

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

Recuperação ecoeficiente de prata de circuito flexível impresso

Juliana Neves Steinbach

Porto Alegre

2018

JULIANA NEVES STEINBACH

RECUPERAÇÃO ECOEFICIENTE DE PRATA
DE CIRCUITO FLEXÍVEL IMPRESSO

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica

Orientadora: Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino

PORTO ALEGRE

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Rui Vicenter Oppermann

Vice-Reitor: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Afonso Reguly

CIP - Catalogação na Publicação

Steinbach, Juliana
Recuperação ecoeficiente de prata de circuito
flexível impresso / Juliana Steinbach. -- 2018.
77 f.
Orientadora: Rejane Tubino.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Resíduo de equipamento eletroeletrônico. 2.
Circuito Flexível Impresso. 3. Prata. 4. Processo
Ecoeficiente. 5. Recuperação. I. Tubino, Rejane,
orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

JULIANA NEVES STEINBACH

RECUPERAÇÃO ECOEFICIENTE DE PRATA
DE CIRCUITO FLEXÍVEL IMPRESSO

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino

Aprovado em: 19 de março de 2018

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Dr. Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin

Prof. Dr. Tiago Falcade

Dedico esta dissertação a todos os ecochatos deste mundo

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Rejane Tubino pela liberdade, orientação e apoio na escolha do tema, ao colega Pedro Buzin pelas muitas ideias e incentivo durante a realização deste trabalho, à empresa Ambe, de Caxias do sul, pela doação do material para estudo, à UFRGS e ao LEAMET, Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia, por proporcionar o espaço e recursos para que o estudo pudesse ser realizado, aos colegas de laboratório Régis, Michel, Edwin e Viviane pela companhia nos muitos almoços no RU, ao bolsista Lucas pelo auxílio, dedicação e caronas, ao meu namorado Gustavo e meu pai João pelo amor e apoio tão necessários para que esta dissertação fosse finalizada, aos professores Francisco Kiss e Hugo Veit por contribuírem através de seus laboratórios com ensaios que fizeram parte desta dissertação, à Beatriz Firpo pela sua disponibilidade e empatia e à CAPES pela bolsa de mestrado.

RESUMO

O circuito flexível impresso (CFI), um resíduo eletroeletrônico proveniente de teclados de computador, foi caracterizado quanto à quantidade de prata contida na tinta usada para impressão do circuito. Uma revisão bibliográfica foi realizada para dar suporte à pesquisa. O circuito foi cominuído para que a prata pudesse ser lixiviada com ácido nítrico, precipitada e cementada para a obtenção de um pó de prata. Os parâmetros de lixiviação, temperatura, concentração do ácido e relação sólido/líquido, foram analisados. Através de titulação foi encontrado um valor médio de 13,83 g de prata para cada quilograma de CFI. A temperatura de lixiviação apresentou um comportamento no qual o seu aumento implica em maior liberação de prata na solução. Sob temperatura de 60 °C e relação sólido/líquido de 1:5 (g:mL) a concentração do ácido nítrico apresentou um comportamento no qual o seu aumento implicou em maior liberação de prata na solução. A relação sólido/líquido apresentou outro comportamento, ao se trabalhar com uma quantidade maior de ácido em relação à amostra sólida, 1:10 (g:mL) , a condição que apresentou maior lixiviação de prata foi aquela que continha menor quantidade de ácido em relação ao sólido 1:05 (g:mL) . Foi possível realizar a cementação da amostra com zinco metálico e obter uma prata com 99,46% de pureza. Os elementos também encontrados na amostra foram zinco 0,028%, bário 0,171%, cádmio 0,055%, paládio 0,062% e titânio 0,007%. Foi desenvolvida uma metodologia ecoeficiente para a recuperação de prata do resíduo de CFI a partir dos parâmetros de lixiviação estudados anteriormente. O uso de HCl na etapa de precipitação promoveu a precipitação da prata na forma de AgCl e regenerou o HNO₃ que pode ser reutilizado nos processos seguintes de lixiviação. Foi possível realizar a cementação da amostra com sacarose e obter uma prata com 99,78% de pureza. Os elementos também encontrados na amostra foram cromo 0,026%, bário 0,082%, cádmio 0,055%, paládio 0,030% e titânio 0,007%. A cementação com o uso da sacarose, além de produzir uma prata com alto teor de pureza, superou a pureza encontrada na cementação com zinco e produziu um grão de menor tamanho.

Palavras-chave: Circuito Flexível Impresso, Recuperação, Prata, Ecoeficiente.

ABSTRACT

The flexible printed circuit (FPC), an electro-electronic waste from computer keyboards, has been characterized regarding the amount of silver contained in the ink used for circuit printing. A bibliographical review was performed to support the research. The circuit was comminuted so that the silver could be leached with nitric acid, precipitated and cemented to obtain a silver powder. The parameters of leaching, temperature, acid concentration and solid/liquid ratio were analyzed. Through titration an average value of 13.83 g of silver was found for each kilogram of FPC. Leaching temperature showed a behavior where its increase implies a higher silver release in the solution. At a temperature of 60 °C and solid/liquid ratio of 1:5 (g:mL) the nitric acid concentration also showed a behavior where its increase implies a higher silver release in the solution. The solid/liquid ratio showed another behavior, when working with a larger amount of acid in relation to the solid sample 1:10 (g:mL), the condition that presented the highest silver leaching was the one that contained less amount of acid in relation to the solid 1:5 (g:mL). It was possible to cement the sample with metallic zinc and obtain silver of 99.46% purity. The elements also found in the sample were 0.028% zinc, 0.171% barium, 0.055% cadmium, 0.062% palladium and 0.007% titanium. It was developed an ecoefficient method for a silver recovery of the FPC residue from the leaching parameter studied. Using HCl in the precipitation stage promoted a precipitation of the silver in the form of AgCl and regenerated the HNO₃ that can be reused in the following leaching processes. It was possible to cement the sample with sucrose and obtain silver with 99.78% purity. The components also found in the sample were chrome 0.026%, barium 0.082%, cadmium 0.055%, palladium 0.030% and titanium 0.007%. Cementation using sucrose besides producing a high purity silver, overcame the purity found in the cementation with zinc, with a smaller grain.

keywords: Flexible Printed Circuit, Recovery, Silver, Ecoefficient.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Linhas que compõem o REEE	3
Figura 2 - Logística reversa primária e secundária	4
Figura 3 - CFI e PCI do teclado.....	7
Figura 4 - Variação da concentração de HNO ₃ por tempo decorrido.....	14
Figura 5 - Variação da temperatura por tempo decorrido.....	15
Figura 6 - Relação sólido/líquido para diferentes temperaturas por quantidade de pó de pilha.....	16
Figura 7 - Efeito do meio na conversão de AgCl para Ag	19
Figura 8 - Efeito da quantidade de Zn na conversão de AgCl em Ag.....	19
Figura 9 - Pó de prata via MEV (1300x, 10,000x) obtido a partir de pó de pilha ..	22
Figura 10 - Expectro de DRX de pó de prata obtido a partir de filme fotográfico ..	23
Figura 11 - Pó de prata via MEV obtido a partir de filme fotográfico	23
Figura 12 - Fluxograma geral	24
Figura 13 - Teclados para desmontagem.....	25
Figura 14 - Moinho de Facas.....	26
Figura 15 - Agitador de peneiras	26
Figura 16 - Fluxograma para determinação da prata no resíduo	27
Figura 17 - Agitador magnético	28
Figura 18 - Balança de precisão.....	29
Figura 19 - Titulação de prata com tiocianato de potássio	30
Figura 20 - Fluxograma de processo ecoeficiente para recuperação de prata	33
Figura 21 - Teclado desmontado.....	36
Figura 22 - Detalhe da impressão dos circuitos	38
Figura 23 - Padrão impresso no circuito flexível.....	38
Figura 24 - Amostras picotada manualmente (a) e cominuída por moinho de facas (b).....	39
Figura 25 - Determinação de prata no resíduo.....	41
Figura 26 - Relação de prata obtida ao longo do tempo para diferentes temperaturas	42

Figura 27 - Relação de prata obtida ao longo do tempo para diferentes concentrações de HNO ₃	43
Figura 28 - Relação de prata obtida ao longo do tempo para diferentes relações sólido/líquido	44
Figura 29 - Precipitado branco, AgCl	45
Figura 30 - Amostra de prata obtida através de cementação com zinco.....	46
Figura 31 - Pó de prata via MEV para cementação com zinco (aumentos de 5000 e 15000x)	47
Figura 32 - Quantidade de prata obtida através de solução de retorno para 1, 2 e 3 ciclos de retorno	49
Figura 33 - Óxido de prata Ag ₂ O	50
Figura 34 - Eficiência de precipitação da prata pela variação de pH.....	50
Figura 35 - Amostra de prata obtida através de cementação com sacarose	51
Figura 36 - Pó de prata via MEV para cementação com sacarose (aumentos de 5000 e 15000x)	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Empresas do sistema de logística reversa do RS	5
Tabela 2 - Extração de prata em função da relação sólido/líquido.....	15
Tabela 3 - Efeito do pH na cementação de prata	18
Tabela 4 - Partes que compõem a amostra de 20 teclados	37
Tabela 5 - Caracterização granulométrica da amostra de CFI cominuído	39
Tabela 6 - Porcentagem de massa de prata recuperada a partir de diferentes resíduos	41
Tabela 7 - Análise de FRX para amostra cementada com zinco.....	46
Tabela 8 - Análise de FRX para amostra cementada com zinco.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS

ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial

CFI - Circuito Flexível Impresso

FEP – Filme Espesso em Polímero

FRX – Fluorescência de Raio-X

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

PCI - Placa de Circuito Impresso

REEE - Resíduo de Equipamento Eletroeletrônico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO GERAL	2
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2	REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1	RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS (REEE)	3
2.2	TECLADOS	7
2.3	TINTA/PASTA PARA FEP	8
2.4	PRATA	9
2.5	RECUPERAÇÃO DE PRATA	10
2.5.1	<i>Lixiviação</i>	12
2.5.2	<i>Precipitação</i>	16
2.5.3	<i>Cementação</i>	17
2.5.3.1	Cementação com zinco	18
2.5.3.2	Cementação com cobre	20
2.5.3.3	Cementação com ferro	20
2.5.3.4	Cementação com H ₂ O ₂	20
2.5.3.5	Cementação com dextrose	21
2.5.4	<i>Pó de prata</i>	22
3	METODOLOGIA	24
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	24
3.1.1	<i>Desmontagem</i>	25
3.1.2	<i>Cominuição</i>	25
3.1.3	<i>Caracterização Granulométrica</i>	26
3.1.4	<i>Determinação de prata no resíduo</i>	26
3.2	PARÂMETROS DE LIXIVIAÇÃO	30
3.2.1	<i>Temperatura</i>	31
3.2.2	<i>Concentração de HNO₃</i>	31
3.2.3	<i>Relação sólido líquido</i>	31
3.3	PRECIPITAÇÃO	31
3.4	CEMENTAÇÃO	31
3.5	PROCESSO ECOEFICIENTE	32

