MARCOS PAULO KOHLER CALDAS

**Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de
circuito impresso**

São Paulo

2017

MARCOS PAULO KOHLER CALDAS

**Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de
circuito impresso**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências

Orientador: Prof^a. Dr^a. Denise Crocce
Romano Espinosa

São Paulo

2017

MARCOS PAULO KOHLER CALDAS

**Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de
circuito impresso**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof^a. Dr^a. Denise Crocce
Romano Espinosa

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Caldas, Marcos Paulo Kohler

Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso / M. P. K. Caldas -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
154 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1.Reciclagem 2.Recuperação de Prata 3.Hidrometalurgia
4.Nanotecnologia 5.Nanopartículas I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho aos meus amores, Mariana e Ana Júlia

AGRADECIMENTOS

A Deus, o autor da vida, que em todos os momentos esteve presente guardando, guiando, sendo o melhor amigo e dando sabedoria para superar todas as dificuldades.

À Prof. Dra. Denise Croce Romano Espinosa por toda orientação, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório por sua orientação, dedicação aos alunos e ao laboratório.

À minha esposa, Mariana, que esteve presente dando força e carinho e por entender minha ausência durante todo esse período.

À minha filha, Ana Júlia, por ter superado a saudade com alegria.

Aos meus pais, Diógenes e Zilda, que nunca mediram esforços para me dar a melhor educação.

À minha sogra, Janair, por toda sua ajuda durante esses quatro anos.

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio e torcida sempre presentes.

À grande amiga Vivi por toda sua orientação durante o desenvolvimento desse trabalho.

Aos amigos Jorge e Victor pela companhia constante e pela ajuda em momentos críticos.

Aos amigos e colegas do LAREX Adriana, Ana Carolina, Carlos, Daniela, Débora, Felipe, Flávia, Hugo, Juliana, Monica, Paula, Solange, Tatiana. Aos demais amigos do LAREX que tomaram outros rumos e aos que se juntaram ao longo do caminho.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo.

À Universidade de São Paulo e ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica.

Tudo é possível ao que crê.

Evangelista Marcos

RESUMO

A recuperação de metais presentes em equipamentos eletroeletrônicos tem atraído interesse em virtude de novas e diferentes tecnologias que visam a reutilização desses elementos químicos em novos processos produtivos. A recuperação de prata de placas de circuito impresso (PCI) na forma de nanopartículas é uma alternativa para reutilização deste metal nobre. Este trabalho teve como objetivos: recuperar a prata presente em placas de circuito impresso através de uma rota hidrometalúrgica; separar a prata dos demais metais e utilizar a prata recuperada para sintetizar nanopartículas de prata. Para desenvolvimento do trabalho, foram utilizados dois modelos de PCIs com diferentes composições: placa mãe e placa de memória de computadores obsoletos. As placas foram caracterizadas por digestão em água régia, análise granulométrica, análise em lupa binocular, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perda ao fogo. Foi definida uma rota hidrometalúrgica para recuperação da prata após um estudo de três rotas possíveis. A rota hidrometalúrgica definida para recuperação da prata, para os dois modelos de PCIs, envolveu uma primeira lixiviação em meio ácido sulfúrico a 95°C, por 18 horas e uma segunda lixiviação em ácido sulfúrico em meio oxidante (adição de peróxido de hidrogênio – H_2O_2) a 95°C por 6 horas. Esta rota descarta a técnica de separação magnética e separação eletrostática, pois o metal em estudo é encontrado em pequenas concentrações nos resíduos eletroeletrônicos. O licor lixiviado foi caracterizado por espectrometria de emissão óptica com acoplamento de plasma induzido (ICP-OES). Após o processo de lixiviação, a prata foi isolada dos demais metais na forma de $AgCl$, através de processo de precipitação seletiva utilizando $NaCl$. A síntese de nanopartículas de prata foi feita utilizando o citrato de sódio como agente estabilizante. Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que foi possível recuperar 100% da prata presente nas placas de circuito impresso proveniente de computadores obsoletos, por meio da rota hidrometalúrgica utilizada. Após a lixiviação, a prata foi isolada. Com a prata isolada, foi possível a síntese de nanopartículas de prata com diâmetro médio de 60 a 80nm.

Palavras-Chave: Reciclagem. Recuperação de Prata. Hidrometalurgia. Nanotecnologia. Nanopartículas.

ABSTRACT

The recovery of metals present in waste electric and electronic equipment (WEEE) has attracted interest due to the new and different technologies that aim to reuse these chemical elements in new production processes. Recovering silver from printed circuit boards (PCB) into nanoparticles form is an alternative to reuse this noble metal. This work aims to: recover the silver present in printed circuit boards through a hydrometallurgical route; to separate silver from the other metals and to use the recovered silver to synthesize silver nanoparticles. For the development of this work two models of PCBs with different compositions were used: motherboard and random-access memory (RAM) devices from obsolete personal computers. The PCBs were characterized by aqua regia digestion, particle size analysis, stereo microscope analysis, scanning electron microscopy (SEM) and loss on ignition. A hydrometallurgical route for silver recovery was defined after a study of three possible routes. The hydrometallurgical route defined to recover silver from the two models of PCBs involved a first step of leaching in sulfuric acid solution at 95°C for 18 hours and a second leaching step in sulfuric acid in an oxidizing solution (with addition of hydrogen peroxide - H_2O_2) at 95° C for 6 hours. This route discards the technique of magnetic and electrostatic separation because the metal under study is found in a small concentration in the electric and electronic waste. The leached liquor was characterized by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). After the leaching process, the silver was isolated from the other metals in the form of AgCl , through a selective precipitation process using NaCl . The synthesis of silver nanoparticles was accomplished using sodium citrate as stabilizing agent. The obtained results in this work allows to conclude that it is possible to recover 100% of the silver present in printed circuit boards from obsolete computers, through the hydrometallurgical route. After leaching, silver was isolated. It was possible to synthesize nanoparticles with an average diameter of 60 to 80 nm.

Keywords: Recycling. Recovery of silver. Hydrometallurgy. Nanotechnology. Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Exemplo de EEE de acordo com as regulamentações Européias. ...	10
Figura 2 - Evolução das PCI's ao longo do tempo.....	16
Figura 3 - PCI mãe de um computador.	16
Figura 4 - Maiores fabricantes de PCIs em 2003, adaptado de [14].	17
Figura 5 – Processo subtrativo de fabricação de PCIs.....	18
Figura 6 - Processo aditivo de fabricação de PCIs.....	18
Figura 7 - Identificação de PCIs <i>lead free</i>	21
Figura 8 - Desmantelamento de placa de memória.....	24
Figura 9 – Áreas e subáreas que utilizam a nanotecnologia [106–108].	36
Figura 10 – Espectro UV-Vis para caracterização de nanopartículas de prata de diferentes tamanhos.....	37
Figura 11 – Calice de Lycurgus, século IV [114].	39
Figura 12 – Diferentes estágios de agregação da prata coloidal. A - amarelado, B – alaranjado, C – Violeta, e D – acinzentado, [110].	44
Figura 13 – Espectroscopia UV-vis de nanopartículas sintetizadas por redução por NaBH ₄ em diferentes concentrações de AgNO ₃ [129].....	45
Figura 14 – Curva de tempo de reação em função da absorbância a 420nm. .	46
Figura 15 – Placa de memória (a) e placa mãe (b) de computador utilizadas nesse estudo.....	49
Figura 16 - Fluxograma da rota de processamento físico utilizado nos lotes de amostras de placa mãe e de placa de memória.....	51
Figura 17 – Placa PCI-mãe com localização dos pontos A, B e C de amostragem e identificação das amostras embutidas em resina.	53
Figura 18 - Placa PCI-mem com localização dos pontos D, E e F de amostragem e identificação das amostras embutidas em resina.	54

Figura 19 – Fluxograma do processamento hidrometalúrgico das amostras de PCIs de placa mãe e placa de memória para as rotas A, B e C.....	57
Figura 20-Esquema do aparato experimental utilizado nas etapas de lixiviação [133].	58
Figura 21 – Esquema de filtração utilizado para retirar possíveis resíduos do licor contendo a prata lixiviada.	62
Figura 22 – Esquema utilizado na síntese de nanopartículas de prata.	65
Figura 23 - Ultracentrífuga Beckman Coulter modelo Optimas XE-90.	69
Figura 24 – Lâmina de silício contendo uma gota da solução com nanopartículas de prata em solução.	69
Figura 25 – Placa mãe e componentes removidos da placa mãe por desmantelamento manual.	70
Figura 26 – Placa de memória e componentes removidos dela por desmantelamento manual.	70
Figura 27 – À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem A da placa mãe. À esquerda, imagem de lupa binocular evidenciando a região em que a micrografia foi analisada.....	73
Figura 28 – Imagens de EDX da placa mãe amostragem A.	74
Figura 29 – Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem A da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (trilha superior de cobre), 2 (resina), 3 (fibra paralela), 4 (fibra perpendicular) e 5 (trilha inferior de cobre).....	75
Figura 30 – À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem B da placa mãe. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.....	76
Figura 31 - Imagens de EDX da placa mãe amostragem B.	77
Figura 32 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem B da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (encapsulamento do circuito integrado), 2 (contato elétrico), 3 (trilha de cobre), 4 (fibra de vidro), 5 (resina) e 6 (solda).....	78

Figura 33 - À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem C da placa mãe. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.	79
Figura 34 - Imagens de EDX da placa mãe amostragem C.	80
Figura 35 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem C da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (resina), 2 (fibra de vidro), 3 (trilha de cobre), 4 (resina externa).	81
Figura 36 – À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem D da placa de memória. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.....	82
Figura 37 - Imagens de EDX da placa de memória, amostragem D.	83
Figura 38 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem D da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (solda), 2 (trilha de cobre), 3 (fibra de vidro) e 4 (resina).	84
Figura 39 - À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem E da placa de memória. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.....	85
Figura 40 - Imagens de EDX da placa de memória, amostragem E.	86
Figura 41 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem E da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (resina externa), 2 (trilha de cobre), 3 (resina interna), 4 (fibra de vidro).	87
Figura 42 - À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem F da placa de memória. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.....	88
Figura 43 - Imagens de EDX da placa de memória, amostragem F.....	89
Figura 44 – Imagem de lupa binocular da amostra de placa PCI-mãe-M cominuída em moinho de martelos (2mm). PCI-mãe-M (a), PCI-mãe-Mag (b) e PCI-mãe-NMag (c).	90

Figura 45 – Vista da amostra de placa PCI-mem-M cominuída em moinho de martelos (2mm). PCI-mem-M (a), PCI-mem-Mag(b) e PCI-mem-NMag(c), visualização em lupa binocular.....	91
Figura 46 – Observação em lupa binocular da seção transversal da placa PCI-mãe (amostra embutida).	92
Figura 47 - Observação em lupa binocular da seção transversal da placa PCI-mem (amostra embutida).	93
Figura 48 - Curva da fração passante acumulada em função do tamanho de partícula.....	95
Figura 49 – Composição das placas mãe e de memória.	98
Figura 50 – Diagrama EpH para o sistema Cu-H ₂ O a 25°C.....	99
Figura 51 - Diagrama EpH para o sistema Fe-H ₂ O a 25°C.	99
Figura 52 - Diagrama EpH para o sistema Ag-H ₂ O a 25°C.....	100
Figura 53 - Diagrama EpH para o sistema Al-H ₂ O a 25°C.	100
Figura 54 - Diagrama EpH para o sistema Sn-H ₂ O a 25°C.....	101
Figura 55 - Diagrama EpH para o sistema Zn-H ₂ O a 25°C.	101
Figura 56 – Diagrama EpH para o sistema Ni-H ₂ O a 25°C.	102
Figura 57 - Sobreposição dos diagramas de Pourbaix da prata e do cobre a 25°C.	104
Figura 58 - Diagrama de especiação do cobre em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.	105
Figura 59 - Diagrama de especiação do ferro em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.	106
Figura 60 - Diagrama de especiação da prata em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.	107
Figura 61 - Diagrama de especiação do alumínio A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.	108
Figura 62 - Diagrama de especiação do estanho em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.	109

Figura 63 - Diagrama de especiação do zinco em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.	110
Figura 64 - Diagrama de especiação do níquel em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.	111
Figura 65 - Diagrama EpH para o sistema Ag-H ₂ O a 25°C.	115
Figura 66 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mãe-M expressa em kg de metais/100kg de PCI.	116
Figura 67 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mem-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.	119
Figura 68 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mãe-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.	122
Figura 69 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mãe-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.	124
Figura 70 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mem-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.	126
Figura 71 – Formação do precipitado de AgCl pela adição de NaCl.	127
Figura 72 - Imagem de elétrons retro-espalhados do precipitado de AgCl presente na membrana de filtração.	128
Figura 73 – EDS da área analisada no MEV (Figura 72) do precipitado formado na membrana de filtração.	129
Figura 74 - Evolução da solução de síntese de nanopartículas de prata.	131
Figura 75 – Espectrometria de UV-Vis para nanopartículas de prata sintetizadas por redução com citrato de sódio.	132
Figura 76 – Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata pela técnica de potencial zeta.	133
Figura 77 - Histograma unimodal da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata pela técnica de espalhamento de luz dinâmico.	134
Figura 78 – Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata pela técnica de espalhamento de luz dinâmico.	134

Figura 79 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostra AM-AG.	135
Figura 80 – EDS do ponto 1 da Figura 79.	135
Figura 81- Imagem de elétrons secundários da amostra AM-AG em MEV-FEG (a) sem ciclo de lavagem, (b) com um ciclo de lavagem e (c) com dois ciclos de lavagem.	136
Figura 82 - Imagem de elétrons secundários da região A da amostra AM-AG utilizando o MEV-FEG, após o terceiro ciclo de lavagem.	137
Figura 83 - Imagem de elétrons secundários da região B da amostra AM-AG utilizando o MEV-FEG, após o terceiro ciclo de lavagem.	137
Figura 84 - Imagem de elétrons secundários da região C da amostra AM-AG utilizando o MEV-FEG, após o terceiro ciclo de lavagem.	138
Figura 85 – Fluxograma final da rota completa de produção das nanopartículas de prata	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais diretrizes de gestão de REEE internacionais, adaptado de [31].	4
Tabela 2 – Cotas de recuperação de REEE por tipo de equipamento.	6
Tabela 3 - Limites máximos permitidos pela Diretiva RoHS.....	7
Tabela 4 - Principais diretrizes de gestão de REEE nacionais.....	8
Tabela 5- Equipamentos abrangidos pelas diretivas WEEE e RoHS, adaptado de Parlamento Europeu [32,44].....	9
Tabela 6 - Composição de 1 tonelada de resíduos eletroeletrônicos, adaptado de [36].	13
Tabela 7 - Exportações do Brasil de EEE por setor em (US\$ milhões), adaptado de [58].	14
Tabela 8- Porcentagem em massa de materiais presentes em uma PCI de computador desktop, adaptado de [16].	19
Tabela 9 – Grupos de metais presentes em PCIs, adaptado de [68].	21
Tabela 10 - Composição e o valor intrínseco dos metais presentes em placas de circuito impresso, adaptado de [69].....	22
Tabela 11 - Efeitos predominantes com a redução da escala desde dimensões de metros até angstroms [70].....	35
Tabela 12 – Relação entre tamanho de partícula das nanopartículas de prata e comprimento de onda determinado por análise em Espectrometria uv/vis, adaptado de [110,126,127].....	42
Tabela 13 - Relação entre o diâmetro médio das nanopartículas de prata e o máximo comprimento de onda determinado por análise em Espectrometria uv-vis.	66
Tabela 14 – Balanço de massa das placas mãe e de memória após cominuição.	71

Tabela 15 – Composição das placas PCI-mãe-M e PCI-mem-M em material magnético (PCI-mãe-Mag e PCI-mem-Mag) e não magnético (PCI-mãe-NMag e PCI-mem-NMag).	72
Tabela 16 – Distribuição granulométrica das placas mãe e de memória.	94
Tabela 17 – Porcentagem em massa dos metais presentes nas amostras da placa mãe e da placa de memória.	96
Tabela 18 – Condições de lixiviação para obtenção do metal na fase iônica.	103
Tabela 19 - Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra PCI-mãe-M, para cada etapa de lixiviação.	113
Tabela 20 - Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra de PCI-mem-M, para cada etapa de lixiviação – Rota A.	117
Tabela 21 - Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra de PCI-mãe-M, para cada etapa de lixiviação – Rota B.	121
Tabela 22- Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra de PCI-mãe-M, para a lixiviação em meio oxidante – Rota C.	123
Tabela 23- Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra de PCI-mem-M, para a lixiviação em meio oxidante – Rota C.	125
Tabela 24 – Parâmetros e aparência da solução para a síntese de nanopartículas de prata.	130
Tabela 25 - Relação entre o diâmetro médio das nanopartículas de prata e máximo comprimento de onda determinado por análise em Espectrometria UV-Vis.	132

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1	Histórico sobre resíduos de equipamentos eletroeletrônicos	3
2.1.1	Convenção Basiléia	3
2.1.2	Diretivas Internacionais	4
2.1.3	<i>RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances)</i>	6
2.1.4	Regulamentações Nacionais	7
2.1.5	Impactos no setor	8
2.2	Resíduo de equipamento eletroeletrônico – REEE	11
2.2.1	Conceito e características	11
2.2.2	O setor eletroeletrônico brasileiro	13
2.2.3	Placas de circuito impresso	15
2.2.4	Fabricação de PCIs	17
2.2.5	Composição das PCIs	19
2.3	Tratamento de REEE.....	23
2.3.1	Processos físicos.....	23
2.3.1.1	Desmantelamento	24
2.3.1.2	Cominuição	24
2.3.1.3	Separação Granulométrica.....	25
2.3.1.4	Separação por Densidade	26
2.3.1.5	Separação Magnética.....	26
2.3.1.6	Separação eletrostática	26
2.3.2	Processos priometalúrgicos	27
2.3.3	Processos hidrometalúrgicos.....	28
2.3.3.1	Lixiviação	29
2.3.3.2	Processamento biohidrometalúrgico.....	30
2.3.3.3	Extração por solvente	30
2.3.3.4	Precipitação.....	32
2.3.3.5	Processo eletrometalúrgico	32
2.4	Nanotecnologia.....	33
2.4.1	Conceito	33
2.4.2	Propriedades e características	34
2.4.3	Caracterização de nanopartículas	36
2.4.4	Prata e nanopartículas de prata.....	38
2.4.5	Síntese de nanopartículas	40
2.4.5.1	Método de redução por borohidreto de sódio	43
2.4.5.2	Redução por citrato de sódio	45

3	OBJETIVOS	48
4	METODOLOGIA.....	49
4.1	Processamento físico	50
4.1.1	Cominuição.....	50
4.1.2	Separação magnética.....	50
4.1.3	Fluxograma da rota processamento físico – placa mãe e placa de memória	51
4.2	Caracterização	52
4.2.1	Separação magnética.....	52
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	53
4.2.2.1	MEV/EDS das PCIs placa mãe.....	53
4.2.2.2	MEV/EDS das PCIs placa de memória.....	54
4.2.3	Análise em lupa binocular.....	54
4.2.4	Análise granulométrica	55
4.2.5	Digestão em água régia e análise química	55
4.2.6	Ensaio de perda ao fogo.....	56
4.3	Processamento hidrometalúrgico.....	56
4.3.1	Rota A.....	58
4.3.2	Rota B.....	60
4.3.3	Rota C	61
4.4	Purificação da prata.....	61
4.4.1	Precipitação da prata.....	61
4.4.2	Caracterização do precipitado de prata por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)	63
4.5	Solubilização do precipitado de prata	63
4.6	Síntese de nanopartículas de prata	64
4.7	Caracterização das nanopartículas de prata.....	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	Processamento físico	70
5.2	Caracterização	72
5.2.1	Separação magnética.....	72
5.2.2	MEV/EDS	72
5.2.2.1	MEV/EDS das PCIs placa mãe.....	72
5.2.2.2	MEV/EDS das PCIs placa de memória.....	82
5.2.3	Análise em lupa binocular.....	89
5.2.4	Análise granulométrica	93

5.2.5	Digestão em água régia e análise química	95
5.2.6	Ensaio de perda ao fogo.....	97
5.3	Processamento Hidrometalúrgico	98
5.3.1	Rota A.....	112
5.3.2	Rota B.....	120
5.3.3	Rota C	123
5.4	Purificação da prata.....	127
5.4.1	Precipitação da prata.....	127
5.4.2	Caracterização do precipitado de prata por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva MEV/EDS	128
5.5	Solubilização de cloreto de prata	129
5.6	Síntese de nanopartículas de prata	130
5.7	Caracterização das nanopartículas de prata.....	132
5.8	Fluxograma final da rota completa de produção de nanopartículas	138
6	CONCLUSÕES	140
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico, associado ao aumento do poder aquisitivo das pessoas, tem sido responsável pelo crescente consumo e redução da vida útil dos equipamentos eletroeletrônicos. As ocorrências de defeitos, somados a esses fatores, transformam os equipamentos eletroeletrônicos em sucatas eletrônicas [1–4]. O termo resíduo de equipamento eletroeletrônico (REEE) ou sucata eletrônica corresponde a equipamentos, ou parte deles, que utilizam eletricidade e que estejam obsoletos, sem condição de uso, que tenham chegado ao fim de sua vida útil ou que tenham apresentado defeitos durante o processo produtivo [5].

A sucata eletrônica é composta de diversos equipamentos (computadores, impressoras, televisores, celulares, monitores...) e, portanto, um conjunto de diferentes componentes (placa de circuito impresso (PCI), controladores, LCD, baterias...). A geração crescente deste resíduo tem evoluído para um problema ambiental, no qual a preocupação está relacionada à quantidade de elementos químicos contidos nas sucatas eletroeletrônicas (vários tóxicos tais como: mercúrio, chumbo, arsênio), e a disposição desses resíduos na natureza [6,7]. Em 2015, estima-se que a geração global de REEE tenha atingido valores entre 40 e 70 toneladas por ano [8]. Em um levantamento realizado em 2009, estima-se que, no Brasil, tenham sido geradas 679 mil toneladas de REEE, correspondendo a 3,4 kg/hab.ano [9].

Quando as sucatas são dispostas em aterros sanitários, por exemplo, agrava-se ainda mais a situação; pois, com a disposição de elementos químicos que sofrem processo de lixiviação provocado pelos ácidos graxos (provenientes da degradação da matéria-orgânica), pode ocorrer a contaminação do solo e água subterrânea [10].

O resíduo metálico, exposto no meio ambiente, pode sofrer alterações tais como: densidade, toxidade, dentre outras propriedades físico-químicas [11]. Para evitar a contaminação de áreas e recursos naturais provocadas pela disposição desses resíduos, diversas alternativas vem sendo aplicadas, umas delas é a minimização dos impactos ambientais através da reciclagem e recuperação dos metais preciosos presentes nas sucatas tecnológicas [12,13].

As PCIs, responsáveis por conectar os componentes eletrônicos (capacitores, resistores, diodos, transistores, componentes magnéticos) presentes em todos os

REEE, destacam-se devido aos elementos presentes em sua composição [14]. Elas representam 3%, em massa, do REEE produzido [15], e são constituídas de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos [16].

Recuperar metais preciosos a partir de resíduos de placas de circuito impresso (PCI) tornou-se algo de interesse das empresas, já que os metais preciosos e o cobre representam mais de 95% do valor total intrínseco da placa, além de sua concentração no resíduo ser até 10 vezes maior que nos minérios [17–19]. Para a empresa, é a oportunidade de adquirir matéria-prima, que se encontra escassa na natureza, a partir de um resíduo [20,21]. O desenvolvimento sustentável é uma das motivações para a prática de reciclagem de equipamentos eletroeletrônicos obsoletos. Três dos desafios da gestão de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) são: a preservação do meio ambiente; reuso e remanufatura de REEE e inclusão dos catadores gerando emprego e renda, e também uma forma da empresa fazer *marketing* ambiental [22].

A nanotecnologia é um novo campo na ciência, e é vista como o futuro no desenvolvimento de novos materiais para as mais diversas aplicações. As propriedades bactericida e fungicida das nanopartículas de prata são as suas características mais exploradas industrialmente, sendo um produto, relativamente, difundido no mercado [23–26].

Este estudo aborda a recuperação de prata, a partir da reciclagem de PCIs, e posterior síntese de nanopartículas de prata utilizando-se da prata recuperada. São estudadas rotas de processamento hidrometalúrgico para recuperação da prata presente em REEE. A prata recuperada foi purificada e separada dos demais metais presentes nas PCIs. Para a síntese de nanopartículas de prata foi utilizado método tradicional de preparação (método de Turkevich).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Histórico sobre resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

A preocupação com a produção e descarte de resíduos sólidos provenientes de EEE iniciou-se por volta da década de 70 na Europa [27].

A década de 80 foi marcada pela preocupação das empresas com os custos da destinação final dos resíduos perigosos, principalmente nos países desenvolvidos, onde as leis eram mais rigorosas. Como alternativa de eliminação dos REEE, países desenvolvidos exportavam seus resíduos para os países em desenvolvimento [28].

Com o intuito de combater essa prática, foi criada a Convenção da Basiléia sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu armazenamento, que foi concluída pela Organização das Nações Unidas em 22 de março de 1989 na cidade de Basiléia - Suíça, e entrou em vigor em 5 de maio 1992. A Convenção Basiléia foi adicionada ao Direito Brasileiro por meio da aprovação do Decreto Legislativo nº 34 de 1992, nesse período o Brasil já tinha interesses em ações ecológicas [28].

2.1.1 Convenção Basiléia

Alguns países europeus exportavam seus resíduos perigosos para países em desenvolvimento. Essa atividade começou a se tornar comum, sendo difundida pela mídia internacional devido aos problemas relacionados a esse tipo de resíduo, para uma melhor gestão dessa atividade adotou-se em 1989 a Convenção da Basiléia [29].

Porém, antes da Convenção de Basiléia, houve a criação das Diretrizes do Cairo em 1987, que orientava os países a gerenciarem da melhor maneira possível seus resíduos perigosos, mas essas diretrizes não tinham validade jurídica. Entretanto, alguns conceitos de 1987 foram de fundamental importância para a criação da Convenção de Basiléia [30].

A Convenção de Basiléia entraria em vigor efetivamente em 1992 e seria reconhecida internacionalmente, exigindo acordo de todas as partes envolvidas no processo de transferência de resíduos. Por sua vez, o Brasil passou a cumprir o acordo em 1993 através do Decreto nº 875, que está atrelado à gestão de resíduos industriais, assim como importação e transferência dos mesmos [30].

2.1.2 Diretivas Internacionais

Como citado anteriormente, a Europa pioneiramente preocupou-se com os aspectos relacionados à REEE e já previa que este quadro se agravaria com o passar do tempo. Iniciavam-se as discussões de políticas de tratamento, destinação e até a restrição de certas substâncias contidas em EEE. Discutia-se, assim, a criação de diretivas com o objetivo de normatizar ações relativas ao manuseio e destino desse tipo de resíduo. Pelo fato de terem sido criadas na União Européia, tais diretivas tiveram impacto na produção de eletroeletrônicos no mundo todo [27].

A Tabela 1 mostra as diretrizes internacionais referentes a gestão de REEE [31].

Tabela 1 - Principais diretrizes de gestão de REEE internacionais, adaptado de [31].

