseguida na fase orgânica (cerca de 8 g/L de Cu) como também pelos valores atingidos nas concentrações mais baixas uma vez que a curva se encontra aproximada do eixo das ordenadas o que indica que são gerados esgotados com menores concentrações e consequentemente são obtidos rendimentos de extracção maiores.

Quadro 7.4 - Concentrações dos elementos presentes nas soluções aquosas iniciais utilizadas na determinação das isotérmicas de equilíbrio de extracção.

pH solução aquosa inicial	Concentração (g/L)									
	Cu	Fe	Ni	Zn	Pb	Ag	Al	Sn	Ca	Sb
0,7	9,8	0,26	0,081	1,04	1,48	0,0006	0,44	0,023	0,5	0,013
1,0	9,8	0,26	0,081	1,09	1,43	0,0014	0,44	0,045	0,5	0,013

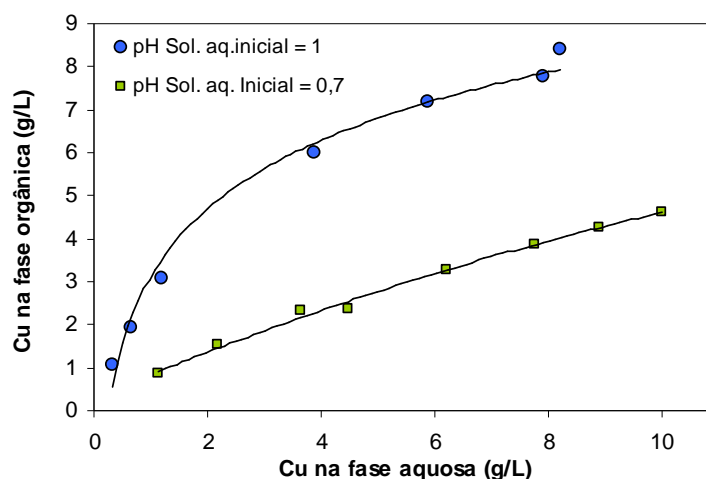


Figura 7.9 - Isotérmicas de equilíbrio de extracção do cobre, à temperatura ambiente, para o extractante M5640 a 15%v, a partir de fases aquosas iniciais a pH 0,7 e 1,0.

Quanto aos restantes elementos que estão presentes como contaminantes no circuito de extracção do cobre, não faz sentido a apresentação das respectivas isotérmicas por não existir propriamente um equilíbrio de distribuição entre ambas as fases como no caso do cobre, sendo os valores obtidos considerados residuais. Verificou-se no entanto que nem todos os metais apresentaram o mesmo tipo de comportamento. Para os elementos Pb, Fe, Zn, Al, Ca, Ni e Sb não foi possível encontrar uma correlação entre as concentrações observadas nas fases orgânica e aquosa, tendo-se representado as concentrações de equilíbrio, através da concentração de cada elemento na fase orgânica em função do teor de cobre nessa mesma fase, de forma a aferir se a carga de cobre influencia a co-extracção dos outros elementos presentes em solução. Os resultados são apresentados na Figura 7.10.

Relativamente aos metais Fe, Zn e Ni, as concentrações na fase orgânica foram sempre bastante baixas e praticamente constantes, sendo portanto independentes da concentração do metal principal (cobre) que se encontra também na fase orgânica, não sendo também

influenciadas pelo pH da solução aquosa inicial. Os teores de Fe, Zn e Ni foram aproximadamente 5,1-20 mg/L, 4,6- 12 mg/L e 7,9-13 mg/L respectivamente.

No Al, também se observaram concentrações bastante baixas nos ensaios realizados com a solução inicial a pH 1,0, tendo-se verificado concentrações mais elevadas deste metal para os ensaios a pH 0,7, no entanto em ambos os casos as concentrações mostraram ser independentes da concentração do cobre na fase orgânica. Os teores de Al foram 15-24 mg/L para pH 0,7 e 3,7-9,5 mg/L para pH 1,0.

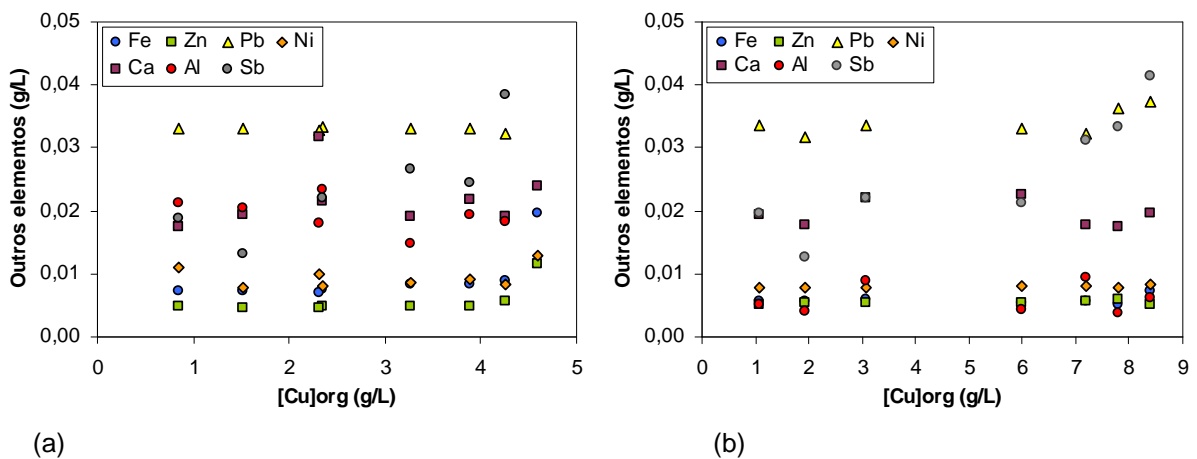


Figura 7.10 – Correlação entre as concentrações de equilíbrio dos elementos contaminantes na fase orgânica e a respectiva concentração em cobre, para o extractante M5640 a 15%v, a partir de fases aquosas iniciais com (a) pH 0,7 e (b) 1,0.

Quanto aos elementos Pb e Ca, verificou-se em ambos e também aos dois valores de pH, concentrações mais elevadas que nos elementos referidos anteriormente, mas mais uma vez também eles apresentam concentrações relativamente constantes e independentes da concentração do metal principal sendo os teores obtidos 32-52 mg/L e 18-32 mg/L respectivamente.

As concentrações observadas para o Sb foram bastante dispersas e tendencialmente crescentes variando desde 4,1-52 mg/L para pH 0,7 e 13-33 mg/L para pH 1,0.

No caso dos metais Sn e Ag considerou-se a existência de um comportamento passível da construção de isotérmicas próprias para estes elementos, ainda que para teores baixos e com curvas com baixa correlação. Os resultados são apresentados na Figura 7.11.

Para o Sn os teores verificados foram entre 2,7-15 mg/L para pH 0,7 e 8,4-45 mg/L para pH 1,0. As concentrações máximas para a Ag, observadas na fase orgânica foram 5,4mg/L a pH 0,7 e 3 mg/L a pH 1,0.

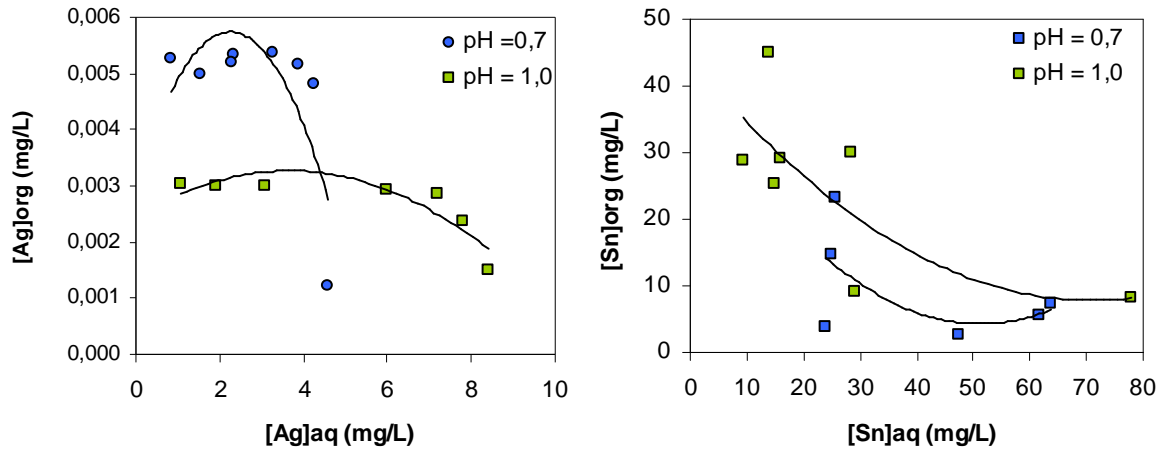


Figura 7.11 – Isotérmicas de equilíbrio de extração do Sn e Ag, à temperatura ambiente, para o extractante M5640 a 15%v, a partir de fases aquosas iniciais a pH 0,7 e 1,0.

7.5.5. Circuito de separação do cobre por extração com solventes

A partir dos dados de equilíbrio de extração determinados anteriormente, é possível fazer a simulação do processo global de separação do cobre, por andares em contracorrente. Para tal, utilizam-se as isotérmicas determinadas, que estabelecem as concentrações de equilíbrio em cada andar, conjuntamente com os balanços de massas, por andar e globais em cada operação. O cálculo foi realizado utilizando uma folha de cálculo, onde se estabeleceu um algoritmo que permitiu obter as concentrações em cada operação através de um processo iterativo de convergência.

Na operação de extração consideraram-se os seguintes dados como base de cálculo:

- Fase aquosa: solução de lixiviação contendo 9,8 g/L Cu e os restantes metais referidos anteriormente, cujas concentrações se encontram apresentadas na Quadro 7.4, em meio nítrico a pH=1.
- Fase orgânica: solução de extractante M5640 a 15%v em diluente Escaid 100. Considerou-se que inicialmente a concentração de cobre na solução orgânica seria zero, no entanto

este valor deverá ser ajustado em função dos resultados obtidos em ensaios de re-extracção que possam ser feitos posteriormente.

- Concentração no esgotado: valor requerido para a concentração final do metal na aquosa esgotada, consoante a eficiência de extracção pretendida e que funciona como valor de partida do processo iterativo. O valor usado para o início do processo foi 0,20 g/L Cu.

A simulação do processo de extracção do cobre em contracorrente e multi-estágios teve como objectivos:

- Conseguir uma eficiência de extracção máxima, isto é, a concentração do metal principal no esgotado que resulta da operação de extracção é mínima.
- Conseguir que a fase orgânica fique carregada o mais possível, para facilitar a sua posterior recuperação com custos reduzidos.

Utilizou-se um algoritmo de cálculo baseado na determinação, passo a passo, das concentrações em cada andar utilizando, sequencialmente, a curva de equilíbrio e a recta operatória, esta última representando os balanços mássicos em cada andar. Com base nos dados de partida, realiza-se o cálculo, andar a andar, variando sucessivos valores da relação de fases até se obter a convergência.

A simulação do processo de extracção em contracorrente do cobre está representada graficamente na Figura 7.12. Para uma alimentação contendo cerca de 10 g/L de Cu, a pH 1 e utilizando 4 andares em contracorrente na relação volumétrica $O/A = 1,32$ é possível antever um esgotado final com 0,10 g/L Cu o que corresponde a um rendimento de extracção de 98,9% e produzindo uma fase orgânica carregada com 7,5 g/L Cu.

Não se realizou o mesmo algoritmo de simulação do processo extractivo para os restantes elementos, porque estes se comportam apenas como impurezas co-extraídas, com pequenos teores. Assim para estes elementos menores não se pode aplicar uma distribuição de equilíbrio, andar a andar, podendo contudo a previsão das suas concentrações finais na fase orgânica, após a operação de extracção, ser feita através dos dados de equilíbrio experimentais atrás apresentados (Fig. 7.10), para uma concentração de cobre correspondente ao obtido na simulação (~7,5 g/L Cu).