3.5.1	<i>Lixiviação</i>	34
3.5.2	<i>Precipitação</i>	34
3.5.3	<i>Cementação com sacarose</i>	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	36
4.1.1	<i>Desmontagem e Caracterização</i>	36
4.1.2	<i>Cominuição</i>	38
4.1.3	<i>Caracterização Granulométrica</i>	39
4.1.4	<i>Determinação de prata no resíduo</i>	40
4.2	PARÂMETROS DE LIXIVIAÇÃO	40
4.2.1	<i>Temperatura</i>	42
4.2.2	<i>Concentração de HNO₃</i>	43
4.2.3	<i>Relação sólido líquido</i>	44
4.3	PRECIPITAÇÃO	45
4.4	CEMENTAÇÃO	45
4.5	REUSO DO EFLUENTE	47
4.5.1	<i>Lixiviação</i>	47
4.5.2	<i>Precipitação</i>	48
4.5.3	<i>Cementação com sacarose</i>	49
5	CONCLUSÕES	53
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56
	APÊNDICE	62

1 INTRODUÇÃO

Devido às suas propriedades físicas e químicas singulares, a prata metálica e seus sais são amplamente utilizados como catalisadores, substâncias antibacterianas, sensores, materiais fotográficos, baterias e como parte de dispositivos eletrônicos em diversas indústrias, na agricultura e na medicina. Este extenso uso acrescido da contínua expansão dos ciclos de inovação, cada vez mais curtos impulsionando a substituição dos eletrônicos desatualizados, têm como consequência um aumento na quantidade de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos contendo prata. A liberação de prata destes resíduos, na forma de nanopartículas ou íons, causa um grave impacto negativo para o meio ambiente e por consequência para a saúde humana (BAS; YAZICI; DEVECI, 2012).

A limitada disponibilidade natural, associada à diminuição dos minerais contendo prata, eleva o custo da produção primária de prata. Neste panorama o desenvolvimento de processos de recuperação de prata a partir de resíduos se torna fundamental. Estes processos devem ser desenvolvidos em condições que proporcionem um baixo custo de produção com baixo impacto ambiental negativo. Para isto foi desenvolvida uma metodologia que minimiza os efluentes do processo e utiliza um reagente originado de fontes renováveis para obter uma prata de alta pureza a partir de resíduo eletroeletrônico, no caso, circuitos flexíveis impressos (CFI).

Entre os resíduos eletrônicos o circuito flexível impresso se diferencia da placa de circuito impresso (PCI) principalmente pela sua matriz composta por uma lâmina de polimida ou poliéster (ALLFLEX, 2017). O material condutor impresso na matriz polimérica é conhecido por tinta ou pasta para filme espesso em polímero (FEP) e tem a prata como principal elemento condutor (GILLES, 1995).

Este trabalho está dividido em um apanhado bibliográfico de referências que deram suporte à pesquisa, as etapas desenvolvidas para determinação dos parâmetros de processamento deste resíduo, como lixiviação, precipitação e cementação, assim como uma análise da prata obtida com a metodologia proposta.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia ecoeficiente para extração e recuperação de prata metálica contida no circuito flexível impresso presente no interior de teclados de computador. O teclado é um item periférico e corresponde a um resíduo de equipamento eletroeletrônico uma vez esgotadas todas as possibilidades de reutilização.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o resíduo de acordo com sua composição.
- Avaliar os parâmetros que mais afetam a lixiviação da prata existente no circuito flexível, analisando a concentração do agente lixiviante, a temperatura do processo e a relação sólido/líquido utilizada.
- Aplicar uma metodologia desenvolvida para extração da prata do agente lixiviante que permita o reuso desta solução, evitando a geração de efluentes e reduzindo seu consumo (água e ácido de dissolução).
- Utilizar uma técnica ecoeficiente para recuperação da prata utilizando sacarose, um reagente de fonte renovável, e comparar com a pureza e morfologia da prata obtida através de processo de cementação com zinco, apontando as vantagens e desvantagens em relação a este método.

2 REVISÃO DE LITERATURA

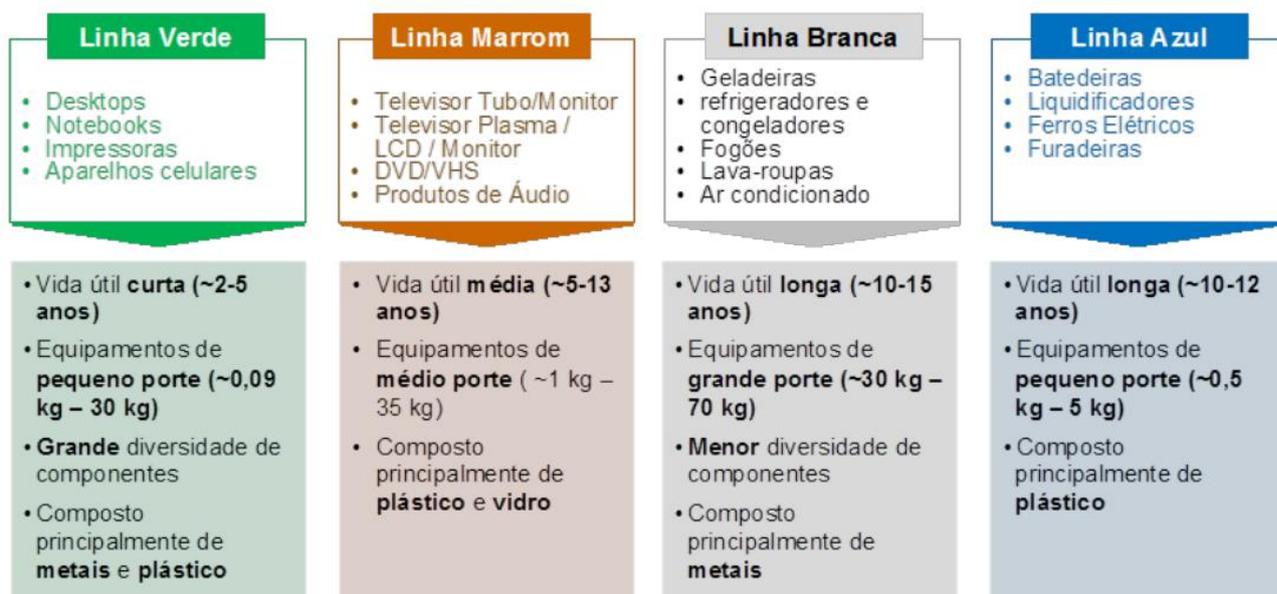
Neste capítulo é apresentada uma breve revisão do estado da arte dos processos de recuperação de prata de diversos resíduos sólidos. O principal resíduo estudado nesta revisão é o resíduo de equipamentos eletroeletrônicos.

2.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS (REEE)

Os equipamentos eletroeletrônicos são todos os produtos cujo funcionamento depende do uso de corrente elétrica ou de campos eletromagnéticos. Ao fim de sua vida útil, esgotando-se todas as possibilidades de reparo, esses produtos se tornam resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) (ABDI, 2012).

Esta definição engloba uma gama muito grande de equipamentos que podem ser agrupados em quatro grupos de acordo com sua vida útil, tamanho e composição, como mostra a Figura 1 (ABDI, 2012).

Figura 1 - Linhas que compõem o REEE



Fonte: (ABDI, 2012)

A grande diversidade de componentes do resíduo da linha verde torna sua reciclagem mais complexa se comparado com as três outras linhas. Este resíduo possui metais preciosos como ouro, prata e platina e também perigosos, como

mercúrio e chumbo, exigindo processos mais avançados de reciclagem (NELEN *et al.*, 2014).

Constata-se que o mercado de produtos eletroeletrônicos continua em expansão e os ciclos de inovação são cada vez mais curtos, a substituição dos equipamentos se torna mais acelerada e a quantidade de resíduo gerado cada vez maior (UE, 2012).

A legislação é uma das formas de encorajar, ou até mesmo forçar, a reciclagem de REEE e com isso reduzir o volume de resíduo destinado a aterros sanitários, diminuindo também o risco de contaminação em caso de acidentes (THE SILVER INSTITUTE, 2015). Outra questão que estimula o interesse pela reciclagem de REEE é a tendência global de transferir a mineração natural para uma mineração urbana, estimulada por uma escassez cada vez maior de recursos naturais e aliada à questão ambiental, com o impacto negativo da mineração (SIMON; HOLM; BERGER, 2013; ZENG; LI, 2016).

No Brasil a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei 12.305/2010, sancionada em agosto de 2010, obriga os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes a estruturar e implementar sistemas de logística reversa para os resíduos eletroeletrônicos e seus componentes (BRASIL, 2010). Uma análise de viabilidade técnica e econômica realizada pela Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) apresenta uma modelagem para a logística reversa dos resíduos eletroeletrônicos na qual a mesma se divide em logística primária e logística secundária, conforme Figura 2.

Figura 2 - Logística reversa primária e secundária



Fonte: (ABDI, 2012)

Esta análise trata principalmente da importância do papel das partes em cada etapa do processo, porém não aborda os fatores que dificultam a reciclagem do resíduo no país, focando o estudo no desenvolvimento da logística reversa primária (ABDI, 2012). Os dados apresentados pelo Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul 2015-2034 mostram os serviços realizados pelas empresas que fazem parte do sistema de logística reversa no Estado conforme Tabela 1 (PERS, 2015):

Tabela 1 - Empresas do sistema de logística reversa do RS

Empresa	Município	Serviço
Reverse Gerenciamento de Resíduos Tecnológicos	Novo Hamburgo	Coleta e armazenamento de equipamentos de informática, telefonia; pilhas e baterias diversas; baterias de chumbo ácidas, resíduos eletrônicos de manutenção (fios, cabos, placas...), reatores de lâmpadas; segregação e classificação para destinação final adequada.
Ambe – Gerenciamento de Resíduos Tecnológicos	Caxias do Sul	Coleta e transporte de resíduo classe I, classificação dos resíduos em categorias de trabalho; descontaminação de equipamentos com possíveis fontes contaminantes, desmanufatura dos equipamentos coletados, descaracterização física de dispositivos capazes de armazenar informações, segregação do material conforme tipologia, estocagem e acondicionamento para destinação final.
Trade Recycle	Cachoeirinha	Coleta e segregação de resíduos recicláveis de equipamentos eletrônicos (celulares e materiais de informática). RS Recicla Porto Alegre Coleta, transbordo, separação e transporte para destinação final de materiais eletroeletrônicos.
Otser- Comércio de Resíduos e Sucatas Ltda.	Campo Bom	Recebimento e coleta itinerante em Porto Alegre; envio para tratamento.
Natusomos	Horizontina	Recebimento e coleta itinerante em Horizontina e região; desmonte e descaracterização; envio para tratamento.