Localidade	Legislação	Objetivo
Mundial	Convenção de Basiléia	Regulamentar o movimento transfronteiriço de resíduos tóxicos entre países.
União Européia	WEEE (<i>Waste Electrical and Electronic Equipment</i>) 2002/96/CE	Aumentar a taxa de reciclabilidade; incentivo à reciclagem e proibição de disposição inadequada.
União Européia	RoHS (<i>Restriction of Certain Hazardous Substances</i>) 2002/95/CE	Restringir o uso de chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente e polibromados, bifenilopolibromados (PBBs) e éteres difenil-polibromados (PBDEs) na fabricação de eletrônicos.

A Tabela 1 mostra em sua primeira coluna a respectiva localidade de cada diretiva, a segunda coluna apresenta a legislação específica e a terceira apresenta o objetivo de cada regulamentação.

Em vigor desde 2006, a Diretiva 2002/96/CE WEEE (*Waste Electrical and Eletronic Equipament*) ou (Descarte de Equipamentos Eletroeletrônicos) tem como um de seus objetivos responsabilizar o produtor pela disposição dos seus respectivos equipamentos eletrônicos, incluindo coleta, reutilização, reciclagem e recuperação [32].

Tal diretiva veio com o intuito de minimizar o descarte de REEE, visto a quantidade de EEE produzidos em todo o mundo e os impactos que os mesmos podem causar como, por exemplo, doenças devido às substâncias tóxicas presentes em sua composição e dano ambiental em função do seu acúmulo em aterros [33].

A diretiva também responsabiliza os produtores e distribuidores pelo destino pós consumo de seus equipamentos, definindo normas para que consumidores possam entregar seus REEE aos fabricantes, para que eles deem a destinação final, sem custo adicional para o consumidor [29].

A diretiva 2002/96/CE WEEE utiliza os princípios de poluidor pagador, sendo assim, os custos de coleta, destinação, recuperação ou reciclagem dos REEE devem ser custeados pelos fabricantes mesmo que tal serviço seja terceirizado [34].

Esta diretiva exige cotas de recuperação de REEE em torno de 70 a 80% do peso médio do equipamento, e em torno de 50 a 75% de reciclagem de componentes, materiais e substâncias como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Cotas de recuperação de REEE por tipo de equipamento.

Equipamentos	Recuperação (% massa)	Reciclagem (% massa)
Grandes eletrodomésticos	80	75
Pequenos eletrodomésticos	70	50
TI (Tecnologia da Informação)	75	65
Eletrônicos de consumo	75	65
Equipamentos de iluminação	70	50
Ferramentas eletroeletrônicas	70	50
Brinquedos e produtos esportivos	70	50
Equipamentos de controle e monitoramento	70	50
Equipamento de serviço automático	80	75

A Tabela 2 mostra em sua primeira coluna alguns tipos de equipamentos eletroeletrônicos, a segunda coluna mostra a recuperação em porcentagem dos equipamentos e a terceira coluna mostra a porcentagem de reciclagem de componentes dos respectivos equipamentos segundo a diretiva WEEE. Observa-se na Tabela 2 que os equipamentos médicos não estão abrangidos pela WEEE, pois a diretiva não engloba equipamentos que possam estar infectados ou radioativos [32].

2.1.3 RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*)

Visando complementar à diretiva 2002/96/CE WEEE, a Diretiva Européia 2002/95/CE RoHS (Restrição de Certas Substâncias Perigosas), também conhecida como “lei do sem chumbo” (*lead free*), a RoHS difere da diretiva WEEE por dissecar o ciclo de produção dos equipamentos. Ela restringe a utilização de determinadas substâncias nocivas à saúde humana em equipamentos eletroeletrônicos. Além do chumbo, a diretiva engloba outras substâncias perigosas, são elas: cádmio (Cd), mercúrio (Hg), cromo hexavalente (Cr⁺⁶), bifenilopolibromados (PBBs) e éteres difenil-polibromados (PBDEs) [35].

Vigente a partir de 1º de julho de 2006, a diretiva tem como objetivo estabelecer regulamentos técnicos de cumprimento obrigatório por pelo menos 27

países europeus; a diretiva abrange produtos, processos e métodos de produção. Além de EEE, a diretiva engloba os segmentos de couro, calçados e têxtil. Tal norma expande-se também a países exportadores à União Europeia, por exemplo: Brasil, México, China entre outros.

A Tabela 3 mostra o limite máximo de concentração dos elementos listados pela RoHS em EEE.

Tabela 3 - Limites máximos permitidos pela Diretiva RoHS.

Elemento	Limite máximo ppm
Cádmio (Cd^{+2})	100 ppm
Mercúrio (Hg^{+2})	1000 ppm
Chumbo (Pb^{+2})	1000 ppm
Cromo hexavalente (Cr^{+6})	1000 ppm
PBB e PBDE (Br^{-1})	1000 ppm

A primeira coluna da Tabela 3 mostra os elementos listados como perigosos pela diretiva a segunda coluna mostra o limite máximo em ppm permitido pela mesma, observa-se no quadro que o elemento mais restritivo pela diretiva é o Cádmio (Cd), permite-se apenas 100 mg/kg de equipamento, enquanto os demais elementos se igualam nas concentrações máximas permitidas.

2.1.4 Regulamentações Nacionais

Como abordado anteriormente, no Brasil a questão dos REEE é restringida pela PNRS (Política Nacional de Resíduos Sólidos) (2010), porém, ainda não existe uma regulamentação federal tão restritiva para REEE a exemplo da União Europeia [36].

A Tabela 4 mostra as principais legislações nacionais para gestão de REEE.

Tabela 4 - Principais diretrizes de gestão de REEE nacionais.

Legislação	Objetivo
Norma brasileira ABNT/NBR 10.004/2004	Classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente [37].
Lei Federal 12.305/2010 Política Nacional de Resíduos Sólidos	Institui diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluindo os perigosos às responsabilidades dos geradores e do Poder Público e aos instrumentos econômicos aplicáveis [38].
Resolução CONAMA nº 401/2008	Estabelece limites máximos de metais pesados em pilhas baterias comercializadas no país [39].
Lei Estadual (SP) 13.576/2009	Institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de REEE [40].

A Lei 13.576/2009 do Estado de São Paulo salienta que os EEE ou seus respectivos componentes devem indicar na embalagem orientações para os consumidores sobre o local de descarte dos mesmos [40].

Além de São Paulo, os estados do Acre, Amazonas, Bahia, Ceará, Distrito Federal, Espírito Santo, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Paraíba, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Rondônia, Santa Catarina e Sergipe possuem leis estaduais específicas para REEE [41].

Ribeiro [42] ressalta a importância de alguns estados adotarem formas de gerenciar seus REEE independentes da esfera federal. Entretanto, o autor faz a ressalva que alguns desses projetos ainda estão em processo para serem oficialmente regulamentados.

2.1.5 Impactos no setor

Devido a influência das políticas europeias na gestão de EEE, as diretivas WEEE 2002/96/CE e RoHS 2002/95/CE causaram impactos na economia mundial devido às exigências que as mesmas requerem [33].

Assim sendo, as empresas fabricantes de EEE que não se adequarem às novas exigências das diretivas europeias, consequentemente perderão competitividade no mercado. Estima-se que no ano 2005, cerca de 14% da produção de EEE do Brasil foi destinada a países da União Européia. Além disso países como Estados Unidos e China (grandes fabricantes e consumidores de eletrônicos) adotam restrições que são semelhantes às diretivas europeias [43].

As diretivas WEEE 2002/96/CE e RoHS 2002/95/CE tem impacto direto na produção mundial de eletrônicos, a Tabela 5 [32,44] evidencia essa situação.

Tabela 5- Equipamentos abrangidos pelas diretivas WEEE e RoHS, adaptado de Parlamento Europeu [32,44].

Categoria de Produto	RoHS:	WEEE:
Eletrodomésticos de grande porte	SIM	SIM
Eletrodomésticos pequenos	SIM	SIM
Equipamento de TI e telecomunicações	SIM	SIM
Equipamento de consumo	SIM	SIM
Equipamento de iluminação	SIM	SIM
Ferramentas elétricas e eletrônicas (exceto para ferramentas industriais estáticas de grande escala)	SIM	SIM
Brinquedos, equipamentos de esporte e lazer	SIM	SIM
Instrumentos de monitoração e controle	NÃO	SIM
Aplicadores automáticos	SIM	SIM
Lâmpadas	SIM	NÃO
Luminárias domésticas	SIM	NÃO

A Tabela 5 mostra, em sua primeira coluna, diversos EEE, a segunda e terceira coluna mostram se tais equipamentos estão sendo abrangidos pelas diretivas européias. Observa-se na Tabela 5 que apenas 4 categorias de EEE não estão englobados pelas diretivas.

Devido às exigências das diretivas europeias, as empresas fabricantes foram obrigadas a fazer mudanças no processo de manufatura de seus produtos [33]. Um exemplo é o caso da substituição da liga de estanho (Sn) e chumbo (Pb) utilizada para soldagens de componentes em placas de circuito impresso, pois a partir de 2006 a diretiva RoHS 2002/95/CE restringiu o uso do chumbo em EEE [33,43].

Devido a esse fato, criaram-se algumas alternativas para substituição do chumbo na soldagem de componentes. Para isso tem-se testado elementos como In, Ag, Bi e Cu. Porém, a substituição do chumbo aumenta o custo do processo produtivo, pois o chumbo, apesar de ser um elemento tóxico, é um metal de baixo custo, além disso, a fusão do chumbo ocorre na temperatura de 180°C, já para elementos alternativos essa temperatura pode chegar a aproximadamente 227°C. Somado a isso ainda deve ser feita a contratação de mão de obra especializada e adaptações de maquinário, o que gera mais custo às empresas [43].

A comprovação de que as empresas estão de fato atendendo às regulamentações se dá, na maioria das vezes, através de uma autodeclaração (documental) informando dados sobre o produto, o fabricante e o responsável pela comercialização. Uma autodeclaração pode parecer simples, porém isso implica numa série de ações que devem ser feitas para garantir a conformidade dos produtos [45].

Essa conformidade pode se dar de várias formas; a empresa pode exigir de seus fornecedores garantia de que as peças estão livres de quaisquer substâncias perigosas, pode adotar um sistema de gestão que envolva toda a cadeia produtiva, pode também fazer análises para determinação de possíveis inconformidades em seus produtos entre outros procedimentos. É necessário que os produtos estejam de acordo com o que está descrito no documento, pois possíveis desacordos entre documento e produto podem gerar multas e processos penais aos fabricantes ou distribuidores. Assim sendo, as empresas que estão conforme as regulamentações europeias recebem a sigla CE (*Conformité Européenne*) em seus produtos [45], Figura 1.

Figura 1- Exemplo de EEE de acordo com as regulamentações Europeias.

A Figura 1 mostra ao lado direito um cabo USB componente de um celular, embalado com um plástico com a sigla RoHS. Ao lado esquerdo a parte de trás de um *vídeo game* com a sigla CE evidenciando a conformidade desses EEE com a diretiva europeia. Em linhas gerais, pode-se afirmar que atualmente praticamente todos os EEE vêm com algum tipo de sigla comprovando sua adequação a alguma regulamentação específica.

2.2 Resíduo de equipamento eletroeletrônico – REEE

2.2.1 Conceito e características

Define-se REEE como sendo componentes, subconjuntos e materiais consumíveis que tenham funcionamento elétrico e/ou eletrônico e que estejam obsoletos e/ou sem função, tais como celulares, computadores, televisores, dentre outros [6,41,46].

Com a industrialização e o crescimento populacional, novas tecnologias foram utilizadas nos processos produtivos, com o objetivo de maximizar a produção em função do tempo e aumentar a qualidade dos produtos [47].

O crescimento populacional foi o agente que as indústrias precisavam para crescer. Porém, a falta de consciência com o meio ambiente trouxe como consequência problemas ambientais que foram sentidos muito tempo depois [47].

A sociedade moderna é caracterizada pelo consumismo, um fenômeno que faz com que as pessoas consumam mais do que necessitam, provocando acúmulo de bens materiais de maneira desordenada, de modo que grandes quantidades de resíduos passem a ser dispostas no meio ambiente. Muitas mudanças ambientais que vêm ocorrendo no planeta são resultados das ações incorretas do ser humano, por exemplo, a destinação incorreta dos resíduos no meio ambiente [48,49].

Segundo estudos realizados pelo programa ambiental da Organização das Nações Unidas (ONU), a geração anual dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) no mundo é de aproximadamente 20 a 50 milhões de

toneladas e seu crescimento é três vezes maior do que outros tipos de resíduos urbanos [50].

Outro estudo realizado em 2010 pelo PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) revelou que países emergentes, como China, Brasil, México entre outros tem impulsionado o consumo de eletroeletrônicos. Devido ao crescimento do consumo desses países, esses equipamentos estão cada vez mais baratos e acessíveis para todas as camadas da sociedade. Esse mesmo estudo aponta que no mundo inteiro são gerados 40 milhões de toneladas de REEE por ano, sendo que a Europa é responsável por um quarto desse volume [51].

O Brasil gera em média 680 mil toneladas de REEE por ano. Em capitais como Belo Horizonte MG, por exemplo, são descartadas mais de 30 mil toneladas por ano. A maioria dos REEE são provenientes de celulares, aparelhos de televisão, computadores, geladeiras, entre outros. Estima-se que até 2030, cada brasileiro deva gerar, em média, 3,4 kg por ano de REEEs, estima-se também que o Brasil chega a descartar cerca de 10 milhões de computadores obsoletos anualmente [31].

Os REEE tem se tornado objeto de pesquisas [52–54] para a recuperação de metais presentes no resíduo, visando ainda minimizar os riscos à saúde e ao meio ambiente. A preocupação está relacionada aos elementos presentes nas placas de circuito impresso (PCIs) dos equipamentos eletroeletrônicos (EEE), doze deles são prejudiciais ao meio ambiente e, conseqüentemente, à saúde, entre eles estão o chumbo, o mercúrio e o cádmio. Além disso, os REEE possuem metais preciosos como ouro, prata, e a platina; metais que tem incentivado o mercado de reciclagem [55].

A quantidade de elementos citados na Tabela 6 varia conforme o equipamento eletrônico, vale ressaltar que alguns elementos contidos em EEE são regulamentados quanto a sua quantidade [36].

Tabela 6 - Composição de 1 tonelada de resíduos eletroeletrônicos, adaptado de [36].

Elemento	Porcentagem (%)
Ferro	40
Cobre	17
Fibras e plásticos	15
Alumínio	7
Papel	5
Zinco	5
Resíduos não recicláveis	7
Chumbo	3
Ouro	0,0003
Prata	0,0003
Platina	0,00007

A Tabela 6 mostra na primeira coluna alguns materiais que compõem os REEE, na segunda coluna mostra a quantidade em porcentagens de cada material. Observa-se no quadro que os REEE possuem alguns metais com valor agregado (ouro, prata, platina e cobre), o que valoriza ainda mais a sua recuperação [56].

2.2.2 O setor eletroeletrônico brasileiro

O setor industrial eletroeletrônico brasileiro iniciou-se na década de 1950 e teve um grande avanço a partir de sua segunda metade. O segmento eletroeletrônico brasileiro envolve os seguintes grupos: bens eletrônicos de consumo, bens de informática (*hardware* e *software*), equipamentos para telecomunicações e componentes eletrônicos [57].

O setor industrial de produção de EEE está predominantemente localizado na Zona Franca de Manaus (ZFM) onde são fabricados a maioria dos produtos, principalmente televisores. A criação da ZFM foi uma estratégia de desenvolvimento regional com objetivo de viabilizar uma base econômica na região amazônica, criando um novo polo econômico e industrial que pudesse valorizar a região Norte do país e que gerasse renda para a população local haja vista o enorme desequilíbrio social entre o Sudeste, Norte e Nordeste do Brasil. Dentre as empresas

nacionais localizadas na ZFM destacam-se a Metron e a Itautech, já as internacionais, destacam-se a HP, Dell, e Compaq [57].

O Brasil mostra-se como um exportador de EEE. A Tabela 7 mostra em milhões de dólares o faturamento por setor nos anos de 2012 e 2013 [58].

Tabela 7 - Exportações do Brasil de EEE por setor em (US\$ milhões), adaptado de [58].

Exportações de produtos por setor (US\$ milhões)	Ano 2012 (US\$)	Ano 2013 (US\$)	Variação (US\$)
Automação industrial	551	135	- 416
Componentes elétricos e eletrônicos	3.660	3.285	- 375
Equipamentos Industriais	1.433	1.341	- 92
GTD (Geração, transmissão e distribuição de energia elétrica)	676	948	272
Informática	380	386	6
Material Elétrico de Instalação	86	97	11
Telecomunicações	569	432	- 137
Utilidades Domésticas	365	339	- 26
Total	7.719	7.363	- 356

A Tabela 7 mostra em sua primeira coluna os setores nos quais o Brasil exporta EEE, a segunda e terceira coluna mostram o faturamento em milhões de dólares nos anos de 2012 e 2013. Observa-se que dos oito setores em apenas três deles o ano de 2013 teve um maior faturamento que o ano anterior e que o total de faturamento no ano de 2012 é maior que do ano seguinte. Segundo a ABINEE (Associação Brasileira da Indústria de Equipamentos Eletroeletrônicos) (2014) tal variação é ocasionada pela desvalorização cambial, já que o setor eletroeletrônico nacional em alguns aspectos depende de matéria prima vinda de fora.

Apesar do otimismo econômico ligado ao nível de consumo do mercado brasileiro de eletrônicos, existe uma preocupação relacionada ao chamado “mercado cinza” (mercado paralelo) seja de equipamentos inteiros ou somente peças. Estima-se que mais de 50% do mercado brasileiro seja composto pelo “mercado cinza”. No mercado de computadores, em geral esse percentual chega até a 65%, ocasionando evasões fiscais e perda de competitividade do setor [59].

Apesar de problemas pontuais, o mercado de eletrônicos no Brasil vai muito bem, o consumo por parte da população só tende a crescer e o país já é um dos maiores consumidores desse tipo de produto no mundo [31].

No mundo globalizado, a tecnologia está cada vez mais acessível, isso impulsiona o consumo de EEE. Por ser dinâmico e atualmente difundido, o setor eletroeletrônico nos últimos anos tem gerado diversas preocupações no âmbito ambiental justamente por esse fluxo de consumo e descarte [27].

Presente em todos os EEE, as placas de circuito podem se tornar fonte de contaminação para o meio ambiente e para as pessoas, esse assunto será discutido no próximo tópico.

2.2.3 Placas de circuito impresso

As placas de circuito impresso são lâminas poliméricas, isolantes, com uma ou mais camadas de cobre, que permitem o contato elétrico entre componentes elétricos (capacitores, resistores, diodos, transistores, componentes magnéticos), utilizadas em EEE [14].

Existem poucas referências a respeito da origem das placas de circuito impresso, a maioria dos registros credits a invenção ao engenheiro austríaco Paul Eisler (1907-1905), que por volta de 1930, teria utilizado uma placa isolante que continha cobre na fabricação de um aparelho de rádio. No entanto, por volta de 1943, circuitos impressos foram utilizados de forma mais ampla, durante a época da Segunda Guerra Mundial, empregado na fabricação de rádios. Após a guerra junto com o advento dos transistores, essa tecnologia foi difundida no mundo inteiro [60].

Observa-se, na Figura 2, a evolução das PCIs com passar do tempo. A imagem (A) ao lado esquerdo mostra uma PCI fabricada em 1946, a imagem (B) do centro mostra uma PCI de 1975 e a terceira imagem (C) ao lado direito mostra uma placa de circuito impresso de 2005, com isso percebe-se a evolução dos circuitos na estrutura das placas com o passar das décadas.

Figura 2 - Evolução das PCI's ao longo do tempo.

Componente básico para indústria eletrônica, a PCI é um substrato no qual são impressas trilhas de cobre, que se conectam eletricamente a outros componentes. Esses componentes podem ser resistores, capacitores, circuitos integrados, transistores, diodos e componentes magnéticos [61].

As PCI's são fundamentais para o funcionamento de aparelhos eletrônicos como: televisores, rádios, celulares, computadores entre outros aparelhos. Observa-se na Figura 3 a diversidade de componentes de uma placa mãe de um computador obsoleto. Essas placas variam em tamanho e componentes conforme o equipamento em que são utilizadas [62].

Figura 3 - PCI mãe de um computador.

2.2.4 Fabricação de PCIs

A Ásia domina o mercado de PCIs, assim o continente fabrica cerca de um terço de todas as PCIs produzidas no mundo. A Figura 4 mostra em porcentagem os maiores países fabricantes de PCIs em 2003 [14].

Figura 4 - Maiores fabricantes de PCIs em 2003, adaptado de [14].

Observa-se, na Figura 4, que até o ano de 2003, o Japão liderava o mercado de fabricação de PCIs seguido pela China, segunda maior fabricante, evidenciando-se que a Ásia dominava esse nicho. A Figura 4 também mostra que países da América Latina e África, por exemplo, eram os que menos produziram PCIs até 2003.

Os processos aditivo e subtrativo são os dois processos mais comuns de fabricação de placas de circuito impresso, sendo o subtrativo o mais utilizado [63].

No processo subtrativo, Figura 5, uma camada de cobre é aplicada sobre o substrato da placa, em um ou ambos os lados, e a imagem das trilhas do circuito elétrico é impressa sobre esta camada de cobre por processo serigráfico ou por laminação de filmes. Em seguida, através de corrosão química, o excesso de cobre é retirado, permanecendo apenas as trilhas do circuito elétrico. Este processo pode ser utilizado para fabricação de placas com qualquer número de camadas, tornando-se o mais utilizado na atualidade [63,62].

Figura 5 – Processo subtrativo de fabricação de PCBs.

No processo aditivo, Figura 6, as trilhas de cobre são desenhadas, diretamente, sobre o substrato da placa, através de processo de eletrodeposição. Este processo se torna mais econômico, devido a redução do uso de cobre, mas, devido a sua limitação para fabricação de placas de uma ou duas camadas, tem sido pouco utilizado [63,62].

Figura 6 - Processo aditivo de fabricação de PCBs.

É fundamental a placa passar por cinco etapas de preparação, tanto no processo subtrativo quanto no aditivo [64], as etapas dividem-se em:

a) **Preparação da placa:** consiste na remoção de qualquer contaminação na superfície, essa remoção é feita através de polimento e lixamento, seguido por limpeza com algum reagente químico.

b) **Chapeamento do cobre:** consiste no revestimento de cobre na camada condutora entre o cobre e a superfície do circuito.

c) **Padrão de impressão e decapagem:** consiste na adição da imagem para a camada de cobre junto com a camada foto-resistente. Na sequência, é feita a decapagem para remover o cobre.

d) **Metalização eletrolítica ou galvanoplastia:** logo após a decapagem, são feitas duas camadas de galvanoplastia para dar resistências às camadas de condução.

e) **Ataque químico:** funciona como uma espécie de limpeza, dando um acabamento final à placa removendo qualquer vestígio de metal adicionado anteriormente.

As PCIs podem apresentar componentes diferentes, de acordo com a finalidade de utilização das placas, ano de fabricação e exigências ambientais. Desta forma, é importante avaliar a composição das PCIs a fim de se definir rotas de recuperação de materiais [62].

2.2.5 Composição das PCIs

A placa de circuito impresso é composta por material polimérico, cerâmico e metálico. Possui uma composição heterogênea, com uma diversidade de materiais principalmente metálicos e cerâmicos, o que torna difícil a reciclagem [16].

Contudo, a exploração dos recursos naturais e a extração de metais por mineração podem provocar impactos ambientais relacionados à contaminação de solo, água e ar. Além disso, os recursos naturais tendem a ficar mais escassos, viabilizando tecnicamente a recuperação de metais a partir de resíduos [65].

A presença de metais tóxicos e poluentes ao meio ambiente nas placas incentiva ainda mais a reciclagem [16].

Como dito, a composição das PCIs é bastante heterogênea podendo conter materiais orgânicos, como os polímeros, materiais cerâmicos e metais. Apesar dessa composição variar em função de sua aplicação, a Tabela 8 mostra, de forma ilustrativa, a quantidade de materiais presentes em PCIs, em porcentagem [16].

Tabela 8- Porcentagem em massa de materiais presentes em uma PCI de computador desktop, adaptado de [16].

Materiais	Exemplos	% em massa
Polímeros	poliolefinas, poliésteres	30
Óxidos refratários	sílica, óxidos de terras raras	30
Metais bases	chumbo, níquel, zinco e ferro	39,98
Metais preciosos	prata, ouro, paládio	0,02

A Tabela 8 mostra a porcentagem em massa de materiais contidos nas PCIs de computadores, a primeira coluna refere-se aos materiais presentes a segunda

são exemplos genéricos desses materiais e a terceira coluna representa a porcentagem em massa de cada um deles. Observa-se na última linha os metais preciosos que somam juntos 0,0165% da PCI.

Segundo Kelley [66], existem dois tipos principais de PCIs, suas respectivas composições e denominações são:

A) FR-4: composta por fibras de vidro reforçadas revestidas com resina epóxi, muito utilizadas em computadores.

B) FR-2: composta de papel de celulose e revestida com resina fenólica, utilizada em televisores e em diversos tipos de eletrodomésticos.

Pode-se dizer que, basicamente, as PCIs são compostas por três partes: camada não condutora ou substrato, circuitos impressos e componentes elétricos [6].

Por volta da década de 1970, na Europa, iniciou-se a preocupação com alguns aspectos relacionados à geração crescente de REEE e já previam que este quadro aumentaria com o passar dos anos dando início à discussão de políticas de tratamento, destinação adequada e até a restrição de certas substâncias contidas em REEE [27].

Entretanto, a composição das placas varia de acordo com o tempo, tipo de placa e tipo do equipamento em que a mesma será utilizada [62].

Adotou-se, na Europa, uma diretiva a fim de sanar esse problema; na diretiva 2002/95/CE RoHS (Restrição de certas substâncias perigosas), as substâncias restritas pela diretiva quanto a quantidade são: chumbo (Pb^0), cádmio (Cd^0), mercúrio (Hg^0), cromo hexavalente (Cr^{+6}), bifenilopolibromados (PBBs) e éteres difenil-polibromados (PBDEs). Também conhecida como lei do “sem chumbo” (lead free) daí o nome “placas de circuito impresso *lead free*” a RoHS, exige limites de elementos nocivos a saúde humana em EEE e, conseqüentemente, nas PCIs que compõem esse tipo de equipamento [35].

A partir de 1º de julho de 2006 foi efetivamente proibida nos países pertencentes à União Européia a fabricação de produtos eletroeletrônicos que não correspondessem os parâmetros exigidos pela diretiva [35].

Com isso, as substâncias contidas nas PCIs tiveram que ser reformuladas para atender a diretiva RoHS. Para as substâncias listadas pela diretiva são

toleráveis apenas a quantidade de 1000ppm com exceção feita ao cádmio na qual tolera-se apenas 100ppm [35].

Para certificar o consumidor de que o equipamento está realmente isento das substâncias citadas na diretiva, as PCIs passaram a ter siglas impressas identificando-as, tais siglas são: RoHS e isento de Pb (chumbo) impressas nas placas, como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Identificação de PCIs *lead free*.