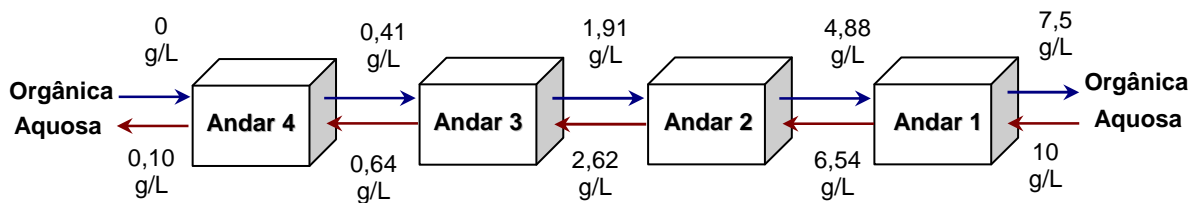
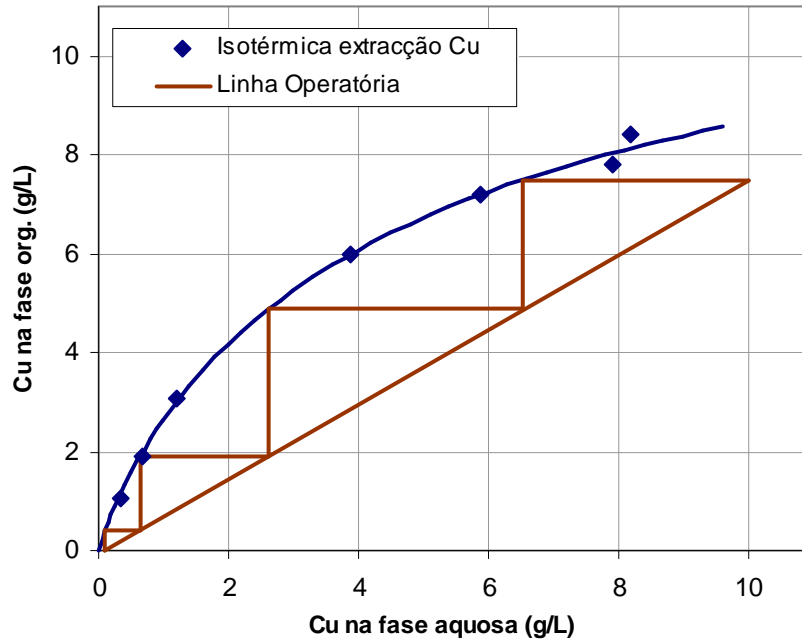


Figura 7.12 – Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da extração do cobre em contracorrente usando o extractante M5640 a 15%v, para uma relação de fases O/A = 1,32.

7.5.6 Estudo da operação de re-extração do cobre

Após o estudo da operação de extração por solventes, prosseguiu-se com o estudo da operação de re-extração que se realizou em meio de ácido sulfúrico. Nesta operação consideraram-se as possibilidades de recuperar o cobre por electrólise com a obtenção de cobre metálico ou em alternativa a recuperação do cobre por cristalização na forma de sulfato. Em ambos os casos as operações encontram-se englobadas num circuito fechado como se pode observar pela Figura 7.13

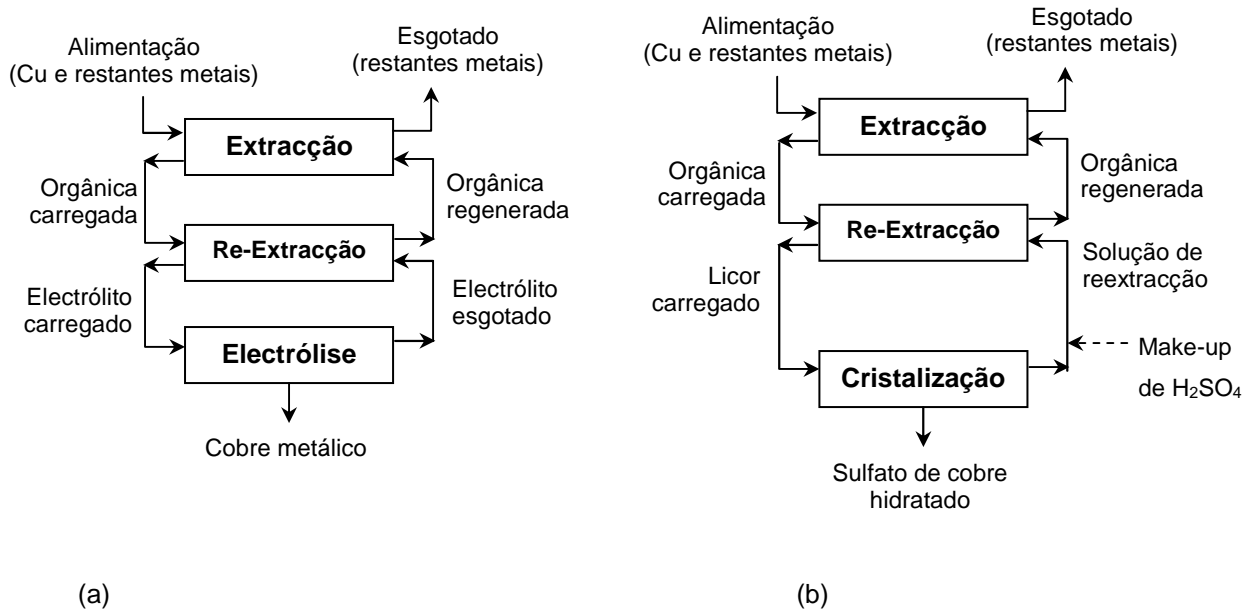


Figura 7.13 – Processo global da extração por solventes com as operações de recuperação do cobre por: (a) electrólise e (b) cristalização.

7.5.6.1 Preparação da fase orgânica

Para o estudo da operação de reextracção é necessário que a fase orgânica seja previamente carregada com cobre, antes de serem realizados os contactos entre a fase orgânica e uma fase aquosa apropriada para re-extrair o metal, e para obter um licor adequado à sua recuperação. Assim o extractante (M5640 a 15%v) da fase orgânica foi carregado por contacto com uma solução aquosa cuja concentração em cobre era de cerca de 10 g/L e pH=1 de forma a obter uma carga neste metal aproximadamente 7,5 g/L. Para conseguir obter esta carga num único contacto, é necessário determinar primeiro a relação de fases O/A através de um balanço de massas. Uma fase aquosa com uma composição inicial do metal x_0 é contactada com uma fase orgânica de composição inicial y_0 , ocorrendo transferência de massa entre ambas as fases até ser atingido o equilíbrio, cujas concentrações são (x_e, y_e) . Partindo da equação de balanço de massas 7.6 vem,

$$x_0 A + x_0 O = x_e A + y_e O \quad (7.8)$$

ou em alternativa,

$$\frac{(y_0 - y_e)}{(x_0 - x_e)} = - \frac{A}{O} \quad (7.9)$$

Sendo A e O os volumes das fases aquosa e orgânica respectivamente, esta equação representa uma recta que passa pelos pontos (x_0, y_0) e (x_e, y_e) tendo como declive $-A/O$, como se pode observar pela Figura 7.14. Assim, para se obter uma fase orgânica com cerca de 7,5 g/L de cobre é necessário um A/O de 2,14 ou um O/A de 0,47 ($-A/O = (7,5-0)/(6,5-10)$). Do contacto realizado experimentalmente resultou uma fase orgânica com 7,2 g/L de cobre, valor este próximo do pretendido. Foi feita a análise da fase orgânica resultante, encontrando-se no Quadro 7.5 os valores da concentração para todos os elementos considerados neste estudo.

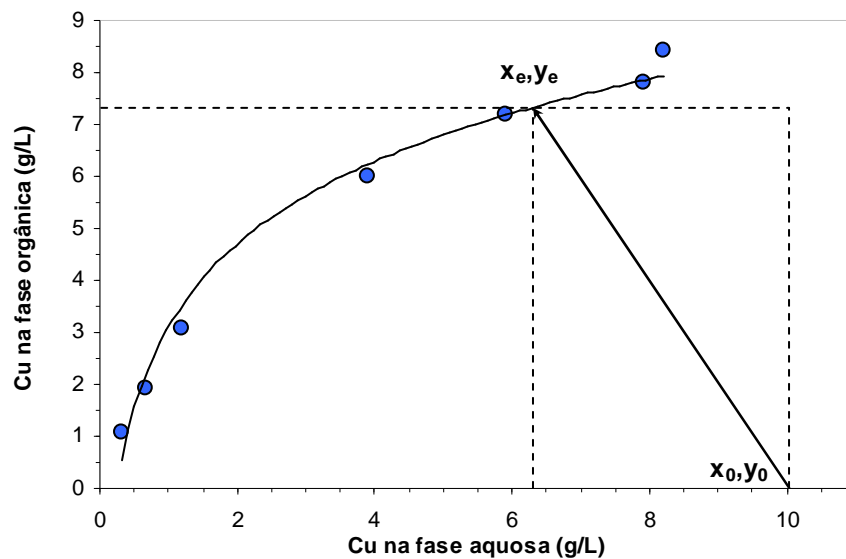


Figura 7.14 – Exemplificação do cálculo para a determinação do O/A de forma a obter uma fase orgânica com a carga em metal pretendida.

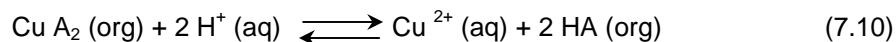
Quadro 7.5 – Composição da fase orgânica (M5640 a 15%) carregada com cobre.

Concentração (g/L)									
Cu	Fe	Ni	Zn	Pb	Ag	Al	Sn	Ca	Sb
7,2	0,01	0,003	0,005	0,035	0,0001	0,01	0,02	0,006	0,004

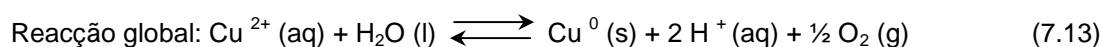
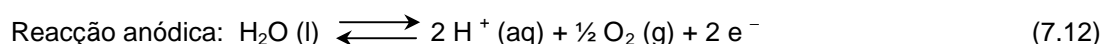
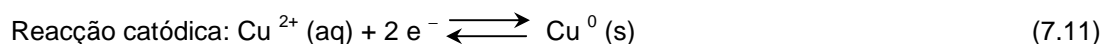
7.5.6.2 Re-extracção do cobre num circuito de recuperação por electrólise

Considerando que o cobre pode ser recuperado através de uma operação de electrólise, após esta operação o electrólito esgotado pode ser utilizado como solução de re-extracção. A massa de metal depositada na electrólise é compensada pela massa de metal transferida da fase orgânica para a fase aquosa na re-extracção. O balanço ao ácido permite comprovar

que este processo é auto-suficiente no que respeita ao H^+ . Considerando a equação de re-extracção, verifica-se que se consomem 2 moles de H^+ por cada mole de cobre que é removida do extractante.



Durante a electrólise ocorrem as seguintes reacções:



Como se pode verificar, pelas equações, por cada mole de cobre que é depositada são geradas 2 moles de H^+ pela reacção anódica. Teoricamente o sistema funciona sem ser necessário qualquer compensação exterior o que é muito favorável.

Industrialmente a electrólise do cobre realiza-se em meio de ácido sulfúrico com valores típicos de entrada 150-200 g/L de H_2SO_4 e de saída do electrólito de 175-230 g/L de H_2SO_4 . A acidez elevada tem vantagens para aumentar a condutividade e controlar a velocidade de deposição do cobre e assim obter cátodos com boas características superficiais. Relativamente ao cobre, a electrólise evolui até um determinado teor deste metal, o qual não deve baixar mais do que esse valor, para evitar a redução da eficiência da corrente eléctrica e o aparecimento de problemas difusionais. Os teores típicos de cobre nos electrólitos carregado e esgotado são de 45-60 g/L e 30-40 g/L respectivamente, podendo no entanto ser encontrados outros valores em alguns processos.

Partindo destes pressupostos utilizou-se como fase aquosa de re-extracção uma solução aquosa que simulava a composição de um electrólito esgotado proveniente da operação de electrólise. A composição da aquosa de re-extracção era: 200 g/L H_2SO_4 e 35 g/l de cobre (em meio sulfato).

Para estudar a eficiência de re-extracção desta solução, foram realizados contactos com diferentes relações de fases (1/5, 1/3, 1/1, 3/1, 5/1), usando como fase orgânica a solução de M5640 a 15% carregada com 7,2 g/L de cobre. Pelos resultados obtidos (Figura 7.15), constata-se que a re-extracção do cobre aumenta com a relação A/O, obtendo-se cerca de 89%.