Fonte: (PERS, 2015; NATUSOMOS, 2017)

Os serviços realizados no RS estão, portanto, limitados à coleta, segregação e envio para destinação final adequada. A reciclagem do resíduo eletroeletrônico da linha verde no país está limitada à reciclagem do polímero obtido na etapa de

segregação, enquanto os componentes eletrônicos são enviados para reciclagem no exterior (PERS, 2015).

Para nações em desenvolvimento a reciclagem informal pode se tornar uma contribuição valiosa à reciclagem já regulamentada, caso seu processo possa ser regularizado de acordo com requisitos de segurança. Este é um dos maiores desafios encontrados pelas empresas destas nações nas quais o custo de implantação e operação de tais empresas ainda é muito elevado (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011). Até mesmo para nações desenvolvidas, como no caso da Austrália, exportar o resíduo eletroeletrônico ainda é a alternativa mais barata se comparado à reciclagem nas empresas (pirometalurgia e refino) existentes no país (KHALIQ *et al.*, 2014).

O custo associado à implementação da reciclagem está relacionado ao processo utilizado, que por sua vez depende da escala de resíduo disponível na cadeia. Comparado ao processo pirometalúrgico, o processo hidrometalúrgico é o mais adequado ao se trabalhar em pequena escala. Apesar da alta eficiência apresentada pelos métodos pirometalúrgicos, seu alto consumo energético, alto investimento inicial e grande geração de gases e poeiras contendo elementos tóxicos, como dioxinas e furanos, justificam a pesquisa para o desenvolvimento de rotas hidrometalúrgicas (GUO *et al.*, 2015; ORTUÑO *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2015; TUNCUK *et al.*, 2012).

As placas de circuito impresso (PCI) são um dos maiores alvos de pesquisa ao se tratar de reciclagem de REEE. É neste tipo de resíduo que encontram-se os metais preciosos e o cobre que justificam a reciclagem de tal resíduo (CHANCEREL *et al.*, 2009; NASERI JODA; RASHCHI, 2012). Porém as características do resíduo como a presença de diversas camadas intercaladas de material compósito e metálico, ser composto por mais de vinte diferentes metais, dos quais alguns são considerados tóxicos, como chumbo e mercúrio, tornam sua reciclagem um processo altamente complexo e caro (CUCCHIELLA *et al.*, 2015; FLANDINET *et al.*, 2012).

Ao se tratar de REEE da linha verde, além das PCI's, também estão incluídos os elementos periféricos do computador. Os periféricos são dispositivos instalados

junto ao computador, cuja função é auxiliar na comunicação homem/máquina. O usuário, ao utilizar o computador, precisa de meios que permitam a entrada e saída de dados e para isso existem os periféricos de entrada e saída. O periférico de entrada mais comum é o teclado (BARRETO, 2017).

2.2 TECLADOS

O teclado é um periférico muito parecido com um computador em miniatura. Ele tem seu próprio processador e circuitos que transportam informações de e para esse processador. O processador é formado por uma placa de circuito impresso (PCI) conectada a um circuito flexível impresso (CFI) conforme indica a Figura 3. Este circuito flexível é formado por duas matrizes impressas em material condutor sobre uma superfície polimérica, com uma terceira lâmina polimérica entre elas, para impedir o fechamento do circuito. Cada tecla do teclado, ao ser pressionada, promove o encontro das matrizes impressas fechando o circuito e permitindo que uma corrente elétrica passe e transmita a informação ao microprocessador (TYSON; WILSON, 2017).

Figura 3 - CFI e PCI do teclado



Fonte: (TYSON; WILSON, 2017)

O circuito flexível impresso se diferencia da placa de circuito impresso, flexível ou não, principalmente pela sua matriz. Para a PCI é utilizada uma matriz de material compósito com reforço em fibra de vidro, enquanto para o CFI a matriz pode ser uma lâmina de polimida ou poliéster (ALLFLEX, 2017). O material condutor impresso na matriz polimérica é conhecido por tinta ou pasta para filme espesso em polímero (FEP) sendo a fabricação de teclados o maior mercado para esta tinta (GILLES, 1995).

2.3 TINTA/PASTA PARA FEP

As tintas/pastas para FEP apresentam diferentes composições podendo ser à base de prata, carbono, dielétricas, adesivo condutível ou encapsulantes. São aplicadas ao polímero principalmente por impressão por jato de tinta ou por serigrafia (GAITENS 2006, GILLES, 1995). O material mais utilizado nas tintas FEP é a prata, há um grande número de tintas de prata pura disponíveis no mercado. Uma tinta FEP típica tem a resistividade de aproximadamente uma ordem de grandeza a menos do que um fio de prata ($1,68 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$). Isto se deve ao fato de a tinta ser revestida por óxidos, agentes surfactantes e aglutinantes que tem o efeito de aumentar sua resistência elétrica (LOSTETTER *et al.*, 2000).

As tintas FEP-prata são utilizadas há décadas em uma variedade de aplicações eletrônicas. Além da fabricação de teclados o mercado de tintas de prata também abrange a produção de painéis solares de silicone cristalino (c-Si) da indústria de energia solar, que voltou a crescer em 2016 após um período de crise no ano de 2012. O avanço da internet das coisas (interconexão digital de objetos cotidianos com a internet) também traz um novo mercado para as tintas de prata que estão sendo utilizadas na confecção da primeira geração de vestuário tecnológico, por empresas como Adidas, Nike e UnderArmor (NTECH REPORT, 2016, SMART TEXTILE REPORT, 2016).

O uso de nanopartículas de prata na impressão por jato de tinta, e em outras impressões, tem apresentado um crescimento no mercado da prata, porém a utilização de FEP ainda segue como a tecnologia dominante no mercado. A alternativa de reduzir a espessura da camada de tinta depositada esbarra no fato de que uma camada fina é mais susceptível às variações de resistência e sua utilização se torna limitada (JEWELL *et al.*, 2015).

A prata apresenta alta condutividade, estabilidade e compatibilidade com serigrafia e outros métodos de impressão e por isso é amplamente utilizada. Apesar do alto custo comparado com materiais alternativos a prata continuará sendo utilizada em aplicações que necessitem circuito ou eletrodos condutores devido às suas características condutoras, sendo a fabricação de filmes espessos um dos

maiores mercados para a prata neste segmento (THE SILVER INSTITUTE, 2016; NANOMARKETS REPORT, 2014).

2.4 PRATA

A prata é um metal branco com brilho metálico característico. Já a prata coloidal tem uma cor cinza escura ou preta. Usualmente é obtida como um subproduto da mineração de chumbo e está frequentemente associada ao cobre. É solúvel nos ácidos nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4) e nas soluções de cianeto. A prata líquida retém até 20 vezes de seu volume em oxigênio e o desprende ao solidificar-se (ROJAS, 2009).

A prata é um dos metais mais tóxicos existentes. O efluente do processamento de filmes fotográficos é considerado resíduo perigoso já que pode causar contaminação do solo e da água caso não tratado (BAS; YAZICI; DEVECI, 2012). A contaminação do homem pela prata pode se dar através da cadeia alimentar e se inicia em meio marítimo (SYED, 2016). Segundo a NBR 10.004 a prata está listada no Anexo C – Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos com limite máximo de 0,05 mg/L para ensaios de solubilização (Anexo G) e 5,0 mg/L para ensaios de lixiviação (Anexo F) (ABNT NBR 10004, 2004). Os resíduos sólidos e líquidos contendo prata emanam principalmente das indústrias eletrônica, de telecomunicações, de computadores e fotográfica. (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007; SYED, 2016).

Recentemente as fontes naturais de prata vem diminuindo, o custo de produção aumentando e o preço de mercado diminuindo, apesar do grande número de aplicações como indústria fotográfica, eletrônica, fotônica, elétrica, catálise, baterias, jóias, talheres, material odontológico, biomédico, medicamentos, desinfetantes no tratamento de águas residuais e processos de alimentos e bebidas. A produção de prata não atende à demanda que cresce de 2 a 2,5% ao ano (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007; AKTAS, 2010).

Com o crescimento das indústrias, a recuperação de prata tem sido intensamente estudada para atender a esta demanda de mercado que também busca um processo de recuperação economicamente eficiente e de tecnologia

limpa que substitua as fontes esgotadas e seja ambientalmente amigável (GROMOV *et al.*, 2004).

2.5 RECUPERAÇÃO DE PRATA

A extração de metais preciosos por mineração está associada com significativos impactos negativos no meio ambiente, como emissão de gases de efeito estufa, alto consumo de água, energia e território (AYRES, 1997). Os impactos ambientais da produção secundária têm se mostrado muito menores que os da produção primária (DIAS *et al.*, 2016). O interesse na recuperação secundária de prata está associado aos pontos de vista econômicos e ambientais chegando à recuperação e/ou remoção de prata (Ag^+) em níveis de ppm (RADIGUÈS; SANTORO; PROOST, 2010)

O processo de pré-tratamento é uma das etapas da recuperação secundária de prata e pode envolver lavagem, cominuição, separação física e incineração dependendo da natureza dos materiais. Nesta etapa o metal obtido é de baixa pureza se fazendo necessário as etapas para sua conversão em prata através de lixiviação, adsorção, redução química ou cementação. A prata obtida pode ser submetida a processos de refino para melhorar sua pureza em mais de 99,9% (SYED, 2016).

A recuperação de prata dos diferentes resíduos que a contém pode ser realizada por rotas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas ou uma combinação das duas. Os métodos pirometalúrgicos utilizados para recuperar prata de filmes fotográficos não são sempre satisfatórios e oferecem em média taxas de recuperação de até 95% (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007). A queima direta é uma das opções para recuperação de prata de pilhas botão, porém está limitada à recuperação de grandes volumes de pilhas, enquanto o método hidrometalúrgico se adequa a volumes menores (SATHAIYAN; NANDAKUMAR; RAMACHANDRAN, 2006).