Na Figura 7, observa-se duas PCIs, nas quais as siglas identificando a adequação à diretiva estão circuladas em vermelho. Essas siglas podem ser o símbolo da substância chumbo, que é Pb cortado com uma barra, ou a sigla RoHS, que é a abreviação do nome *restriction of certain hazardous substances* ou restrição a certas substâncias perigosas. As siglas variam dependendo do tipo de equipamento e fabricante, além disso, podem apresentar mais de uma sigla de identificação na mesma placa.

Os metais presentes nas PCIs chamam a atenção devido ao seu valor intrínseco e periculosidade ao meio ambiente. Geralmente cada PCI possui 30% de seu peso de metais em sua composição [67].

Os metais presentes nas PCIs dividem-se em três grupos conforme mostra a Tabela 9 [68].

Tabela 9 – Grupos de metais presentes em PCIs, adaptado de [68].

Metais base	cobre, alumínio, níquel, estanho, zinco e ferro
Metais preciosos	ouro, prata, paládio e platina
Metais tóxicos	mercúrio, berílio, índio, chumbo, cádmio arsênio e antimônio

A Tabela 9 mostra em sua primeira coluna os tipos de metais presentes nas PCIs, na segunda coluna a tabela mostra alguns exemplos de cada tipo de elementos contidos nas mesmas. Como mencionado, as substâncias químicas presentes em PCIs merecem uma atenção especial devido aos metais preciosos contidos na mesma, o que viabiliza o custo do seu tratamento e recuperação.

Além da classificação devido ao material do substrato polimérico, as placas de circuito impresso também podem ser classificadas devido ao número de camadas de cobre que possuem, podendo ser de face simples, dupla ou multicamadas. A de face simples possui uma única camada de cobre, enquanto que a de face dupla possui duas camadas de cobre, para uma única camada de substrato polimérico. As placas multicamadas são compostas por várias camadas de substrato e de cobre, organizadas de forma intercalada e são as placas geralmente encontradas em celulares e computadores [6,14].

A recuperação dos metais preciosos presentes nas placas de circuito impresso retém boa parte dos estudos sobre sua reciclagem [3,6,7]. O interesse na obtenção destes metais é devido ao maior valor agregado em relação aos demais. A Tabela 10 contém a massa dos metais presentes nas PCIs, o valor de cada um desses metais em £/kg e a última coluna informa quanto o valor de determinado metal representa no valor total gasto na produção da placa. Como mostra a Tabela 10, o valor referente aos metais preciosos pode chegar a mais de 70% do valor gasto com metais na produção da placa [6].

Tabela 10 - Composição e o valor intrínseco dos metais presentes em placas de circuito impresso, adaptado de [69].

Metal	%Massa	Valor(£/kg)	Valor %
Ouro	0,025	14200	65,4
Paládio	0,01	6200	11,4
Cobre	16	3,3	9,7
Prata	0,1	250	4,6
Estanho	3	8,1	4,5
Níquel	1	13,2	2,4
Alumínio	5	1,2	1,1
Chumbo	2	1,3	0,5
Zinco	1	1,2	0,2
Ferro	5	0,1	0,1

O valor agregado destes metais sugere um potencial negócio para a reciclagem das placas de circuito impresso. A recuperação destes metais pode ser uma alternativa na obtenção de matéria-prima para a síntese de nanopartículas metálicas, que são utilizadas cada vez mais na indústria, acarretando em maior quantidade de estudos sobre nanotecnologia [70].

2.3 Tratamento de REEE

A necessidade de tratar os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos está relacionada à sua composição variada e à presença de elementos químicos perigosos contidos nas sucatas, além dos riscos do manuseio e disposição desses resíduos [19,55]. Por outro lado, a presença de metais preciosos, como ouro e prata, e do cobre, torna as PCs uma fonte de matéria prima promissora para reciclagem [71].

A disposição desses resíduos pode gerar contaminação tanto no meio ambiente como no ser humano [72–74]. Para evitar a disposição incorreta desses resíduos, diversas alternativas vem sendo aplicadas, uma delas é a minimização dos impactos ambientais através de reciclagem envolvendo processos físicos, processos pirometalúrgicos, processos hidrometalúrgicos, processos biohidrometalúrgicos [56].

2.3.1 Processos físicos

O processamento físico em REEE baseia-se em operações unitárias como as que são usadas no tratamento de minérios. No caso de REEE, o processamento físico, que envolve desmantelamento, moagem, separação magnética, separação em meio denso, separação eletrostática entre outros processos, é utilizado como pré-tratamento, para que, na sequência, o resíduo seja submetido a outro tipo de tratamento para separação do material de interesse [75].

2.3.1.1 Desmantelamento

O dismantelamento é uma fase de seleção, que consiste em segregar componentes tóxicos, indesejados ou valiosos dos resíduos eletroeletrônicos, com objetivo de minimizar as etapas de tratamento, o dismantelamento geralmente é feito manualmente [76,77].

A Figura 8 mostra o dismantelamento feito numa placa de memória.

Figura 8 - Desmantelamento de placa de memória.

A Figura 8 mostra que o dismantelamento pode ser realizado por etapas em REEE.

2.3.1.2 Cominuição

A cominuição ou moagem é o processo de diminuição do tamanho das partes do resíduo através do acionamento da ação de força contra a sucata, num processo de esmagamento e cisalhamento sob atrito, quebrando-a dentro de um compartimento. Esse processo promove a liberação de materiais existentes em resíduos, minérios e sucatas por meio da ação mecânica. Essa força pode acontecer pelos movimentos de “bolas”, “facas” ou “martelos” e os mecanismos podem ser comandados por pressão, corte, abrasão entre outros. Nos moinhos, os tamanhos das partículas são controlados pelo tamanho da grelha e pela distância entre os “martelos” ou “facas” e as paredes do compartimento [78].

O tempo de moagem é um parâmetro que deve ser controlado, pois durante o processo de cominuição do material ocorre o desgaste natural nos martelos, nas facas ou nas paredes no moinho. Como a placa de circuito impresso é composta basicamente de fibra de vidro, polímeros e metais, a fibra de vidro e os metais são abrasivos e contribuem para o desgaste do moinho e posterior contaminação da amostra. Assim, quanto maior o tempo de moagem, maior a possibilidade de contaminação da amostra [79,80].

A homogeneidade da amostra é fundamental para sua caracterização e perdas decorrentes do processo de cominuição podem interferir na composição final da amostra. Assim, durante as etapas de cominuição, deve-se atentar para a quantificação e redução das perdas. Luz [79] define que as perdas não devem ultrapassar a 5%. Os moinhos de martelos, devido a geração de finos no processo de moagem, tornam-se os grandes responsáveis pelo incremento nas perdas decorrentes da moagem das amostras. Outros fatores também merecem a devida atenção como: manuseio da amostra, principalmente quando necessário mais de uma etapa de moagem; vedação dos moinhos; limpeza do moinho antes da cominuição e verificação de possíveis resíduos no interior do moinho após a moagem [65].

2.3.1.3 Separação Granulométrica

A separação granulométrica é uma técnica utilizada para separar um conjunto de partículas com tamanhos diferentes, por meio da passagem deste conjunto por uma série de peneiras com orifícios de tamanhos diferentes, fazendo assim a classificação das partículas [16]. A separação granulométrica em REEE geralmente é feita como preparação para as próximas etapas que envolvem tratamentos químicos [81].

Os equipamentos utilizados para promover o peneiramento dos materiais após a moagem podem ser divididos em peneiras fixas, peneiras vibratórias inclinadas e horizontais e grelhas [76].

2.3.1.4 Separação por Densidade

A separação por densidade ou separação em meio denso é um processo utilizado na separação de minerais por meio de líquidos orgânicos, soluções de sais inorgânicos ou suspensão estável de densidade pré-determinada. O meio denso utilizado na separação deve ter densidade intermediária entre as dos materiais a serem separados, de maneira que os materiais com densidade menor flutuem e aqueles com maior densidade afundem [82].

2.3.1.5 Separação Magnética

A separação magnética é uma técnica de concentração de materiais para o beneficiamento de minérios e retirada de materiais magnético das sucatas, de forma que os componentes magnéticos são separados. Os principais elementos magnéticos que podem ser separados por este processo são: ferro, níquel e cobalto [79]. Essa técnica pode ser utilizada tanto a seco quanto a úmido, otimizando o processo em todas as regiões. Geralmente o método a seco é usado para granulometria grossa e a úmido para granulometria fina. [83].

2.3.1.6 Separação eletrostática

Separação eletrostática é o processo de concentração de materiais pelo método de aglutinação de partículas levando em consideração as propriedades de condutividade elétrica. Esse processo é feito a base de inserção de cargas elétricas no resíduo, assim o material passa a ser dividido em condutor e não condutor. Entretanto existe chance de ainda ter uma terceira fração (mista) que seria o material misturado (condutor e não condutor) [79].

Segundo Veit [16], existem três tipos principais de mecanismos que fazem acontecer a separação de materiais a base de condutividade elétrica:

- a) Contato elétrico;
- b) Indução de condutividade;
- c) Bombardeamento de íons.

O processo de separação eletrostática consiste na concentração de materiais que se baseia em diferenças de algumas propriedades como a condutibilidade elétrica, susceptibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais; forma geométrica; densidade [83].

São necessários dois fatores para que ocorra a separação: carga elétrica superficial das partículas e a intensidade do campo elétrico capaz de desviar uma partícula carregada eletricamente [79].

2.3.2 Processos pirometalúrgicos

O processo pirometalúrgico é essencialmente um processo que envolve altas temperaturas para obtenção e refino de materiais, esses processos incluem: incineração, fusão, pirólise, sinterização entre outros [16].

Este processo consiste na utilização de alta temperatura, geralmente entre uma faixa de 500 a 1600 °C, pois os metais tendem a diminuir sua estabilidade química com o aumento da temperatura, promovendo a formação de duas fases: a fase metálica com maior concentração de metais e a fase escória contendo a maioria dos materiais cerâmicos concentrados na escória [84]. A fração polimérica calcina, formando CO_2 e H_2O e portanto não interfere nos processos de recuperação de metais subsequentes ao processo pirometalúrgico [16].

Nesse processo podem ser utilizados os fornos ou reatores para obtenção de calor necessário para a reação, através de uma combustão ou outra reação exotérmica. A desvantagem apresentada nesse processo está relacionada à qualidade do ar e a dificuldade em recuperar metais como Al e Zn, pela sua perda por volatilização e aumento da escória pela presença de vidros e cerâmicas. O processamento pirometalúrgico tem a vantagem de aceitar praticamente qualquer sucata eletroeletrônica e não necessita de um pré tratamento [16].

2.3.3 Processos hidrometalúrgicos

Os processos hidrometalúrgicos podem envolver etapas de extração sólido-líquido, líquido-líquido, que são os processos de lixiviação, cementação, extração por solvente, precipitação química, cristalização, eletroobtenção e eletrorefino [6].

Processos hidrometalúrgicos são aqueles nos quais há a extração de metais em meio aquoso, como a lixiviação. A lixiviação é o processo de dissolução de um metal por uma solução aquosa ou por um agente lixiviante [6].

No caso das placas de circuito impresso, onde os metais se encontram em sua forma metálica, a lixiviação é um processo de corrosão, ou seja, uma reação de oxidação. De forma genérica, a reação anódica pode ser expressa pela Equação 1.

Sendo “*M*” um metal qualquer e “*e*” elétrons. O metal com valência zero, que está na forma reduzida, é oxidado pela solução aquosa do agente lixiviante, ficando com valência positiva e maior que zero, liberando elétrons. A solução resultante contendo o metal oxidado e o agente lixiviante reduzido é denominada licor lixiviado [85].

Para poder prever quando um metal será lixiviado, devem ser analisadas grandezas termodinâmicas, que são relacionadas pela equação de Nernst, Equação 2.

$$E_e = E^0 - \frac{RT}{eF} \ln(Q) \quad \text{Equação 2}$$

sendo :

E_e = Potencial de equilíbrio, que descreve o equilíbrio entre dois estados de oxidação diferentes, do mesmo elemento;

E^0 = Potencial padrão de redução;

R = Constante dos gases = 8,31447 J / mol.K;

F = Constante de Faraday = 96485,3415 s.A / mol;

e = Número de elétrons envolvidos na reação;

T = Temperatura;

Q = Coeficiente de reação, que relaciona as funções atividades dos estados.

Através da equação de Nernst, obtêm-se o potencial de equilíbrio (E_e), o que torna possível a construção do diagrama de Pourbaix, que relaciona E_e com o pH. O diagrama indica qual espécie do elemento é termodinamicamente estável em uma temperatura fixa para um determinado pH e potencial [85].

O estudo do equilíbrio em reações químicas, que não dependem da troca de elétrons, é feito através da Equação 3.

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

Equação 3

Sendo:

ΔG^0 = variação da energia livre padrão;

R = Constante dos gases = 8,31447 J/mol.K;

T = Temperatura;

K = atividade dos produtos/atividade dos reagentes

2.3.3.1 Lixiviação

Os processos de lixiviação envolvem uma série de ataques químicos com soluções ácidas, alcalinas ou aquosas para dissolver material sólido. A dissolução dos metais em contato com o agente lixiviante pode ou não ser seletiva, necessitando de um tratamento posterior para purificação de metais, esse tratamento pode ser, por exemplo: eletroobtenção e extração por solventes [86].

A lixiviação é uma técnica que se destaca para recuperação de REEE pelo fato de possibilitar a recuperação dos metais desses resíduos de forma seletiva. Com essa técnica pode-se recuperar metais presentes nesses resíduos utilizando agentes lixiviantes de soluções ácidas, alcalinas, salinas e até micro-organismos, a chamada biolixiviação [76].

Um exemplo dessa técnica é a extração de prata (Ag) de PCI's de computadores obsoletos utilizando como agente lixiviante ácido sulfúrico [20].

2.3.3.2 *Processamento biohidrometalúrgico*

O Processo biohidrometalúrgico, também conhecido como biolixiviação consiste na dissolução de metais a partir de suas fontes minerais com ajuda de micro-organismos [87].

A biolixiviação é umas das técnicas de recuperação de metais de maior crescimento nos últimos anos, além de ser uma técnica que vem despertando interesse econômico [41]. Sendo vista como uma técnica promissora para tratamento e recuperação de metais a partir de REEE [88].

Os principais micro-organismos utilizados na oxidação de ferro(II), enxofre e sulfetos minerais são do gênero: *Acidianus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus*, *Sulfolobus*, e *Acidithiobacillus* [89]. Segundo Wang [90], o processo ocorre de forma aeróbia de duas maneiras, na maneira direta o oxigênio é o agente oxidante e ele oxida os sulfetos metálicos, já a forma indireta o agente oxidante é o íon férrico. Durante o processo os principais parâmetros a serem controlados são:

- a) pH;
- b) Potencial Redox;
- c) Tempo de contato;
- d) Temperatura;
- e) Disponibilidade de O_2 e CO_2 ;
- f) Tamanho das partículas.

Na recuperação de metais utilizando a biolixiviação outro fator fundamental é a adaptação dos microrganismos, pois aumenta a tolerância dos mesmos aos íons metálicos. Segundo Haghshenas [91], as taxas de recuperação de metais utilizando-se micro-organismos adaptados são superiores se comparados a micro-organismos não adaptados.

2.3.3.3 *Extração por solvente*

O processo de extração por solventes é uma operação unitária de separação e/ou purificação líquido-líquido, utilizada para o tratamento de soluções de lixiviação de diversos tipos de materiais, desde sucatas até minérios de baixo teor, no qual se

utiliza solventes orgânicos para a extração e recuperação dos metais de maneira seletiva . [92,93].

Esta técnica conhecida também como extração líquido-líquido, consiste no uso de duas fases líquidas (aquosa e orgânica) imiscíveis entre si, a fase aquosa contém o elemento de interesse, aquele que se deseja purificar, e a fase orgânica contém o extratante, encarregado pela complexação do elemento de interesse e sua transferência para a fase orgânica [94].

Este processo consiste em três etapas: a extração, nesta etapa a fase aquosa contendo o metal de interesse é contatada com uma fase orgânica, na qual ocorre a formação dos complexos organometálicos, ocorrendo a transferência do metal da fase aquosa para a fase orgânica, obtendo-se assim uma fase aquosa esgotada do elemento de interesse (refinado) e um fase orgânica carregada com o elemento de interesse (extrato) [94].

A segunda etapa é a lavagem, esta etapa é utilizada para remover impurezas que normalmente são carregadas na etapa de extração, e finalmente a etapa de reextração, na qual ocorre a reação inversa da extração, uma vez que o extrato é contatado com uma nova fase aquosa, a fim de promover a transferência dos íons metálicos para esta nova fase aquosa e poder ser posteriormente recuperados. Esta técnica tem sido amplamente utilizada no tratamento de licores de lixiviação de resíduos eletroeletrônicos [95,94,96]

Esse processo pode ser descrito pela Equação 4:

Onde:

M - corresponde à espécie metálica presente na fase aquosa,

$\overline{E}$ - corresponde à fase orgânica,

$\overline{ME}$ corresponde ao complexo formado.

A transferência do metal (M) da fase aquosa para a fase orgânica ocorre na etapa de extração, formando um complexo ($\overline{ME}$). Por outro lado, na etapa de reextração, é válido o sentido contrário da equação, ou seja, a transferência do metal ocorre da fase orgânica para a fase aquosa [97].

2.3.3.4 Precipitação

É uma reação química de dupla troca entre o metal solúvel e uma substância química que forma um sólido insolúvel deste metal [86].

A precipitação seletiva é o processo que envolve a separação de um elemento químico de interesse em uma solução, com o objetivo de purificação, essa separação ocorre quando forma-se uma fase sólida na própria solução [98].

Segundo Gupta [98], a precipitação pode ser física ou química. Na precipitação física não são usados reagentes químicos, o processo se dá através da dissolução de sais metálicos com controle de temperatura e pressão. Com a ultrapassagem do limite de solubilidade do metal ocorre sua precipitação. Com a existência de sais metálicos de diferentes limites de solubilidade na solução, a cristalização seletiva pode ser realizada [99].

A precipitação química é mais utilizada do que a física, esse método consiste na adição de reagentes químicos, podendo ser dos seguintes tipos: iônico (compostos de baixa solubilidade), hidrolítico (óxidos, hidróxidos, sais hidratados, hidróxidos hidratados) ou de redução [86].

2.3.3.5 Processo eletrometalúrgico

O método eletrometalúrgico é um dos processos mais importantes utilizado na extração e refino de metais não ferrosos. O processo consiste na solubilização do metal numa cuba eletrolítica, que contém um condutor iônico chamado “eletrólito”, o que permite a obtenção de cátodos, a partir dessas soluções. O metal é solubilizado na forma de íons metálicos, que são submetidos a um campo elétrico aplicado entre dois eletrodos inertes imersos no eletrólito. Esse processo ocasiona o transporte dos cátions (íons positivos) para o eletrodo negativo (cátodo), onde ocorre uma reação eletroquímica de redução do cátion para sua forma metálica, formando um depósito na superfície do cátodo [100].

Como principais vantagens podem ser citadas: a possibilidade de recuperação de mais de 99% do metal e redução de custos no uso de produtos químicos. Com relação a eletrodeposição, pode ser apresentada a seguinte desvantagem: impossibilidade de tratamento de soluções com baixa concentração

de metais e a geração de gases no ânodo que podem formar uma mistura de ácidos ou outras substâncias a serem descartadas (como cloro Cl_2 , por exemplo) [16].

2.4 Nanotecnologia

O termo nanotecnologia foi implantado pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi em 1974, com intuito de instituir uma nova tecnologia que fosse além do controle dos materiais e da abrangência da engenharia em microescala. Atualmente, seu significado reflete mais a formulação de Eric Drexler, que envolve a metodologia de processamento abrangendo a manipulação átomo a átomo [101].

2.4.1 Conceito

A nanotecnologia é um importante campo na ciência, e é vista como o futuro no desenvolvimento de novos materiais para as mais diversas aplicações. Apesar dos nanomateriais serem utilizados há séculos, a ideia de manipular átomos tomou forma a partir de 29 de setembro de 1959 na palestra realizada na American Physical Society, *"There's plenty of room at the bottom"*, pelo físico Richard Feynman, um dos mais renomados do século XX [70]. Segundo Feynman, a nanomanipulação era atingível e inevitável e seria útil para diversas áreas da ciência. Entretanto, os instrumentos para tal tarefa seriam desenvolvidos anos depois, dando destaque para os microscópios de varredura por sonda, e o microscópio eletrônico de transmissão [102].

Os domínios da nanotecnologia e da nanociência encontram-se compreendidos entre 0,1 e 100nm, escala equivalente a bilionésimos de metro, o que seria equivalente a, aproximadamente, a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos enfileirados. Qualquer estrutura que possua pelo menos uma de suas três dimensões nesta escala pode ser considerada "nano". Os nanotubos de carbono, por exemplo, possuem comprimento na ordem de micrômetros (10^{-6}m), mas são considerados materiais nanoestruturados devido ao diâmetro nanométrico [103].

Assim, elementos que possuem entre 1 e 100 nm em no mínimo uma dimensão são considerados, produtos da nanotecnologia. A nanotecnologia trabalha

com tamanho aproximadamente 100 mil vezes menor que um fio de cabelo, 30 mil vezes menor do que o diâmetro de um fio de teia de aranha ou ainda 700 vezes menor que um glóbulo vermelho [103].

A escala nanométrica das dimensões das partículas faz com que possuam características únicas, possibilitando a difusão da ciência neste campo do conhecimento. As diversas características das nanopartículas, dando destaque às nanopartículas de prata, serão analisadas nos capítulos seguintes.

2.4.2 Propriedades e características

O tamanho reduzido dos materiais faz com que se comportem de maneira diferente daquelas esperadas nos materiais em escala macroscópica, ditos como *bulk materials*. Um exemplo são os nanotubos de carbono, que, apesar de serem constituídos por grafeno, folhas de átomos de carbono organizados em hexágonos, da mesma forma que o grafite, sua geometria tubular lhe proporciona a maior resistência mecânica entre os materiais conhecidos, além de apresentar elevada condutividade elétrica e resistência elástica [104], possibilitando o seu uso em áreas muito diversas da tecnologia, sendo utilizado como aditivo para materiais poliméricos, materiais adsorventes de gases ou de elementos metálicos, além de ter aplicações biotecnológicas [105].

As características únicas dos nanomateriais devem-se, principalmente, à mudança nas propriedades intrínsecas, causadas pela alteração na predominância de efeitos físicos e químicos [103]. A Tabela 11 faz uma relação com a escala da partículas e os efeitos relevantes nas respectivas dimensões [70].

Tabela 11 - Efeitos predominantes com a redução da escala desde dimensões de metros até angstroms [70]

Unidade de medida		Efeitos predominantes
Metro (m)	10^0m	Gravidade, atrito, combustão.
Centímetro (cm)	10^{-2}m	Gravidade, atrito combustão.
Milímetro (mm)	10^{-3}m	Gravidade, atrito, combustão, força eletrostática.
Micrômetro (μm)	10^{-6}m	Força eletrostática, van der Waals, movimento browniano.
Nanômetro (nm)	10^{-9}m	Força eletrostática, van der Waals, movimento browniano, mecânica quântica.
Angstrom ($\text{\AA}$)	10^{-10}m	Mecânica quântica

Enquanto corpos maiores sofrem a ação da força da gravidade, da força de atrito e os efeitos da combustão, estes são insignificantes em partículas muito menores, dando lugar a forças eletrostáticas, de van der Waals, ao movimento browniano e à mecânica quântica. O movimento browniano foi descoberto pelo físico Albert Einstein e prova que partículas que apresentam massa muito pequena, movem-se aleatoriamente, o que lhe rendeu um prêmio Nobel [70].

A nanotecnologia é uma área abrangente e multidisciplinar em que os materiais e objetos podem ser utilizados em diversos campos de pesquisa como medicina, na área química, física, na fabricação de cosméticos, produção de energia, dentre outras aplicações como mostrado na Figura 9 [106–108].

Figura 9 – Áreas e subáreas que utilizam a nanotecnologia [106–108].

Como partículas em escala nanométrica se comportam de forma característica, isso possibilita sua caracterização por técnicas diferentes da microscopia. A simples análise do comportamento em relação à luz, como medidas de absorbância, é capaz de determinar o tamanho de nanopartículas de prata, como será explicado a seguir [70].

2.4.3 Caracterização de nanopartículas

Como foi dito, Richard Feynman previu que seria possível a visualização de materiais em escala nanométrica e, graças a novas tecnologias, foi possível verificar, de fato, o tamanho das nanopartículas. O desenvolvimento da microscopia eletrônica de transmissão, de varredura por sonda, e de varredura por emissão de campo são importantes ferramentas no trabalho de materiais nanoparticulados, já que ambos os microscópios têm resolução atômica. As técnicas mais utilizadas são

as microscopias de força atômica e transmissão eletrônica, que são técnicas com resolução de 10 a 100nm, permitindo a análise de relevos em escala atômica [70].

Outra forma de caracterizar nanopartículas está no fato de que, devido ao seu tamanho reduzido, a absorção de luz ocorre de forma distinta em relação ao material com partículas maiores. Como as partículas são muito pequenas, campos elétricos gerados pelas oscilações de elétrons de cada átomo não interagem entre si, alterando a absorção de luz, o que causa mudança de cor. Sendo assim, nanopartículas metálicas refletem comprimentos de onda distintos, ou seja, apresentam uma coloração característica. Soluções coloidais de nanopartículas de prata, por exemplo, têm uma cor amarelada quando seu diâmetro é de aproximadamente 50nm [109]. Uma forma simples, portanto, de caracterizar soluções coloidais é analisando sua curva de absorbância em uma faixa de comprimento de onda entre o ultravioleta e o visível. Para cada tamanho de partícula, a curva terá um máximo de absorbância em comprimentos de onda diferentes, como pode ser visto na Figura 10 [104,109].

Figura 10 – Espectro UV-Vis para caracterização de nanopartículas de prata de diferentes tamanhos.

Devido à diferença de comprimento de onda para cada pico, soluções coloidais com nanopartículas de prata terão colorações diferentes, dependendo do tamanho de seu diâmetro [110]. Além da coloração, as soluções coloidais de prata apresentam propriedades características, que serão discutidas a seguir.

2.4.4 Prata e nanopartículas de prata

Os primeiros metais utilizados pelo ser humano foram aqueles encontrados puros na natureza, por exemplo, a prata. Acredita-se que a prata foi o terceiro metal a ser encontrado, antes mesmo do ouro e do cobre. Foi dado o nome de prata, por ser um metal com um brilho característico. A palavra prata significa brilhante tanto no grego (*argyros*), quanto no latim (*argentum*), na química, a prata tem símbolo Ag, em relação a seu nome em latim [111].

A prata, considerada um metal precioso, é encontrada na natureza em sua forma metálica, mas podendo, também, ser encontrada na forma de cloreto (AgCl) e sulfeto (Ag₂S), normalmente, extraída como um subproduto na mineração de cobre, ouro, zinco e chumbo [112]. Entre os metais é o que possui maior condutividade térmica ($429\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e é o elemento com maior condutividade elétrica (a 20°C resistividade de $15,87\text{n}\Omega\text{m}$) [113], o que explica seu uso em conexões elétricas. No passado, o nitrato de prata foi muito utilizado na indústria fotográfica e, também, em joalheria, moedas e espelhos. Seu uso como nanoparticulados é amplamente difundido na indústria, sendo as nanopartículas de prata uma das mais conhecidas na atualidade [111].