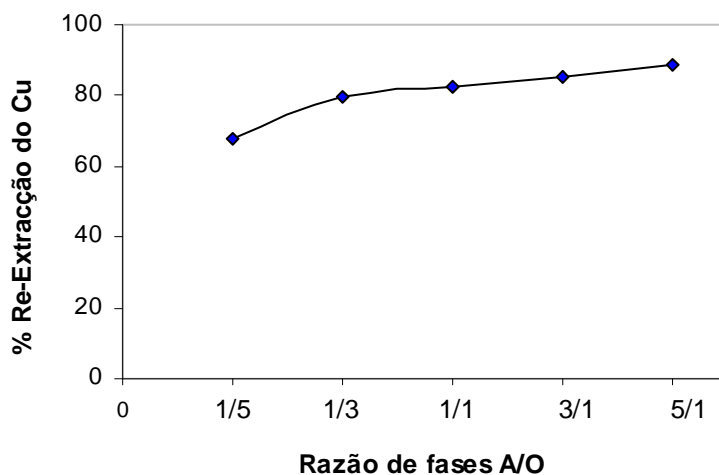


Figura 7.15 – Eficiência de re-extracção do cobre, em função da relação A/O, usando uma solução aquosa de re-extracção com 200 g/L de H_2SO_4 e 35 g/L de cobre e uma fase orgânica carregada com 7,2 g/L de cobre.

Quanto aos elementos contaminantes obtiveram-se rendimentos mais baixos, não sendo possível representá-los a todos porque os respectivos teores ficaram abaixo dos limites de determinação analítico. Os valores obtidos para as concentrações dos elementos contaminantes nas fases aquosa e orgânica são apresentados no Quadro 7.6, podendo-se verificar que são todos muito baixos o que faz prever que a contaminação do produto final será muito pequena.

Quadro 7.6 – Gammas de teores de concentração dos elementos contaminantes nas fases aquosa e orgânica após a operação de re-extracção, obtidos nos ensaios realizados a diferentes valores de O/A.

Fase	Concentração (mg/L)								
	Fe	Ni	Zn	Pb	Ag	Al	Sn	Ca	Sb
Orgânica regenerada	3-9	<3	3-5	<20	0,2-1	<10	<20	1-5	<4
Aquosa (re-extracto)	1-1,5	<0,2	0,5	<0,7	0,1	<5	<4	1-3	<1

Nota: As concentrações nas fases orgânicas podem resultar de leituras dos re-extractos obtidos para fins analíticos, ou então de balanços realizados a partir das fases aquosas. Foram sempre utilizados os valores mais apropriados às circunstâncias.

Procedeu-se de seguida à determinação da isotérmica de equilíbrio de re-extracção do cobre (Figura 7.16) obtida por contacto entre as fases orgânica carregada e aquosa de re-

extração, a diferentes valores de O/A e determinando as respectivas concentrações resultantes. Verifica-se que a curva está aproximada do eixo das abcissas com valores próximos de 1 g/L o que indica ser difícil atingir teores muito baixos de cobre. No entanto, este não é um resultado menos bom, uma vez que a solução de re-extração continha à partida 35 g/L de cobre, inibindo a re-extração. Considerando que a concentração inicial na fase orgânica era de 7,2 g/L de cobre e que se podem atingir valores um pouco abaixo de 1 g/L, conclui-se que a re-extração pode ser realizada nestas condições. Observa-se ainda que no topo da curva existe a tendência para a formação de um patamar, que corresponde a concentrações na fase aquosa de cerca de 60 g/L de cobre, que poderá ser o limite atingível nesta fase para as condições processuais utilizadas.

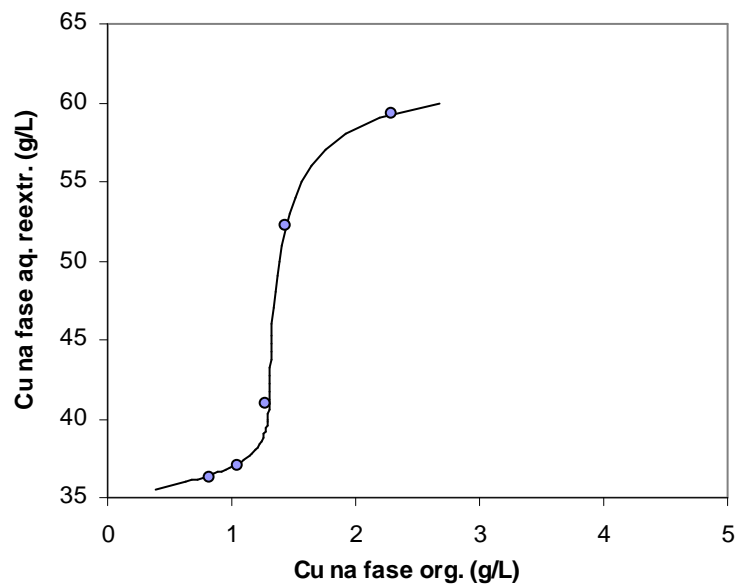


Figura 7.16 – Isotérmica de equilíbrio de re-extração do cobre à temperatura ambiente, usando uma solução aquosa com 200 g/L de H_2SO_4 e 35 g/L de cobre, com o extractante M5640 a 15% carregado com 7,2 g/L de cobre.

Integração no circuito de electrólise

Considerando a integração num circuito de electrólise, está representada na Figura 7.17 a simulação para a operação de re-extração em contracorrente com 200 g/L de H_2SO_4 e 35 g/L de cobre, podendo-se observar no diagrama correspondente o cálculo das concentrações em ambas as fases, por cada andar. De acordo com a simulação, a re-extração pode ser realizada em 3 andares, usando uma relação O/A=2,95, partindo de uma fase orgânica carregada com 7,5 g/L de cobre e obtendo uma fase orgânica com 0,72 g/L de cobre o que corresponde a um rendimento de 90%, sendo gerado um licor aquoso com 55

g/L de cobre. Este valor é compatível com a composição de um electrólito carregado a alimentar à operação de electrólise.

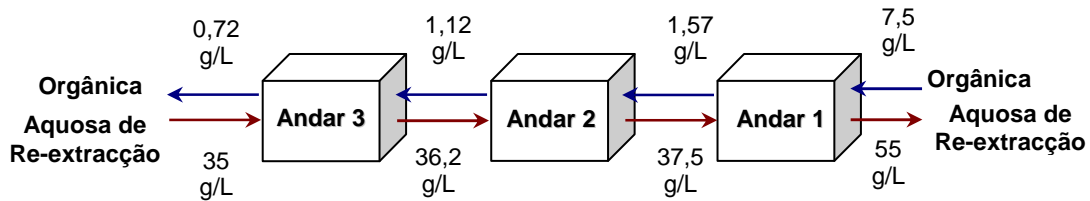
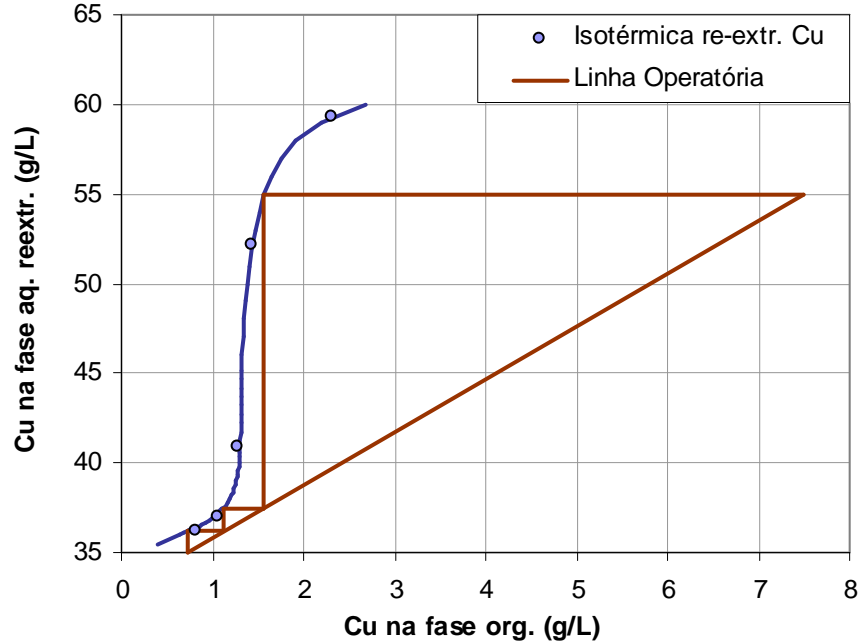


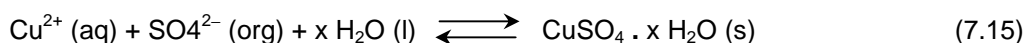
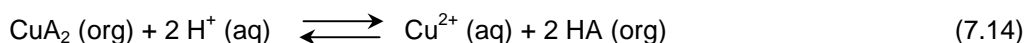
Figura 7.17 – Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da re-extracção do cobre em contracorrente com uma solução contendo 200 g/L de H_2SO_4 e 35 g/L de cobre, a partir do extractante M5640 a 15% carregado com 7,5 g/L de cobre e usando uma relação de fases $O/A=2,95$.

7.5.6.3 Re-extracção do cobre num circuito de recuperação por cristalização

No caso da recuperação do cobre ser feita por cristalização, as águas mãe contendo o cobre em condições de saturação pode ser recirculada à re-extracção após as necessárias reposições de reagentes e/ou água. A massa de metal que sai do circuito na forma de sal cristalizado é compensada pela massa de metal transferida entre a fase orgânica e a fase aquosa na re-extracção.

A cristalização do sulfato de cobre pode ocorrer de dois modos, levando ambos à saturação da solução para permitir que haja precipitação do sal: por diminuição da temperatura ou por evaporação da água. A primeira opção parece por princípio ser a mais adequada porque o sulfato de cobre é bastante solúvel e a evaporação da água é um processo dispendioso do ponto de vista energético. Para avaliar ambas as possibilidades, recorreu-se aos dados da solubilidade do sulfato de cobre em função da temperatura (Figura 7.18), verificando-se que a opção de evaporação é desaconselhada porque a solubilidade a quente é muito superior (270 g/L de cobre a 100°C comparativamente com 80 g/L de cobre à temperatura ambiente), sendo necessário evaporar uma grande quantidade de água o que tornaria o processo muito dispendioso.

Ao contrário, a hipótese de cristalizar a frio parece ser mais apropriada, uma vez que num processo a frio, a solubilidade prevista é menor (por exemplo, a solubilidade do CuSO_4 a 5°C é cerca de 60 g/L de cobre). Assim, obtendo-se uma solução mais concentrada na re-extracção, à temperatura ambiente, o cobre poderia ser recuperado por arrefecimento desse licor não havendo necessidade de evaporação. As águas-mães no final, seriam de novo recirculadas para a re-extracção, após reposição do nível de ácido, uma vez que neste circuito não há geração de ácido como acontece na electrólise. Será assim necessário adicionar o ácido necessário repondo-se também deste modo o nível de sulfatos que sai do circuito na forma de sulfato de cobre. As reacções de re-extracção (7.14) e cristalização (7.15) são as seguintes:



Nas considerações anteriores foi assumido o pressuposto de que só existiriam em solução os iões SO_4^{2-} e Cu^{2+} resultantes do sulfato de cobre, mas neste processo existem ainda iões sulfato provenientes do H_2SO_4 que influenciam a solubilidade do cobre pelo efeito do ião comum. Assim a solubilidade real do sulfato de cobre pode ser inferior ao indicado.

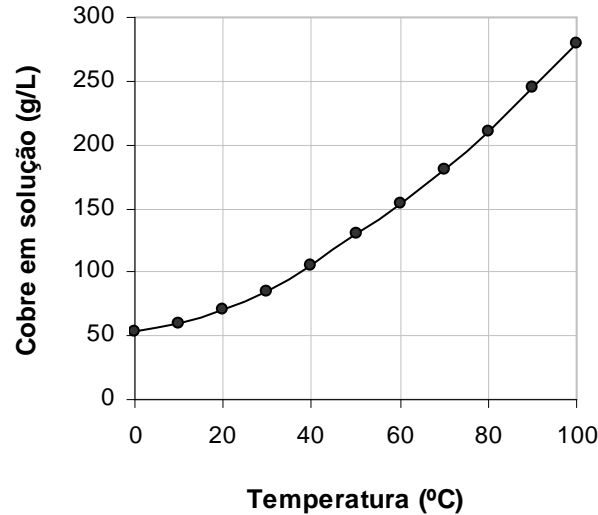


Figura 7.18 – Solubilidade do cobre em meio sulfato, expressa pela concentração do íon metálico em solução, em função da temperatura: (a) solubilidade em soluções de CuSO_4 ; (b) solubilidade em presença de íões sulfato provenientes de outras fontes (efeito do íon comum).