A pirólise é um dos métodos utilizados para concentrar a prata através da eliminação de matéria orgânica que pode envolver o resíduo, bloqueando o processo de lixiviação utilizado na rota hidrometalúrgica, porém devido ao alto

consumo energético, utilização de gás inerte e tempo de queima, alternativas à pirólise se fazem necessárias (DIAS *et al.*, 2016).

A recuperação de prata de filmes fotográficos se dá através de métodos pirometalúrgicos com a queima dos filmes e lixiviação, com ácido nítrico, da prata contida nas cinzas da queima. A precipitação é realizada adicionando-se cloreto de sódio para que o precipitado de cloreto de prata seja posteriormente filtrado (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007).

Existem vários métodos hidrometalúrgicos diferentes, em todos eles os processos resultam em um rendimento da ordem de 99%, superior aos métodos de queima. Entre suas vantagens, os métodos hidrometalúrgicos evitam os problemas relacionados à poluição e suas bases podem ser recuperadas, a desvantagem se dá pela geração de efluentes. (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007).

Os principais procedimentos no processamento hidrometalúrgico incluem uma série de lixiviações ácidas ou básicas de material contendo prata. As soluções são então submetidas a técnicas de separação e refino como precipitação, extração por solvente, adsorção e permuta iônica para segregar e concentrar os metais de interesse. Posteriormente, as soluções são tratadas por eletrodeposição, cementação, redução química ou cristalização para recuperação de prata (SYED, 2016).

A eletrólise é capaz de produzir prata de alta pureza através de controle das condições operacionais. Porém este método é mais adequado quando se trabalha com efluentes ricos em prata não sendo adequado para reduzir níveis de prata abaixo de 100 mg/L. Nestes casos tratamentos adicionais devem ser utilizados como troca iônica ou substituição metálica para gerar efluentes dentro das normas ambientais (BAS; YAZICI; DEVECI, 2012).

O processo Merrill-Crowe recupera ouro e prata de minérios através de lixiviação com cianeto e cementação com zinco e é amplamente utilizado no mundo todo desde sua introdução no final do século 19 (VIRAMONTES GAMBOA; MEDINA NOYOLA; LÓPEZ VALDIVIESO, 2005).

A quantidade de prata contida em filmes de raio-X é cerca de 8 - 17 g por kg de filme que são disponibilizados após 5 anos de armazenamento. No processo hidrometalúrgico, o filme é triturado e tratado com reagentes tais como hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, liberando prata metálica da emulsão. O lodo de prata é filtrado, lavado, seco e a prata dissolvida em ácido nítrico ou fundida com escorificantes (SATHAIYAN, 2016; BDEL-AAL; FARGHALY, 2007).

Globalmente, grandes quantidades de prata não são recicladas ou recuperadas, já que a maioria dos métodos não é rentável. A crescente demanda de metais no mundo exigiu estudos intensivos para extração de metais a partir de resíduos industriais e / ou de minérios de baixa qualidade (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007).

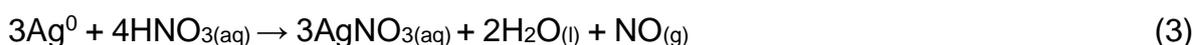
2.5.1 Lixiviação

A lixiviação é o primeiro passo da rota hidrometalúrgica, que pode ser seguida por cementação, precipitação química, absorção, bio-absorção, eletro-coagulação, eletro-refino, troca iônica e extração por solventes. Os agentes lixiviantes mais utilizados na recuperação de prata incluem ácido nítrico, cianeto, ferrocianeto, tiourea e tiosulfato (SYED, 2016). Em condições moderadas, à temperatura ambiente, a prata não se dissolve em ácido clorídrico devido à passivação da prata, porém o mesmo não ocorre com o ácido nítrico que mesmo diluído é capaz de lixiviar a prata (AKTAS, 2010; HOLLOWAY; MERRIAM; ETSSELL, 2004).

O ácido nítrico é um dos agentes lixiviantes mais utilizados para recuperar a prata, podendo ser encontrado em pesquisas para recuperação de prata de módulos fotovoltaicos de silicone cristalino, pilhas-botão, filmes fotográficos, raio-x e sucatas de jóias. A reação da prata com ácido nítrico foi simplificada por Abdel-Aal e Farghaly (2007) em sua pesquisa sobre preparação de prata em pó através de técnicas de lixiviação-cementação de acordo com a equação 1 para prata e equação 2 para compostos de prata:



Estas equações não discriminam os gases gerados no processo (NO e NO₂), que devem ser levados em consideração ao se desenvolver uma metodologia para reciclagem de resíduo contendo prata. Segundo Svehla, (1987 apud Aktas, 2010) a reação de lixiviação da prata se dá de acordo com a equação 3, enquanto Loewen (1995) utiliza HNO₃ diluído com três partes de água para reduzir a formação de gases e manter uma faixa razoável de dissolução conforme equação 4 dependendo do pH utilizado:



Os principais fatores que afetam a lixiviação de prata por ácido nítrico foram investigados por Abdel-Aal e Farghaly (2007) e Aktas (2010).

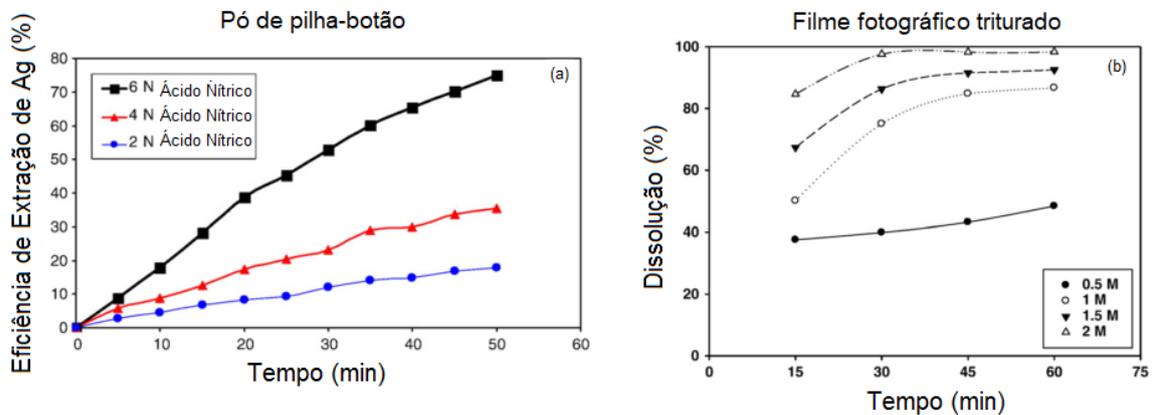
Abdel-Aal e Farghaly (2007) pesquisaram a recuperação de prata de filmes fotográficos, contendo aproximadamente 0,8% de prata, utilizando ácido nítrico e variando a relação sólido/líquido, temperatura e concentração do ácido. O filme foi triturado a pequenos pedaços com dimensões de até 2 mm, os ensaios foram realizados a uma rotação de 550 rpm e o conteúdo de prata analisado com titulação utilizando tiocianato de potássio (KSCN) (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007).

Aktas (2010) pesquisou a recuperação de prata de pilhas-botão, cujo pó concentrado contém cerca de 62,09% de prata (sendo 33,5% óxido de prata Ag₂O), utilizando ácido nítrico e variando a relação sólido/líquido, temperatura, concentração do ácido e taxa de agitação. As pilhas-botão foram trituradas e a carcaça foi separada do pó de prata, que foi seco e peneirado para remoção de qualquer conteúdo não metálico. Os ensaios foram realizados 200 rpm de rotação e o conteúdo de prata foi analisado com o titulador Tritoline Easy Silver (AKTAS, 2010).

Em ambos os trabalhos a concentração do ácido se mostrou diretamente proporcional à quantidade de prata recuperada, conforme indicado na Figura 4. Abdel-Aal e Farghaly (2007) realizaram seu ensaio a uma temperatura de 30 °C, enquanto Aktas realizou seu ensaio a 25 °C. A grande diferença na concentração do ácido utilizado se deve à natureza do resíduo. É possível notar que a cinética de

lixiviação é mais acelerada na lixiviação do pó de pilhas-botão em relação ao filme fotográfico triturado possivelmente devido à concentração do ácido.

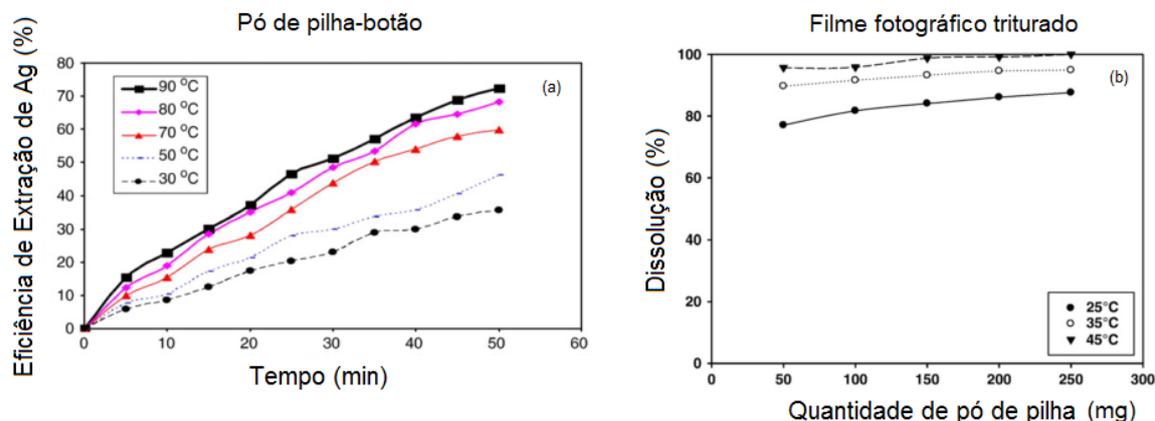
Figura 4 - Variação da concentração de HNO_3 por tempo decorrido.