Mesmo a nanotecnologia sendo um campo da ciência em desenvolvimento, materiais nanométricos são utilizados há séculos, apesar de que, antigamente, não se sabia que se tratava de partículas tão pequenas. Um clássico exemplo é o efeito óptico característico que as nanopartículas de ouro e prata, presentes no famoso cálice de *Lycurgus*, feito pelos romanos no século IV, alterando a cor original do cálice, conforme a iluminação, como pode ser visto na Figura 11 [114].

Figura 11 – Calice de Lycurgus, século IV [114].

A prata, porém, também é conhecida há alguns séculos pela sua ação bactericida, havendo relatos do uso de coloides de prata na luta contra doenças desde o século XVIII. A ingestão de doses concentradas de prata coloidal, entretanto, pode causar a Argyria, caracterizada pelo azulamento da pele [104]. As características bactericidas da prata foram estudadas primeiramente pelo suíço Karl Wihelm Von Naegeli em 1893 [109], o que incentivou o estudo de toxicidade deste coloide e outros. A partir destes estudos foi criada uma escala de toxicidade contra microrganismos, listada a seguir:

Esta característica se deve à afinidade da prata com grupos funcionais como o enxofre e o fósforo, comumente encontrados em células bacterianas, além do fato de, devido ao tamanho reduzido, ou seja, ao aumento da sua área superficial, sua reatividade também aumenta [109].

O fato dos nanoparticulados serem facilmente incorporados em diferentes materiais, enfatizando a eficácia das bases poliméricas, que funcionam como

estabilizantes, possibilitando o seu uso em todas as áreas da Figura 9. As propriedades bactericida e fungicida das nanopartículas de prata são a suas características mais exploradas industrialmente, sendo um produto, relativamente, já difundido no mercado [23–26]. Elas podem ser encontradas em aplicações na medicina, próteses, eletrodomésticos, cosméticos, diversos tipos de tecido, embalagens, tintas, alimentos, bebidas, produtos domésticos e para acondicionamento, produtos na área têxtil além de serem usadas para tratamento de água [70,104,109,115,116].

Existe estudo, entretanto, que tenta explorar outras características da prata, como a sua condutividade elétrica, que possibilita sua incorporação em placas solares ou componentes eletrônicos, como em tintas usadas em placas de circuito impresso [117].

A síntese das nanopartículas de prata se faz, usualmente, pela rota coloidal, tendo como principais reagentes o citrato de sódio e o borohidreto de sódio [104,109,118,119]. Em ambos os casos, os íons citrato e borohidreto proporcionam estabilidade para a solução coloidal, impedindo que as nanopartículas se agreguem, mas essa estabilidade dura por poucas semanas. Uma forma de contornar esta situação é adicionar um estabilizante, substância que impede a aglomeração das nanopartículas devido à forças de aproximação. Normalmente, os estabilizantes são polímeros como o poli(vinilpirrolidona), poli(vinil álcool) e carboximetil celulose sódica (PVP, PVA e CMC, respectivamente) [109]. Este mecanismo será melhor analisado, a seguir, quando abordadas as rotas de síntese de nanopartículas.

2.4.5 Síntese de nanopartículas

Existem várias maneiras, com diferentes aspectos de produção, de se sintetizar nanopartículas metálicas. De forma geral, a produção de nanopartículas pode ser dividida em dois processos: o *Bottom-up* (“de baixo para cima”) e o *Top-Down* (“de cima para baixo”) [120].

As sínteses do tipo *Top-down* se baseiam em processos físicos, nos quais materiais em escalas macroscópicas são cominuídos até a escala nanométrica. A nanolitografia, um processo de manipulação de átomos ou moléculas que imprime

um padrão em uma superfície e a moagem são exemplos deste tipo de síntese [113].

Já os processos *Bottom-up*, conhecidos como processos químicos, são caracterizados pela formação de nanopartículas átomo a átomo, como o método coloidal ou o eletroquímico. O método coloidal, que é o mais utilizado, consiste na formação de nanopartículas no meio líquido, provenientes da reação de um agente redutor com um composto metálico, usualmente um sal, em condições de saturação [119–124].

Para que a formação das nanopartículas ocorra, é necessário o controle de algumas variáveis termodinâmicas e cinéticas como a temperatura e a concentração de reagentes. A formação de nanopartículas pode ser caracterizada por dois processos principais, sendo o primeiro de nucleação das partículas, e o posterior crescimento dos núcleos formados, apesar de que ambos podem coexistir. São eles que determinam o tamanho e a distribuição das nanopartículas, assim como sua morfologia. A nucleação ocorre após a reação de redução entre o sal metálico e o agente redutor, iniciando-se a formação de aglomerados (*clusters*) de átomos metálicos, causada pelas colisões entre eles [123].

Entretanto, o maior problema das nanopartículas em solução é sua tendência a agregar, pois os *clusters* tendem a aumentar cada vez mais seu tamanho, o que diminui sua energia superficial, tornando-se uma partícula termodinamicamente mais estável. Processos secundários podem contribuir para esta aglomeração, como, por exemplo o próprio movimento Browniano, ou o *ripening* de Ostwald [104,105,109].

O movimento Browniano caracteriza a movimentação atômica, fazendo com que os átomos vão de encontro com os *clusters*. Como partículas maiores são termodinamicamente mais estáveis, os átomos que colidem com os *clusters* unem-se a eles, aumentando o tamanho das partículas [105].

Já o *Ripening* de Ostwald, é a incorporação de partículas por outras de maior dimensão. Quando há variação no diâmetro das partículas, as menores unem-se às maiores, pois isso diminui sua energia superficial. Desta forma, menos partículas ficam em solução, e sua distribuição de tamanho diminui [124].

Para que as nanopartículas não se agreguem, portanto, é necessário o uso de algum agente estabilizante. Existem dois principais métodos para que haja estabilidade em soluções coloidais, um devido à forças estéricas e outro devido à forças eletrostáticas [109,125].

No primeiro modelo, são adicionadas moléculas que são ligadas em algum ponto da superfície da partícula, tendo partes móveis na solução, o que impede que novas partículas se aproximem. Na maior parte dos casos, essas moléculas são polímeros, que são longas cadeias carbônicas, funcionais ou não, o que torna simples a tarefa de incorporar nanopartículas de prata em bases poliméricas. A segunda, ocorre quando forças eletrostáticas repulsivas superam as forças aproximadoras de Van der Waals. Isto ocorre devido à formação de duas camadas na interface da partícula com a solução, chamada *electrical double layer* (EDL), promovendo a repulsão entre as partículas [109].

Vários métodos de redução são utilizados no processo de síntese de nanopartículas de prata. Através do nitrato de prata (AgNO_3), pode-se reduzir a prata utilizando uma variedade de substâncias orgânicas como por exemplo: carboidratos, ácido tartárico, álcoois, ácido asbórico. O diâmetro das partículas de prata pode variar em função do agente redutor, sua quantidade e concentração, além da temperatura de reação, velocidade de agitação e da duração do processo de redução. O método mais utilizado para caracterização das nanopartículas é utilizando a espectroscopia UV-Visível (uv/vis), na qual picos entre 395 e 438nm para o comprimento de onda indicam a formação de nanopartícula de prata [119,124,125,110]. A Tabela 12 apresenta a relação entre os tamanhos de partículas das nanopartículas e o máximo comprimento de onda no qual ocorre o pico [110,126,127].

Tabela 12 – Relação entre tamanho de partícula das nanopartículas de prata e comprimento de onda determinado por análise em Espectrometria uv/vis, adaptado de [110,126,127].

Tamanho de partícula (nm)	Valor máximo do comprimento de onda (nm)
10-14	395-405
35-50	420
60-80	438

Utilizando os métodos de redução a serem estudados (por borohidreto de sódio ou citrato de sódio) pode-se obter nanopartículas na faixa de 10-80nm [109].

Mesmo podendo utilizar várias substâncias orgânicas para redução da prata, em função do tamanho de partícula desejado, neste trabalho o método de redução

utilizado será por citrato de sódio conforme método de Lee and Meisel e Turkevich et al [109,128].

Segundo Turkevich [128], o redutor forte favorece a velocidade da reação química, o que promove a síntese de partículas menores em relação às produzidas utilizando redutores mais fracos e influenciam na distribuição do tamanho de partícula.

2.4.5.1 Método de redução por borohidreto de sódio

A redução por borohidreto de sódio sob refrigeração resulta em colóides de prata com coloração amarronzada ou amarelo-esverdeado com partículas de aproximadamente 10nm [109].

Sendo o borohidreto de sódio um redutor mais forte, em relação ao citrato de sódio, a reação, representada pela Equação 5 pode ocorrer em temperatura ambiente [109].

A utilização de agentes fortemente redutores induzem a constituição de centros de nucleação que crescem e produzem pequenos clusters que atingem seu tamanho final em função do agente estabilizador. Entretanto, estes clusters podem apresentar desvantagens como por exemplo a existência de impurezas oriundas da oxidação das espécies e também dos íons dos sais empregados [110].

Por esse método, pode-se obter nanopartículas de prata da ordem de 5 a 20nm, que podem ser caracterizadas por espectrometria de UV-vis na faixa de 380 – 400nm [110].

Para redução por borohidreto de sódio, a solução de nitrato de prata deve ser gotejada, de forma constante, sobre a solução de borohidreto de sódio sob agitação. Após a adição do nitrato de prata, mantendo-se a agitação, inicia-se a agregação. Essa agregação passa por diferentes estágios, como pode ser visto na Figura 12, na qual são mostradas as diferenças na coloração da solução após término do gotejamento de nitrato de prata. Esses estágios podem ser identificados pela

diferença na coloração da solução passando por amarelo, alaranjado, violeta e, eventualmente, cinzenta [110].

Figura 12 – Diferentes estágios de agregação da prata coloidal. A - amarelado, B – alaranjado, C – Violeta, e D – acinzentado, [110].

Para evitar a agregação das partículas e manter constante o tamanho desejado, deve-se controlar as seguintes variáveis: temperatura de síntese, concentração inicial e final dos reagentes, velocidade de gotejamento do AgNO_3 e velocidade de agitação [125].

Para melhorar a condição de caracterização das nanopartículas de prata, a concentração padrão de nitrato de prata deve ser 1mM, objetivando uma consistente concentração de nanopartículas. A Figura 13 mostra a espectroscopia UV-vis de nanopartículas de prata sintetizadas em diferentes concentrações de AgNO_3 [129].

Figura 13 – Espectroscopia UV-vis de nanopartículas sintetizadas por redução por NaBH_4 em diferentes concentrações de AgNO_3 [129].

Segundo Song [129] quanto mais estreitos os picos, maior é a dispersão das partículas, enquanto que picos largos indicam sua agregação. Como pode ser visto na Figura 13, o pico mais estreito, que indica maior dispersão das nanopartículas, ocorreu na concentração de AgNO_3 1mM.

2.4.5.2 Redução por citrato de sódio

Apesar de produzir partículas maiores, por volta de 50nm, o citrato de sódio, utilizado como conservante em alimentos, é mais fácil e mais barato de se adquirir que o borohidreto [17]. Como a prata coloidal é usada, normalmente, em ambientes biológicos, o método do citrato é ainda mais aconselhado, pois, sendo um reagente orgânico, apresenta baixa toxicidade [23]. A Equação 6 mostra a redução do íon de prata pelo citrato de sódio.

O método científico mais difundido é o definido por Lee [130], referenciado pelo método de síntese de nanopartículas de Turkevich [128]. Pelo método de Turkevich, o citrato de sódio é utilizado para a manipulação de coloides de prata, servindo ao mesmo tempo para sua síntese e estabilização. As partículas de prata são sintetizadas em solução aquosa pela redução em nitrato de prata de 0,1mM a 1mM sob aquecimento e presença de citrato de sódio [128].

Para uma completa redução dos íons prata, o tempo de reação da redução com citrato de sódio é uma variável importante a ser controlada. Assim, se ocorrer um rápido resfriamento após a ebulição, ocorrerá uma redução parcial [124].

A curva do tempo de reação x absorbância a 420nm em função da concentração de citrato de sódio, permite verificar que para uma mesma concentração de AgNO_3 (1mM), o platô 420nm pode ser atingido em 20min ou 50min, Figura 14.

Figura 14 – Curva de tempo de reação em função da absorbância a 420nm.

Para a concentração de citrato de sódio de 1mM, o platô de 420nm foi atingido em 50min, e para concentração de 5mM o tempo foi de 20min. O aumento na absorção em 420nm com o aumento da concentração de citrato, indica uma

maior quantidade de prata reduzida. Assim, pode-se concluir que o tempo de reação é diretamente influenciado pela concentração do citrato de sódio [124].

Neste trabalho, o método de síntese de nanopartículas de prata por citrato de sódio será o método experimental utilizado e será mais discutido no capítulo de metodologia.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo sintetizar nanopartículas de prata a partir de prata recuperada de PCIs de computadores obsoletos. Para tanto, foram desenvolvidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar PCIs de placas mãe e placas de memória de computadores obsoletos.
- Recuperar prata presente nas PCIs por meio de processos de extração sólido/líquido e precipitação.
- Definir a rota hidrometalúrgica para recuperação da prata.
- Definir rota e processo de síntese de nanopartículas de prata.
- Caracterização das nanopartículas de prata.

4 METODOLOGIA

Para desenvolvimento deste estudo foi solicitado ao CEDIR-USP (Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática da Universidade de São Paulo) a doação de placas de circuito impresso *lead free*, provenientes de computadores obsoletos. Nesta pesquisa, foram utilizados dois modelos de PCs obsoletas de computadores, placa mãe e placa de memória. A utilização dos dois modelos de placa teve por objetivo verificar a variação, na recuperação da prata, em função da diversidade de elementos presentes.

Na Figura 15, é possível observar a placa de memória (a) e a placa mãe (b) de computadores obsoletos.

Figura 15 – Placa de memória (a) e placa mãe (b) de computador utilizadas nesse estudo.

A Figura 15 mostra que as PCs apresentam muitos tipos de componentes eletrônicos soldados a elas, a placa de memória com predominância de circuitos integrados e a placa mãe com resistores, capacitores, diodos, transistores, indutores e circuitos integrados. Todos esses componentes possuem metais em sua composição, o que justificou a escolha dessas PCs.

4.1 Processamento físico

Inicialmente, as placas de circuito impresso foram desmanteladas manualmente, retirando-se partes móveis como dissipadores de calor, suporte dos processadores e parafusos. Apenas as placas de circuito impresso juntamente com os componentes soldados a elas foram mantidas para dar sequência ao processamento físico e caracterização. Foram utilizados aproximadamente 5kg de PCIs de placa mãe e 5kg de PCIs de memória para esta pesquisa.

4.1.1 Cominuição

Para facilitar a alimentação do moinho, as placas mãe foram cortadas em quatro partes com o auxílio de uma guilhotina manual. No processamento físico, foi utilizado o moinho de facas (marca Rone, modelo FA2305) com grelha de 9mm, seguido de moagem em moinho de martelos (marca Astecma, modelo MDM 18/18) com grelha de 2mm, tendo como finalidade a redução do tamanho, aumento da área superficial e liberação dos materiais das placas de circuito impresso, facilitando a recuperação de metais [65]. Após a moagem, foi feito o quarteamento, visando melhor homogeneização das amostras, até obtenção de frações de 20g.

As placas mãe foram nomeadas de PCI-mãe e as placas de memória PCI-mem. Para as placas mãe cominuídas a denominação fica PCI-mãe-M (placa mãe de circuito impresso moída), para as placas de memória PCI-mem-M (placa de memória de circuito impresso moída).

4.1.2 Separação magnética

A separação magnética é utilizada como método seletivo em função do metal de interesse. Para estudo de recuperação de cobre ou de metais nobres como ouro e prata a separação magnética pode ser utilizada para concentração desses metais na fração não-magnética.

A separação magnética foi realizada para verificação da distribuição da amostra em material magnético e não magnético. Esta separação possibilitará a

análise, por observação em lupa, de cada uma dessas frações e uma possível concentração do metal de interesse.

A fração moída não magnética de placa mãe foi nomeada de PCI-mãe-NMag e a magnética de PCI-mãe-Mag. Para a fração não magnética da placa de memória moída fica a denominação PCI-mem-NMag e para a fração magnética PCI-mem-Mag.

4.1.3 Fluxograma da rota processamento físico – placa mãe e placa de memória

A Figura 16 apresenta a rota de processamento físico utilizada tanto para o lote de amostras de placa mãe quanto para o lote de amostras de placas de memória.

Figura 16 - Fluxograma da rota de processamento físico utilizado nos lotes de amostras de placa mãe e de placa de memória.

Após o processamento físico as amostras quarteadas foram armazenadas em porta amostras para posterior caracterização.

4.2 Caracterização

Através da caracterização, identificaram-se quais metais estavam contidos nas PCIs, assim como sua quantificação. Utilizou-se para tal experimento digestão em água régia com análise química por ICP-OES e perda ao fogo, que permitiu, também, a quantificação das frações orgânica e inorgânica da amostra.

Nesta etapa foi possível identificar e quantificar os metais presentes na fração inorgânica e quantificar a fração orgânica.

4.2.1 Separação magnética

Uma amostra de placa moída de cada tipo de placa (PCI-mãe-M e PCI-mem-M) foi enviada para o processo de separação magnética em separador de tambor via seca. O separador possuía as seguintes especificações: potência do motor 0,75cv, marca Inbrás, modelo HFP – RE 15x12 e pertencia ao Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A equipamento foi regulado com os seguintes parâmetros: 27,6 rpm para o rolo magnético, 25% de vibração de alimentação, para velocidade de rotação do rolo foi selecionada a menor regulagem do equipamento e da mesma forma para vibração da alimentação, visando obter a separação dos materiais.

Após a separação magnética, as frações separadas foram denominadas material magnético (PCI-mãe-Mag e PCI-mem-Mag) e material não magnético (PCI-mãe-NMag e PCI-mem-NMag).

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Para os ensaios de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), três amostras de placa mãe e de placa de memória foram cortadas em locais distintos, com o objetivo de visualizar a distribuição dos elementos presentes, assim como o número de camadas de cobre. Os pontos foram definidos de forma a abranger a maior diversidade de componentes presentes na amostra.

O primeiro ponto de corte realizou-se sobre um circuito integrado presente na placa, o segundo contemplando pontos de solda entre componentes eletrônicos e a placa e o terceiro ponto foi definido para quantificação e visualização das camadas de cobre e confirmação da fibra de vidro como principal componente do substrato.

Todas as amostras cortadas foram embutidas em resina epóxi, para possibilitar o processo de lixamento e polimento, fundamentais na preparação da amostra para a análise de MEV/EDS.

4.2.2.1 MEV/EDS das PCs placa mãe

Na PCI-mãe foram retiradas 3 amostragens (extraídos com uso de guilhotina) para análise em MEV, conforme apresentado na Figura 17. A amostragem da PCI-mãe foi identificada como A, B e C, para se identificar no embutimento.

Figura 17 – Placa PCI-mãe com localização dos pontos A, B e C de amostragem e identificação das amostras embutidas em resina.

4.2.2.2 MEV/EDS das PCs placa de memória

A Figura 18 mostra a placa PCI-mem com os três locais de amostragem (extraídos com uso de guilhotina) para análise em MEV/EDS. Pode ser identificado na PCI-mem, o local de retirada das amostras e sua respectiva posição após embutimento em resina. As amostras foram identificadas como amostragem D, amostragem E e amostragem F.

Figura 18 - Placa PCI-mem com localização dos pontos D, E e F de amostragem e identificação das amostras embutidas em resina.

4.2.3 Análise em lupa binocular

Através desse ensaio, pode-se verificar o nível de liberação dos materiais após as etapas de moagem. Assim, a identificação de partículas mistas, pode comprovar a eficiência da rota de moagem. A liberação insuficiente de materiais, em função de falhas no processo de cominuição, pode acarretar em perdas entre 10 e 35% na fração metálica [131].

Realizou-se observação das amostras (placa mãe e de memória) nas frações de 9mm (moinho de facas) e 2mm (moinho de martelos), afim de observar a presença de partículas mistas e materiais específicos em alguma das frações.

Além da observação das amostras cominuídas, realizou-se a observação da seção transversal das placas mãe (amostragem A embutida) e de memória (amostragem E embutida), identificando-se o número de camadas de cobre de cada uma delas.

4.2.4 Análise granulométrica

Após a cominuição em moinho de martelos das PCIs, uma amostra de 10g de cada modelo de placa (PCI-mãe-M e PCI-mem-M) foi submetida a classificação granulométrica com peneiras vibratórias com aberturas de 4,00mm; 2,00mm; 1,00mm; 0,500mm; 0,250mm; 0,125mm; 0,075mm; 0,038mm e fundo.

O objetivo da análise de granulometria foi verificar a concentração da amostra em determinadas faixas granulométricas e também a eficiência do processo de moagem.

4.2.5 Digestão em água régia e análise química

Das amostras moídas PCI-mãe-M e PCI-mem-M, 5g de cada foi solubilizada em 100mL de água régia, durante 24 horas em temperatura ambiente.

Após digestão, cada amostra foi filtrada em papel de filtro quantitativo de filtragem rápida. Nesse procedimento obteve-se: o licor, no qual tem-se água-régia e metais solubilizados e a amostra sólida pós-digestão retida no papel de filtro, que corresponde aos sólidos não solúveis, isto é, materiais cerâmicos e poliméricos. O sólido não solúvel de placa mãe passa a ser nomeado de PCI-mãe-AR e o de placa de memória denominado PCI-mem-AR.

O licor obtido na digestão foi enviado para análise química por ICP-OES. Os metais analisados foram: Ag, Al, Au, Cu, Fe, Ni, Sn e Zn.

O resíduo resultante da digestão em água régia (PCI-mãe-AR e PCI-mem-AR) foi colocado em contato com ácido nítrico 10M, na relação sólido/líquido 1/10, por 2h, para confirmar a ausência de metais no resíduo.

4.2.6 Ensaio de perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo foi utilizado para determinação de componentes orgânicos e inorgânicos. Nesse procedimento, pesou-se, em uma balança analítica, uma fração de 1,17g de PCI-mãe-AR e 1,91g de PCI-mem-AR provenientes do ensaio anterior (água-régia), que foram colocados, posteriormente, em navículas de porcelana. Em seguida, as navículas foram levadas a um forno tipo mufla a 800°C por 1 hora, em atmosfera ambiente. Após isso, as amostras foram retiradas e pesadas novamente para cálculo de perda de massa. Sendo que a perda de massa é referente à quantidade de material polimérico presente na placa.

4.3 Processamento hidrometalúrgico

Após a identificação dos metais presentes na placa de circuito impresso, passou-se à fase de processamento hidrometalúrgico. O processamento hidrometalúrgico foi desenvolvido em três sequencias, denominadas rota A, B e C:

Rota A - lixiviação seletiva:

- lixiviação com ácido sulfúrico;
- lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante e
- lixiviação em ácido nítrico.

Rota B - lixiviação seletiva:

- lixiviação com ácido sulfúrico e
- lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante.

Rota C - lixiviação única:

- lixiviação em ácido sulfúrico em meio oxidante.

Após cada etapa de lixiviação, foi retirada alíquota uma de 50mL do licor para análise química em ICP-OES.

Durante os processos de lixiviação, o ensaio foi mantido sob agitação mecânica constante em sistema fechado.

A Figura 19 apresenta um fluxograma detalhado das rotas A, B e C do processamento hidrometalúrgico.

Figura 19 – Fluxograma do processamento hidrometalúrgico das amostras de PCIs de placa mãe e placa de memória para as rotas A, B e C.

O fluxograma do processamento hidrometalúrgico detalha cada etapa de lixiviação apresentando o agente lixivante, a concentração do agente, o tempo de lixiviação, a temperatura utilizada e a relação sólido/líquido, segundo as melhores condições verificadas em outros trabalhos [6,132].

4.3.1 Rota A

Na rota A, o processamento hidrometalúrgico foi dividido em três etapas sequenciais de lixiviação com objetivo de lixiviar a prata presente na amostra. Esse processamento foi utilizado para os dois modelos de PCIs estudados, PCI-mãe-M e PCI-mem-M.

1ª Etapa: Lixiviação Ácida

Duas amostras quarteadas de aproximadamente 100g, de PCI-mãe-M e de PCI-mem-M, foram imersas, separadamente, em 1000mL de ácido sulfúrico 2 M na relação 1:10 (sólido/líquido) a 95°C. Esses parâmetros foram definidos por Kameoka [132] para lixiviação de metais presentes em PCIs, o tempo foi aumentado para 18 horas para garantir o máximo de lixiviação de metais [132,6]. O licor lixiviado, de cada amostra, foi filtrado em papel de filtro quantitativo de filtragem rápida.

O filtrado foi armazenado e o material retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada. Em seguida, o material não lixiviado foi seco em estufa durante 24 horas a 60°C. Por fim, foi realizada a pesagem do material não lixiviado. A Figura 20 apresenta o esquema do aparato experimental utilizado nas duas primeiras etapas de lixiviação [133].

Figura 20-Esquema do aparato experimental utilizado nas etapas de lixiviação [133].

Após a pesagem do resíduo seco, passa-se a 2ª etapa do processo, lixiviação ácida em meio oxidante. O licor lixiviado de cada amostra foi enviado para análise química de ICP-OES.

2ª Etapa: Lixiviação ácida em meio oxidante

O resíduo obtido da lixiviação ácida foi submetido à lixiviação ácida em meio oxidante. Para a lixiviação do cobre, foi utilizado ácido sulfúrico 2M, uma relação 1:10 (sólido/líquido) por 6 horas a 95°C. Durante a lixiviação, foram adicionados 15mL de peróxido de hidrogênio (130 volumes) a cada 15 minutos até completar as 6 horas de lixiviação. Esses parâmetros foram definidos por Moraes [6] para lixiviação do cobre presente em PCIs. O tempo foi aumentado para 6 horas e a concentração do ácido para 2M para garantir o máximo de lixiviação do cobre, tendo em vista que a concentração de cobre pode variar de acordo com o modelo de PCI [132].

O filtrado de cada amostra foi armazenado e o material retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada, e seco em estufa durante 24 horas a 60°C. Por fim, foi realizada a pesagem do não lixiviado.

3ª Etapa: Lixiviação com ácido nítrico

O material não lixiviado proveniente da lixiviação com peróxido de hidrogênio de cada amostra foi submetido à lixiviação com ácido nítrico 10M, pois, segundo Vogel [99] a prata é totalmente solúvel em ácido nítrico a partir de uma concentração 8M. Para tal, foi utilizada uma relação 1:20 (sólido/líquido) a temperatura ambiente durante 2 horas. Após a lixiviação, o material em contato com o ácido nítrico foi filtrado em papel de filtro quantitativo de filtragem rápida.

O filtrado foi armazenado e o material retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada. Em seguida, o não lixiviado foi mantido em estufa durante 24 horas a 60°C para secagem do resíduo. Por fim, foi realizada a pesagem do não lixiviado.

4.3.2 Rota B

A rota B possui duas etapas de lixiviação, lixiviação ácida e lixiviação ácida em meio oxidante, semelhante às duas primeiras etapas da rota A. Essa rota foi utilizada apenas para a placa PCI-mãe-M, pois a placa PCI-mem-M já apresentou 100% de lixiviação da prata após a segunda etapa de lixiviação da rota A. A relação sólido/líquido (1:19), na rota B, foi definida a partir da relação sólido/líquido utilizada para a placa PCI-mem-M na rota A, considerando como sólido apenas os metais presentes na amostra. Desta forma, manteve-se a relação entre total de metais e quantidade de ácido nos ensaios para ambas as placas.