Assim, decidiu-se que a solução de re-extração seria uma solução aquosa contendo 250 g/L de H_2SO_4 e 50 g/L de cobre (em meio sulfato). Ao ser utilizada uma concentração em ácido sulfúrico um pouco superior à usada na situação anterior (circuito de electrólise), previnem-se possíveis dificuldades na re-extracção que poderiam surgir devido ao facto da solução usada como re-extractante ter uma maior concentração de cobre.

Da mesma forma que na situação anterior, foi feito o carregamento da fase orgânica usando-se um $O/A=0,47$ e partindo da mesma solução aquosa que continha cerca de 10 g/L de cobre e a $\text{pH}=1$. A fase orgânica utilizada nos vários contactos (1/5, 1/3, 1/1, 3/1, 5/1) com vista ao estudo do circuito de cristalização, ficou carregada com 7,5 g/L de cobre. No final dos contactos de re-extracção e após decantação das fases, observou-se a formação de cristais de sulfato de cobre, mais pronunciados nos contactos onde as concentrações finais foram mais elevadas. A precipitação aumentou substancialmente com o tempo de repouso. Verificou-se ainda que, ao aquecer as soluções a cerca de 30-40°C, os precipitados re-dissolviam-se (excepto o do ensaio para $O/A=5$), o que comprova que as condições usadas estão muito próximas do que se pretende para um processo deste género, ou seja, uma operação de re-extracção realizada a uma temperatura um pouco superior à ambiente, seguindo-se a cristalização por arrefecimento natural dos licores carregados.

No Quadro 7.7 apresentam-se as concentrações em ambas as fases obtidas nos ensaios de re-extracção, sendo também apresentada a comparação entre as concentrações previstas e

determinadas na fase aquosa, de forma a avaliar a fracção precipitada. Conclui-se assim que cerca de 20-30% do cobre precipita, à temperatura ambiente, após a re-extracção. Se esta operação for realizada acima de 30°C é possível manter o cobre solúvel, apresentando-se na Figura 7.19 a respectiva isotérmica de equilíbrio, a qual poderá ser usada no desenho do circuito de re-extracção para a produção de sulfato de cobre como produto final.

Quadro 7.7 – Resultados da re-extracção do cobre da fase orgânica carregada com 7,5 g/L de cobre, partindo de uma fase aquosa de re-extracção com 250 g/L de H₂SO₄ e 50 g/L de cobre, à temperatura ambiente.

O/A	Cu na fase orgânica (g/L)	Cu na fase aquosa (g/L)	Cu previsível na fase aquosa, por balanço, (g/L)	% Re-extracção	% Precipitação
Inicial	7,5	50	-	-	-
1/5	0,88	38	51	88	26
1/3	1,01	41	52	87	21
1/1	1,10	44	56	85	22
3/1	1,19	50	69	84	27
5/1	1,43	53	80	81	34

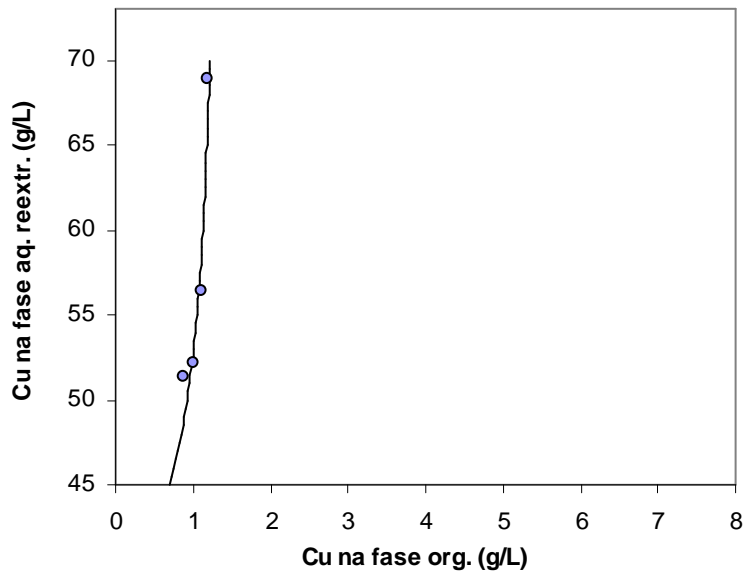


Figura 7.19 – Isotérmica de equilíbrio de re-extracção do cobre a 30°C, usando uma solução aquosa com 250 g/L de H₂SO₄ e 50 g/L de cobre, a partir do extractante M5640 a 15% carregado com 7,5 g/L de cobre.

Integração no circuito de cristalização

Para a integração num circuito de cristalização, considerou-se a simulação para a operação de re-extração em contracorrente com 200 g/L de H_2SO_4 e 45 g/L de cobre (um pouco abaixo dos 50 g/L usados nos ensaios de equilíbrio anteriores, por razões de segurança para evitar precipitações dentro dos equipamentos de re-extração), podendo-se observar na Figura 7.20 o diagrama correspondente ao cálculo das concentrações em ambas as fases, por cada andar. De acordo com os resultados, a re-extração pode ser realizada em 3 andares, à temperatura de 30-40°C para evitar que ocorra precipitação, usando uma relação O/A=2,95. Partindo da fase orgânica carregada com 7,5 g/L de cobre, obtém-se uma fase orgânica esgotada com 0,72 g/L de cobre o que corresponde a um rendimento de 90%, sendo gerado um licor aquoso com 65 g/L de cobre. Esta solução será cristalizada por arrefecimento até à temperatura ambiente, originando uma solução esgotada com cerca de 45 g/L de cobre que será re-utilizada na re-extração, após reposição do ácido consumido.

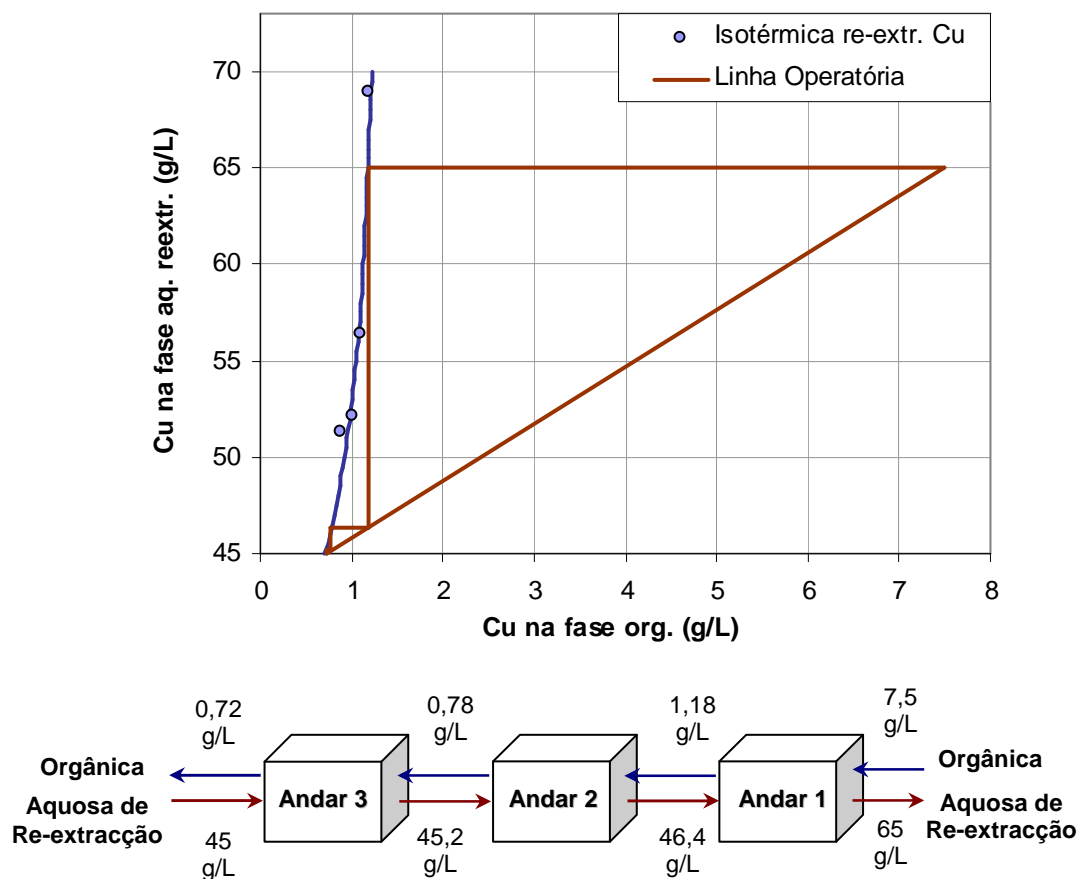


Figura 7.20 – Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da re-extração do cobre em contracorrente, a 35°C, com uma solução contendo 250 g/L de H_2SO_4 e 45 g/L de cobre, a partir do extractante M5640 a 15% carregado com 7,5 g/L de cobre e usando uma relação de fases O/A=2,95.

7.5.7 Produção de sulfato de cobre

Para concluir o estudo da recuperação do cobre por via hidrometalúrgica, considerou-se a possibilidade de obter um produto final de sulfato de cobre cristalizado, a partir das placas de circuito impresso, aplicando sequencialmente as operações de lixiviação, extração, re-extração e cristalização (Figura 7.21). Para tal, partiu-se de uma amostra de soluções de lixiviação, contendo 10 g/L de cobre a pH~1 e restantes metais secundários. Procedeu-se então à extração, carregando a fase orgânica com 7,5 g/L de cobre, através de contacto com a solução aquosa usando um O/A = 0,47. A re-extração deveria realizar-se com uma solução contendo 45 g/L Cu e 250 g/L H₂SO₄, como previsto na simulação. Esta solução poderia ser preparada a partir de sais de cobre laboratoriais, mas optou-se por produzi-la a partir da fase orgânica carregada, para garantir que todo o cobre final produzido tivesse como origem o metal proveniente das PCI's. Assim, de acordo com a Figura 7.21, a fase orgânica carregada foi dividida em duas partes, (I) e (II), sendo a primeira usada para a produção da solução re-extractante e a segunda para realizar a operação de re-extração propriamente dita, da qual resultou o licor carregado de cobre para produzir o sal pretendido. A preparação da fase aquosa re-extractante fez-se por contacto da fase orgânica (I) com uma solução de 320 g/L H₂SO₄, com uma relação O/A=6,4, resultando uma fase aquosa final contendo o cobre e o ácido sulfúrico restante. A análise desta solução revelou que a sua concentração era muito próxima do pretendido (45 g/L Cu e 250 g/L H₂SO₄). Procedeu-se então à operação de re-extração, usando esta solução e a restante fase orgânica (II), num contacto com uma relação O/A=3,2, à temperatura de 35°C, de que resultou o licor de re-extração carregado com cerca de 65 g/L Cu. Após arrefecimento, obteve-se o precipitado de sulfato de cobre que foi seco a 50°C durante 10 horas e posteriormente analisado por difracção de raios-X, confirmando-se a formação de sulfato de cobre na forma CuSO₄.H₂O, conforme demonstrado no difractograma da Figura 7.22.