Fonte: (a) – (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007); (b) – (AKTAS, 2010)

A temperatura é outro parâmetro com relação direta à recuperação de prata, quanto maior for a temperatura maior será a recuperação. Para Abdel-Aal e Farghaly (2007) a temperatura máxima utilizada, 90 °C, resultou numa recuperação de 98% da prata para o ensaio utilizando HNO_3 à concentração de 6N. Para os ensaios utilizando as concentrações de 2 e 4 N a temperatura máxima também apresentou a maior recuperação. Nos ensaios realizados por Aktas (2010) a lixiviação utilizando HNO_3 de concentração igual a 1 N a temperatura máxima, 40 °C, apresentou maior recuperação no período de 1 hora, a relação sólido/líquido não alterou a taxa de recuperação nestas condições de ensaio. Os dados podem ser visualizados na Figura 5:

Figura 5 - Variação da temperatura por tempo decorrido



Fonte: (a) – (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007); (b) – (AKTAS, 2010)

A relação sólido/líquido apresentou resposta semelhante nas duas pesquisas. Para Abdel-Aal e Farghaly (2007) o aumento de agente lixiviante, uma menor relação sólido/líquido, proporcionou uma maior recuperação da prata, conforme indica a Tabela 2:

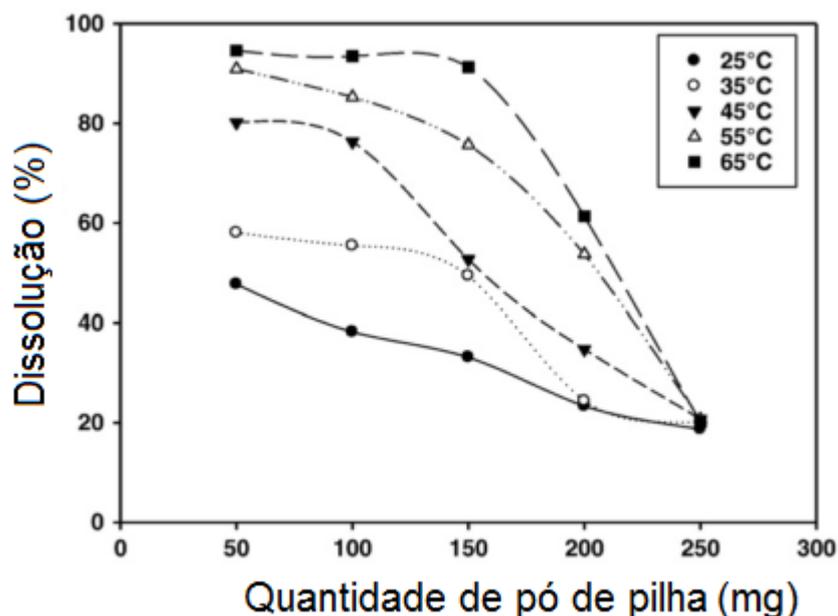
Tabela 2 - Extração de prata em função da relação sólido/líquido

Relação Sólido líquido, g/ml	Eficiência de extração de Prata, %
1:10	Problemas de manuseio
1:20	26.3
1:30	44.6
1:40	59.5
1:50	75.0
1:60	75.3

Fonte: (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007)

A Figura 5 (b) mostra a baixa interferência da relação sólido líquido em uma solução de concentração 1N, porém em menor concentração do ácido nítrico, 0,5 N, verificou-se que o aumento da relação sólido/líquido, com o acréscimo de pó concentrado, reduziu a lixiviação de prata na solução para todas as temperaturas conforme indica a Figura 6:

Figura 6 - Relação sólido/líquido para diferentes temperaturas por quantidade de pó de pilha



Fonte: (AKTAS, 2010)

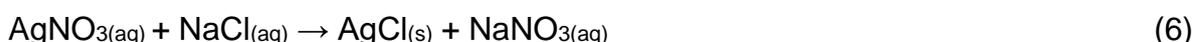
A taxa de agitação se mostrou como um parâmetro importante a ser considerado na dissolução de prata de pilhas-botão. O aumento da taxa de agitação implicou no aumento da dissolução da prata indicando que este é afetado por fatores cinéticos de controle por difusão, além do controle químico (AKTAS, 2010).

2.5.2 Precipitação

A etapa de precipitação é a segunda etapa do processo hidrometalúrgico. Devido à sua baixa solubilidade, conforme indica a equação 5, a formação do cloreto de prata é a opção mais encontrada na literatura (BENDASSOLLI *et al.*, 2003).



O íon cloreto pode ser adicionado na forma de NaCl (DIAS *et al.*, 2016; ROJAS, 2009), KCl (AKTAS, 2010) ou HCl (ROJAS, 2009). A reação que descreve a formação do cloreto de prata a partir do nitrato de prata e cloreto de sódio está descrita na equação 6:



O precipitado de cor branca é então lavado e filtrado para que se realize a etapa de cementação (BENDASSOLLI *et al.*, 2003).

2.5.3 Cementação

A cementação vem sendo utilizada há anos na recuperação de íons de metais nobres ou pesados em solução. Este processo é baseado nas reações redução-oxidação entre metais eletronegativos e íons eletropositivos. Entre suas vantagens apresenta alta eficiência, baixo custo e facilidade de aplicação (KELEŞ, 2009).

O processo envolve o uso de metais ativos (menos nobres) na fase sólida, como ferro, cobre ou zinco entrando em contato com íons de um metal menos ativo (mais nobres) como prata e ouro. Os íons mais ativos são liberados na solução enquanto os átomos dos metais menos ativos os substituem na forma sólida. A reação de cementação se resume a duas meias reações do tipo redox: a redução dos íons do metal mais nobre e a oxidação e sacrifício do metal sólido introduzido. De forma geral pode ser descrita pela equação 7 aonde o N representa o metal nobre e M o metal redutor (PETROVA *et al.*, 2013).

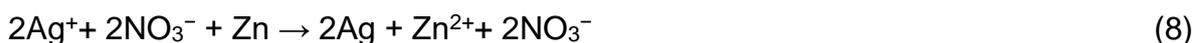


Por exemplo, o cobre pode ser cementado a partir de licores de lixiviação utilizando-se ferro, já a prata também pode ser cementada a partir de licores dos processos de eletrorrefino/eletrorecuperação de cobre utilizando-se cobre metálico. A cementação é também um método muito utilizado na purificação de vários eletrólitos como na produção de níquel ou zinco eletrolítico (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007).

A substituição dos metais mais ativos Fe, Al, Zn e Cu pela prata é um método efetivo de recuperação da mesma, porém introduz impurezas metálicas no efluente como Fe²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, além de contaminar a própria prata fazendo-se necessário outros processo de refino (BAS; YAZICI; DEVECI, 2012).

2.5.3.1 Cementação com zinco

A cementação de prata, a partir do licor de lixiviação, pode ser realizada diretamente através do ajuste de pH com hidróxido de sódio, seguido pela adição de zinco em pó em meio com agitação. As partículas de prata são decantadas, filtradas e lavadas com água destilada para posterior secagem. A equação 8 que descreve este processo é:



A prata obtida a partir da cementação diretamente do licor de lixiviação apresentou-se cristalina no intervalo de pH $3,5 \pm 0,5$ conforme Tabela 3. Para este pH, à temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, a relação estequiométrica (mol Zn / mol Ag) ideal foi atingida em 12,5 de pó de zinco. A alta razão estequiométrica de Zn se fez necessária devido à presença de HNO_3 , uma vez que a etapa de precipitação não foi utilizada e a concentração do ácido era de aproximadamente 5,5N (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007).

Tabela 3 - Efeito do pH na cementação de prata

pH	Fase cementada
$2,5 \pm 0,5$	Prata amorfa
$3,5 \pm 0,5$	Prata cristalina
$5,5 \pm 0,5$	Prata cristalina + Zn

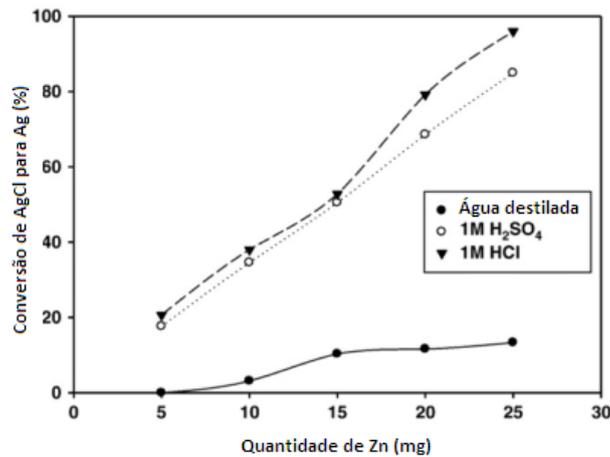
Fonte: (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007)

A cementação com zinco pode ser realizada a partir da precipitação da prata na forma de AgCl . A equação 9 que descreve esta reação de substituição está descrita a seguir:



O meio ideal para que a reação de substituição ocorra foi testado por Aktas (2010). Água destilada, H_2SO_4 1M e HCl 1M foram utilizados sendo o HCl o meio que apresentou maior conversão conforme indica a Figura 7.

Figura 7 - Efeito do meio na conversão de AgCl para Ag



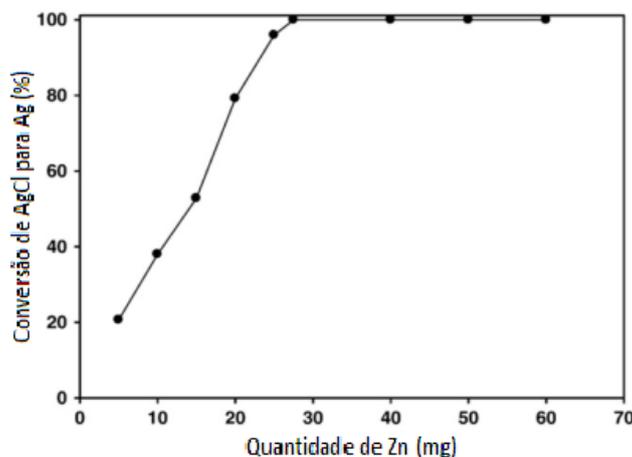
Fonte: (AKTAS, 2010)

Segundo J.A.Murphy (1991) a temperatura ideal de cementação está em torno de 70-80 °C. Para Aktas (2010), em temperaturas mais elevadas, acima de 65 °C, a digestão do Zn no HCl concorre com a reação de substituição do Zn no AgCl e, portanto, devem ser evitadas. A reação que descreve a digestão do zinco em ácido clorídrico está demonstrada na equação 10.



A razão estequiométrica analisada por Aktas (2010) como sendo a ideal para conversão do AgCl em Ag corresponde a um valor 30% acima da razão estequiométrica conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 - Efeito da quantidade de Zn na conversão de AgCl em Ag



Fonte: (AKTAS, 2010)

2.5.3.2 Cementação com cobre

O processo de cementação de Ag com Cu é amplamente utilizado. A equação 11 que descreve esta reação é:

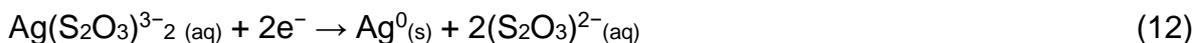


Muitos parâmetros são conhecidos por afetar esta reação, entre eles a temperatura, pH, concentração, quociente de vazão, presença de oxigênio dissolvido, área superficial do agente cementante, presença de outros íons e tempo. Os meios utilizados na cementação são o H_2SO_4 e HNO_3 (KELES, 2009).