1ª Etapa: Lixiviação Ácida

Uma amostra quarteada de aproximadamente 100g, de PCI-mãe-M, foi imersa, em 1900mL de ácido sulfúrico 2M na relação 1:19 (sólido/líquido) a 95°C. Esses parâmetros foram definidos por Kameoka [132], para lixiviação de metais presentes em PCIs. A relação sólido/líquido foi definida em 1:19, mantendo a mesma relação sólido/líquido utilizada na rota A para a placa PCI-mem-M, considerando como sólido apenas os metais e o tempo foi aumentado para 18 horas para garantir o máximo de lixiviação de metais [6,132]. O licor lixiviado foi filtrado em papel de filtro quantitativo de filtragem rápida.

O filtrado foi armazenado e o material retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada. Em seguida, o não lixiviado foi mantido em uma estufa durante 24 horas a 60°C para secagem. Por fim, foi realizada a pesagem do não lixiviado.

2ª Etapa: Lixiviação ácida em meio oxidante

O resíduo obtido da lixiviação ácida foi submetido à lixiviação ácida em meio oxidante. Para a lixiviação do cobre foi utilizado ácido sulfúrico 2M, uma relação 1:19 (sólido/líquido) por 6 horas a 95°C. Durante a lixiviação, foi adicionado 15mL de peróxido de hidrogênio (130 volumes) a cada 15 minutos até completar as 6 horas de lixiviação. Esses parâmetros foram definidos por Moraes [6] para lixiviação do cobre presente em PCIs. O tempo foi aumentado para 6 horas e a concentração do ácido para 2M para garantir o máximo de lixiviação do cobre, tendo em vista que a concentração de cobre pode variar de acordo com o modelo de PCI [132].

O filtrado foi armazenado e o material retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada, e então encaminhado para uma estufa durante 24 horas a 60°C para secagem. Por fim, foi realizada a pesagem do não lixiviado.

4.3.3 Rota C

A rota C é uma rota de etapa única na qual duas amostras quarteadas de aproximadamente 100g, de PCI-mãe-M e de PCI-mem-M, foram imersas, separadamente em 1000mL de ácido sulfúrico 2M (placa PCI-mem-M) e em 1900mL de ácido sulfúrico 2M (placa PCI-mãe-M), na relações 1:10 (placa PCI-mem-M) e 1:19 (placa PCI-mãe-M) por 6h a 95°C. Durante a lixiviação, foi adicionado 15mL de peróxido de hidrogênio (130 volumes) a cada 15 minutos até completar as 6 horas de lixiviação. As diferentes relações sólido/líquido foram necessárias para se manter constante a relação entre total de metais e ácido. O licor lixiviado foi filtrado em papel de filtro quantitativo de filtragem rápida.

O filtrado foi armazenado e o material retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada. Em seguida, o não lixiviado foi seco em estufa durante 24 horas a 60°C . Por fim, foi realizada a pesagem do não lixiviado.

4.4 Purificação da prata

A prata, foco deste trabalho, está presente no licor lixiviado junto com outros metais. Para a síntese de nanopartículas de prata, faz-se necessário a purificação da prata dos demais metais presentes no licor.

Para isso adotou-se como etapa de purificação a precipitação com cloreto de sódio.

4.4.1 Precipitação da prata

Para iniciar o processo de precipitação química, realizou-se uma filtração prévia, do licor obtido após a segunda etapa de lixiviação da rota B, com membrana

de filtração de 0,20µm, a fim de eliminar possíveis resíduos provenientes de etapas de lixiviação anteriores.

O esquema de filtração é mostrado na Figura 21.

Figura 21 – Esquema de filtração utilizado para retirar possíveis resíduos do licor contendo a prata lixiviada.

O método de purificação da Ag utilizado neste trabalho é baseado na precipitação de prata como cloreto de prata (AgCl) [134]. Para a precipitação de AgCl foi adicionado NaCl em excesso, no licor lixiviado, conforme Equação 7.

Equação 7

- Cálculo estequiométrico.

$$108g \text{ Ag} \text{ ----- } 58,5g \text{ NaCl}$$

$$0,064g \text{ Ag} \text{ ----- } Xg \text{ NaCl}$$

$$X = 0,035g \text{ NaCl}$$

$$\text{Excesso} = 2 * 0,035g$$

$$\text{Quantidade de NaCl} = 0,07g$$

Para a precipitação de AgCl foram utilizados 2L do licor obtido da lixiviação da placa PCI-mem-M (rota B). O licor foi colocado em um béquer e foi adicionado NaCl, em excesso. De acordo com os cálculos mostrados, para a precipitação total da prata presente no licor, é necessário a adição de 0,07g de NaCl no licor contendo a prata lixiviada.

Após a precipitação, identificada pela formação de um sal branco em suspensão, o licor foi filtrado em membrana de filtração de 0,20µm. O filtrado foi armazenado e o material retido na membrana de filtração, possivelmente AgCl, foi lavado com água deionizada, e então encaminhado para secar a temperatura ambiente por 24h. Por fim, foi realizada a pesagem do material retido na membrana de filtração.

4.4.2 Caracterização do precipitado de prata por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A caracterização com MEV/EDS do composto formado na fase de precipitação tem como intuito caracterizar o precipitado obtido pela adição de NaCl ao licor lixiviado. Para isso, foram obtidas imagens de MEV/EDS visando identificar os elementos presentes no precipitado obtido.

Após a identificação do composto de prata purificado optou-se por nova dissolução da prata, a fim de se produzir nanopartículas de prata.

4.5 Solubilização do precipitado de prata

A solubilização do precipitado de AgCl presente na membrana de filtração, para posterior síntese de nanopartículas de prata foi feita utilizando hidróxido de amônio p.a. na relação sólido/líquido de 1:30, formando um complexo metálico de diamin prata, segundo a Equação 8.

Equação 8

Após a solubilização da Ag como diamin prata, foi preparada uma solução de concentração igual a 15,7g/L, que foi utilizada para a síntese de nanopartículas.

4.6 Síntese de nanopartículas de prata

O método utilizado para a síntese de nanopartículas de prata neste trabalho foi o mesmo descrito por Turkevich [128], utilizando o citrato de sódio como agente redutor.

A preparação do agente redutor citrato de sódio foi na concentração de 1% ou 10g/L. Desta forma, a síntese de nanopartícula atende à estequiometria da reação, conforme Equação 9.

A solução contendo prata na concentração de 15,7g/L foi colocada em erlenmeyer de 250mL, sendo colocado sobre placa de aquecimento, agitação magnética e controle de potencial de oxi-redução (ORP). A agitação foi ajustada para 1100rpm e a solução levada a ebulição [109,122,128].

Assim que se iniciou a ebulição, com uso de uma bureta, o redutor citrato de sódio a 1% v/v foi gotejado sobre a solução a uma velocidade aproximada de 1 gota por segundo, o esquema utilizado pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 – Esquema utilizado na síntese de nanopartículas de prata.

Foram realizados testes, para a síntese de nanopartículas, utilizando os seguintes parâmetros: volume do agente redutor 5mL, 10mL e 15mL; tempo de agitação a quente (após ebulição) 15min e 25min.

Após ser retirado o aquecimento a solução foi mantida sob agitação em temperatura ambiente. A agitação sem aquecimento permaneceu até que a solução atingisse uma coloração amarela. Após a retirada da agitação, a solução foi deixada em repouso a temperatura ambiente.

4.7 Caracterização das nanopartículas de prata

Para caracterização das nanopartículas de prata foram realizadas análises em espectroscopia de ultravioleta/visível (uv-vis), potencial zeta, espalhamento de luz dinâmico (DLS) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia de energia dispersiva MEV-FEG/EDS.

a) Espectrometria de uv-vis

A solução amarela, proveniente da síntese de nanopartículas de prata, foi submetida a varredura de espectro uv-vis, na qual pode-se identificar o comprimento de onda em que as partículas apresentam maior absorbância. Desta forma, pode-se comparar com a Tabela 13 [119,124,125,110,126,127].

Tabela 13 - Relação entre o diâmetro médio das nanopartículas de prata e o máximo comprimento de onda determinado por análise em Espectrometria uv-vis.

Diâmetro médio das nanopartículas (nm)	Valor máximo do comprimento de onda (nm)
10-14	395-405
35-50	420
60-80	438

Através dessa análise pode-se estimar a faixa de tamanho médio do diâmetro das nanopartículas de prata produzidas.

b) Potencial Zeta

Esse ensaio foi realizado com um equipamento ZetaPALS (*zeta potencial analyzer utilizing phase analysis light scattering*) modelo NanoBrook 90Plus PALS da Brookhaven Instruments Corporation no Laboratório de Processamento Cerâmico e Resíduo do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

Potencial Zeta é nome dado a diferença de tensão entre a superfície de cada coloide e a sua suspensão líquida. O potencial Zeta é um atributo físico exibido por uma partícula em suspensão. Não é possível medir o potencial zeta diretamente, sendo calculado pelo movimento de partículas carregadas através de um campo de tensão, chamado mobilidade eletroforética (EM). O Potencial Zeta é calculado utilizando-se a medida da mobilidade eletroforética sendo expresso na unidade de milivolts [125]

O potencial Zeta é medido aplicando-se de um campo elétrico na dispersão. A estabilidade das partículas acontece quando o potencial Zeta é menor ou igual a -30mV ou maior ou igual a 30mV, caso contrário, a aglomeração deverá ocorrer. A

velocidade da aglomeração aumenta quando o potencial Zeta estiver mais próximo de zero [104].

O potencial zeta também é uma forma de verificar o tamanho médio de nanopartículas. O potencial zeta informa diretamente o tamanho médio do diâmetro das nanopartículas [104,125].

c) Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O ensaio de medição do tamanho médio das nanopartículas através da técnica de espalhamento de luz dinâmico foi realizado utilizando o equipamento Zetasizer Nano Series da Malvern Instruments do Instituto de Química da USP. As amostras utilizadas no ensaio foram diluídas para se adequarem a faixa de leitura do equipamento.

A técnica de DLS é utilizada para medir tamanhos de partículas na faixa de micrometros ou mesmo nanômetros. O conceito utiliza a teoria de que partículas pequenas em suspensão permanecem em movimento aleatório. Esse movimento aleatório provoca colisões entre as moléculas do fluido e as partículas, denominado movimento browniano. Em uma mesma temperatura, partículas maiores se movimentam mais rápido que partículas menores. A técnica se baseia na taxa de difusão das partículas através do fluido para determinação do diâmetro médio das partículas. Para isso, a amostra deve ser iluminada por um feixe de luz a 90° e comprimento de onda de 532nm. O feixe de luz, ao passar pelo fluido, se espalha pelas partículas e é captado por um cabo de fibra ótica, sendo transformado em um sinal elétrico. Devido ao movimento browniano, a intensidade de luz espalhada pelas partículas sofre variações ao longo do tempo, essa variação da intensidade de luz varia em função do tamanho da partícula. Assim, existe uma relação entre a velocidade de flutuação da intensidade de luz e o coeficiente de difusão das partículas. Utilizando a equação de Stokes-Einsten e o coeficiente de difusão das partículas pode-se obter o tamanho médio das partículas [104,125].

d) Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia de energia dispersiva MEV-FEG/EDS

Fez-se análise de MEV-FEG/EDS da solução de nanopartículas para verificar, através das imagens geradas, a forma, disposição e diâmetro das nanopartículas produzidas.

Para a análise em MEV-FEG/EDS é necessária uma preparação prévia da amostra. Primeiro as nanopartículas foram lavadas para retirar todo material orgânico presente na amostra. O objetivo da lavagem é a remoção do residual de citrato de sódio, que pode interferir no processo de caracterização por MEV-FEG/EDS. Esta lavagem foi realizada utilizando a ultracentrífuga Beckman Coulter modelo Optimas XE-90, Figura 23. Para a lavagem, 4ml da amostra de nanopartículas foi centrifugada a 30.000rpm por 15min, após isso as nanopartículas precipitam e o sobrenadante contendo material orgânico é retirado. O tubo contendo apenas as nanopartículas precipitadas é novamente avolumado, com água deionizada, em 4mL e agitado utilizando um vortex. A análise em MEV-FEG/EDS foi testada para amostras sem a etapa de lavagem, com um ciclo de lavagem, dois ciclos de lavagens e três ciclos de lavagens. A partir de quatro ciclos de lavagem a prata se aglomera e sai da forma de nanopartículas.

Figura 23 - Ultracentrífuga Beckman Coulter modelo Optimas XE-90.

Após a lavagem das nanopartículas, uma gota da solução foi colocada sobre uma placa de silício e secada em estufa a vácuo na temperatura de 60 °C por 15 minutos. A Figura 24 apresenta a lâmina de silício, com uma gota da solução com nanopartículas de prata em solução, antes da secagem em estufa.

Figura 24 – Lâmina de silício contendo uma gota da solução com nanopartículas de prata em solução.

Após a secagem, a amostra passa a ser chamada de AM-AG

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Processamento físico

As placas mãe desmontadas manualmente tiveram alguns componentes segregados, como os dissipadores de alumínio, suportes dos processadores e parafusos, conforme a Figura 25. Foram retiradas apenas partes que não exigiam a utilização de ferramentas. As placas de memória também foram desmontadas manualmente para retirada de fitas adesivas e suporte das memórias (Figura 26).

Figura 25 – Placa mãe e componentes removidos da placa mãe por desmantelamento manual.

Figura 26 – Placa de memória e componentes removidos dela por desmantelamento manual.

A retirada desses componentes foi essencial para a obtenção de um substrato isento de peças soltas para obtenção de PCIs mais similares possíveis.

Os dois modelos de PCI seguiram para as etapas de cominuição (moagem em moinho de facas seguida de moinho de martelos), cujas perdas estão mostradas na Tabela 14.

As PCIs de placas mãe cominuídas foram nomeadas de PCI-mãe-M e as de placas de memória de PCI-mem-M.

Tabela 14 – Balanço de massa das placas mãe e de memória após cominuição.

Placa	Moagem	Perda (%)
PCI-mãe-M	9mm	0,45
	2mm	0,71
	Total	1,16
PCI-mem-M	9mm	0,17
	2mm	1,29
	Total	1,46

A perda de massa total durante a moagem, para a amostra de placa PCI-mãe-M foi de 1,16% e para a amostra de placa PCI-mem-M foi de 1,46%. Valores da ordem de 25% e 30% de perdas foram obtidos por Moraes (2011) [6] e Yamane (2012) [41], respectivamente, utilizando equipamento similar. A redução destes valores de perdas foram alcançados em função das adaptações realizadas no moinho. Foram instaladas borrachas de vedação em todos os pontos de abertura e fechamento do moinho, além da instalação de uma janela para de alimentação do moinho (durante a cominuição da amostra essa janela fica fechada). As perdas menores encontradas indicam uma melhor eficácia no processo de cominuição empregado no presente trabalho, evitando a perda de finos. Uma menor perda de massa no processo de cominuição garante a obtenção de uma amostra mais próxima da composição real da PCI.

5.2 Caracterização

5.2.1 Separação magnética

A Tabela 15 apresenta a porcentagem em massa da fração magnética e não magnética de cada um dos modelos de placas estudadas. As placas PCI-mãe-M e PCI-mem-M apresentam características semelhantes com fração não-magnética variando de 40% a 45% e fração magnética entre 55% a 60%.

Tabela 15 – Composição das placas PCI-mãe-M e PCI-mem-M em material magnético (PCI-mãe-Mag e PCI-mem-Mag) e não magnético (PCI-mãe-NMag e PCI-mem-NMag).

Material	Porcentagem em massa %	
	PCI-mãe-M	PCI-mem-M
Não-magnético	44,9	41,3
Magnético	55,1	58,7

Com os materiais magnéticos e não magnéticos foi realizada uma análise em lupa binocular, a fim de identificar possíveis partículas mistas e avaliar a eficácia da liberação dos materiais.

5.2.2 MEV/EDS

A análise de MEV/EDS foi realizada nas amostras de PCI-mãe e PCI-mem, as amostras foram previamente embutidas em resina para facilitar a visualização da seção transversal do substrato base das PCIs. Desta forma foi possível identificar as camadas de cobre, fibra de vidro e resina.

5.2.2.1 MEV/EDS das PCIs placa mãe

Amostragem A

Esta amostra foi escolhida visualmente, em local sem trilhas de cobre aparente para identificar a disposição e quantidade de camadas de cobre e a

Figura 28 – Imagens de EDX da placa mãe amostragem A.

Como já identificado na análise de lupa, a placa PCI-mãe possui 4 camadas de cobre intercaladas com um substrato composto por fibra de vidro e resina. Pela Figura 28, verifica-se que a fibra de vidro é composta de silício e cálcio. Em todo o substrato, juntamente com a fibra de vidro, há uma resina composta por alumínio e carbono. O cobre também aparece de forma linear na forma de camadas no substrato.

A Figura 29 apresenta o espectro de EDS em 5 pontos da amostragem A indicando a composição desses pontos.

Figura 29 – Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem A da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (trilha superior de cobre), 2 (resina), 3 (fibra paralela), 4 (fibra perpendicular) e 5 (trilha inferior de cobre).

O espectro de EDS do ponto 1 confirma a composição da camada de cobre da placa PCI-mãe, o ponto 2 apresenta o espectro de EDS da resina do substrato com composição predominante de alumínio, Figura 29. Os pontos 3 e 4 apresentam o espectro de EDS de pontos distintos do substrato. Pela análise do espectro, pode-se verificar composições semelhantes para os dois pontos, confirmando que a fibra de vidro do substrato é entrelaçada e composta por silício e cálcio. O espectro de EDS do ponto 5 é semelhante ao do ponto 1, confirmando a composição da camada de cobre da placa mãe (Figura 29).

Amostragem B

Esta amostra de PCI-mãe foi escolhida em local contendo um circuito integrado, trilhas de cobre, substrato da placa e pontos de solda. O objetivo dessa análise é identificar os metais presentes no circuito integrado, na solda e nas trilhas de cobre, além de verificar a composição do encapsulamento do circuito integrado e do substrato da placa. A Figura 30 mostra a imagem de lupa do ponto de amostragem B da placa PCI-mãe e o detalhamento onde foi feita a análise de MEV/EDS.

Figura 30 – À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem B da placa mãe. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.

Foi realizado o mapeamento da área detalhada da Figura 30 para verificar os elementos presentes em sua composição. A Figura 31 mostra o mapeamento da área detalhada.

Figura 31 - Imagens de EDX da placa mãe amostragem B.

A análise das imagens do mapeamento da Figura 31 confirmou que a composição da amostragem B, tanto das camadas de cobre como do substrato, é semelhante à amostragem A. Na placa, são 4 camadas de cobre intercaladas com um substrato composto por fibra de vidro e resina. Pela Figura 31, verifica-se que a fibra de vidro é composta de silício e cálcio. Pode-se ver ainda que em todo o substrato, juntamente com a fibra de vidro, há uma resina composta por alumínio e carbono. O cobre também aparece bem definido em suas camadas e o encapsulamento do circuito integrado é composto basicamente por silício, Figura 31. A solda presente é composta de estanho e o ponto de contato entre ela e o cobre possui uma camada de níquel. Pode ser visto ainda que o circuito integrado possui

alguns pontos recobertos em ouro, possivelmente para ligação elétrica entre o circuito integrado e seus componentes eletrônicos.

A Figura 32 apresenta o espectro de EDS em 5 pontos da amostragem B indicando a composição desses pontos.

Figura 32 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem B da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (encapsulamento do circuito integrado), 2 (contato elétrico), 3 (trilha de cobre), 4 (fibra de vidro), 5 (resina) e 6 (solda).

A Figura 32 mostra o espectro de EDS da amostragem B nos pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6. O espectro de EDS do ponto 1, mostra que o encapsulamento do circuito integrado é composto, principalmente, de silício. O espectro de EDS do ponto 2 mostra que o circuito integrado possui contatos internos recobertos em ouro. O ponto 3 confirma a composição da camada de cobre das trilhas da placa. Pela análise do espectro de EDS do ponto 4, pode-se verificar, novamente, que a fibra de vidro do substrato da placa é composta por silício e cálcio. No ponto 5 da placa PCI-mãe, foi possível identificar a resina do substrato com composição predominante de alumínio. O espectro de EDS do ponto 6 apresenta a composição da solda utilizada na placa, pode-se verificar que o espectro não apresenta picos de chumbo, tratando-se, possivelmente, de uma liga Sn-Ag, confirmando ser uma placa *lead free*.

Amostragem C

Esta amostra de PCI-mãe foi escolhida em local com várias trilhas de cobre. O objetivo dessa análise é verificar a similaridade entre a amostragem A e a amostragem C, tanto com respeito a disposição quanto a composição das camadas de cobre e do substrato da placa. A Figura 33 apresenta a imagem de lupa do ponto de amostragem C da placa PCI-mãe e o detalhamento onde será feita a análise de MEV/EDS.

Figura 33 - À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem C da placa mãe. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.

Foi realizado o mapeamento da área detalhada da Figura 33 para se verificar os elementos presentes em sua composição. A Figura 34 apresenta o mapeamento da área detalhada.

Figura 34 - Imagens de EDX da placa mãe amostragem C.

A análise das imagens do mapeamento da Figura 34 confirma que a composição da amostragem A, tanto das camadas de cobre como do substrato, é semelhante à amostragem C. São 4 camadas de cobre intercaladas com um substrato composto por fibra de vidro e resina. Pela Figura 34, verifica-se que a fibra de vidro é composta de silício e cálcio. Pode-se ver ainda que, em todo o substrato, juntamente com a fibra de vidro, há uma resina composta por alumínio e carbono. O cobre também aparece bem definido em suas camadas na Figura 34.

A Figura 35 apresenta o espectro de EDS em 4 pontos da amostragem C indicando a composição desses pontos.

Figura 35 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem C da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (resina), 2 (fibra de vidro), 3 (trilha de cobre), 4 (resina externa).

A Figura 35 mostra o espectro de EDS para os pontos 1, 2, 3 e 4 da amostragem C. O ponto 1 refere-se a resina do substrato da placa de memória e confirma sua composição de alumínio e cálcio. O ponto 2 refere-se as camadas de fibra de vidro e possui composição de silício e cálcio. As camadas de cobre podem ser representadas pelo ponto 3. O ponto 4 refere-se a resina da parte mais externa da placa e é composta de silício, cálcio e bário predominantemente.

5.2.2.2 MEV/EDS das PCs placa de memória

Amostragem D

A posição desta amostragem foi definida em local contendo alguns componentes soldados à placa de memória. O objetivo da análise neste ponto é identificar a solda utilizada nos componentes SMD (Surface Mount Device), a disposição e quantidade de camadas de cobre e a composição do substrato da placa. A Figura 36 mostra a imagem de lupa do ponto de amostragem D da placa PCI-mem e o detalhamento onde foi feita a análise de MEV/EDS.

Figura 36 – À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem D da placa de memória. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.

A Figura 37 apresenta o mapeamento da área detalhada, a fim de se identificar os elementos presentes em sua composição.

Figura 37 - Imagens de EDX da placa de memória, amostragem D.

Pode-se verificar, através da Figura 37, que a fibra de vidro da placa é composta de silício e cálcio, que a resina da placa é composta de alumínio e carbono. Verifica-se ainda que as trilhas são de cobre e que a solda é composta de estanho, sendo que entre a solda e as trilhas de cobre existe uma camada de níquel. O níquel é utilizado como uma barreira na metalização Au/Cu, devido a compostos Ni-Sn apresentarem taxas de crescimento muito lentas e o Ni apresentar baixa taxa de difusão entre Au e Cu [135,136].

A Figura 38 mostra o espectro de EDS em 4 pontos da amostragem, indicando a composição desses pontos.

Figura 38 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem D da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (solda), 2 (trilha de cobre), 3 (fibra de vidro) e 4 (resina).

A Figura 38 mostra o espectro de EDS da amostragem D nos pontos 1, 2, 3 e 4. Pelo espectro de EDS do ponto 1 pode-se ver que a solda presente na placa de memória é composta de estanho e é *lead free*, pois não apresenta presença de chumbo. O espectro de EDS do ponto 2 mostra a camada de cobre da placa de memória. No espectro de EDS do ponto 3 e do ponto 4 pode-se verificar, novamente, que a fibra de vidro do substrato da placa de memória é composta de silício e cálcio e que entre as camadas de fibra de vidro existe uma resina composta de alumínio e carbono.

Amostragem E

A posição desta amostragem foi definida em local sem componentes eletrônicos nem circuitos integrados soldados a placa de memória. O objetivo da análise neste ponto é verificar a disposição e composição das camadas de cobre na ausência de componentes SMD. A Figura 36 apresenta a imagem de lupa binocular do ponto de amostragem E da placa PCI-mem e o detalhamento onde foi feita a análise de MEV/EDS.

Figura 39 - À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem E da placa de memória. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.

Foi realizado o mapeamento da área detalhada da Figura 39 para verificar os elementos presentes em sua composição. A Figura 40 mostra o mapeamento da área detalhada.

Figura 40 - Imagens de EDX da placa de memória, amostragem E.

A análise das imagens do mapeamento da Figura 40 confirmam que a composição, tanto das camadas de cobre como do substrato, da amostragem E é semelhante à amostragem D. Assim como na amostragem D, são 6 camadas de cobre intercaladas com um substrato composto por fibra de vidro e resina. Pela Figura 40, verifica-se que a fibra de vidro é composta de silício e cálcio, a resina, presente no substrato, é composta por alumínio e carbono.

A Figura 41 mostra o espectro de EDS em 4 pontos da amostragem E indicando a composição desses pontos.

Figura 41 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem E da placa mãe e EDSs dos pontos; 1 (resina externa), 2 (trilha de cobre), 3 (resina interna), 4 (fibra de vidro).

A Figura 41 mostra o espectro de EDS da amostragem E nos pontos 1, 2, 3 e 4. O ponto 1 refere-se a parte mais externa do substrato da placa, pelo espectro de EDS pode-se observar que sua composição é baseada em silício e cálcio, assim como a fibra de vidro da parte interna do substrato. O ponto 2 refere-se as camadas compostas de cobre. O ponto 3 apresenta a resina que fica entre as camadas de fibra de vidro, e é composta de alumínio e carbono. O ponto 4 apresenta a composição de silício e cálcio encontrada na fibra de vidro presente no substrato da placa de memória.

Amostragem F

A posição desta amostragem foi definida em local contendo circuitos integrados conectados a placa PCI-mem. O objetivo da análise neste ponto é verificar a composição dos circuitos integrados conectados a placa de memória e o substrato desses circuitos; e se as camadas de cobre e o substrato permanecem semelhantes às amostragens D e E. A Figura 42 mostra a imagem de lupa binocular do ponto de amostragem F da placa PCI-mem e o detalhamento onde foi feita a análise de MEV/EDS.

Figura 42 - À direita, imagem de elétrons retro-espalhados da amostragem F da placa de memória. À esquerda, imagem de lupa binocular mostrando a região em que a micrografia foi analisada.

Foi realizado o mapeamento da área detalhada da Figura 42 para se verificar os elementos presentes em sua composição. A Figura 43 mostra o mapeamento da área detalhada.

Figura 43 - Imagens de EDX da placa de memória, amostragem F.