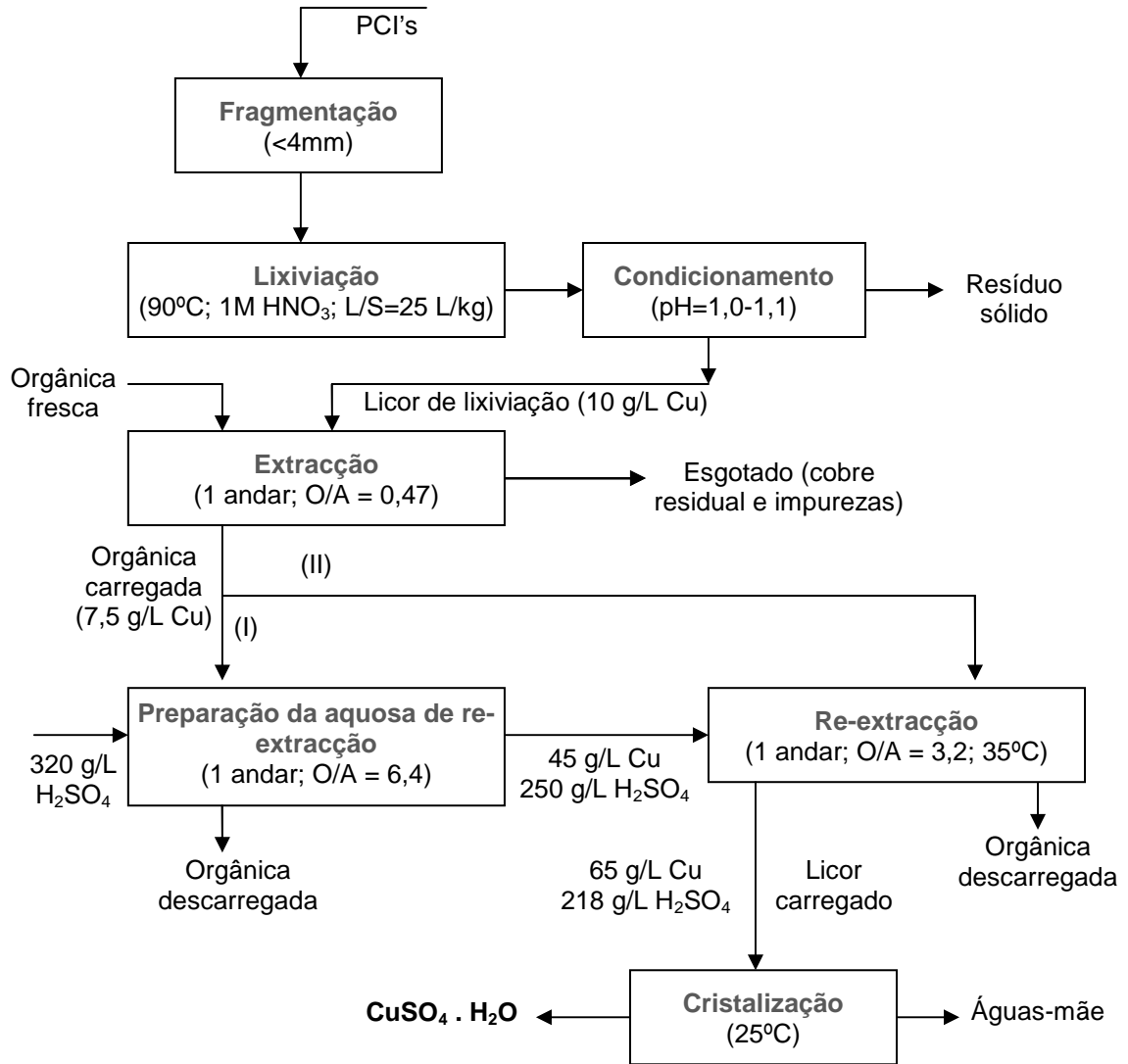


Figura 7.21 – Procedimento laboratorial usado para a produção de sulfato de cobre a partir das placas de circuito impresso.

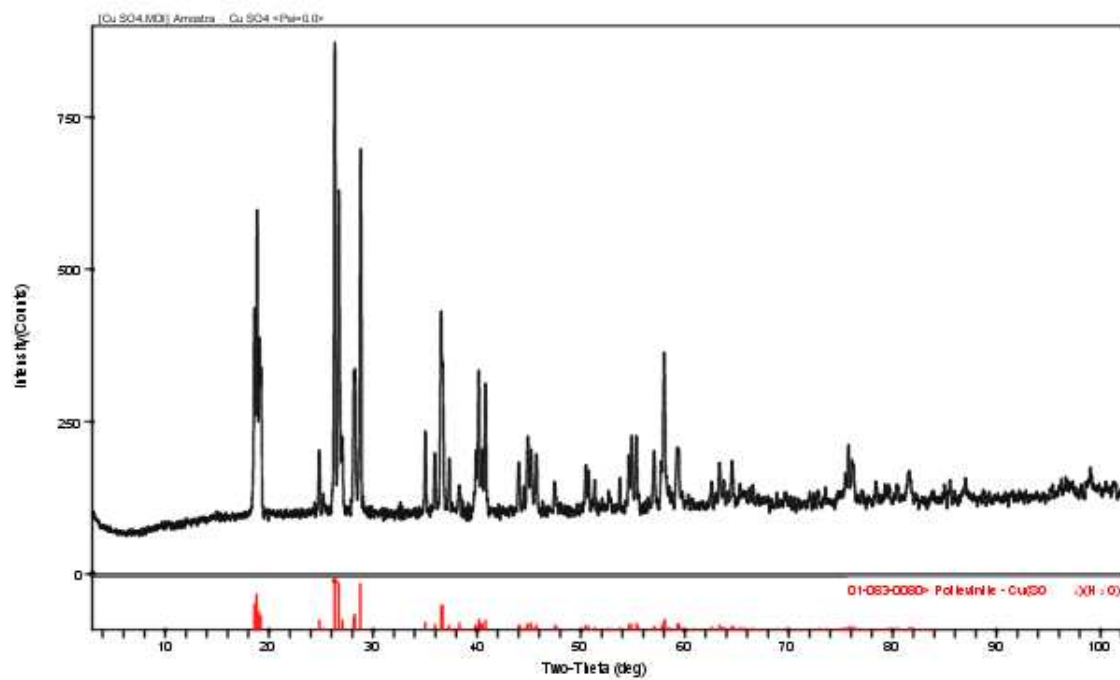


Figura 7.22 –Difratograma do sal cristalino de sulfato de cobre - $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - produzido por via hidrometalúrgica, a partir dos resíduos de placas de circuito impresso.

Capítulo 8

Conclusões e Trabalho Futuro

8.1 Conclusões

As placas de circuito impresso em fim de vida constituem um dos componentes mais importantes dos resíduos de equipamento eléctrico e electrónico, tendo grandes implicações tanto a nível ambiental, devido à toxicidade de alguns dos elementos que as compõem como economicamente por terem na sua composição metais com elevado teor e valor comercial.

Com este trabalho pretendeu-se desenvolver um processo de tratamento das placas de circuito impresso por via hidrometalúrgica com o objectivo de recuperar o cobre contido, por ser o metal existente em maior concentração e com valor económico. O estudo focou vários aspectos entre eles a caracterização das placas de circuito impresso, o seu processamento físico que consistiu na fragmentação e crivagem, o estudo e optimização do processo de lixiviação e a recuperação do cobre por extracção com solventes. As principais conclusões obtidas são as que se apresentam de seguida.

A análise química elementar global das placas de circuito impresso permitiu determinar quantitativamente os metais presentes, destacando-se o cobre (19-27%), o ferro (0,4-2,5%), o zinco (2,3-4,4%), o estanho (0,6-6,8%), o chumbo (2,2-4,0%), e a prata (0,01-0,06%);

No estudo da fragmentação das PCI, foi utilizado um moinho de corte com grelhas de descarga de 4 mm e 0,75 mm para avaliar o grau de libertação dos materiais. A utilização deste sistema de corte permitiu boas eficiências de redução de calibre, obtendo-se diâmetros característicos de $d_{10} = 0,48$ mm, $d_{50} = 1,24$ mm e $d_{90} = 2,18$ mm. No segundo caso obtiveram-se diâmetros característicos de $d_{10} = 0,07$ mm, $d_{50} = 0,55$ mm e $d_{90} = 0,85$ mm.

O material fragmentado foi sujeito a crivagem, tendo sido feita a análise elementar qualitativa e quantitativa de cada fracção granulométrica, observando-se que de uma forma geral, é nas granulometrias intermédias que a maior parte dos elementos metálicos estão mais concentrados. O cobre, elemento principal, atinge teores de 50%, o zinco e o estanho 15% e o chumbo 8%. Nas granulometrias mais finas e nas mais grossas os teores destes elementos decrescem bastante, atingindo valores inferiores a 5%, no entanto o cobre mantém o seu teor entre 17-20%. O alumínio e o cálcio apresentam um comportamento semelhante, distribuindo-se por todas as fracções de uma forma idêntica não predominando especialmente em nenhuma, apresentando teores entre 1-5%. A prata e o antimónio apresentam alguma dispersão, sendo contudo visível alguma tendência para teores um pouco superiores nas fracções mais finas. O níquel pode ser encontrado em maior quantidade nas fracções intermédias com teores inferiores a 0,7%. O ferro encontra-se em maior quantidade na fracção fina de $<0,212$ mm, com um teor de 0,2% decrescendo acentuadamente nas outras granulometrias onde se encontra com valores vestigiais.

Para perceber de que forma os diferentes materiais se encontravam agregados após a fragmentação, foram observadas na lupa estereoscópica algumas das fracções obtidas por crivagem, sendo também analisadas por microscopia electrónica de varrimento (MEV). Recorrendo a estes métodos foi possível observar o grau de libertação dos materiais consoante a granulometria e constatar a grande complexidade deste tipo de material, verificando-se que o mesmo elemento pode aparecer em diversas formas, ou seja estar em partículas individualizadas, agregado ou incorporado em matriz de resina, revestido e ainda combinado quimicamente com outros metais.

No estudo e optimização do processo de lixiviação das PCI's fragmentadas foram testados vários reagentes (HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , NH_4Cl e $Na_2S_2O_3$), constatando-se que o meio nítrico era o mais adequado para a lixiviação dos metais, particularmente na perspectiva da recuperação do cobre. A operação de lixiviação foi optimizada através da análise dos factores que a influenciam (temperatura, concentração, agitação, relação líquido/sólido e

granulometria). Os resultados obtidos no estudo, tendo como lixiviante o ácido nítrico a diferentes concentrações (0,5M, 1M e 2M) e temperaturas (25°C, 40°C, 60°C e 90°C) de reacção, permitiram concluir que é suficiente utilizar uma concentração em ácido nítrico de 1M, uma vez que se obtêm rendimentos elevados de cobre, 75% ao fim de 2 horas de ensaio e 95% ao fim de 4 horas, para uma temperatura de 90°C. Também em relação aos restantes elementos se obtêm rendimentos elevados, podendo concluir-se que com a utilização de uma concentração superior de ácido não são alcançados ganhos significativos na eficiência da operação de lixiviação, contribuindo ao mesmo tempo para uma poupança de reagentes. A concentração do cobre nos licores de lixiviação variou entre 1 e 10 g/L consoante as condições testadas, sendo as concentrações dos restantes elementos muito menores. A avaliação dos efeitos dos factores foi realizada pela metodologia dos planos factoriais de ensaios. A temperatura e a concentração do lixiviante foram os factores mais significativos, sendo os rendimentos a quente (90°C), em geral muito superiores aos obtidos a menores temperaturas. A agitação e a granulometria foram factores menos significativos para a maioria dos metais. Quanto aos rendimentos de lixiviação, há uma elevada variabilidade para o cobre, desde 10 a aproximadamente 100%, dependendo das condições de ensaio. Em condições optimizadas, obtiveram-se licores de lixiviação contendo aproximadamente 10 g/L Cu, os quais poderão ser processados por extracção com solventes para recuperar o cobre.

Foi realizado o estudo da cinética da reacção do cobre metálico, tendo-se determinado os vários parâmetros cinéticos e aplicado modelos adequados. Verificou-se que o passo controlador do processo era a reacção química superficial sendo os fenómenos difusionais claramente menos relevantes. A energia de activação calculada a partir da aplicação do modelo do núcleo/partícula não reagida foi de 6,3-9,1 kcal mol⁻¹.

No estudo da operação de extracção com solventes a partir de soluções nítricas de lixiviação das placas de circuito impresso, foi utilizado o extractante M5640 diluído em Escaid 100, que mostrou ser eficiente e selectivo na recuperação do cobre. A optimização do pH da solução aquosa inicial e da concentração do extractante demonstrou serem os valores pH=1 e 15%v M5640 os mais apropriados para permitir um bom rendimento de recuperação com elevada selectividade. Verificou-se ser possível gerar, na etapa de extracção, uma fase orgânica carregada com cerca de 7,5 g/L Cu e apenas teores residuais dos restantes metais, designadamente 52 mg/L Pb, 21 mg/L Fe, 12 mg/L Zn, 13 mg/L Ni, 21 mg/L Ca e 45 mg/L Sn.

A determinação da isotérmica de extracção do cobre e a simulação do processo por andares em contracorrente permitiu concluir ser possível extrair 98,9% do cobre a partir das soluções de lixiviação contendo 10 g/L Cu a pH 1, com uma relação O/A=1,32, usando 4 andares obtendo um esgotado final com 0,10 g/L Cu.