A eficiência desta cementação é muito influenciada pelo pH e pela temperatura utilizada no processo. Quanto menor for a temperatura e o pH, maior será a eficiência da cementação. Já a variação da taxa de rotação e a troca do formato do sistema de agitação apresentaram pouca influência nos resultados (KELES, 2009; TIMUR *et al.*, 2005).

2.5.3.3 Cementação com ferro

O ferro é um dos elementos mais utilizados na cementação da prata. Pode ser utilizado na forma de lã de aço, esferas ou até mesmo na forma de magnetita natural (PETROVA *et al.*, 2013). A cementação de prata lixiviada em solução de tiosulfato utilizando ferro pode ser expressa conforme equações 12 e 13:

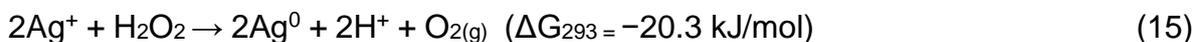


O pH ideal para que o processo ocorra se encontra na faixa de 5 a 7,6. Quando realizado nas condições adequadas este processo pode reduzir a concentração de prata abaixo de 1 ppm a um baixo custo (PETROVA *et al.*, 2013).

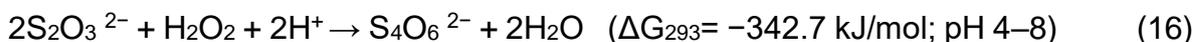
2.5.3.4 Cementação com H_2O_2

O peróxido de hidrogênio é considerado como um produto químico verde, não perigoso, pois seu resíduo se decompõe em oxigênio e água conforme equação

14. A redução do íon prata ao metal está descrita na equação 15 (BAS; YAZICI; DEVECI, 2012)

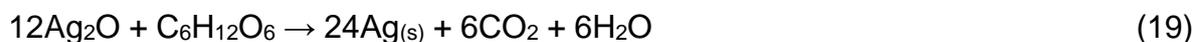


Além de reduzir o íon prata, o peróxido de oxigênio, conforme equações 16 e 17, destrói rapidamente compostos orgânicos e inorgânicos, como o tiosulfato. Estes compostos são abundantes nos efluentes de raio-x, e consomem parte do peróxido designado à prata (BAS; YAZICI; DEVECI, 2012).

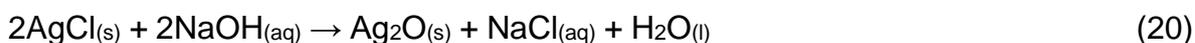


2.5.3.5 Cementação com dextrose

O nitrato de prata, sal produzido a partir da lixiviação de compostos contendo prata com ácido nítrico é um dos sais mais comuns e pode ser facilmente reduzido uma vez em solução. A adição de hidróxido de sódio à solução resulta na equação 18 produzindo o óxido de prata. Componentes orgânicos como álcool, aldeídos e açúcares podem ser utilizados para reduzir a prata a partir deste óxido como indica a equação 19 para a dextrose (NEIKOV; NABOYCHENKO, 2008; (AKTAS, MORCALI, YUCELI, 2013):



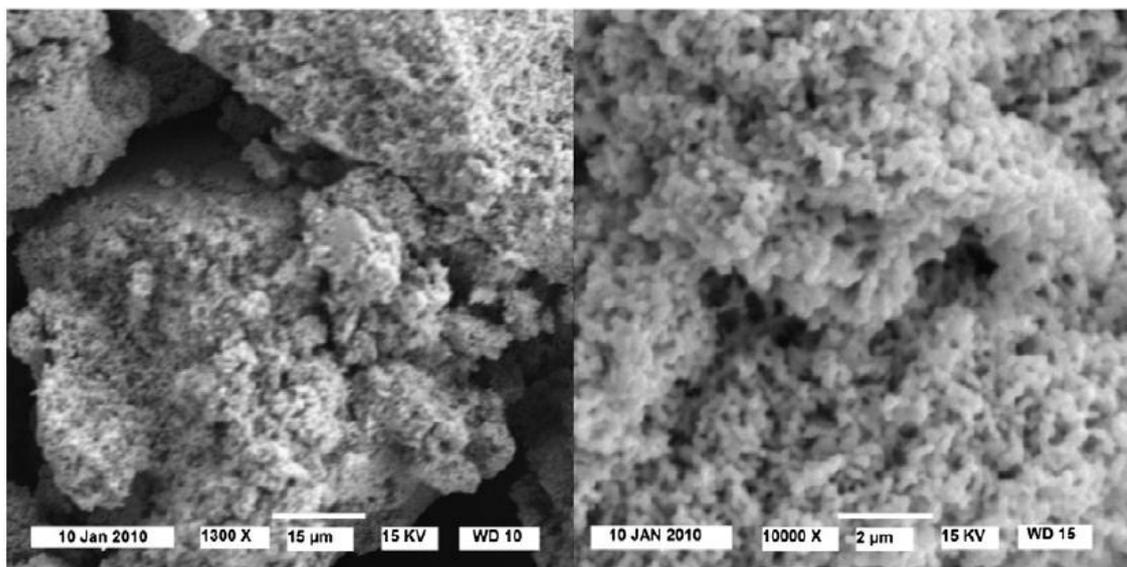
O precipitado produzido através de compostos orgânicos variam entre menos de 0,1 e 5 um podendo aglomerar-se em agregados maiores do que 10um. Uma alternativa para a redução de prata do nitrato de prata é a utilização de cloreto de sódio (NaCl) que precipita a prata na forma de cloreto e posterior formação do óxido de prata com hidróxido de sódio conforme equação 20 (BENDASSOLLI *et al.*, 2003).



2.5.4 Pó de prata

O resultado das cementações encontradas na literatura apontam para a obtenção de um pó de prata de alta pureza. Segundo Aktas (2010), foi possível obter uma prata de pureza 99,99%, determinada a partir de titulação potenciométrica, a partir da cementação com zinco. O pó poroso produzido através de reações de substituição foi reportado como uma partícula de tamanho sub-micron com uma estrutura tipo dendrítica de acordo com imagens obtidas por MEV (microscopia eletrônica de varredura) conforme ilustra a Figura 9.

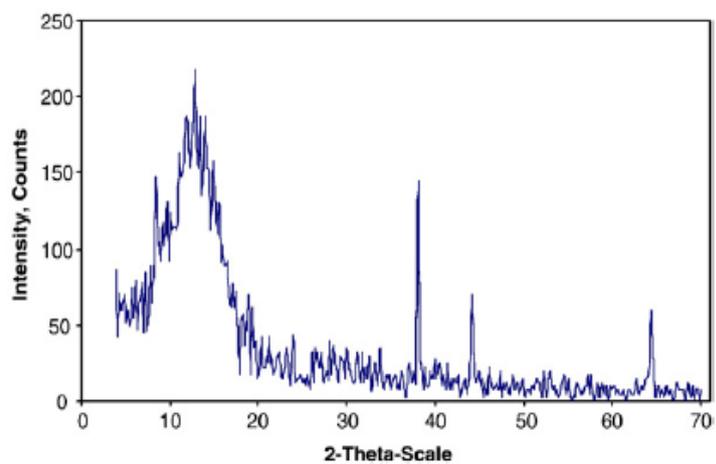
Figura 9 - Pó de prata via MEV (1300x, 10,000x) obtido a partir de pó de pilha



Fonte: (AKTAS, 2010)

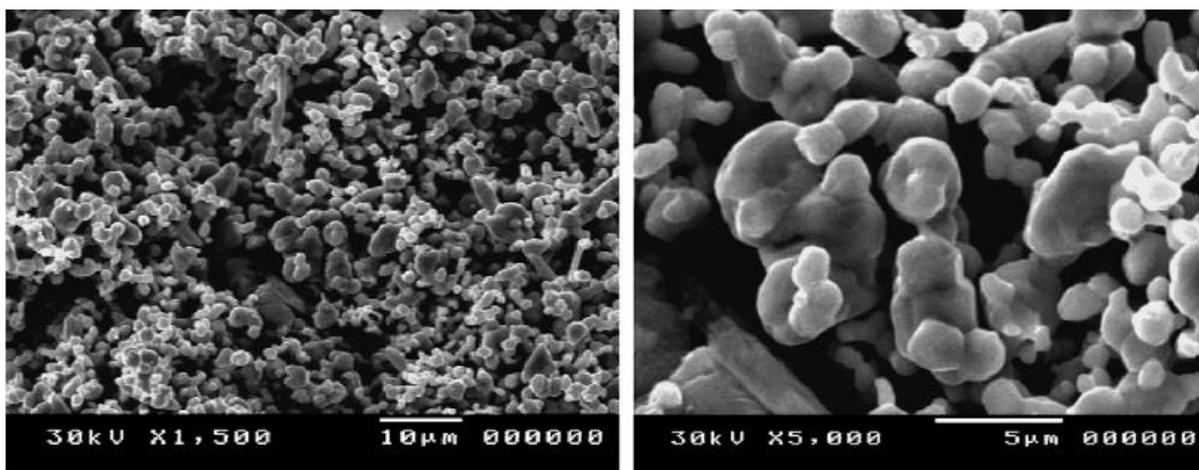
Para o estudo realizado por Abdel Aal e Farghaly (2007) a cementação com zinco resultou em prata cristalina pura de acordo com análises de difração de raios (DRX) conforme Figura 10. O tamanho de cristal calculado foi 70,8 nm. Partículas esféricas de prata puderam ser visualizadas através de MEV conforme Figura 11.

Figura 10 - Espectro de DRX de pó de prata obtido a partir de filme fotográfico



Fonte: (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007)

Figura 11 - Pó de prata via MEV obtido a partir de filme fotográfico

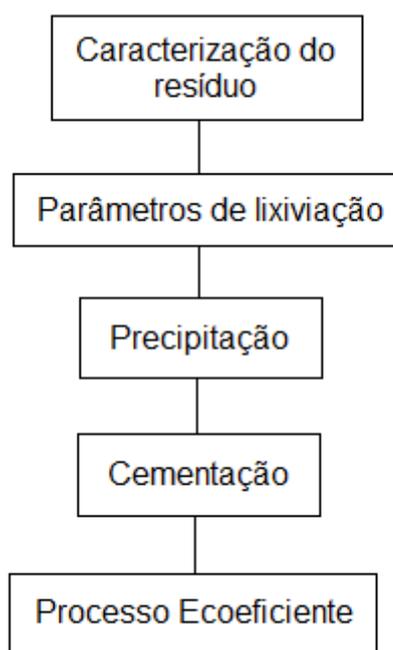


Fonte: (ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007)

3 METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a rota de execução do trabalho em sua forma experimental, atendendo aos objetivos determinados na introdução desta dissertação conforme o fluxograma da Figura 12. As etapas desenvolvidas para determinação de prata no resíduo e metodologia ecoeficiente estão baseadas na revisão bibliográfica e podem ser resumidas através dos fluxogramas encontrados nas Figuras 18 e 20 respectivamente.