Pelo mapeamento apresentado na Figura 43 da amostragem F da placa PCI-mem, pode-se observar que o circuito integrado presente na placa de memória possui uma camada de cobre e seu substrato é composto por fibra de vidro e uma resina. Assim como nas outras amostras, a fibra de vidro é formada de silício e cálcio e a resina presente entre as fibras de vidro é composta basicamente de alumínio.

5.2.3 Análise em lupa binocular

Após a cominuição das amostras, realizou-se a observação em lupa binocular, para avaliação da liberação de materiais e da exposição da superfície metálica dos componentes das PCIs.

Foi realizada a observação das amostras dos dois tipos de placas estudadas após a cominuição em moinho de martelos, com grelha de 2mm. Também foi feita a análise das amostras magnética (PCI-mãe-Mag e PCI-mem-Mag) e não-magnética (PCI-mãe-NMag e PCI-mem-NMag) da fração cominuída.

A Figura 44 apresenta as imagens em lupa binocular das amostras (a) PCI-mãe-M, (b) PCI-mãe-Mag e (c) PCI-mãe-NMag.

Figura 44 – Imagem de lupa binocular da amostra de placa PCI-mãe-M cominuída em moinho de martelos (2mm). PCI-mãe-M (a), PCI-mãe-Mag (b) e PCI-mãe-NMag (c).

Na Figura 44 “a” pode ser observado que a amostra cominuída da PCI-mãe-M se apresenta heterogênea, não tendo sido identificadas partículas mistas. Nesse moinho, a redução das partículas ocorre por abrasão e fricção entre as amostras, grelha e martelos. Pode ser observado a presença de partículas alaranjadas (possivelmente cobre) e também partículas brilhantes (possivelmente alumínio, chumbo, ferro ou estanho). Pode ser visto ainda partículas de polímero e emaranhados de fibra de vidro.

A Figura 44 “b” apresenta a imagem da fração magnética da placa mãe moída. Observa-se a predominância de partículas de coloração escura, coloração muito comum em materiais magnéticos, como o ferro. As esferas brilhantes de diferentes tamanhos, podem ser níquel. A possível presença de materiais não magnéticos, como o cobre (coloração laranja), nessa fração pode ser justificada pelo arraste ocorrido no processo de separação magnética.

Na Figura 44 “c”, observa-se que a amostra PCI-mãe-NMag aparentemente não apresenta as partículas escuras (visualizadas na Figura 44), confirmando a característica não-magnética da amostra. É possível observar também a presença de partículas alaranjadas (possivelmente cobre), partículas brilhantes (possivelmente alumínio), além de polímeros em cores amarela, azul e vermelho.

Apesar do ensaio com lupa binocular não ser uma técnica conclusiva para a identificação dos materiais, esta etapa permite a visualização do material cominuído e a eficácia do processo de moagem em termos de liberação dos materiais.

Com a liberação dos materiais entende-se que o processo de lixiviação é mais efetivo, pois além da partícula ter uma área superficial maior que a placa inteira, os metais do substrato de *multi-layer* ficam expostos ao processo de extração por rota hidrometalúrgica. Isto indica que o processo de moagem não necessita ser avançado, para obtenção de partículas menores das que encontradas no ensaio granulométrico.

A Figura 45 apresenta as vistas em lupa binocular das amostras (a) PCI-mem-M, (b) PCI-mem-Mag e (c) PCI-mem-NMag.

Figura 45 – Vista da amostra de placa PCI-mem-M cominuída em moinho de martelos (2mm). PCI-mem-M (a), PCI-mem-Mag(b) e PCI-mem-NMag(c), visualização em lupa binocular.

Na Figura 45 “a”, pode ser observado que após a cominuição em moinho de martelos 2mm, a amostra PCI-mem se apresenta bem homogênea, não sendo identificada quantidade de partículas mistas e observa-se a ocorrência predominante de partículas de cor escura. Nesta fração, a presença de partículas alaranjadas e brilhantes, não é perceptível, possivelmente devido à característica da amostra em possuir mais de 94 % de suas partículas com granulometria menor que 2mm.

A Figura 45 “b” mostra a imagem da fração magnética da placa de memória moída. Observa-se o predomínio de partículas de coloração escura, derivada possivelmente dos materiais magnéticos. Podem ser vistos pequenos pontos alaranjados, possivelmente cobre.

Na Figura 45 “c”, a amostra PCI-mem-NMag, não apresenta as partículas escuras, visualizadas na Figura 45 “b”, mais característico de metais não-magnéticos presentes na amostra. Nessa figura, pode ser observado a presença predominante de substrato das PCIs com partes alaranjadas, possivelmente cobre e partes brilhantes, possivelmente estanho.

A Figura 46 (amostragem A) e a Figura 47 (amostragem E) apresentam a vista transversal das placas mãe e de memória, respectivamente, feitas com lupa binocular. Pode ser visto que os dois modelos de placa são do tipo *multi-layer*, sendo que a placa mãe possui 4 camadas de cobre intercaladas por substrato de fibra de vidro (Figura 46), e a placa de memória possui 6 camadas de cobre intercaladas por fibra de vidro, Figura 47.

Figura 46 – Observação em lupa binocular da seção transversal da placa PCI-mãe (amostra embutida).

Figura 47 - Observação em lupa binocular da seção transversal da placa PCI-mem (amostra embutida).

As camadas que podem ser de cobre aparecem de forma pontilhada, não contínua, e representam as trilhas dos circuitos que não são paralelas à seção transversal da amostra analisada, muito comuns em PCIs. As fibras de vidro podem ser identificadas como o material em formato ondular, caracterizado com camadas paralelas e perpendiculares à face da seção transversal. As paralelas podem ser vistas em formato senoidal e as perpendiculares se entrelaçam às paralelas formando ângulos de 90°.

A análise de lupa binocular não é conclusiva e, portanto, foram realizadas análises de MEV/EDS a fim de confirmar os elementos visualizados na lupa.

5.2.4 Análise granulométrica

Na Tabela 16, pode-se observar os resultados da análise granulométrica das placas PCI-mãe-M e PCI-mem-M. Apesar desta classificação ter sido feita após a moagem, nota-se que ambas as amostras apresentaram partículas maiores que a abertura da grelha (2mm) utilizada no moinho de martelos, devido a irregularidade da forma das partículas.

Os resultados mostraram que a placa mãe possui cerca de 30% das partículas maiores que 2mm e a placa de memória apresentou aproximadamente

6%. Isto pode ocorrer, pois as partículas podem possuir tamanho inferior à abertura da peneira em uma determinada secção, contudo as partículas podem possuir outras secções de maior tamanho, ficando retidas na peneira. Pode ser visto na Tabela 16, que aproximadamente 70% da amostra da placa mãe e mais de 94% da placa de memória apresentam granulometria menor que 2mm. Tamanhos menores de partículas acarretam em uma maior liberação de metais presentes nas amostras, influenciando nos processos de recuperação de materiais posteriores [137].

Tabela 16 – Distribuição granulométrica das placas mãe e de memória.

Peneira (mm)	Massa retida (%)	
	PCI-mãe-M	PCI-mem-M
2,00	29,48	5,91
1,00	27,01	13,17
0,50	11,22	12,18
0,25	9,56	17,62
0,125	6,44	14,35
0,075	3,81	17,39
0,038	6,89	17,32
Fundo	5,68	2,37

Pode ser visto ainda, que a placa PCI-mem-M apresenta uma distribuição mais uniforme entre as peneiras de 0,038 a 1,00mm. Esta uniformidade na distribuição da granulometria da amostra se dá em função de sua composição ser baseada em circuitos integrados, formados por micro componentes, o que possibilita um processo de moagem mais eficaz.

A amostra de PCI-mãe-M, devido ao seu substrato possuir mais componentes, comparado com a PCI-mem-M, o processo de moagem gera partículas com formatos irregulares.

A Figura 48 mostra a curva da fração passante acumulada em função do tamanho de partícula para as placas PCI-mãe-M e PCI-mem-M.

Figura 48 - Curva da fração passante acumulada em função do tamanho de partícula.

Comparando as curvas, nota-se que a placa de memória possui maior quantidade de frações finas comparada com a placa mãe (com exceção da peneira 0,038mm). O fato da placa de memória possuir maior quantidade de microcomponentes, isentos de partes metálicas estruturais que dificultam a cominuição, pode indicar a maior quantidade de frações finas nestas amostras, pois estas peças são mais frágeis e portanto, além de forças de cisalhamento tem-se abrasão e fricção.

A partir das PCIs cominuídas fez-se a separação magnética das amostras PCI-mãe-M e PCI-mem-M.

5.2.5 Digestão em água régia e análise química

A Tabela 17 apresenta a porcentagem em massa dos metais presentes na placa PCI-mãe-M e na placa PCI-mem-M. Esta porcentagem pode ser calculada a partir da concentração (em ppm) resultante da análise química por ICP-OES do licor da digestão em água régia. Pela análise dos dados, pode ser verificado que 35,5% da massa total da amostra de PCI-mãe-M foi lixiviada, o que representa a fração metálica da amostra. Já na PCI-mem-M, apenas 18,92% da massa da amostra foi

lixiviada. Estudos apontam para uma composição geral das PCIs contendo 40% de metais [16,69,81,138]. A quantidade de metais presentes na composição da placa PCI-mãe-M se aproxima aos resultados encontrados nos estudos dos autores citados, já a quantidade de 18,92% de metais presentes na placa PCI-mem-M pode ser justificada pela própria análise visual da placa. A placa PCI-mem não possui componentes eletrônicos robustos como capacitores, resistores, indutores e nem suportes metálicos de conexão, o que reduz a quantidade de metais necessários em sua estrutura.

Pode ser visto, ainda, que metais valiosos, como a prata e o ouro estão presentes nos dois tipos de placas, sendo que apresentam maior concentração na placa PCI-mem. A prata, por exemplo, na placa PCI-mãe representa 0,12% dos metais, já na placa PCI-mem representa 0,28% dos metais. A placa PCI-mem apresenta 0,069% de ouro em sua composição, tornando a sua reciclagem atrativa, tendo em vista que o ouro encontrado em jazidas possui concentração inferior a 0,002% [139].

Tabela 17 – Porcentagem em massa dos metais presentes nas amostras da placa mãe e da placa de memória.

METAL	MASSA (%)	
	PLACA MÃE	PLACA DE MEMÓRIA
Ag	0,045	0,053
Al	2,66	1,43
Au	0,002	0,069
Cu	19,65	13,83
Fe	8,34	1,47
Ni	0,27	0,32
Sn	1,99	1,70
Zn	2,55	0,043
Total	35,5	18,92

Apesar da placa PCI-mem ser composta de 18,92% de metais, ela possui menor quantidade de elementos contaminantes como alumínio, cobre, ferro, estanho e zinco, simplificando o processo de reciclagem, quando se tem em vista a recuperação de metais preciosos, como por exemplo a prata. A presença de muitos metais nas PCIs pode dificultar a extração seletiva da prata por rota hidrometalúrgica ou ainda interferir no processo de purificação dos metais [13,133].

Após a digestão em água régia, o resíduo resultante da digestão foi lixiviado em ácido nítrico para comprovar a ausência de metais no resíduo. A análise por ICP-OES, do licor resultante da lixiviação em ácido nítrico, confirmou a ausência de metais no resíduo.

5.2.6 Ensaio de perda ao fogo

O objetivo dos ensaios de perda ao fogo é determinar a composição das amostras estudadas identificando a quantidade de material metálico, cerâmico e polimérico.

Com os resultados das análises químicas da digestão em água régia obtém-se o percentual da fração metálica da amostra. Utilizando os resultados dos ensaios de perda ao fogo e o percentual da fração metálica, pode-se calcular as porcentagens das frações poliméricas e cerâmicas utilizando-se as Equações 10, 11 e 12.

$$\text{Digestão água régia} = M \quad \text{Equação 10}$$

$$P = (PF/100) \times (100 - M) \quad \text{Equação 11}$$

$$C = 100 - (P + M) \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

M representa a porcentagem da fração metálica da amostra obtida através da digestão e água régia;

PF representa a porcentagem da amostra volatizada;

P representa a porcentagem da fração polimérica;

C representa a porcentagem da fração cerâmica;

A Figura 49 apresenta as composições das placas PCI-mãe e PCI-mem, em porcentagem de massa, calculadas utilizando as Equações 10, 11 e 12.

Figura 49 – Composição das placas mãe e de memória.

Tanto na placa PCI-mãe como na PCI-mem, o material com maior porcentagem é o cerâmico com 38,7% e 48,4% respectivamente, Figura 49. Pode-se verificar ainda que a porcentagem em massa de material metálico é de 35,5% para a placa PCI-mãe e 18,9% para a PCI-mem. A Figura 49 informa ainda que a porcentagem em massa de material polimérico é de 25,8% para a placa PCI-mãe e 32,7% para a PCI-mem.

Estudos [69,81,140,141] indicam a composição geral das PCIs provenientes de computadores como sendo 40% de metais, 30% de material cerâmico e 30% de material polimérico. Os resultados obtidos para a composição da placa PCI-mãe são similares ao reportado na literatura, com uma redução na quantidade de material metálico, principalmente devido à amostra conter um lote de placas mais novas. Com o avanço da tecnologia, os componentes eletrônicos possuem dimensões menores para uma mesma função, implicando em redução da quantidade de metais. Já para a placa de memória a redução da quantidade de metais é ainda maior e a composição geral apresentada não pode ser verificada.

5.3 Processamento Hidrometalúrgico

Para o processamento hidrometalúrgico, foi avaliado o diagrama de Pourbaix, que correlaciona pH e potencial das espécies submetidas ao processo de lixiviação,

tais como: Cu, Fe, Ag, Al, Sn, Zn e Ni conforme as Figuras 50 a 56, respectivamente. Nesta fase, avaliou-se individualmente os parâmetros ideais de lixiviação destes elementos.

Figura 50 – Diagrama EpH para o sistema Cu-H₂O a 25°C.

Figura 51 - Diagrama EpH para o sistema Fe-H₂O a 25°C.

Figura 52 - Diagrama EpH para o sistema Ag-H₂O a 25°C.

Figura 53 - Diagrama EpH para o sistema Al-H₂O a 25°C.

Figura 54 - Diagrama EpH para o sistema Sn-H₂O a 25°C.

Figura 55 - Diagrama EpH para o sistema Zn-H₂O a 25°C.

Figura 56 – Diagrama EpH para o sistema Ni-H₂O a 25°C.

De forma resumida, avaliando os diagramas, pode-se destacar algumas condições que favorecem o processo de lixiviação dos metais. Estas condições destacadas podem variar conforme concentração do elemento e temperatura.

As faixas de pH e potencial (eH) identificadas como a fase iônica dos metais e, portanto, solúvel, foi aproximada a fim de se identificar condições específicas de lixiviação dos metais e assim favorecer a lixiviação seletiva [142].

Tabela 18 – Condições de lixiviação para obtenção do metal na fase iônica.

Elemento	Condições de lixiviação – obtenção do metal na fase iônica a 25°C			
	pH inicial	pH final	eH inicial (mv)	eH final (mv)
Cu ²⁺	0	4,0	350	2000
Fe ²⁺	0	6,5	- 500	750
Fe ³⁺	0	0,1	750	2000
Ag ¹⁺	0	6,5	750	1300
Al ³⁺	-	-	-	-
Sn ²⁺	0	0,5	-100	0
Zn ²⁺	0	5,5	-750	2000
Ni ²⁺	0	5,0	-200	2000

Avaliando os diagramas e o resumo da Tabela 18, observa-se que para a extração de cobre o ferro também seria lixiviado. No caso da presença de ferro e cobre em solução, a diferença de potencial de oxi-redução entre eles provoca o processo de cementação do cobre (Equações 13, 14 e 15) [86]. Portanto, uma alternativa para evitar a influência do ferro na lixiviação de cobre, é remover o ferro em uma lixiviação inicial, isto é, sem adição de peróxido ou agente oxidante, favorecendo a faixa de dissolução do ferro, no pH de 0 a 4 utilizando ácido clorídrico ou sulfúrico ou nítrico. Assim, o cobre permaneceria insolúvel.

É importante observar que se as condições de lixiviação forem ajustadas para a extração de ferro, o zinco também se tornaria solúvel, a não ser que a presença de zinco nas PCIs esteja na forma de ligas, como latão, que dificultaria a sua extração de forma isolada [143].

O estanho também poderia se tornar solúvel na fase de extração de ferro, desde que o pH de trabalho fosse abaixo de 0,5, o que já acontece com soluções

acima de 1M para os ácidos nítrico, sulfúrico e clorídrico. Contudo, a temperatura e concentração do elemento podem diminuir a sua solubilidade.

Avaliando a extração da prata, suas condições de lixiviação podem sofrer mais influência com o cobre do que com os outros metais, conforme mostra a sobreposição dos diagramas de Pourbaix da Ag e do Cu, mostrado na Figura 57.

Figura 57 - Sobreposição dos diagramas de Pourbaix da prata e do cobre a 25°C.

A área destacada em azul corresponde à faixa de extração de cobre e a área rosa é a fase de lixiviação de prata. Pode-se observar que a prata possivelmente será lixiviada em conjunto com o cobre. Uma alternativa para buscar a lixiviação seletiva entre a prata e cobre é realizar a lixiviação do cobre em meio oxidante. Contudo mantendo o potencial da reação abaixo de 750mv, isto garantiria que a prata permaneceria insolúvel. Somente após 100% da extração de cobre, pode-se coletar o resíduo da extração de cobre e iniciar uma nova lixiviação em meio oxidante, mantendo o potencial acima de 750mv, e assim obter prata em meio aquoso.

A partir da solução contendo prata, pode-se partir para a purificação da prata com precipitação seletiva, seguida de reextração e síntese de nanopartículas de prata.

Ainda, para estudar a seletividade na extração de cada metal, pode-se avaliar a solubilidade da espécie formada para cada metal, em função da concentração metálica, pH e ânion que participará da reação. Para se avaliar as espécies formadas obtiveram-se os diagramas de especiação para cada um dos metais, conforme apresentado nas Figuras 58 a 64 dos diagramas de especiação do cobre, ferro, prata, alumínio, estanho, zinco e níquel para os ácidos clorídricos, sulfúrico e nítrico.

Inicialmente, avaliaram-se as reações dos metais com ácido clorídrico, onde “(c)” representa a fase cristalina e, portanto, sólido e Me + (metal com carga positiva) representa o metal na fase solúvel.

COBRE

Figura 58 - Diagrama de especiação do cobre em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.

Na Figura 58, pode-se observar que o cobre forma duas espécies possíveis, solúveis abaixo do pH 6,5 independente do ácido utilizado. Acima do pH 6,5 inicia-se

a formação de espécie insolúvel de cobre, possivelmente de óxido, não sendo favorável a sua lixiviação.

Assim é possível classificar o cobre como solúvel associado ao íon cloreto, nitrato e sulfato.

No caso específico da simulação com ácido sulfúrico, o cobre apresenta dissolução de 85% em pH 0. Ou seja, com concentração de ácido 1 M, a fase do Cu^{2+} (linha vermelha) apresenta tendência crescente com o aumento da concentração. Desta forma, o aumento da concentração de ácido sulfúrico para 2M pode atingir os 100% de lixiviação de cobre.

FERRO

Figura 59 - Diagrama de especiação do ferro em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.

Na simulação de lixiviação de ferro, Figura 59, observa-se que a fase solúvel de ferro em ácido clorídrico se encontra abaixo do pH 0,5. Simulando com ácido

sulfúrico, as espécies solúveis de ferro são encontradas abaixo de pH 2,3; e com ácido nítrico o pH que se lixivia ferro está abaixo de 1,5, Figura 59.

Em todas as condições de ácido simuladas, pode-se observar a predominância de fase insolúvel, precipitado de ferro em pH acima de 2.

PRATA

Figura 60 - Diagrama de especiação da prata em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.

Na Figura 60, observa-se que a prata apresenta cerca de 93% das espécies associadas com o cloro, formando precipitado insolúvel, independente do pH, cerca de 5% das espécies podem formar complexo metálico (AgCl^-) dependo dos outros íons em solução.

Na simulação com ácido sulfúrico e ácido nítrico, a prata se encontra solúvel até pH 10,5, e acima de 12 se forma precipitado de prata.

A dissolução da prata em pH alcalino pode ser frequentemente encontrada como complexo, um deles é o diamin prata, Equação 16 [99,144].

Equação 16

Em meio nítrico, a prata se encontra solúvel até pH 10,5. Contudo, a espécie formada é o nitrato de prata, que é fotossensível e degrada com a luz formando óxido de prata.

ALUMÍNIO

Figura 61 - Diagrama de especiação do alumínio A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.

A Figura 61 mostra que o alumínio é 100% solúvel em pH abaixo de 3, forma precipitado na faixa de pH de 5 a 8,5. Na simulação com ácido clorídrico, torna-se solúvel na forma de complexo metálico em pH acima de 10, dependendo dos outros íons em solução.

Na simulação com ácido sulfúrico, tem-se 3 espécies possíveis solúveis até pH 4,5. No pH de 5,5 a 8,5 forma-se a fração insolúvel e solúvel a partir de pH 10 na forma de complexo.

Na simulação com ácido nítrico, as espécies formadas na forma solúvel e insolúvel encontram-se na mesma faixa de pH que a simulação com ácido clorídrico.

ESTANHO

Figura 62 - Diagrama de especiação do estanho em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.

Pela Figura 62 pode-se ver que as simulações com ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico formam espécies solúveis e insolúveis na mesma faixa de pH, isto é, em todas as simulações apresentam fases solúveis de estanho abaixo de pH 3. Contudo, a condição na qual se atinge 100% de lixiviação de estanho é abaixo de pH 1. A partir do pH 3, todas as espécies formadas são insolúveis, independente do ânion associado.

ZINCO

Figura 63 - Diagrama de especiação do zinco em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.

Observa-se, pela Figura 63, que na simulação com os ácidos nítrico e clorídrico, identificam-se espécies solúveis de zinco em pH abaixo de 6. Na faixa de pH de 9 a 11,5 encontra-se o zinco insolúvel na forma de hidróxido e novamente solúvel em pH acima de 12.

O ácido sulfúrico apresenta tendência a lixiviar 100% do zinco em pH abaixo de 0. Isto, é, em condição na qual a concentração de ácido ultrapassa 1M.

NÍQUEL

Figura 64 - Diagrama de especiação do níquel em A) ácido clorídrico, B) ácido sulfúrico e C) ácido nítrico.

Através da Figura 64, pode-se verificar que na simulação com os ácidos nítrico e clorídrico, identificam-se espécies solúveis de níquel em pH abaixo de 7,5, e insolúveis a partir de pH 9.

O ácido sulfúrico apresenta tendência a lixiviar 100% do níquel em pH abaixo de 0. Isto, é, em condição na qual a concentração de ácido ultrapassa 1M.

De forma resumida, os metais estudados formam cloretos solúveis (com exceção da prata, que forma um precipitado). Logo, a introdução de cloreto em soluções com prata e outros metais, em meio ácido, pode promover a precipitação seletiva da prata e, portanto, sua purificação. O inconveniente na utilização do clorídrico é sua característica corrosiva, geração de poluentes e emissão de gases.

De forma geral, todos os nitratos são solúveis [20]. Para a condição de pH abaixo de 2, é possível ocorrer a lixiviação de todos os metais em estudo. Contudo

para nenhum metal é possível obter seletividade na lixiviação. Além disso o ácido nítrico é volátil em temperatura ambiente (25°C).

5.3.1 Rota A

Para o processamento hidrometalúrgico da rota A, fez-se uma sequência de lixiviação ácida utilizando 3 etapas: lixiviação com ácido sulfúrico, lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante e lixiviação com ácido nítrico.

Na lixiviação com ácido sulfúrico, avalia-se a extração de metais como o alumínio, ferro, níquel, estanho e zinco, principalmente, com o intuito de atingir 100% de extração de cada um destes metais. Desta forma, o cobre e a prata ficariam na forma metálica, presente no resíduo resultante da lixiviação em ácido sulfúrico.

Com a lixiviação em meio oxidante, estuda-se a extração de cobre, pois, com o potencial acima de 0,34V o cobre pode ser extraído seletivamente. Assim, o resíduo resultante desta lixiviação iria conter apenas os metais nobres, tais como a prata, que seria extraída com a ação de ácido nítrico na terceira etapa de lixiviação.

Aplicou-se este processamento, tanto para a amostra PCI-mãe-M quanto para a amostra PCI-mem-M.

Amostra de placa mãe

A Tabela 19 apresenta a porcentagem em massa, da lixiviação de cada metal da amostra de placa PCI-mãe-M, após cada etapa de lixiviação. Estas porcentagens, em todas as tabelas de lixiviação de metais (Tabelas 20-24), são sempre em relação a quantidade inicial de metais presentes na amostra, Tabela 17.

Tabela 19 - Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra PCI-mãe-M, para cada etapa de lixiviação.

METAL	Etapas			% TOTAL DE EXTRAÇÃO DOS METAIS
	% EXTRAÇÃO LIXIVIAÇÃO (H ₂ SO ₄)	% EXTRAÇÃO LIXIVIAÇÃO (H ₂ SO ₄) EM MEIO OXIDANTE	% EXTRAÇÃO LIXIVIAÇÃO (HNO ₃)	
Ag	0	37,1	62,4	96,5
Al	100	0	0	100
Au	0	0	0	0
Cu	0	54,1	45,9	100
Fe	100	0	0	100
Ni	33,3	45,4	21,3	100
Sn	76,1	1,9	2,3	80,3
Zn	13,8	85,6	0,6	100

Lixiviação ácida (H₂SO₄)

Através de balanço de massa, observou-se que na lixiviação ácida foi extraído aproximadamente 36,5% dos metais em ácido sulfúrico 2M. Verificou-se também, que a prata não foi extraída nesta etapa.

Em relação à quantidade de metais presente na amostra, foi notado que nesta etapa de lixiviação foram extraídos 100% de Al, 100% de Fe, 33,3% de Ni, 76,1% de Sn e 13,8% de Zn. Além disso, foi observado que o Cu não foi lixiviado nesta etapa, uma vez que este elemento só é lixiviado em ácido forte e em meio oxidante [6].

A lixiviação de Ni e Zn foi de 33,3% e 13,8%, respectivamente. Estes elementos podem formar algum tipo de liga metálica com o cobre, dificultando a sua lixiviação individual [145]. Somente quando o cobre for 100% lixiviado, o zinco e níquel também poderão ser.

A extração de ferro na lixiviação ácida foi de 100%. Na lixiviação ácida é essencial atingir 100% de extração de ferro, pois se o ferro estiver presente na lixiviação ácida em meio oxidante, o processo de cementação entre ferro e cobre se inicia (Equações 17, 18 e 19). Com a presença de oxigênio, o processo se torna cíclico, isto é, o processo de lixiviação será favorável para a extração de ferro e não de cobre, o que inviabiliza as etapas subsequentes de purificação da prata [86].

O estanho (Sn), como já esperado, deve ter o menor índice de lixiviação, entre os metais, em toda na rota hidrometalúrgica acima de pH 3. Isto ocorre, pois os compostos formados durante a lixiviação formam substâncias de estanho parcialmente insolúveis [71].