A operação re-extracção do cobre a partir da fase orgânica carregada foi desenvolvida tendo em atenção a sua integração com circuitos de recuperação do metal, por electrólise ou cristalização. É necessário utilizar soluções ácidas (tipicamente 200-250 g/L H_2SO_4) para conseguir re-extrair o cobre e regenerar o extractante para este ser recirculado à operação de extracção. As soluções re-extractantes devem ainda conter o valor residual de cobre correspondente aos licores esgotados provenientes das operações de recuperação do metal.

A determinação das isotérmicas de re-extracção do cobre foi realizada a partir da uma fase orgânica carregada com cerca de 7,5 g/L Cu e utilizando soluções de re-extracção contendo 35 g/L Cu e 200 g/L H_2SO_4 (para o caso da recuperação por electrólise), ou 50 g/L Cu e 250 g/L H_2SO_4 (para o caso da recuperação por cristalização). Em ambos os cenários, demonstrou-se ser possível re-extrair o cobre, usando 3 andares em contracorrente, gerando soluções aquosas carregadas com o metal, adequadas às condições das operações de recuperação, e regenerar a fase orgânica para permitir a sua recirculação. A partir do reextracto foi produzido e caracterizado sulfato de cobre monohidratado.

8.1.1 Diagrama global do processo de recuperação do cobre

A partir dos resultados obtidos experimentalmente durante o estudo da reciclagem das PCI's foi possível desenvolver um processo para a recuperação do cobre contido neste resíduo. Assim, apresenta-se na Figura 8.1, o diagrama global do processo de extracção do cobre, o qual é extraído do licor de lixiviação das PCI's em meio nítrico usando o extractante Acorga M5640, tendo em conta a recuperação deste metal por cristalização.

O processo aqui desenvolvido é composto primeiro por uma etapa de tratamento físico, em que as PCI's são sujeitas a uma operação de fragmentação, seguido de processamento hidrometalúrgico. Este processo permite a reciclagem do cobre das PCI's através de tecnologias relativamente simples e versáteis, com um rendimento elevado (acima de 90%) e sem as desvantagens ambientais e consumos energéticos dos processos clássicos de recuperação do cobre por pirometalurgia.

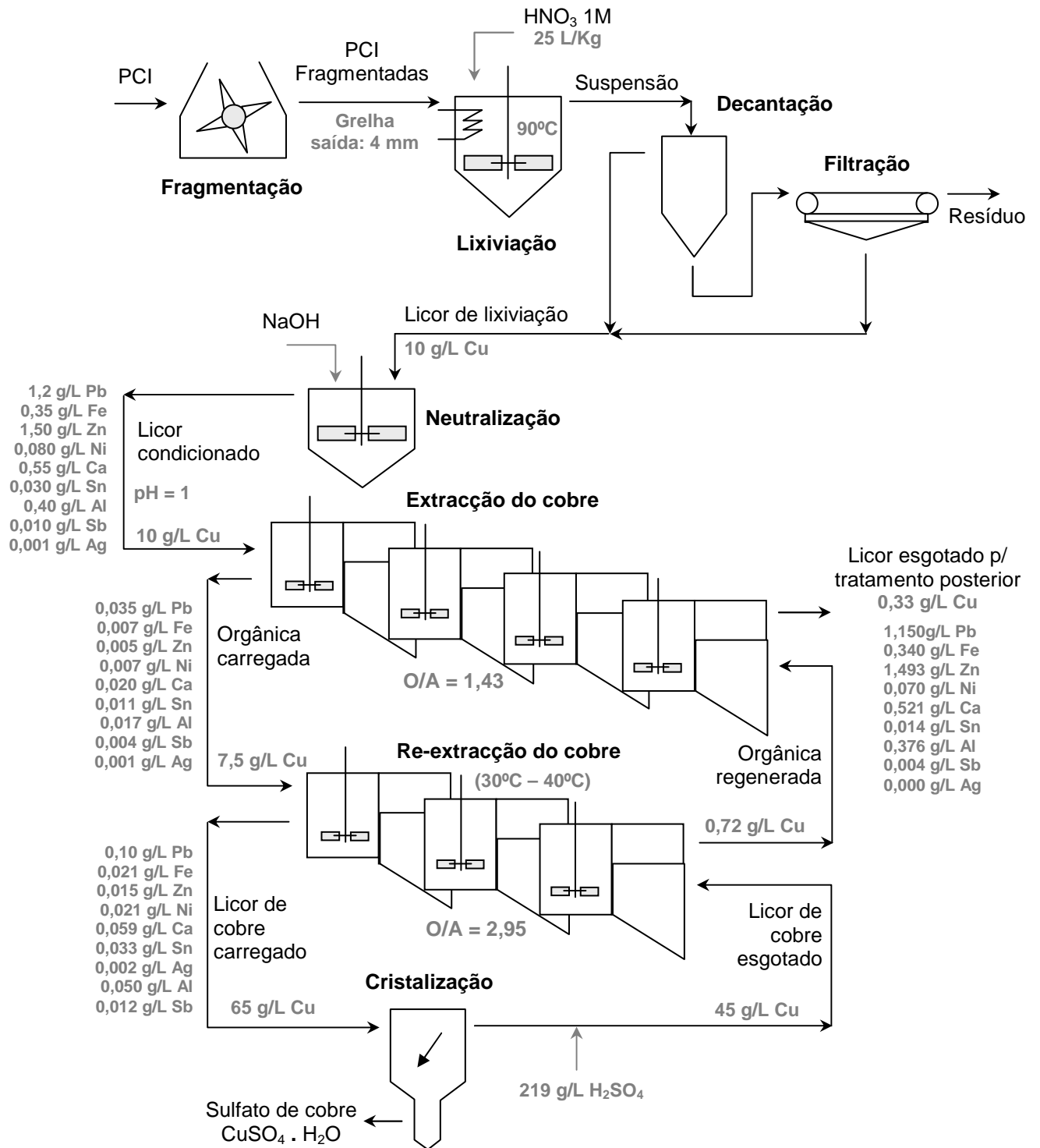


Figura 8.1 - Diagrama global do processo de recuperação do cobre contido em PCI's.

8.2 Trabalho futuro

Como propostas de trabalhos de investigação futuros propõe-se:

- Testar o processo desenvolvido numa instalação piloto de modo a avaliar a estabilidade dos circuitos estudados e propostos neste trabalho e verificar se são necessárias alterações provocadas pelo efeito de escala.
- Testar a alternativa de produção de cobre na forma metálica por electrólise.
- Estudar a recuperação de outros elementos presentes nos licores de lixiviação de forma a completar o diagrama processual.
- Desenvolver um processo de recuperação dos metais nobres a partir do resíduo sólido resultante da lixiviação do cobre.
- Analisar a viabilidade económica do processo de lixiviação e do processo de extracção com solventes, com vista ao seu potencial industrialização.

Bibliografia

- [1] – F.O. Ongondo, I.D. Williams, T.J. Cherrett, How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes, *Waste Management* 31 (2011) 714-730
- [2] – B. H. Robinson, E-waste: An assessment of global production and environmental impacts, *Science of the Total Environment* 408 (2009) 183-191.
- [3] – A. Manhart, International Cooperation for metal recycling from waste electrical and electronic equipment – An assessment of the “Best-of-Two-Worlds” approach, *Journal of Industrial Ecology*, 15 (1) (2011) 13-30.
- [4] – Decreto-lei nº 230/2004 de 10 de Dezembro (Gestão de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos).
- [5] – L. Darby, L. Obara, Household recycling behaviour and attitudes towards the disposal of small electrical and electronic equipment, *Resources, conservation and recycling*, 44 (2005) 17-35.
- [6] – X. Niu, Y. Li, Treatment of waste wire boards in electric waste for safe disposal, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 410-416.

- [7] – Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos, Bruxelas, 13.6.2000 COM(2000) 347 final.
- [8] – N. Menad, B. Bjorkman, E. G. Allain, Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap, Resources, conservation and recycling, 24 (1998) 65-85.
- [9] – M. Khurram S. Bhutta, A. Omar, X. Yang, Electronic Waste: A growing Concern in Today's environment, Hindawi Publishing Corporation, Economic Research International, Volume 2011, article ID 474230, doi:10.1155/20011/474230.
- [10] – J. Li, N. Zhao, Controlling Transboundary Movement of Waste Electrical and Electronic Equipment by Developing International Standards, Environmental Engineering Science 27 1 (2010) 3-11.
- [11] – Commission of the European communities - Commission Staff working paper accompanying the proposal for a Directive of the parliament and of the council on waste electrical and electronic equipment (WEEE) , Brussels, SEC(2008) 2933.
- [12] – Portugal 2009 - Dados de Mercado de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos – ANREEE.
- [13] – European Comission
[http:// epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/data/wastestreams/weee](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/data/wastestreams/weee)
- [14] – H. Gaule, A. Gupta, A. K. Mungray, E-Waste Management: A profit making industry, Department of chemical Eng. Sardar Vallabhbhai National Institute of Technology, India
- [15] – United Nations University, 2008 Review of Directive 2002/96 on Waste electrical and Electronic Equipment (WEEE), Final Report, August 2005, Contract no: 07010401/2006/442493/ETU/G4, ENV.G.4/ETU/2006/0032.
- [16] – J. LaDou, Printed Circuit Board Industry, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 209 (2006) 211-219.
- [17] – C. F. Coombs, Printed Circuits Handbook, McGraw-Hill, sixth edition, 2001.
- [18] – M. Kugler, Projecto de placas de circuito impresso, Outubro 2004.

- [19] – Alternative Technologies for Making Holes Conductive, Cleaner Technologies for Printed Wiring Board Manufacturers, EPA, Microelectronics and Computer Technology Corporation.
- [20] – R. Andrade, Caracterização e classificação de placas de circuito impresso de computadores como resíduos sólidos, Dissertação mestrado, Universidade Estadual de Campinas, SP, (2002).
- [21] – L. H. Ng, Printed circuit board materials: An evaluation of manufacturing technologies and market requirements, submitted to the Departement of materials science and engineering, January 1990, degree on doctor of philosophy in materials engineering .
- [22] – EPA Office of compliance sector notebook project, Profile of the electronics and computer industry, September 1995, EPA/310-R-95-002.
- [23] – W.J. Hall, P.T. Williams, Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, Resources, conservation and recycling, 51 (2007) 691-709.
- [24] – C-H. Lee, C-T. Chang, K-S. Fan, T-C. Chang, An overview of recycling and treatment of scrap computers, Journal of Hazardous Materials B114 (2004) 93-100.
- [25] – M.P. Luda, Recycling of printed circuit boards, Integrated waste management – Volume II, InTech August 2011, 285-298.
- [26] – P.T. Williams, Valorization of Printed Circuit Boards from Waste Electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis, Waste Biomass Valor (2010) 1 107-120.
- [27] – Iji, M., Yokoyama, S., 1997. Recycling of printed wiring boards with mounted electronic components. Circuit World 23 (3), 10–15.
- [28] – M. M. Doro, Sistemática para Implementação da Garantia da Qualidade em Empresas Montadoras de Placas de Circuito Impresso, Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Metrologia - Universidade Federal de Santa Catarina, Junho de 2004.
- [29] – Laboratórios de Física-resistência eléctrica, Instituto Superior de Engenharia do Porto- Departamento de Física, (2002).
- [30] – Jorge R.A. Kaschny, Resistors, capacitors e Indutores, (2003).