Figura 12 - Fluxograma geral



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

A caracterização do CFI envolve as etapas de desmontagem do teclado para verificação da porcentagem em massa do circuito, cominuição da amostra, caracterização granulométrica do material cominuído e determinação da quantidade de prata por quilograma de resíduo.

3.1.1 Desmontagem

A sucata de teclados foi coletada para caracterização inicial. Foram recolhidos 20 teclados de diferentes gerações, marcas e modelos. Para realizar os ensaios 4,5 kg de circuitos flexíveis de teclado foram doados pela empresa AMBE.

Os teclados, Figura 13, foram desmontados manualmente e as partes pesadas para determinar as porcentagens de carcaça polimérica, carcaça metálica, silicone, placa de circuito impresso, cabo, filme polimérico contendo prata e filme polimérico de separação.

Figura 13 - Teclados para desmontagem

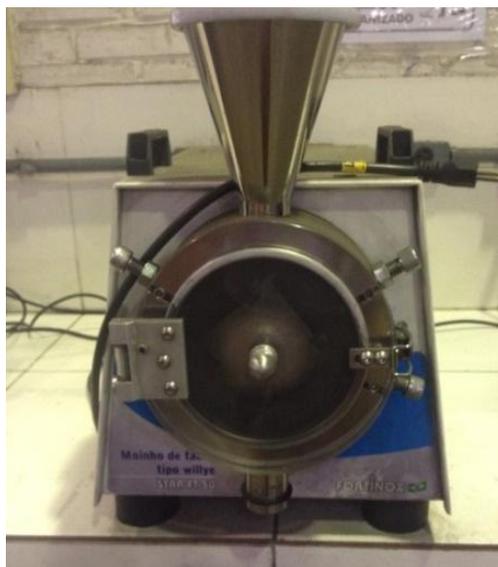


Fonte: Foto da autora, 2018.

3.1.2 Cominuição

Uma amostra de 2kg de CFI foi picotada manualmente com uma tesoura até um tamanho médio de 1 cm x 1 cm. A amostra picotada foi cominuída em moinho de facas tipo Willye Star ft 50 com peneira de orifício circular de 2 mm de diâmetro conforme Figura 14.

Figura 14 - Moinho de Facas



Fonte: Foto da autora, 2018.

3.1.3 Caracterização Granulométrica

Para caracterização granulométrica 100 g de CFI cominuído foram peneirados utilizando-se as peneiras 1 mm e 0,5 mm com agitador A Brazinox conforme Figura 15.

Figura 15 - Agitador de peneiras

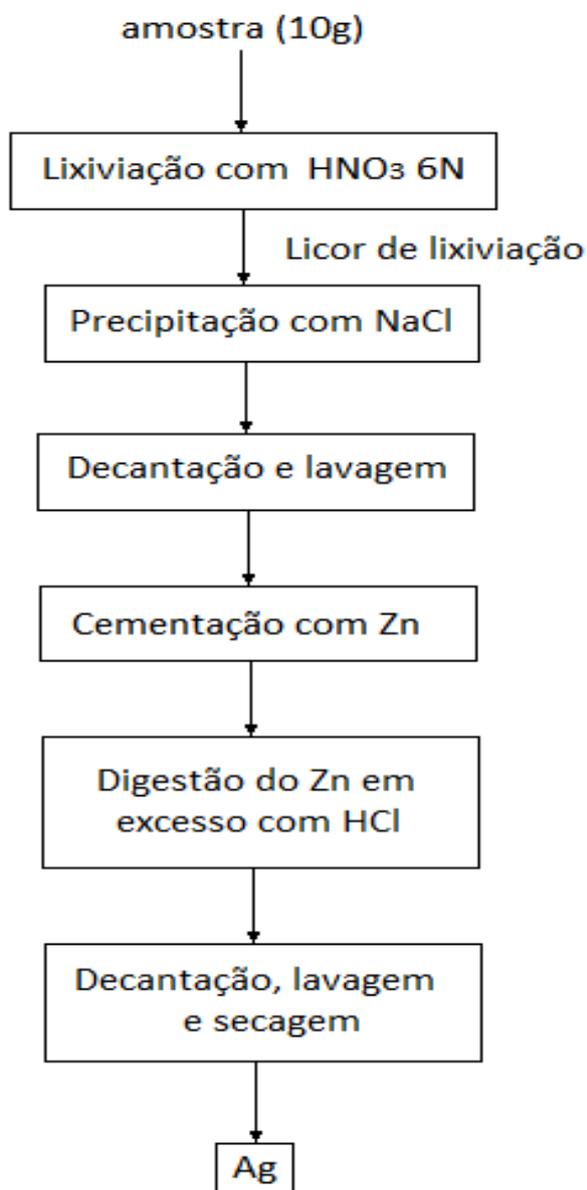


Fonte: Foto da autora, 2018.

3.1.4 Determinação de prata no resíduo

O fluxograma que descreve a determinação de prata no resíduo está descrito na figura 16.

Figura 16 - Fluxograma para determinação da prata no resíduo



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Para determinar a quantidade aproximada de prata no resíduo 10 g de amostra foram atacadas com 100 mL de HNO₃ de concentração 6 N, à temperatura de 60 °C por 1 hora. O ensaio foi realizado em um agitador magnético marca Fisaton, conforme Figura 17, com velocidade de rotação constante, nível 7 do equipamento, em Becker de 500 mL e banho maria para manter a temperatura uniforme durante o ensaio.

Figura 17 - Agitador magnético



Fonte: Foto da autora, 2018.

Ao término do ensaio o conteúdo do Becker foi filtrado em filtro de papel com diâmetro de abertura de $12,5 \mu\text{m}$. À parte líquida, contendo nitrato de prata, foi adicionado cloreto de sódio em excesso para precipitar a prata na forma de cloreto de prata. O cloreto de prata é decantado e lavado com água destilada para realização da cementação com pó de zinco em excesso. A solução contendo cloreto de prata e zinco é agitada para que o deslocamento da prata pelo zinco ocorra. Adicionou-se ácido clorídrico concentrado à mistura para digerir o zinco em excesso. A prata obtida foi decantada, lavada com água deionizada e seca em estufa na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. A massa de prata na amostra foi determinada através de balança de precisão ($0,1 \text{ mg}$) marca Shimadzu modelo AY220 conforme Figura 18.

Figura 18 - Balança de precisão



Fonte: Foto da autora, 2018.

O valor encontrado na pesagem representa um valor aproximado da quantidade de prata contida em 10 g de amostra. Este valor aproximado é o parâmetro utilizado para determinar a concentração de KSCN a ser utilizado na titulação que determinará, de forma mais precisa, a quantidade de prata na amostra.

Para a determinação mais precisa da quantidade de prata no resíduo amostras de 10 g de CFI cominuídos foram submetidas ao ataque com ácido nítrico (50 mL) de acordo com as condições propostas a seguir, por um período inicial de 10 minutos. O procedimento foi repetido acrescentando-se 10 minutos ao tempo total até que se atinja o patamar de recuperação. Este patamar é indicado pela repetição do resultado obtido na titulometria, descrita a seguir, para o seguinte conjunto de parâmetros iniciais:

- Relação sólido-líquido: 1:5 (g:mL)
- Concentração: 1N
- Temperatura: 60°C

Ao término da lixiviação o conteúdo do Becker foi filtrado em filtro de papel com diâmetro de abertura de 12,5 μ m. O licor de lixiviação contendo nitrato de prata foi titulado para determinação da quantidade de prata. O método de titulometria escolhido foi o método de Volhard uma vez que este, ao contrário do método de Mohr, não é afetado pelo pH baixo que o ácido nítrico proporciona, permitindo a

aplicação em meio fortemente ácido necessário para evitar a hidrólise do íon Fe (III). Uma solução saturada de sulfato de amônio e Ferro III foi utilizada com indicador para esta titulação. O tiocianato de potássio reage com a prata formando um precipitado branco de acordo com a equação (21). Quando toda a prata for consumida verifica-se uma coloração vermelho-tijolo persistente indicando o ponto de virada conforme reação (22) (VOGEL, 2002), como mostra a Figura 19. Através da estequiometria de reação é possível determinar a quantidade de prata de acordo com o tiocianato consumido indicado pela bureta graduada de 25 mL.

Figura 19 - Titulação de prata com tiocianato de potássio



Fonte: Foto da autora, 2018.



3.2 PARÂMETROS DE LIXIVIAÇÃO

Para determinar os parâmetros ideais de lixiviação de CFI foram analisados o comportamento de três variáveis do processo: Temperatura, concentração do ácido nítrico, e relação sólido/líquido. Para cada ensaio 10 g de amostra foram submetidas ao ataque ácido de acordo com as condições propostas por 10 minutos. A amostra foi filtrada e titulada conforme descrito no item anterior. O procedimento é repetido acrescentando-se 10 minutos ao tempo total até que se atinja o patamar de recuperação de prata determinado no procedimento anterior, ou ao ultrapassar 60 minutos de ensaio.

3.2.1 Temperatura

O conjunto de parâmetros iniciais no qual apenas a temperatura foi alterada foi:

- Relação sólido-líquido: 1:5 (g:mL)
- Concentração: 2 N
- Temperatura: 25; 40 e 60 °C

3.2.2 Concentração de HNO₃

O conjunto de parâmetros iniciais no qual apenas a concentração foi alterada foi:

- Relação sólido-líquido: 1:5 (g:mL)
- Temperatura: 60 °C
- Concentração: 1; 1,5; 2; 2,5 e 3 N

3.2.3 Relação sólido líquido

O conjunto de parâmetros iniciais no qual apenas a relação sólido/líquido foi alterada foi:

- Concentração: 1 e 1,5 N
- Temperatura: 60 °C
- Relação sólido-líquido: 1:5 e 1:10 (g:mL)

3.3 PRECIPITAÇÃO

A prata contida no licor de lixiviação é precipitada na forma de AgCl utilizando-se NaCl em excesso. O precipitado é decantado e lavado com água destilada.