O potencial ORP da solução após a lixiviação foi de 465mV e o pH medido foi de -0,5.

$$\text{ORP} = 234 + 231[146] = 465\text{mV}$$

Lixiviação ácida (H_2SO_4) em meio oxidante

O resíduo proveniente da lixiviação ácida foi imerso em ácido sulfúrico com adição de peróxido de hidrogênio. Nesta etapa, foram solubilizados 36,62% de metais. Dentre os metais solubilizados, foi encontrado uma massa de prata de 0,017g, o que representou 37,1% da extração da prata contida na placa.

A extração de prata nesta etapa, com ácido em meio oxidante, pode ter ocorrido devido ao aumento de potencial ocasionado pela adição de peróxido de hidrogênio [147]. Este aumento no potencial, acima de 750mV, fez com que a prata atingisse a sua faixa de solubilização, área amarela da Figura 65.

Figura 65 - Diagrama EpH para o sistema Ag-H₂O a 25°C.

Em relação à quantidade de metais presente na amostra, foi notado que nesta etapa de lixiviação foram extraídos 54,1% de Cu, 45,4% de Ni, 1,9% de Sn e 85,6% de Zn.

Estudos mostram que durante a lixiviação em meio oxidante, o cobre pode ser totalmente lixiviado [6]. Foi notado que o ferro foi totalmente extraído do licor na etapa de lixiviação ácida, o que pode ter favorecido o processo de extração do cobre, devido à inexistência do processo de cementação [86], pois não havia ferro, juntamente com o cobre, na amostra de resíduos. Mesmo assim, a presença de Ni e Zn, formando algum tipo de liga com o Cu, dificultam sua total extração.

O potencial ORP da solução após a lixiviação foi de 717mV e o pH medido foi de 0,1.

Lixiviação em ácido nítrico (HNO₃)

Na etapa de lixiviação com ácido nítrico, observou-se que 25,83% dos metais foram lixiviados e que a lixiviação de prata foi de 62,4% (0,028g). Foi notado ainda que, em relação a quantidade de metais presente na amostra, ocorreu a lixiviação

de 45,9% do Cu atingindo, assim, 100% de lixiviação. Em processos de lixiviação de metais em meio nítrico [20], obteve-se extração de cobre de 94,08%. Outras rotas de lixiviação de cobre [41,6,133] também apresentaram valores de extração de cobre da ordem de 99%.

Em relação à quantidade de metais presente na amostra, foi notado que nesta etapa de lixiviação também foi extraído cobre (45,9%), níquel (21,3%), estanho (2,3%) e zinco (0,6%).

O potencial ORP da solução após a lixiviação foi de 1196mV e o pH medido foi de -1.

A Figura 66 apresenta o balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mãe-M expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Figura 66 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mãe-M expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Pelo balanço de massa, pode-se verificar que, na etapa de lixiviação em meio sulfúrico ocorre a maior lixiviação de metais, com lixiviação de 12,96kg de metais, seguida pela etapa de lixiviação em meio sulfúrico oxidante com 12,87kg de metais lixiviados. Na etapa de lixiviação em meio nítrico, ocorreu a lixiviação de 9,29kg de metais. Pode ser visto, ainda, que na lixiviação em meio nítrico ocorreu a maior lixiviação de prata, com 28g de prata lixiviada, seguida da lixiviação em meio sulfúrico oxidante, com 17g de prata lixiviada. Na etapa de lixiviação em meio sulfúrico não ocorreu lixiviação de prata.

Amostra de placa de memória

A Tabela 20 apresenta a porcentagem, em massa, da lixiviação de cada metal, da amostra de placa PCI-mem-M, após cada etapa de lixiviação.

Tabela 20 - Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra de PCI-mem-M, para cada etapa de lixiviação – Rota A.

METAL	Etapas			% TOTAL DE EXTRAÇÃO DOS METAIS
	% LIXIVIAÇÃO (H ₂ SO ₄)	% LIXIVIAÇÃO (H ₂ SO ₄) EM MEIO OXIDANTE	% LIXIVIAÇÃO (HNO ₃)	
Ag	0	100	0	100
Al	100	0	0	100
Au	0	0	0	0
Cu	0	100	0	100
Fe	100	0	0	100
Ni	24,6	69,7	0	93,3
Sn	81,6	0	0	43,6
Zn	66,8	26,3	0	85,2

Lixiviação ácida (H₂SO₄)

Através de balanço de massa, foi observado que na lixiviação ácida foram extraídos 23,8% de metais em ácido sulfúrico 2M. Foi observado, também, que a prata não foi extraída nesta etapa.

Foi notado ainda que 100% de Al, 100% de Fe, 24,6% de Ni, 81,6% de Sn e 66,8% de Zn foram extraídos.

A lixiviação de Ni e Zn foi de 24,6% e 66,8%, respectivamente. Estes elementos podem formar algum tipo de liga metálica com o cobre dificultando a sua lixiviação individual nesta etapa [145].

O estanho (Sn) forma compostos durante a lixiviação que resultam em substâncias parcialmente insolúveis em pH entre 2 e 10 [71].

O potencial ORP da solução após a lixiviação foi de 693mV e o pH medido foi de -0,5.

Lixiviação ácida (H_2SO_4) em meio oxidante

O resíduo proveniente da lixiviação ácida foi imerso em ácido sulfúrico com adição de peróxido de hidrogênio. Nesta etapa, foram lixiviados 74% dos metais. Dentre os metais lixiviados, foi encontrada uma massa de prata de 0,053g, o que representou 100% da extração da prata que continha na amostra. Como no caso anterior, a lixiviação da prata nesta etapa ocorreu devido ao aumento do potencial ocasionado pela adição de peróxido de hidrogênio.

Em relação à quantidade de metais presente na amostra, foi notado ainda que nesta etapa de lixiviação foram extraídos 100% de Cu, 69,7% de Ni e 26,3% de Zn.

Segundo Moraes [6], durante a lixiviação em meio oxidante, o cobre é totalmente lixiviado, o que pode ser verificado para esta amostra.

O potencial ORP da solução após a lixiviação foi de 879mV e o pH medido foi de -0,2.

A Figura 67 apresenta o balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mem-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Figura 67 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mem-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Pelo balanço de massa da Figura 67, pode ser visto que na etapa de lixiviação em meio sulfúrico ocorreu a lixiviação de 4,39kg de metais, o que corresponde a 23,2% dos metais presentes na amostra, e que na etapa de lixiviação em meio sulfúrico oxidante ocorreu a lixiviação de 14,12kg de metais, o que corresponde a 74,6% dos metais presentes na amostra. Pode ser visto, ainda, que a prata não foi lixiviada na etapa de lixiviação em meio sulfúrico, mas que foi 100% lixiviada na etapa de lixiviação em meio sulfúrico oxidante com lixiviação de 53g de prata.

5.3.2 Rota B

Utilizando a rota A, a prata da placa PCI-mem-M foi 100% extraída após a segunda etapa de lixiviação (lixiviação em meio oxidante), assim, a rota B foi definida também em duas etapas (lixiviação ácida e lixiviação ácida em meio oxidante). A relação sólido/líquido, desta rota, foi calculada de forma que a relação entre total de metais e ácido fosse a mesma da rota A para a placa PCI-mem-M (onde ocorreu 100% de lixiviação da prata na segunda etapa de lixiviação). Dessa forma, o processamento hidrometalúrgico da rota B foi definido como uma sequência de lixiviação ácida utilizando 2 etapas de lixiviação: lixiviação com ácido sulfúrico e lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante.

Da mesma maneira que na Rota A, na lixiviação com ácido sulfúrico, avalia-se a extração de metais como o alumínio, ferro, níquel, estanho e zinco, principalmente, com o intuito de atingir 100% de extração de cada um destes metais. Desta forma, o cobre e a prata ficariam na forma metálica, presente no resíduo resultante da lixiviação em ácido sulfúrico.

Aplicou-se este processamento somente para a amostra PCI-mãe-M, pois a amostra PCI-mem-M já apresentou 100% de extração da prata após a segunda etapa de lixiviação da rota A.

A Tabela 21 apresenta a porcentagem, em massa, da lixiviação de cada metal, da amostra de placa PCI-mãe-M, após cada etapa de lixiviação da rota B.

Tabela 21 - Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra de PCI-mãe-M, para cada etapa de lixiviação – Rota B.

METAL	Etapas		% TOTAL DE EXTRAÇÃO DOS METAIS
	% EXTRAÇÃO LIXIVIAÇÃO (H ₂ SO ₄)	% EXTRAÇÃO LIXIVIAÇÃO (H ₂ SO ₄) EM MEIO OXIDANTE	
Ag	0	100	100
Al	100	0	100
Au	0	0	0
Cu	0	100	100
Fe	100	0	100
Ni	13,6	86,4	100
Sn	67,6	2,5	70,1
Zn	7,6	92,4	100

Lixiviação ácida (H₂SO₄)

Através da Tabela 21 pode-se verificar que na lixiviação com ácido sulfúrico 2M foi extraído aproximadamente 35,5% dos metais. Pode ser visto ainda que o Fe foi 100% extraído nesta etapa, o que deve proporcionar uma melhor lixiviação do cobre na próxima etapa. A prata, por sua vez, não foi extraída nesta etapa.

Com relação aos demais metais presentes na amostra podemos verificar que foram extraídos 100% de Al, 13,6% de Ni, 67,6% de Sn e 7,6% de Zn. O Cu novamente não foi lixiviado nesta etapa conforme abordado anteriormente.

Lixiviação ácida (H₂SO₄) em meio oxidante

Na etapa de lixiviação ácida em meio oxidante foram lixiviados 62,8% dos metais. Nesta etapa a prata foi 100% lixiviada e uma massa de 0,045g foi encontrada no licor.

Além da prata, nesta etapa de lixiviação foram extraídos 100% de Cu, 86,4% de Ni, 2,5% de Sn e 92,4% de Zn.

A Figura 68 apresenta o balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mãe-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Figura 68 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mãe-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Pelo balanço de massa da Figura 68, pode ser visto que na etapa de lixiviação em meio sulfúrico ocorreu a lixiviação de 12,96kg de metais e que na etapa de lixiviação em meio sulfúrico oxidante 22,35kg de metais foram lixiviados. Pode ser visto, ainda, que a prata não foi lixiviada na etapa de lixiviação em meio sulfúrico, mas que foi 100% lixiviada na etapa de lixiviação em meio sulfúrico oxidante com lixiviação de 0,045g de prata.

5.3.3 Rota C

A prata foi 100% lixiviada, tanto para a placa PCI-mãe-M na rota B como para a placa PCI-mem-M na rota A, após a etapa de lixiviação em meio oxidante. Dessa forma, a rota C foi definida como uma rota de etapa única com lixiviação em ácido sulfúrico com adição de peróxido de hidrogênio.

A lixiviação em meio oxidante, rota C, visa extrair 100% da prata em rota única de lixiviação através do aumento de potencial de oxirredução, conforme apresentado na rota B.

Amostra de placa mãe

A Tabela 22 apresenta a porcentagem, em massa, da lixiviação de cada metal, da amostra de placa PCI-mãe-M, após a lixiviação em meio oxidante, rota C.

Tabela 22- Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra de PCI-mãe-M, para a lixiviação em meio oxidante – Rota C.

METAL	% TOTAL DE EXTRAÇÃO DOS METAIS
Ag	35,2
Al	88,3
Au	0
Cu	52,0
Fe	77,9
Ni	100
Sn	12,0
Zn	48,2

Uma amostra da placa PCI-mãe-M foi imersa em ácido sulfúrico com adição de peróxido de hidrogênio. Na lixiviação, foram extraídos 58,6% dos metais. Dentre os metais lixiviados, foi encontrada uma massa de prata de 0,016g, o que representou 35,2% da extração da prata contida na amostra.

Foi notado ainda que nesta lixiviação foram extraídos 88,3% de Al, 52% de Cu, 77,9% de Fe, 100% de Ni, 12% de Sn e 48,2% de Zn.

Estudos mostram que durante a lixiviação em meio oxidante, o cobre pode ser totalmente lixiviado [6]. Foi notado que o ferro foi parcialmente extraído (77,9%) na etapa de lixiviação ácida, o que pode ter dificultado o processo de extração do cobre, devido à existência do processo de cementação [86], pois havia ferro juntamente com o cobre, na amostra de resíduos. Além disso, a presença de Ni e Zn, formando algum tipo de liga com o Cu, dificultam sua total extração.

A Figura 69 apresenta o balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mãe-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Figura 69 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mãe-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Pelo balanço de massa da Figura 69, pode ser visto que na etapa única de lixiviação em meio sulfúrico oxidante ocorreu a lixiviação de 20,83kg de metais, o que corresponde a lixiviação de 58,6% dos metais presentes no lote de 100kg de PCI. Pode ser visto, ainda, que foi lixiviado 16g de prata, correspondendo a extração de 35,2% da prata presente no lote de 100kg de PCI.

Comparada às outras duas rotas de processamento hidrometalúrgico apresentadas, rota A e rota B, esta foi a rota que obteve o menor índice na extração de prata para a placa PCI-mãe-M, uma vez que na rota A obteve-se 96,5% de extração e na rota B obteve-se 100% de extração da prata. Mesmo a rota C sendo uma rota mais simples, de apenas uma etapa de lixiviação, ela não pode ser adotada para este tipo de placa, pois com ela obteve-se somente 35,2% de extração de prata.

Amostra de placa de memória

A Tabela 23 apresenta a porcentagem, em massa, da lixiviação de cada metal, da amostra de placa PCI-mem-M, após a lixiviação em meio oxidante, rota C.

Tabela 23- Porcentagem em massa de lixiviação de metal, da amostra de PCI-mem-M, para a lixiviação em meio oxidante – Rota C.

METAL	% TOTAL DE EXTRAÇÃO DOS METAIS
Ag	94,8
Al	100
Au	0
Cu	100
Fe	100
Ni	95
Sn	2,1
Zn	100

Pela Tabela 23 pode-se verificar que na lixiviação ácida com adição de peróxido de hidrogênio foram lixiviados 91% dos metais. Pode-se ver também que foi extraído 94,8% (0,05g) da prata que continha na amostra.

Além da prata foram extraídos 100% de Al, 100% de Cu, 100% de Fe, 95% de Ni, 2,1% de Sn e 100% de Zn.

A extração total do Fe, Zn e praticamente de todo o Ni (95%), possibilitaram a lixiviação total do cobre [86], o que proporcionou a lixiviação de 91% dos metais presentes na amostra. O Sn teve baixa extração devido sua característica de formação de substâncias de estanho parcialmente insolúveis [71].

A Figura 70 apresenta o balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mem-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Figura 70 - Balanço de massa do processo de lixiviação da placa PCI-mem-M, expressa em kg de metais/100kg de PCI.

Pelo balanço de massa da Figura 70, pode ser visto que na etapa única de lixiviação em meio sulfúrico oxidante ocorreu a lixiviação de 17,17kg de metais, o que corresponde a lixiviação de 91% dos metais presentes no lote de 100kg de PCI. Pode ser visto, ainda, que foi lixiviado 50g de prata, correspondendo a extração de 94,8% da prata presente no lote de 100kg de PCI.

Comparada às outras duas rotas de processamento hidrometalúrgico apresentadas, rota A e rota B, esta rota torna-se um opção economicamente interessante apenas para a placa PCI-mem-M, visto que: utiliza apenas uma etapa de lixiviação e as rotas A e B utilizam duas rotas de processamento hidrometalúrgico e também que a rota C possui índice de extração de prata de 94,8%, com apenas 5,2% de extração abaixo dos 100% (índice da rota B).

5.4 Purificação da prata

A purificação da prata envolveu operações unitárias de precipitação química a fim de extrair na forma de sal a prata presente no licor de extração.

5.4.1 Precipitação da prata

Com a adição de 0,07g de cloreto de sódio (NaCl) na solução resultante (licor obtido pela rota B), previamente analisada por ICP-OES, cuja caracterização aponta para a presença de 14g/L de cobre e 32,7mg/L de prata, observa-se a formação de um precipitado branco em todo o licor lixiviado conforme pode ser visto na Figura 71.

Figura 71 – Formação do precipitado de AgCl pela adição de NaCl.

Este precipitado foi filtrado em membrana de 0,20 μ m em sistema a vácuo, a fim de se avaliar a pureza e separar a prata do restante do licor visando dar continuidade ao processo de síntese de nanopartículas com sal de prata. O precipitado presente na membrana foi analisado em MEV/EDS, para verificação de sua composição.

Com o precipitado isolado, pode-se iniciar as etapas caracterização e síntese de nanopartículas.

5.4.2 Caracterização do precipitado de prata por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva MEV/EDS

O precipitado de cloreto de prata purificado foi submetido à análise de morfologia e EDS por MEV/EDS, conforme apresentado na Figura 72.

Figura 72 - Imagem de elétrons retro-espalhados do precipitado de AgCl presente na membrana de filtração.

A Figura 72 apresenta a imagem de elétrons retro-espalhados do precipitado aderido na membrana de filtração, utilizada na separação do licor de lixiviação após a formação do precipitado pela adição de NaCl.

A Figura 73 apresenta o EDS da área da Figura 72, para verificação da composição do precipitado presente na membrana de filtração. Pela imagem pode-se verificar a presença de Ag, Cl e S. A presença de S no EDS pode ser justificada pela utilização de H_2SO_4 na última etapa de lixiviação do resíduo. O Cl e a Ag, presentes na imagem de EDS, sugerem a composição do precipitado como sendo de AgCl.

Figura 73 – EDS da área analisada no MEV (Figura 72) do precipitado formado na membrana de filtração.

Após a precipitação da prata, na forma de cloreto de prata, passa-se a etapa de solubilização do precipitado de prata.

5.5 Solubilização de cloreto de prata

Após a precipitação na forma de AgCl, foi realizada a solubilização do precipitado utilizando hidróxido de amônio na relação sólido/líquido 1:30. A solubilização do precipitado contendo AgCl resultou numa solução translúcida contendo diamim prata.

A solução de diamim prata foi utilizada na etapa de síntese de nanopartículas de prata.

5.6 Síntese de nanopartículas de prata

O método utilizado para a síntese de nanopartículas de prata foi o mesmo descrito por Turkevich [128], utilizando o citrato de sódio como agente redutor.

A Tabela 24 apresenta o resultado dos testes de síntese de nanopartículas de prata, realizados com a variação dos parâmetros de volume de citrato de sódio e tempo de agitação a quente.

Tabela 24 – Parâmetros e aparência da solução para a síntese de nanopartículas de prata.

VOLUME DE CITRATO (ML)	TEMPO DE AGITAÇÃO QUENTE (MIN)	APARÊNCIA DA SOLUÇÃO
5	15	Translúcida
	25	Translúcida
10	15	Translúcida
	25	Amarela
15	15	Turva
	25	Precipitado

Para o volume de 5mL de citrato de sódio, tanto para o tempo de agitação de 15min ou 25min, a solução se apresentou translúcida (indicando não formação de nanopartículas). Para o volume de 10mL de citrato de sódio e tempo de agitação de 15min a solução continuou apresentando-se translúcida. Com o volume de 10mL de citrato de sódio e tempo de agitação 25min a solução se apresentou amarelada, indicando a formação de nanopartículas de prata. Para o volume de 15mL de citrato de sódio, com o tempo de agitação de 15min a solução se apresentou turva e para o tempo de 25min a prata precipitou na solução (o que indicou a não formação de nanopartículas de prata).

Seguindo este método utilizando o volume de citrato de 10mL, a solução contendo diamin prata levou aproximadamente 25 minutos para passar de translúcida (início do gotejamento) para amarelo claro, 5 minutos adicionais de agitação a frio foram mantidos, até se obter um amarelo forte (conforme Figura 74 – F). O valor de ORP caiu de 524mV (inicial – após o término do gotejamento do citrato) para 467mV (final – após a agitação a frio e completa redução da prata) indicando a redução da prata e formação de nanopartículas [120,134].

A evolução da reação e a mudança de cor da solução podem ser verificadas na Figura 74.

A solução de AgCl diluída em hidróxido de amônio era levemente ácida (pH de 5,9); a solução com citrato de sódio, era levemente básica (pH de 8), o que resultou em uma solução amarelada com nanopartículas de prata próximo da neutralidade, isto é, pH 7,1.

Figura 74 - Evolução da solução de síntese de nanopartículas de prata.

Após a solução atingir a coloração amarelo escuro, indicando a formação de nanopartículas de prata [120,134], passa-se a etapa de caracterização das nanopartículas.

5.7 Caracterização das nanopartículas de prata

Espectrometria de UV-Vis

A Figura 75 apresenta o espectro UV-Vis para as nanopartículas sintetizadas. O pico de absorbância ocorreu para o comprimento de onda de 422nm.

Figura 75 – Espectrometria de UV-Vis para nanopartículas de prata sintetizadas por redução com citrato de sódio.

Através da Tabela 25, pode-se verificar que, o pico de 422nm, corresponde a nanopartículas de prata com 60 a 80nm de diâmetro médio.

Tabela 25 - Relação entre o diâmetro médio das nanopartículas de prata e máximo comprimento de onda determinado por análise em Espectrometria UV-Vis.

Diâmetro médio das nanopartículas (nm)	Valor máximo do comprimento de onda (nm)
10-14	395-405
35-50	420
60-80	438

Potencial Zeta

Pela Figura 76, pode-se verificar a distribuição de tamanho das nanopartículas através da técnica de potencial zeta. A figura mostra a formação de três grupos de variação do diâmetro das nanopartículas. O primeiro grupo com o

diâmetro variando de 2 a 5nm, o segundo de 20 a 50nm e o terceiro de 100 a 230nm.

A medida de potencial zeta indicou que a amostra possui nanopartículas com diâmetro médio de 67nm. Pode ser visto que o valor encontrado, para o diâmetro médio das nanopartículas, na técnica de potencial zeta, coincide com a faixa de tamanho de partícula identificado no ensaio UV-Vis (60 a 80nm de diâmetro médio).

Figura 76 – Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata pela técnica de potencial zeta.

Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Na Figura 77, pode-se observar o histograma unimodal, da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata, obtido pelo ensaio de DLS. Verifica-se que o tamanho médio das nanopartículas é de 74,6nm com aproximadamente 85% das partículas com diâmetro entre 10 e 200nm. Pode-se constatar que as três técnicas, UV-Vis, potencial zeta e DLS, apresentaram valores similares na faixa de 60 a 80nm.

Figura 77 - Histograma unimodal da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata pela técnica de espalhamento de luz dinâmico.

Na Figura 78, pode-se observar o histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas obtido através do ensaio de DLS com 68,6% das partículas com diâmetro médio de 104,3nm, 16,5% das partículas com diâmetro médio de 3nm e 14,9% das partículas com 17,2nm, sem a formação de partículas grandes sugerindo aglomerados. A distribuição dos tamanhos é relativamente homogênea com a formação de apenas três picos. Pode-se ver, ainda, que, tanto na técnica de potencial zeta como na técnica de DLS, os histogramas apresentam três faixas distintas de variação do diâmetro médio das nanopartículas e que as três faixas de variação do diâmetro médio são praticamente coincidentes.

Figura 78 – Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de prata pela técnica de espalhamento de luz dinâmico.

Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-FEG/EDS) das nanopartículas sintetizadas

A Figura 79 apresenta a imagem de elétrons retro-espalhados da amostra AM-AG, o ponto 1 foi escolhido por apresentar um aglomerado, possivelmente de prata.

Figura 79 - Imagem de elétrons retro-espalhados da amostra AM-AG.

Figura 80 – EDS do ponto 1 da Figura 79.

A Figura 80 apresenta o EDS do ponto 1 da Figura 79 e confirma sua composição como sendo predominantemente de prata. A presença de Cl e de Na no

EDS podem ser justificados pela utilização de NaCl na etapa de precipitação da prata.

Para verificar a forma e tamanho das nanopartículas, foram feitas imagens utilizando o MEV-FEG. As imagens foram geradas para amostras sem o ciclo de lavagem e para amostras com um, dois e três ciclos de lavagem. A Figura 81 apresenta a imagem de elétrons secundários da amostra AM-AG utilizando o MEV-FEG (a) sem passar pelo ciclo de lavagem, (b) após um ciclo de lavagem e (c) após dois ciclos de lavagem.

Figura 81- Imagem de elétrons secundários da amostra AM-AG em MEV-FEG (a) sem ciclo de lavagem, (b) com um ciclo de lavagem e (c) com dois ciclos de lavagem.

Pela evolução das imagens, pode ser visto que a quantidade de material orgânico diminui a medida que a amostra passa por mais ciclos de lavagem. Sem passar por nenhum ciclo de lavagem a imagem não possui foco e as nanopartículas não são facilmente visíveis. Após o primeiro e segundo ciclo de lavagem a imagem já apresenta um melhor foco e as nanopartículas começam a ser melhor visualizadas, além da redução considerável de material orgânico.

As Figuras 82, 83 e 84 apresentam a imagem de elétrons secundários da amostra AM-AG, utilizando o MEV-FEG, após o terceiro ciclo de lavagem em três regiões diferentes (região A, B e C) da amostra AM-AG, indicando a morfologia das nanopartículas.

Figura 82 - Imagem de elétrons secundários da região A da amostra AM-AG utilizando o MEV-FEG, após o terceiro ciclo de lavagem.

Figura 83 - Imagem de elétrons secundários da região B da amostra AM-AG utilizando o MEV-FEG, após o terceiro ciclo de lavagem.

Figura 84 - Imagem de elétrons secundários da região C da amostra AM-AG utilizando o MEV-FEG, após o terceiro ciclo de lavagem.

Através da Figura 84 pode-se verificar que as nanopartículas produzidas são esféricas e possuem diâmetro médio variando entre 40 e 60nm.

Nas análises UV-Vis, potencial zeta e DLS a amostra analisada utiliza uma quantidade expressiva de nanopartículas para o cálculo das médias dos diâmetros das nanopartículas, incluindo as da ordem de 100nm de diâmetro. Esse fato, associado a possibilidade de aglomeração de nanopartículas, faz com que o cálculo da média de seu diâmetro, por esses métodos, apresente um valor acima do verificado na imagem das Figuras 82-84.

5.8 Fluxograma final da rota completa de produção de nanopartículas

A Figura 85 mostra a rota completa de produção de nanopartículas de prata, desde a cominuição das placas de circuito impresso até a fase final de síntese das nanopartículas.