- [31] – A. F. Seymour, Basic electronic components-Instruction Manual, 1994 Elenco™ Electronics, Inc. Revised 2004 REV-G 753254.
- [32] – A. Henriques, Tecnologia de Componentes – Resistências
<http://pt.scribd.com/doc/17699881/Componentes-electronicos-Resistencias>
- [33] – <http://www.anossaescola.com/penamacor/ficheiros/recursos/condensadores.ppt#256,1>,
Condensadores
- [34] – L. P. Araújo, Díodo Zener, <http://www.prof2000.pt/users/lpa/Diodo%20zener.doc>
- [35] – L. P. Araújo, Rectificador, <http://www.prof2000.pt/users/lpa/Diodo%20rectificador.doc>
- [36] – L. P. Araújo, Foto-Díodo, <http://www.prof2000.pt/users/lpa/Fotodiodo.doc>
- [37] – L. P. Araújo, Díodo emissor de luz (LED), <http://www.prof2000.pt/users/lpa/led.doc>
- [38] – L. P. Araújo, Circuitos integrados, <http://www.prof2000.pt/users/lpa>
- [39] – L. P. Araújo, Transístor bipolar [www.prof2000.pt/users/lpa/Transístor%20bipolar.ppt](http://www.prof2000.pt/users/lpa/Transistor%20bipolar.ppt)
- [40] – Corona Brasil, <http://www.coronabrasil.com.br/produtos-semi-condutores-tristores.html>
- [41] – J. Huisman, F. Magalini, R. Kuehr, C. Maurer, C. Delgado, E. Artim, J. Szlezak, S. Ogilvie, J. Poll, A. Stevels, 2008 Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) - Final Report, Contract No: 07010401/2006/442493/ETU/G4 - ENV.G.4/ETU/2006/0032, United Nations University (Bonn), Gaiker, AEA Technology, Regional Environmental Centre for Central and Eastern Europe, Delft University of Technology, 2007.
- [42] – Management of waste electronic appliances, Minnesota Office of Environmental Assistance, August (1995).
- [43] – L. Theo, Integrated recycling of non-ferrous metal at Boliden Ltd Rönnskar smelter, Electronics & the Environment - ISEE 1998 (Proc. Intern. Symp.), IEEE, 4-6 May, Oak Brook, IL, USA, (1998) 42-47.
- [44] – J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, J. Hazardous Materials 158 (2008) 228-256

- [45] – C. Hagelüken, Improved metal returns and eco-efficiency in electronics recycling, Electronics & the Environment - ISEE 2006 (Proc. Intern. Symp.), IEEE, 8-11 May, Scottsdale, AZ, USA,(2006) 218-223.
- [46] – J.B. Legarth, L. Alting, G.L. Baldo, Sustainability issues in circuit board recycling, Electronics & the Environment – ISEE 1995 (Proc. Intern. Symp.), IEEE, 1-3 May, Orlando, Florida, USA, (1995) 126-131.
- [47] – G. Mälhammar, C. Berglund, The influence of copper smelter requirements on design rules for electronics, Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing – EcoDesign 2001 (Proc. Second Intern. Symp.), IEEE, 11-15 Dec., Tokyo, Japan, 2001, pp. 128-131
- [48] – S. Heralt, Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment, Environmentalist, 28 (2008) 348-357.
- [49] – R.E.Horne, J. Gertsakis, A literature review on the environmental and health impacts of waste electrical and electronic equipment, RMIT University, Report prepared for the ministry for the Environment, Government of New Zeland, June 2006.
- [50] – J. Li, H. Lu, J. Guo, Z. Xu, Y. Zhou, Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards, Environmental Science & Technology 41 (2007) 1995-2000.
- [51] – Science & Vie, 47 Juin 2008
- [52] – T.E. Norgate, S. Jahanshahi, W.J. Rankin, Assessing yhe environment impacto f metal production processes, Journal of Cleaner Production, 15 (2007) 838-848
- [53] – ICSG 2011 Statistical Yearbook, Setembro de 2011
- [54] – J. O. G. Farias, Relatório Técnico – Perfil do Cobre, Contracto N° 48000.003155/2007-17: Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de Geologia, Indústria e Transformação Mineral, Janeiro de 2010
- [55] – ICSG Secretariat Briefing Paper 10 February 2009 - No. 5, Impact of lower copper prices and world economic downturn on copper supply and demand.
- [56] – F. J.A.S. Barrifa, Recursos Minerais em Portugal: Situação e Perspectivas

- [57] – J. Li, P. Shrivastava, Z. Gao, H. Zhang, Printed Circuit Board Recycling: State-of-the-art survey, IEEE transactions on electronics packaging manufacturing 27 (2004) 33-42.
- [58] – M. Goosey, R. Kellner, (2002) An investigation into developed and emerging recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBS), Shipley Europe Ltd, Coventry, England.
- [59] – J. Yu, E. Williams, M. Ju, Review and prospects of recycling methods for waste printed circuit boards, issst, 2009 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology, (2009) 1-5
- [60] – J.M.N. van Kasteren, P.P.A.J. van Schijndel, A.J. de Ron, Heavy metals in consumer electronics recycling: a multidisciplinary approach, International Journal Environmentally Conscious Design & Manufacturing, 9 (2) (2000) 23-30.
- [61] – K. Feldmann, H. Scheller, Disassembly of electronic products, Electronics & the Environment - ISEE 1994 (Proc. Intern. Symp.), IEEE, 2-4 May, San Francisco, CA, USA, (1994) 81-86.
- [62] – W. Layiding, X. Dong, M. Peng, D. Guanghong, Disassembling approaches and quality assurance of electronic components mounted on PCBs, Electronics and the environment, Proceedings of the 2005 IEEE International symposium, (2005) 116-120.
- [63] – R. Knoth, M. Hoffmann, B. Kopacek, P. Kopacek, C. Lembacher; Intelligent disassembly of electronic equipment with a flexible semi-automated disassembly cell, Austrian Society for Systems Engineering and Automation.
- [64] – J.A.S. Williams, A review of electronics demanufacturing processes, Resources, conservation and Recycling, 47 (2006) 195-208.
- [65] – J. Kirchner, G. Timmel, G. Schubert, Comminution of metals in shredders with horizontally and vertically mounted rotors – microprocesses and parameters, Power Technology 105 (1999) 274-281.
- [66] – I.O. Ogunniyi, M.K.G. Vermaak, D.R. Groot, Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations, Waste management, 29 (2009) 2140-2146.
- [67] – G. Stevens, J. Thomas, C. Fotea, Recovery & Recycling of Waste Electronic Circuit Boards, University of Surrey Environmental Body, 2005

- [68] – I. Dalrymple, N. Wright, R. Kellner, N. Bains, K. Geraghty, M. Goosey, L. Lightfoot, An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling, *Circuit World*, 33 (2) (2007) 52 – 58.
- [69] – S. Touzé, M. Save, N. Menad, C. Lucion, P. Hubaux, Development of an automatic WEEE treatment using physical separation techniques to limit manual sorting, *The minerals, metals & materials society, REWAS* (2008) 623-629.
- [70] – J. Wu, J. Li, Z. Xu, Optimization of key factors of the electrostatic separation for crushed PCB wastes using roll-type separator, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 161–167.
- [71] – H.M. Veit, T.R. Diehl, A.P. Salami, J.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap, *Waste Management* 25 (2005) 67–74.
- [72] – J. Wu, J. Li, Z. Xu, Electrostatic separation for recovering metals and nonmetals from waste printed circuit board: problems and improvements, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 5272-5276
- [73] – X. Wen, Y. Zhao, C. Duan, X. Zhou, H. Jiao, S. Song, Study on metals recovery from discarded printed circuit boards by physical methods, *Electronics & the Environment - ISEE 2005 (Proc. Intern. Symp.)*, IEEE, 16-19 May, New Orleans, LA, USA , 2005, 121-128.
- [74] – J-Y Li, G-N Sheng, The research of copper leaching from the waste computer mainboards, *Bioinformatics and Biomedical Engineering - ICBBE 2008 (Proc. 2nd Intern. Conf.)*, IEEE, 16-19 May, Shanghai, China, 2008, 4662-4666.
- [75] – R. Meier-Staude, Z. Schlett, M. Lungu, D. Baltateanu, A new possibility in Eddy-Current separation, *Minerals Engineering*, 15 (2002) 287-291.
- [76] – P.C. Rem , P.A. Leest, A.J. van den Akker, A model for eddy current separation, *Int. J. Miner. Process.* 49 (1997) 193-200
- [77] – W.L. Dalmijn, Practical applications of eddy current separators in the scrap recycling, *Recycling of Metals and Engineered Materials (Proc. 2nd. Int. Symp.)*, J.H.L. van Linden, D.L. Stewart Jr. and Y. Sahai (Eds.), Williamsburg, TMS, Warrendale, PA, USA, (1990) 303-314

- [78] – J. Cui, E. Forsberg, Mechanical recycling of waste electrical and electronic equipment: a review, *J. Hazardous Materials B99* (3) (2003) 243-263.
- [79] – M. Teller, Recycling of electronic waste material, Chapter 23, *Sustainable metals management* (2006) 563-576.
- [80] – J. Svoboda, T. Fujita, Recent developments in magnetic methods of material separation, *Minerals Engineering*, 16 (2003) 785-792.
- [81] – P. Galbraith, J.L. Deveraux, Beneficiation of printed wiring boards with gravity concentration, *Electronics & the Environment - ISEE 2002 (Proc. Intern. Symp.)*, IEEE, 6-9 May, San Francisco, CA, USA , (2002) 242- 248.
- [82] – H.M. Veit, C.C. Pereira, A.M. Bernardes, Using mechanical processing in recycling printed wiring boards, *JOM - J. Miner. Met. Mater. Soc.* 54 (6) (2002) 45-47.
- [83] – C. Eswaraiah, T. Kavitha, S. Vidyasagar, S.S. Narayanan, Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier, *Chemical Engineering and Processing* 47 (4) (2008) 565–576.
- [84] – P. Mou, L. Wa, D. Xiang, J. Gao, G. Duan, A Physical Process for Recycling and Reusing Waste Printed Circuit Boards, *Electronics & the Environment - ISEE 2004 (Proc. Intern. Symp.)*, IEEE, 10-13 May, Scotsdale, AZ, USA, (2004) 237-242.
- [85] – Maaria Kristiina Kinnunen, A Study on Physical Separation Techniques for Recovery of Metals from Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Bottom Ash, Master's Thesis, Helsinki University of Technology, Department of Materials Science and Engineering, November 2006.
- [86] – P.T. Williams, Valorization of Printed Circuit Boards from Waste electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis, *Waste Biomass Valor*, 1 (2010) 107-120.
- [87] – J. Guo, J. Guo, Z. Xu, Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, *Jornal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 567-590.
- [88] – L. Zhang, X. Zuo, J. Kers, P. Peetsalu, D. Goljandin, Mechanical and PyroMetallurgical Recycling of Electronic Wastes. 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (REWAS 2008), Cancun, Mexico, October 12-15, (2008) 699-708.

- [89] – Z. Kamberović, M. Korać, D. Ivšić, V. Nikolić, M. Ranitović, Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste, Part I: Material characterization and process option selection, Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 15 (4) (2009) 231-243.
- [90] – G.M. Ritcley, A.W. Ashbrook, Solvent Extraction – Principles and Applications to Process Metallurgy, Part II, Elsevier, New York, (1979) 737p.
- [91] – J. Hffmann, Recovering precious metals from electronic scrap, JOM (1992) 43-48.
- [92] – H.L. Le, J. Jeong, J.-C. Lee, B.D. Pandey, J.-M. Yoo, T.H. Huyunh, Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs), Mineral processing & extractive metall. Rev., 32 (2011) 90-104.
- [93] – C. Hagelüken, Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling, Electronics & the Environment - ISEE 2006 (Proc. Intern. Symp.), IEEE, 8-11 May, Scottsdale, AZ, USA, (2006) 218-223.
- [94] – P. Mou, D. Xiang, X. Pan, L. Wa, J. Gao, G. Duan, New Solutions for Reusing Nonmetals Reclaimed from Waste Printed Circuit Boards, Electronics & the Environment - ISEE 2005 (Proc. Intern. Symp.), IEEE, 16-19 May, New Orleans, LA, USA , (2005) 205-209
- [95] – J. Li, P. Shrivastava, Z. Gao, H.C. Zhang, Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing 27(1) (2004) 33-42
- [96] – M. Iji, Recycling of epoxy resin compounds for moulding electronic components, J. Materials Science 33 (1998) 45-53
- [97] – S. Yokoyama, M. Iji, Recycling of Thermosetting Plastic Waste from Electronic Component Production Processes, Electronics & the Environment - ISEE 1995 (Proc. Intern. Symp.), IEEE, 1-3 May, Orlando, Florida, USA, (1995) 132-137
- [98] – H. Nijhof, P.C. Rem, Upgrading nonferrous metal scrap for recycling purposes, JOM - J. Miner. Met. Mater. Soc., 51 (8) (1999) 20-23
- [99] – D. Mishra, Y-H Rhee, Current research trends of microbiological leaching for metal recovery from industrial wastes, Department of Microbiology and Molecular Biology, College of Bioscience and Biotechnology, Chungnam National University, South Korea, (2010) 1289-1296

- [100] – B. Jianfeng, W. Jingwei, X. Jinqiu, Z. Mingyuan, G. Jie, Z. Chenglong, Microbiological recovering of metals from printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Sustainable Systems and Technology, 2009, ISSST '09, IEEE International Symposium, 1-6.
- [101] – C. Hagelüken, Recycling of electronic scrap at Umicore precious metals refining, *Acta Metallurgica Slovaca* 12 (2006) 111-120.
- [102] – P. Weerts, Umicore streamlines precious metals, *Metal Bulletin Monthly – Copper Supplement*, Feb (2002) 36-38.
- [103] – E.Y.L. Sum, The Recovery of Metals from Electronic Scrap, *JOM - J. Miner. Met. Mater. Soc.* 43 (4) (1991) 53–61.
- [104] – C. J. Oh, S. O. Lee, Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53 (2003) 897-902.
- [105] – Y. Zhou, K. Qiu, A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 823-828.
- [106] – I. Masavetas, A. Moutsatsou, E. Nikolaou, S. Spanou, A. Zoikis-Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition, *Global NEST Journal*, 11(2) (2009) 241-247.
- [107] – Z. Ping, F. ZeYun, L. Jie, L. Qiang, Q. GuangRen, Z. Ming, Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metals powders of waste printed circuit board, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 746-750.
- [108] – L. A. Castro, A. H. Martins, Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(4) (2009) 649-657.
- [109] – M.A. Barakat, Recovery of lead, tin and indium from alloy wire scrap, *Hydrometallurgy*, 49 (1998) 63-73.
- [110] – A. Mecucci, K.Scott, Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2002) 449-457.