Figura 85 – Fluxograma final da rota completa de produção das nanopartículas de prata

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no trabalho, pode-se concluir que:

- A composição da placa mãe é: 35,5% de metais, 25,8% de polímeros e 38,7% de cerâmicos. Sendo: 0,045% Ag, 2,66% Al, 0,002% Au, 19,65% Cu, 8,34% Fe, 0,27% Ni, 1,99% Sn e 2,55% Zn.
- A composição da placa de memória é: 18,9% de metais, 32,7% de polímeros e 48,4% de cerâmicos. Sendo 0,053% de Ag, 1,43% de Al, 0,069% de Au, 13,83% de Cu, 1,47% de Fe, 0,32% de Ni, 1,7% de Sn e 0,043% de Zn.
- As placas mãe e de memória possuem, em relação a quantidade total de metal de cada placa, respectivamente 0,13% e 0,28% de prata.
- Em relação a massa total da amostra, o principal constituinte metálico de ambas as placas é o cobre com 19,65% para placa mãe e 13,83% para placa de memória.
- A placa mãe possui quatro camadas de cobre intercaladas por um substrato de resina e fibra de vidro. Já a placa de memória apresenta seis camadas de cobre e a mesma composição do substrato.
- A melhor rota hidrometalúrgica para o processamento único dos dois modelos de placas (PCI-mãe-M e PCI-mem-M), seria utilizar as duas etapas de lixiviação (lixiviação com ácido sulfúrico e lixiviação com ácido sulfúrico em meio oxidante) na concentração 2M a 95°C utilizando a relação metais/líquido 1:53, onde é possível a recuperação de 100% da prata presente nas placas.
- É possível separar a prata dos demais metais, presentes no licor obtido da lixiviação das placas, utilizando a técnica de precipitação seletiva com NaCl.
- Os melhores parâmetros encontrados para síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso foram: volume de citrato de sódio 10mL e tempo de agitação a quente 25min (após o início da ebulição).
- A melhor imagem de elétrons secundários da amostra de nanopartículas por MEV-FEG foram obtidas utilizando os seguintes parâmetros para lavagem da amostra: três ciclos de lavagem com rotação de 30.000rpm e tempo de duração de 15min.
- Utilizando a rota de processamento proposta, obtém-se nanopartículas de prata esféricas com diâmetro médio na faixa de 60 a 80nm.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SIREE. Cidades Sustentáveis e Experiências Inovadoras na Gestão de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos. **III Seminário Internacional Sobre Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos. Recife.**, 2013.
- 2 SCHLUEP, M.; HAGELUEKEN, C.; HAGELUEKEN, C.; KUEHR, R.; MAGALINIC, F.; MAURER, C.; MESKERS, C.; MUELLERA, E.; WANG, F. Recycling - from e-waste to resources, Sustainable innovation and technology transfer industrial sector studies. **United Nations Environment Programme**, 2009.
- 3 BERTUOL, D.A. et al. Resíduos urbanos tecnológicos: desafios e tendências. **Revista Metalurgia e Metais**, v. 61, p. 167–170, 2005.
- 4 YAMANE, L.H. Lixiviação bacteriana de sucata eletrônica: influência dos parâmetros de processo. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 10, p. 50–56, 2013.
- 5 ROBINSON, B.H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **The Science of the total environment**, v. 408, p. 183–191, 2009.
- 6 MORAES, V.T. De Recuperação de Metais a Partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico de Placas de Circuito Impressos de Celulares Obsoletos. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP)**, p. 119, 2011.
- 7 BALAKRISHNAN R. B.; ANAND K. P.; CHIYA A. B. Electrical and electronic waste: a global environmental problem. **Waste Management & Research**, v. 25, n. 4, p. 307–318, 2007.
- 8 Memon, M.A. E-waste Management Capacity Building Activities by IETC. **Regional Workshop on WEEE / E-Waste Management. Anais.Osaka, Japan, 2010.**
- 9 PINHEIRO, E.L.; MONTEIRO, M.A.; ALMEIDA, R.N. DE; FRANCO, PORTUGAL, R. G. F.;PGIREEE, S. M. - Plano de Gerenciamento Integrado de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos. Belo Horizonte: [s.n.]. **Fundação**

Estadual do Meio Ambiente : Fundação Israel Pinheiro, 40, 2009.

10 LUPPI, T.V. de S. Recuperação de prata a partir de radiografias. **3o Seminário de Tecnologia e Pesquisas Ambientais / SENAI**, p. 7, 2008.

11 METHODS, S. Estudo De Impactos Ambientais Causados Por Metais Pesados Em Água Do Mar Na Baía De São Marcos: Correlações e Níveis Background. **Universidade Federal da Paraíba, Paraíba**, p. 74, 2007.

12 BERTON, R.S. Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação. **Instituto Agrônômico, Campinas**, p. 86, 2009.

13 GURUNG, M.; ADHIKARI, B.B.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; INOUE, K.; ALAM, S. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. **Hydrometallurgy**, v. 133, p. 84–93, 2013.

14 LADOU, J. Printed circuit board industry. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 209, n. 3, p. 211–9, 2006.

15 BASDERE, B.; SELIGER, G. Disassembly Factories for Electrical and Electronic Products To Recover Resources in Product and Material Cycles. **Environ. Sci. Technol**, v. 37, n. 23, p. 5354–5362, 2003.

16 Veit, H.M. (2005). Reciclagem de cobre de sucata de placas de circuito impresso.

17 Guo, J.; Rao, Q.; XU, Z. Application of glass-nonmetals of waste printed circuit boards to produce phenolic moulding compound. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 728–734, 2008.

18 He, W.; Li, G.; MA, X.; WANG, H.; HUANG, J.; XU, M.; HUANG, C. WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 502–512, 2006.

19 Li, J.; Lu, H.; GUO, J.; XU, Z.; ZHOU, Y.;. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 1995–2000, 2007.

20 NASERI J., N.; RASHCHI, F. Recovery of ultra fine grained silver and copper

from PC board scraps. **Separation and Purification Technology**, v. 92, p. 36–42, 2012.

21 Petter, P.M.H.; Veit, H.M.; BERNARDES, A. M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. **Waste Management**, v. 34, n. 2, p. 475–482, 2014.

22 EWALD M.R. Equipamentos Eletroeletrônicos – Requisitos para atividade de manufatura reversa.

<http://www.abnt.org.br/imagens/eventos_comunicacao/Lancamento_ABN_TNBR_16156.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2015.

23 SARKHEIL, M.; SOURINEJAD, I.; MIRBAKHS, M.; KORDESTANI, D. Aquacultural Engineering Application of silver nanoparticles immobilized on TEPA-Den-SiO₂ as water filter media for bacterial disinfection in culture of Penaeid shrimp larvae. **Aquacultural Engineering**, v. 74, p. 17–29, 2016.

24 Kim, J.S.; Kuk, E.; YU, K.; KIM, J.; H.; PARK, S. J.; LEE, H. J.; KIM, S. H.; PARK, Y. K.; PARK, Y.; HWANG, C. Y.; KIM, Y. K.; LEE, Y. S.; JEONG, D. H.; CHO, M. H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 3, p. 95–101, 2007.

25 LOK, C.N.; HO, C.M.; CHEN, R.; HE, Q. Y.; YU, W. Y.; SUN, H.; TAM, P. K. H.; CHIU, J.; F.; CHE, C. M. Silver nanoparticles : partial oxidation and antibacterial activities silver nanoparticles : **Journal of biological inorganic chemistry**, v. 12, n. August 2016, p. 527–534, 2007.

26 Gogoi, S.K.; Gopinath, P.; PAUL, A.; RAMESH, A.; GHOSH, S. S.; CHATTOPADHYAY, A. et al. Green Fluorescent Protein-Expressing Escherichia coli as a Model System for Investigating the Antimicrobial Activities of Silver Nanoparticles. **Langmuir**, v. 22, p. 9322–9328, 2006.

27 ANSANELLI, S.L. DE M. Exigências Ambientais Europeias : novos desafios competitivos para o complexo eletrônico brasileiro. **Revista Brasileira de Inovação**, v. 10, n. 1, p. 129–160, 2011.

28 PACHECO, G.J. Gerenciamento de Resíduos Eletro-Eletrônicos: Uma Proposta para Resíduos de Equipamentos de Informática no Município do Rio de Janeiro. **Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro**, p.

153, 2013.

29 RIOS, I.G.T. Requisitos ambientais no processo de design de produtos eletroeletrônicos: Contribuições para a Gestão da Obsolescência. **Universidade do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte**, p. 144, 2012.

30 ZIGLIO, L. A convenção de basileia e o destino dos resíduos industriais no brasil. **Universidade de São Paulo, São Paulo**, p. 140, 2005.

31 QUINTANILHA, L. A gestão sustentável do resíduo eletroeletrônico. **Revista Meio Ambiente Industrial**, v. 14, p. 25–39, 2009.

32 EUROPEAN PARLIAMENT; The Council Of The European Union Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Official Journal of the European Union**, v. 13, n. 2, p. 1–24, 2003.

33 ANSANELLI, S.L. DE M. Os impactos das exigências ambientais européias para equipamentos eletroeletrônicos sobre o brasil. **Universidade Estadual de Campinas, Campinas**, p. 227, 2008.

34 ANSANELLI, S.L. DE M. Exigências Ambientais Europeias : Novos Desafios. v. 10, n. 1, p. 129–160, 2010.

35 BRESCANSIN, A. Regulamentação ambiental e estratégia: uma análise da adoção à restrição do uso de substâncias perigosas da diretiva europeia rohs por fabricantes de computadores pessoais estabelecidos no brasil. **II SINGEP**, p. 1–16, 2013.

36 RODRIGUES, A.C. Impactos socioambientais dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos : estudo da cadeia pós-consumo no brasil. **Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'Oeste**, p. 321, 2007.

37 ABNT. Classificação de resíduos sólidos. **Associação Brasileira de Normas Técnicas, Brasil**, p. 77, 2004.

38 PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. Política Nacional de Resíduos Sólidos - Lei 12.305 de 2010. **Casa Civil**, <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> Acesso em: 25 jul. 2015, 2010.

39 Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA nº401 de

2008. *Diário Oficial da União*, 731–736. 2008.

40 BARBOSA, D.P.A. Lei nº 13.576, de 06/07/2009. Institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de lixo tecnológico. **ASSEMBLÉIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO**, 2009.

41 YAMANE, L.H. Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso de Computadores Obsoletos Através de Processo Biohidrometalúrgico. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo**, p. 128, 2012.

42 RIBEIRO, W.A. **Resíduos Sólidos no Brasil. Introdução a Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos**. São Paulo: 2014.

43 NOGUEIRA, C.L. A; QUEIROZ NETO, J.P.; MANZATO, L. O Impacto Do Uso De Solda Lead Free No Processo De. **II CONNEPI**, 2007.

44 EUROPEAN PARLIAMENT; UNION, T.C.O.T.E. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS). **Official Journal of the European Union**, 2003.

45 EWALD, M.R.; MORAES, D.G.S.V.M. SISTEMA DE GESTÃO DE SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS NA INDÚSTRIA. **International Conference on Production Research- America 2012 SISTEMA**, 2012.

46 FRANCO, R.G.F. Protocolo de referência para gestão de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos domésticos para o município de Belo Horizonte. **Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte**, p. 162, 2008.

47 LEAL, G.C.S. de G.; FARIAS, M.S.S. de; ARAUJO, A. de F. O processo de industrialização e seus impactos no meio ambiente urbano. **Revista Eletrônica**, v. 7, p. 1–11, 2008.

48 NASCIMENTO, A.P.M. da S. Diagnóstico ambiental dos resíduos sólidos urbanos no município de Ingá - PB. **Universidade Estadual da Paraíba**, 2011.

49 LIMA, D.G.G. de A. A gestão dos resíduos sólidos urbanos e sua relação com as mudanças climáticas. **ELECS 2009**, n. 1, p. 1–9, 2009.

50 BURKE, M. The gadget scrap heap. **Chemistry World**, n. June, p. 44–48, 2007.

- 51 CARLOS, J.; QUEIROZ, M.J. De E-Lixo: O Problema E a Solução Ao Crescente Consumo E Descarte De Produtos Eletrônicos. **Instituto Federal do Rio Grande do Norte**, p. 8, 2010.
- 52 Das, A.; VIDYADHAR, A.; MEHROTRA, S. P. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 8, p. 464–469, 2009.
- 53 ROCHAT, D.; HAGELÜKEN, C.; KELLER, M.; WIDMER, R. Optimal recycling for printed wiring boards (PWBs) in India. **ewasteguide.info**, p. 1–12, 2007.
- 54 ABRANTES, R. Reciclagem de Placas de Circuito Impresso: Optimização da Operação de Processamento Físico. **Intituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa**, p. 97, 2009.
- 55 OGUCHI, M.; SAKANAKURA, H.; TERAZONO, A. Toxic metals in WEEE: Characterization and substance flow analysis in waste treatment processes. **Science of the Total Environment**, v. 463–464, p. 1124–1132, 2013.
- 56 CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 228–256, 2008.
- 57 HAUSER, G. A Indústria Eletrônica no Brasil e na China: Um Estudo Comparativo e a Análise das Políticas Públicas de Estímulo a Capacidade Tecnológica do Setor. **J. Technol**, v. 2, n. 3, p. 85–96, 2007.
- 58 ABINEE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA NACIONAL ELETRO-ELETRÔNICA – ABINEE. **Panorama Econômico e Desempenho Setorial - 2014**.
- 59 CUNHA, R. S. Desafios para a Indústria Eletroeletrônica. **ABINNE**, 2015.
- 60 EISLER, P.; BUREAU, A.; EAST, F.; ISLAND, M.; SMDS, M. The circuit board. **SMT Soldering Handbook** (Second Edition), n. Mid, p. 234–249, 1987.
- 61 COELHO, C.E.S.; SCHOBENHAUS, C. Principais depósitos minerais do Brasil. DNPP. **Brasília**, v. IV, p. 1997, 1997.
- 62 ANDRADE, R. Caracterização e classificação de placas de circuito.pdf. 2002.
- 63 NAKAHARA, H. Types of printed wiring boards. In: CF Coombs Jr. (Ed.); **Printed circuits handbook**. Mc Graw-Hill, 2008, p. 1615.
- 64 EPA. Guides to Pollution Prevention: The Printed Circuit Board.

Environmental Protection Agency (United States), 1990.

65 YAMANE, L.H.; MORAES, V.T. DE; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J, A, S, Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste management** (New York, N.Y.), v. 31, n. 12, p. 2553–8, 2011.

66 KELLEY, E.J. Introductions to base materials. In: COOMBS Jr., C. F (Editor-in-chief). Printed Circuits Handbooks. **McGraw-Hill Handbooks**, v. 6° ed, p. 6.3-6.24, 2008.

67 MECUCCI, A.; SCOTT, K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 449–457, 2002.

68 SHINKUMA, T.; HUONG, N.T.M. The flow of e-waste material in the Asian region and a reconsideration of international trade policies on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 29, p. 25–31, 2009.

69 PARK, Y.J.; FRAY, D.J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. **J. Hazard. Mater.**, v. 164, p. 1152–1158, 2009.

70 DURAN, N.; MATTOSO L. H. C.; MORAES P.C. de. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanopartículas e exemplos de aplicação. **Artliber**, p. Cap 1, 2006.

71 HAVLIK, T.; ORAC, D.; PETRANIKOVA, M. MISKUFOVA, A. Hydrometallurgical treatment of used printed circuit boards after thermal treatment. **Waste Management**, v. 31, n. 7, p. 1542–1546, 2011.

72 HUDSON, R.J.M. Which aqueous species control the rates of trace metal uptake by aquatic biota? Observations and predictions of non-equilibrium effects. **Science of the Total Environment**, v. 219, n. 2–3, p. 95–115, 1998.

73 LUO, C.; LIU, C.; WANG, Y.; LIU, X.; LI, F.; ZHANG, G.; LI, X.; ET al. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 481–490, 2011.

74 JUN-HUI, Z.; HANG, M. Eco-toxicity and metal contamination of paddy soil in an e-wastes recycling area. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 744–750, 2009.

- 75 VEIT, H.M.; PEREIRA, C.C.; BERNARDES, A. M. Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. **Jom**, v. 54, n. 6, p. 45–47, 2002.
- 76 CARVALHO T. C. M. de B., at all Gestão de resíduos eletroeletrônicos: uma abordagem prática para a sustentabilidade. Rio de Janeiro: , 2014. 240 p. **Elsevier. Rio de Janeiro**, p. 240, 2014.
- 77 LI, J.; SHRIVASTAVA, P.; GAO, Z.; ZHANG, H. C. Printed circuit board recycling: A state-of-the-art survey. **IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing**, v. 27, p. 33–42, 2004.
- 78 GUO, C.; WANG, H.; LIANG, W.; FU, J.; YI, XIN. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). **Waste Management**, v. 31, n. 9–10, p. 2161–2166, 2011.
- 79 LUZ, A.B. DA; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S. C. **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.
- 80 CHAVES, A.P.; PERES, A.E.C. **Teoria e prática do tratamento de minérios**. São Paulo: Signus, 1999.
- 81 CUI, J.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 99, n. 3, p. 243–263, 2003.
- 82 CAMPOS, A.R.; LUZ, A.B.; BRAGA, P. F. A. Separação em meio denso. 2010.
- 83 Wu, J.; Li, J.; XU, Z. Electrostatic separation for multi-size granule of crushed printed circuit board waste using two-roll separator. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2–3, p. 230–234, 2008.
- 84 HOFFMANN, J.E. Recovering precious metals from electronic scrap. **JOM**, v. 44, p. 43–48, 1992.
- 85 CAMBRIDGE, U. The nernst equation and pourbaix diagrams . p. 2012, 2012.
- 86 JACKSON, E. **Hydrometallurgical extraction and reclamation**. New York: Ellis Horwood Limited, 1986.
- 87 BRANDL, H. Microbial Leaching of Metals. In: **Biotechnology**. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, p. 191–224.
- 88 SAIDAN, M.; BROWN, B.; VALIX, M. Leaching of electronic waste using

biometabolised acids. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 530–534, 2012.

89 BIRD, L.J.; BONNEFOY, V.; NEWMAN, D. K. Bioenergetic challenges of microbial iron metabolisms. **Trends in Microbiology**, v. 19, n. 7, p. 330–340, 2011.

90 WANG, Q.; YANG, J.; WANG, Q.; WU, T. Effects of water-washing pretreatment on bioleaching of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 812–818, 2009.

91 HAGHSHENAS, D.F.; ALAMDARI, E.K.; TORKMAHALLEH, M. A.; BONAKDARPOUR, B.; NASERNEJAD, B. Adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* to high grade sphalerite concentrate. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 15, p. 1299–1306, 2009.

92 RYDBERG, J.; COX, M.; MUSIKAS, C.; SHOPING G.R. Solvent extraction principles and practice. **Book**, v. 2a Edição, 2004.

93 SANTANILLA, A. J. M. Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo**, p. 115, 2012.

94 REDDY, B.R.; PARK, K.H. Process for the Recovery of Cobalt and Nickel from Sulphate Leach Liquors with Saponified Cyanex 272 and D2EHPA. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 9, p. 2067–2080, 2007.

95 BARI, M.F.; BEGUM, M.N.; JAMALUDIN, S. B; HUSSIN, K. Solvent extraction separation and recovery of copper, nickel and zinc from printed circuit board by Cyanex 272. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 118, n. 4, 2009.

96 OISHI, T.; KOYAMA, K.; ALAM, S.; TANAKA, M.; LEE, J. C. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. **Hydrometallurgy**, v. 89, n. 1–2, p. 82–88, 2007.

97 RITCEY, G.M. **Solvent extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, (volume I) 2 edição, , (2006)**. Ottawa Canada: 2006.

98 GUPTA, C.K. **Chemical Metallurgy principles and practice , India, 2003, p343, 516-518**. 2003.

99 Vogel, A.I. Química analítica qualitativa. São Paulo: **Mestre Jou**, 1981.

- 100 CIMINELLI, V.S.T. Tendencias Biologicas Brasil 2015, Geociências e tecnologia mineral, Capitulo 4. **Hidrometalurgia**, p. 157–174, 2007.
- 101 USKOKOVIĆ, V. Nanotechnologies: What we do not know. **Technology in Society**, v. 29, n. 1, p. 43–61, 2007.
- 102 FEYNMAN, R.P. There's plenty of room at the bottom. **Engineering and science**, 23(5) , 22–36, 1960.
- 103 KWOK, K.W.H.; AUFFAN, M.; BADIREDDY, A. R.; NELSON, C. M.; WIESNER, M.; CHILKOTI, A.; LIU, J.; MARINAKOS, S. M.; HINTON, D. E.; et al. Uptake of silver nanoparticles and toxicity to early life stages of Japanese medaka (*Oryzias latipes*): Effect of coating materials. **Aquatic Toxicology**, v. 120–121, p. 59–66, 2012.
- 104 NETO, E.A.B. Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas, 2010.
- 105 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de resíduos sólidos carbonosos Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de resíduos sólidos carbonosos. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo**, p. 124, 2011.
- 106 DOLL, T. A P.F.; RAMAN, S.; DEY, R.; BURKHARD, P. Nanoscale assemblies and their biomedical applications. **Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society**, v. 10, n. 80, p. 20120740, 2013.
- 107 FAKRUDDIN, M.; HOSSAIN, Z.; AFROZ, H. Retraction: Prospects and applications of nanobiotechnology: a medical perspective. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 10, n. 1, p. 40, 2012.
- 108 STAGGERS, N.; MCCASKY, T.; BRAZELTON, N.; KENNEDY, R. Nanotechnology: The coming revolution and its implications for consumers, clinicians, and informatics. **Nursing Outlook**, v. 56, n. 5, p. 268–274, 2008.
- 109 GARCIA, M.V.D. Síntese , caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis. **Universidade Estadual de Campinas, Campinas**, p. 77, 2011.
- 110 SOLOMON, S.D.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAM, A. V.; RUTKOWSKY, S.; BORITZ, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. **Journal**

of **Chemical Education**, v. 84, n. 2, p. 322–325, 2007.

111 SOUZA, G.D. DE; RODRIGUES, M.A.; PEREIRA, P.; GUERRA, W. et al. Prata : Breve histórico , propriedades e aplicações. **Educación química**, v. 24, n. 1, p. 14–16, 2013.

112 AMMOND, C.R. The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics. **CRC Press**, v. 81, p. 2000, 2000.

113 LIDE, D.R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton, Florida: 2003.

114 FREESTONE, I.; MEEKS, N.; SAX, M.; HIGGTT, CATHERINE. The lycurgus cup - a roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, v. 40, p. 270–277, 2007.

115 SAMUEL, U.; GUGGENBICHLER, J.P. Prevention of catheter-related infections : the potential of a new nano-silver impregnated catheter. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 1, p. 75–78, 2004.

116 LEM, K.W.; CHOUDHURY, A.; LAKHANI, A. A.; KUYATE, P.; HAW, J. R.; LEE, D. S.; IQBAL, Z.; BRUMLIK, C J. Use of Nanosilver in Consumer Products Products. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 6, p. 60–72, 2012.

117 UMMARTYOTIN, S.; BUNNAK, N.; JUNTARO, J.; SAIN, M.; MANUSPIYA, H. Synthesis of colloidal silver nanoparticles for printed electronics. **Comptes Rendus Chimie**, v. 15, n. 6, p. 539–544, 2012.

118 EVANOFF, D.D.; CHUMANOV, G. Size-controlled synthesis of nanoparticles. 1. “silver-only” aqueous suspensions via hydrogen reduction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 37, p. 13948–13956, 2004.

119 GUZMÁN, M.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **International Journal of Chemical and**, v. 2, n. 3, p. 104–111, 2009.

120 HUSSAIN, J.I.; TALIB, A.; KUMAR, S.; AL-THABAITI, S. A.; HASHMI, A. A. KHAN, Z. Time dependence of nucleation and growth of silver nanoparticles. Colloids and Surfaces A: **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 381, n. 1–3, p. 23–30, 2011.

121 JI, A.; SANGITA, R.P.; SHARMA, R. P. A study of nanoellipsoids for thin-film

plasmonic solar cell applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 27, p. 275101, 2012.

122 KAKKAR, R.; SHERLY, E.D.; MADGULA, K.; DEVI, D. K.; SREEDHAR, B. Synergetic Effect of Sodium Citrate and Starch in the Synthesis of Silver Nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. E154–E161, 2012.

123 KILIN, D.S.; PREZHDO, O. V.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: Ab initio study of preferential surface coordination with citric acid. **Chemical Physics Letters**, v. 458, n. 1–3, p. 113–116, 2008.

124 PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V. What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 945–951, 2004.

125 ANDRADE, J.E. de; Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com 5-fluorouracil sob a influência do ph. **Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão**, p. 78, 2008.

126 NAIR, A.S.; PRADEEP, T. Halocarbon mineralization and catalytic destruction by metal nanoparticles. **Current science** v. 84, n. 12, p. 1195–1198, 2003.

127 KAMAT, P. V; FLUMIANI, M.; HARTLAND, GREGORY V. Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters . **Photoejection of Electrons and Fragmentation**. v. 5647, n. 98, p. 3123–3128, 1998.

128 TURKEVICH, J.; STEVENSON, P.C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55, 1951.

129 SONG, K.C.; LEE, S.M.; PARK, T. S.; LEE, B. S. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 153–155, 2009.

130 LEE, P.C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. **J.Phys.Chem.**, v. 86, n. 17, p. 3391–3395, 1982.

131 TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, v. 25, p. 28–37, 2012.

- 132 KAMEOKA, F. Reciclagem de resíduos eletroeletrônicos: um estudo cinético da lixiviação ácida de ferro de placas de circuito impresso de microcomputadores. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo**, p. 135, 2015.
- 133 SILVAS, F.P.C. Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para reciclagem de placas de circuito impresso. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo**, p. 139, 2014.
- 134 KHALEGHI, A.; GHADER, S.; AFZALI, D. Ag recovery from copper anode slime by acid leaching at atmospheric pressure to synthesize silver nanoparticles. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 251–257, 2014.
- 135 ALAM, M.O.; CHAN, Y.C.; HUNG, K. C. Reliability study of the electroless Ni-P layer against solder alloy. **Microelectronics Reliability**, v. 42, n. 7, p. 1065–1073, 2002.
- 136 Tu, P.L.; Chan, Y.C.; Hung, K. C.; Lai, J. K. L. Growth kinetics of intermetallic compounds in chip scale package solder joint. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 2, p. 317–323, 2001.
- 137 MURUGAN, R.V.; BHARAT, S.; DESHPANDE, A. P.; VARUGHESE, S.; HARIDOSS, P. Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model. **Powder Technology**, v. 183, n. 2, p. 169–176, 2008.
- 138 KASPER, A. C.; BERSELLI, G. B. T.; FREITAS, B. D.; TENÓRIO, J. A. S.; BERNARDES, A. M.; VEIT, H. M. Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. **Waste Management**, v. 31, n. 12, p. 2536–2545, 2011.
- 139 TRINDADE, R.B.E.; FILHO, O.B. Princípios da Cianetação. In: Extração do Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. **CETEM – Centro de Tecnologia Mineral**, v. p. 51-82, p. 2002, 2002.
- 140 ZHANG, S.; FORSSBERG, E. Intelligent Liberation and classification of electronic scrap. **Powder Technology**, v. 105, p. 295–301, 1999.
- 141 VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; TENÓRIO, J. A. S.; FRAGA M. C. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical

processing and electrometallurgy. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1704–9, 2006.

142 SILVAS, F.P.C.; JIMÉNEZ, M.M.; CALDAS, M. P. K.; MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. **Waste Management**, v. 46, p. 503–510, 2015.

143 BURZYNSKA, L.; ZEMBURA, Z. Kinetics of spontaneous dissolution of copper-47.3 atom-% zinc brass with hydrogen depolarization slow reaction step. **Reactivity of Solids**, v. 4, p. 373–381, 1988.

144 DALLAGO, R. M.; LUCCIO, M. D. I.; GOLUNSKI, C.; BATISTELLA, L.; et al. Extraction and recovery of silver and mercury from cod - test residues using physico - chemical methods. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 121–125, 2008.

145 CEPRIÁ, G.; ARANDA, C.; ARANTEGUI, J. P.; LACUEVA, F.; CASTILLO, J. R. Voltammetry of immobilised microparticles: A powerful analytical technique to study the physical and chemical composition of brass. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 513, n. 1, p. 52–58, 2001.

146 JARDIM, W.F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (eh) em matrizes ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233–1235, 2014.

147 POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution**. NY: 1996.