- [111] – T. Kinoshita, S. Akita, N. Kobayashi, S. Nii, F. Kawaizumi, K. Takahashi, Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing, *Hydrometallurgy*, 69 (1-3) (2003) 73-79.
- [112] – N. C. M. Wadhwa, V. Kumar, M. Kumar, Recovery of metals from electronic scrap by hydrometallurgy route, *REWAS 2008 – Global Symp. on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (Proc.)*, B. Mishra, C. Ludwig, S. Das (Eds.), TMS, Warrendale, USA, 12-15 Oct, Cancun, Mexico, (2008) 693-698.
- [113] – K. Koyama, M. Tanaka, J.-C. Lee, Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution, *Materials Transactions*, 47(7) (2006) 1788-1792.
- [114] – T. Oishi, K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka, J.-C. Lee, Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, *Hydrometallurgy*, 89 (2007) 82–88.
- [115] – M.S. Alam, M. Tanaka, K. Koyama, T. Oishi, J.-C. Lee, Electrolyte purification in energy-saving monovalent copper electrowinning processes, *Hydrometallurgy*, 87 (2007) 36–44.
- [116] – M.-S. Choi, K.-S. Cho, D.-S. Kim, D.-J. Kim, Microbial Recovery of Copper from Printed Circuit Boards of Waste Computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Hydrometallurgy*, 97 (2009) 29–32.
- [117] – T. Yang, Z. Xu, J. Wen, L. Yang, Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Hydrometallurgy*, 97(1-2) (2009) 29–32.
- [118] – H. Brandl, R. Bosshard, M. Wegmann, Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi, *Hydrometallurgy*, 59 (2001) 319-326.
- [119] – M.A.R. Hudec, M. Sodhi, D. Goglia-Arora, Biorecovery of Metals from Electronic Waste, 7th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (Proc.), LACCEI, 2-5 June, San Cristóbal, Venezuela (2009) WE1:1-2.
- [120] – F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari, S. Ubaldini, Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning, *Waste Management*, 23 (2003) 245–252.

- [121] – C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, S.-L. Lo, Removal of metals from industrial sludge by extraction with different acids, *J. Environmental Science and Health*, A39(8) (2004) 2205–2219.
- [122] – C.-Y. Kuo, C.-H. Wu, S.-L. Lo, Leaching efficiency of copper from industrial sludge with traditional acid extraction (TAE) and microwave assisted treatment (MAT), *J. Environmental Science and Health* A40 (2005) 2203–2214.
- [123] – J.C. Liu, T.-H.- Kao, Extraction of Cu and Pb from printed circuit board sludge using ammonia solutions, *Water Science & Techn.* 47(1) (2003) 167-172.
- [124] – O.A. Fouad, S.M. Abdel Basir, Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards, *Powder Technology*, 159 (2005) 127–134.
- [125] – F.-C. Chang, S.-L. Lo, C.-H. Ko, Recovery of copper and chelating agents from sludge extracting solutions, *Separation and Purification Technology* 53 (2007) 49–56.
- [126] – F.-C. Chang, S.-L. Lo, C.-H. Ko, A copper removal process for printed circuit board wastewater sludge applying extraction and cementation with chelating agents recovery, *Environmental Engineering Science*, 24(8) (2007) 1006-1016.
- [127] – H.S. Hong, M.S. Kong, J.K. Ghu, J.K. Lee, H.G. Suk, Preparation of pure copper powder from acidic copper chloride waste etchant, *J. Mater. Sci. Technol.*, 24(1) (2008) 141-142.
- [128] – P. Adaikkalam, G.N. Srinivasan, K.V. Venkateswaran, The electrochemical recycling of printed-wiring-boards etchants, *JOM - J. Minerals, Metals & Materials Society*, 54 (6) (2002) 48-50.
- [129] – M.-S. Lee, J.-G. Ahn, J.-W. Ahn, Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution, *Hydrometallurgy*, 70 (2003) 23–29.
- [130] – S. Koyanaka, S. Endoh, H. Ohya, Effect of impact velocity control on selective grinding of waste printed circuit boards, *Advanced Power Technol.*, 17 (1) (2006) 113-126.
- [131] – Helmut Pitsch, Size reduction within the context of sample preparation, *Retsch Application Support*.

- [132] – G. C. Fitzgerald, N. J. Themelis, Technical and economic impacts of pre-shredding the MSW feed to moving grate WTE boilers, Proceedings of the 17th Annual North American Waste-to-Energy Conference NAWTEC17, May 18-20, (2009) USA.
- [133] – Solid Waste Management – Vol I, United Nations Environment Programme, (2005).
- [134] – R. Sanapala, 2008, Characterization of FR-4 Printed Circuit Board laminates before and after exposure to lead-free soldering conditions, University of Maryland, Degree of Master of Science.
- [135] – H. Antrekowitsch, M. Potesser, W. Spruzina³, F. Prior, Metallurgical recycling of electronic scrap, The Minerals, Metals & materials society, EPD Congress (2006) 899-908.
- [136] – J. Coulson, J. Richardson, , 1977, Tecnologia Química, 3ª edição, vol.2, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- [137] – L. Jing-Ying, S. Guang-Neng, The Research of Copper Leaching from the Waste Computer Mainboards, IEEE, 4662-4666.
- [138] – G. Senanayake, The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold, Chemistry and Materials Science, 38 (4) (2005) 170-179.
- [139] – Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, Naoto TAKENO, May 2005.
- [140] – P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome X, Musson et Cie edituras, 1959.
- [141] – M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd edition, NACE/CEBELCOR, 1974.
- [142] – D.R. Lide (editor), Handbook of Chemistry and Physics, 72nd ed., CRC Press, 1991.
- [143] – W. G. Cochram, G. M. Cox, 1957, “*Experimental Designs*”, 2nd edition, John Wiley & Sons., New York.
- [144] – D. C. Montgomery, 1997, “*Design and Analysis of Experiments*”, 4th edition, John Wiley & Sons., New York.

- [145] – M. Giovanni, (1983), Response surface methodology and product optimization, Food Technology, (37) 41-45.
- [146] – C. Nogueira, 2002, “Reciclagem de Baterias de Níquel-Cádmio por Processamento Hidrometalúrgico”, Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
- [147] – S.A. Shuey, E.E. Vildal, P.R. Taylor, 2006, Pyrometallurgical Processing of Electronic Waste, SME Annual Meeting, March 27–29, 2006, St. Louis, MO. Preprint 06-037.
- [148] – Y. Zhao, X. Wen, B. Li, D. Tao, Recovery of copper from printed circuit boards, Minerals and Metal Processing, 21 (2) (2004), 99–102.
- [149] – S. Zhang, E. Forssberg, Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. Resource, Conservation and Recycling, 21, (1997) 247–269.
- [150] – B. Kim, J. Lee, S. Seo, Y. Park, H. Sohn, A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts, JOM, 56 (12) (2004) 55–58.
- [151] – V. Kogan, Process for the Recovery of Precious Metals Scrap by Means of Hydrometallurgical Technique, Patent Application, WO 6006/013568 A3, 2006.
- [152] – A. M. M. Seco, Reactores Químicos, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Departamento de Engenharia Química, Secção de Processos Químicos e Reactores.
- [153] – C. G. Hill, JR., An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design, John Wiley & Sons, New York , 1937.
- [154] – T.M. Leib, C.J. Pereira, Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, McGraw-Hill 2008.
- [155] – O. Levenspiel, Chemical Reactions Engineering Kinetics, 3rd. edition, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [156] – F.Lemos, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, 2002, Reactores Químicos, Instituto Superior Técnico.
- [157] – F. Habashi, 1980, Principles of Extractive Metallurgy, Vol. 1 – Kinetics of Heterogeneous Reactions, Gordon and Breach Science Publ., New York.

- [158] – A.B.M. Heesink, W. Prins, W.P.M. van Swaaij, A grain size distribution model for non-catalytic gas-solid reactions, *The chemical Engineering Journal*, 53 (1993) 25-37.
- [159] – H. Y. Sohn, *Chemical Reaction Engineering in the Chemical Processing of Metals and Inorganic Materials – Part I. advances in Fluid-Solid Reactions Analysis*, *Korean J. Chem. Eng.*, 20 (2) (2003) 185-199.
- [160] – J.P. Martins, F. Margarido, Cracking shrinking model for solid-fluid reactions, *Materials Chemistry and Physics*, 44, (1996) 156-169.
- [161] – W. V. Schulmeyer, H. M. Ortner, Mechanisms of the Hydrogen Reduction of Molybdenum Oxides, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 20 (2002) 261–269.
- [162] – J. W. P. Schmelzer, *Nucleation Theory and Applications*, Wiley 2005, ISBN 3527404694.
- [163] – M.D. Shieh, C. Lee, A more general structural model which includes the induction time for gas-solid reactions-I. Nonporous solids, *Chemical Engineering Science*, 47 (15/16) (1992) 4017-4025.
- [164] – J. Sipusic, S. Kurajica, A. Bezjak, Method for induction time determination using data obtained from isothermal crystallization experiment monitored by DSC, *Journal of Applied Polymer Science*, 93 (2004) 2454-2458.
- [165] – C.M.G.A. Queiroz, 2005, *Cristalização de biomateriais vitrocerâmicos e mineralização em meio fisiológico simulado*, Tese doutoramento, Universidade de Aveiro.
- [166] – G.M. Ritcey, *Solvent extraction in hydrometallurgy: Present and future*, *Tsinghua science and technology*, 11 (2) (2006) 137-152.
- [167] – F. Habashi, 1980, *Principles of Extractive Metallurgy*, Vol. 4 – Solvent Extraction, Gordon and Breach Science Publ., New York.
- [168] – J. Coulson, J. Richardson, 1977, *Tecnologia Química*, 3ª edição, vol.1, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- [169] – J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin (editors), *Principles and Practices of Solvent Extraction*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.

- [170] – G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, Solvent Extraction – Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [171] – T.C. Lo, M.H.I. Baird, C.Hanson, Handbook of Solvent Extraction, John Wiley & Sons, 1983.
- [172] – C. A. G. Nogueira, Fundamentos de Extração com Solventes – Trabalho de síntese submetido às provas de acesso à categoria de assistente de investigação, LNETI, 1991.
- [173] – G. Kordosky, Solvent Extraction – Reagents and Selectivity Control, Henkel Corporation MID, Tucson Arizona.
- [174] – D. S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, Journal of Organometallic Chemistry, 690 (2005) 2426–2438.
- [175] – F.J. Alguacil, A. Cobo, M. Alonso, Copper separation from nitrate/nitric acid media using Acorga M5640 extractant Part I: solvent extraction study, Chemical Engineering Journal, 85 (2002) 259–263.
- [176] – A. Deep, P. Kumar, J. M.R. Carvalho, Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640, Separation and Purification Technology, 76 (2010) 21-25.
- [177] – R. C. Merigold, Copper Extractants Modified and Unmodified Oximes – A Comparison, Annual Technical Seminar, 1996.