3.4 CEMENTAÇÃO

O processo de cementação fecha o ciclo de recuperação de prata do CFI seguido apenas da secagem em estufa. A cementação foi realizada utilizando-se pó de zinco em excesso (1 g) como recomendado por Aktas, Morcali e Yucel (2013).

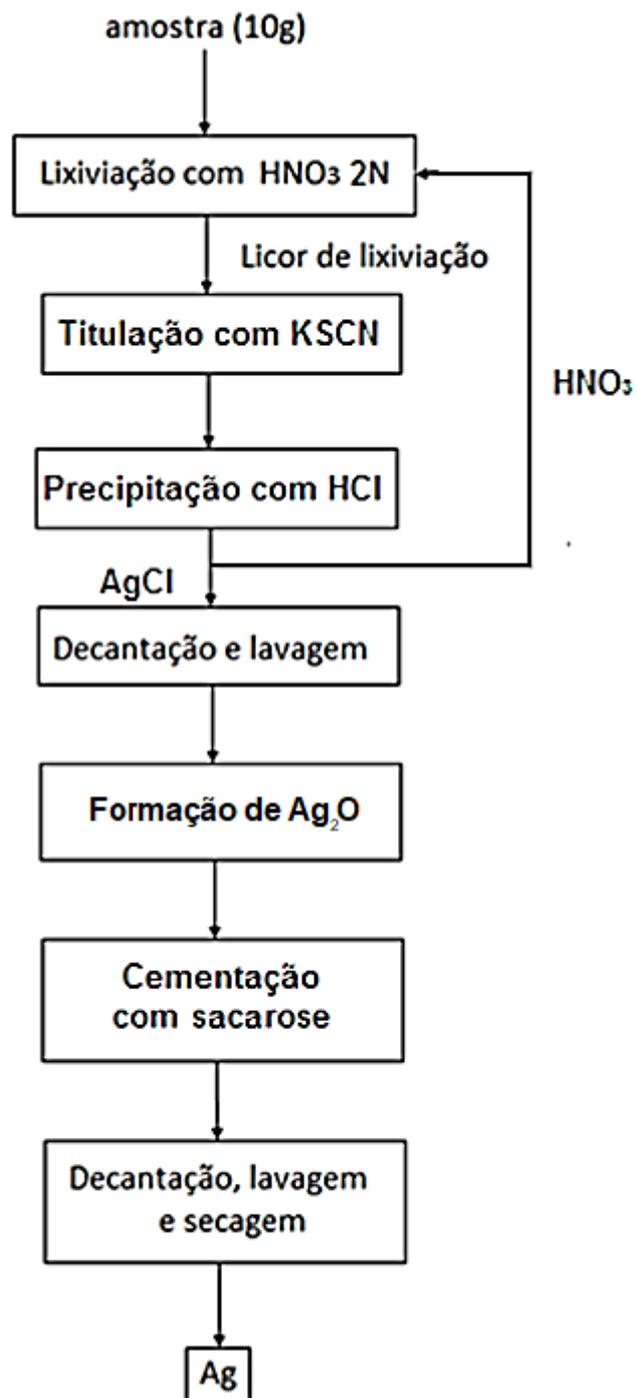
A solução contendo cloreto de prata e zinco é agitada para que o deslocamento da prata pelo zinco ocorra. Adicionou-se ácido clorídrico concentrado à mistura para digerir o zinco em excesso. A prata é então decantada, lavada com água deionizada e seca em estufa na temperatura de 60 °C por 24 horas.

As amostras de prata obtidas por cementação com zinco foram analisadas através de FRX para os elementos Ag, Zn, Cr, Sb, Sn, Cd, Pb, Ru, Mo, Nb, Zr, Bi, Pb, Se, Au, W, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, V, Ti, Al, S, P, Si, Mg utilizando-se o equipamento Thermo Fisher Scientific pertencente ao LACOR - Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais. Imagens do pó obtido foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca SHIMADZU modelo SSX-550 pertencente ao LAMEF - laboratório de metalurgia física da UFRGS.

3.5 PROCESSO ECOEFICIENTE

Para tornar o processo ecoeficiente foi desenvolvida uma metodologia de processo na qual o agente lixiviante pode ser regenerado na etapa de precipitação, e reutilizado no processo. Este procedimento evita o lançamento de efluentes e um alto consumo do ácido nítrico. A etapa de cementação desenvolvida para este processo também buscou utilizar um agente redutor de baixo custo e fonte renovável. A sacarose foi utilizada neste processo na forma de açúcar refinado de mercado. O fluxograma que representa esquematicamente este processo pode ser conferido na Figura 20.

Figura 20 - Fluxograma de processo ecoeficiente para recuperação de prata



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3.5.1 Lixiviação

A lixiviação foi realizada com os parâmetros otimizados analisados na etapa anterior:

- Relação sólido-líquido: 1:5 (g:mL)
- Concentração: 2 N
- Temperatura: 60 °C
- Tempo: 30 Minutos

3.5.2 Precipitação

Na etapa de precipitação o HCl é responsável por precipitar a prata na forma de AgCl e regenerar o ácido nítrico conforme equação 23.



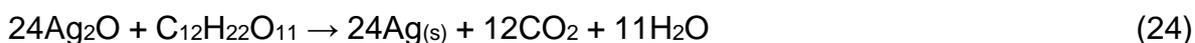
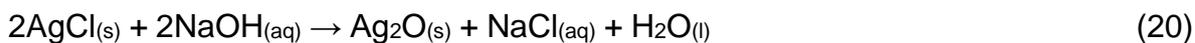
A quantidade de HCl a ser utilizada na etapa de precipitação é função da quantidade de prata no licor de lixiviação e não deve ultrapassar a relação estequiométrica da reação para evitar que íons Cl^- retornem para a solução de lixiviação inicial comprometendo-a (a presença de uma pequena quantidade de nitrato de prata na solução de retorno é garantia de que todo o Cl^- foi consumido). Para determinar a concentração de prata uma amostra é retirada do licor de lixiviação e titulada com KSCN. Uma vez conhecido o número de mols/L de prata no lixiviado é possível determinar o volume e concentração do HCl.

Após a formação do AgCl o mesmo foi decantado e separado do HNO_3 que retorna para o ciclo após ter sua concentração ajustada. A concentração do agente lixiviante de retorno é determinada através de titulação com NaOH utilizando fenolftaleína como indicador.

Esta operação foi realizada com três amostras contendo 10 g de CFI. A lixiviação com reuso de efluente ocorreu a partir da segunda amostra. A capacidade lixiviante foi analisada de acordo com a quantidade de prata em cada amostra através de titulação com KSCN antes da etapa de adição de HCl.

3.5.3 Cementação com sacarose

O processo de cementação com sacarose foi utilizado para comparação com o processo utilizando zinco. Os processos se diferenciam após a etapa de precipitação com NaCl e HCl. Para a cementação com prata foi necessário utilizar uma solução de Hidróxido de Sódio 5 mol/L para produzir o Ag₂O conforme equação 20. O óxido de prata é então reduzido à prata utilizando-se açúcar refinado em excesso como indica a reação 24.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho experimental os quais serão discutidos e ponderados sob uma perspectiva eminentemente analítica.

4.1 Caracterização do resíduo

4.1.1 Desmontagem e Caracterização

20 teclados foram desmontados manualmente conforme Figura 21. As partes agrupadas para pesagem foram divididas em:

1. CFI
2. Filme de separação
3. Silicone
4. Parafusos
5. Placa de circuito impresso
6. Cabos
7. Carcaça (Polimérica e metálica)

Figura 21 - Teclado desmontado



Fonte: Foto da autora, 2018

A pesagem referente a cada parte encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Partes que compõem a amostra de 20 teclados

Parte	Massa média (g)	Porcentagem média (%)
CFI	271,13	2,23
Filme de separação	124,81	1,03
Silicone	536,03	4,41
Parafusos	140,72	1,16
Placa de circuito impresso	137,35	1,13
Carcaça (Polimérica + metálica)	9719,98 + 1220,02	90,04
Total	12150,22	100

Para a amostra utilizada (20 teclados) o circuito flexível representou 2,23% da massa total.

Os teclados desmontados representam a tendência mundial em reduzir o uso de materiais na sua fabricação. As diferentes gerações de teclados puderam ser identificadas pelo tamanho e peso da carcaça polimérica utilizada, o mesmo vale para o circuito flexível. Foi possível notar, Figura 22, que em alguns teclados a espessura, largura e quantidade da camada de tinta à base de prata utilizada na impressão é maior do que a camada de outros indicando uma redução das mesmas conforme a geração do teclado muda.

Figura 22 - Detalhe da impressão dos circuitos

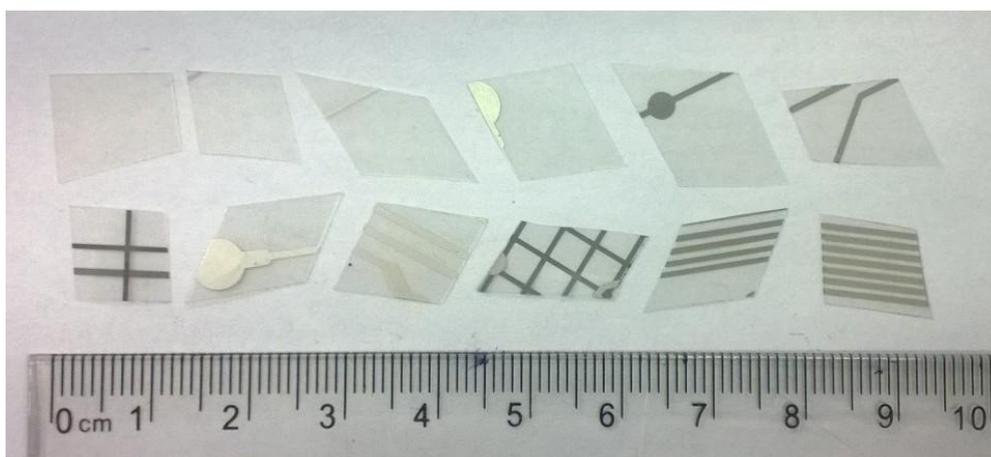


Fonte: Foto da autora, 2018.

4.1.2 Cominuição

Uma amostra de CFI foi picotada manualmente com uma tesoura até um tamanho médio de 1 cm x 1 cm. A amostra picotada apresentou alta heterogeneidade devido ao padrão impresso no circuito flexível conforme indica a Figura 23. Para garantir a homogeneidade as amostras seguintes foram cominuídas em moinho de facas com peneira de orifício circular de 2 mm de diâmetro.

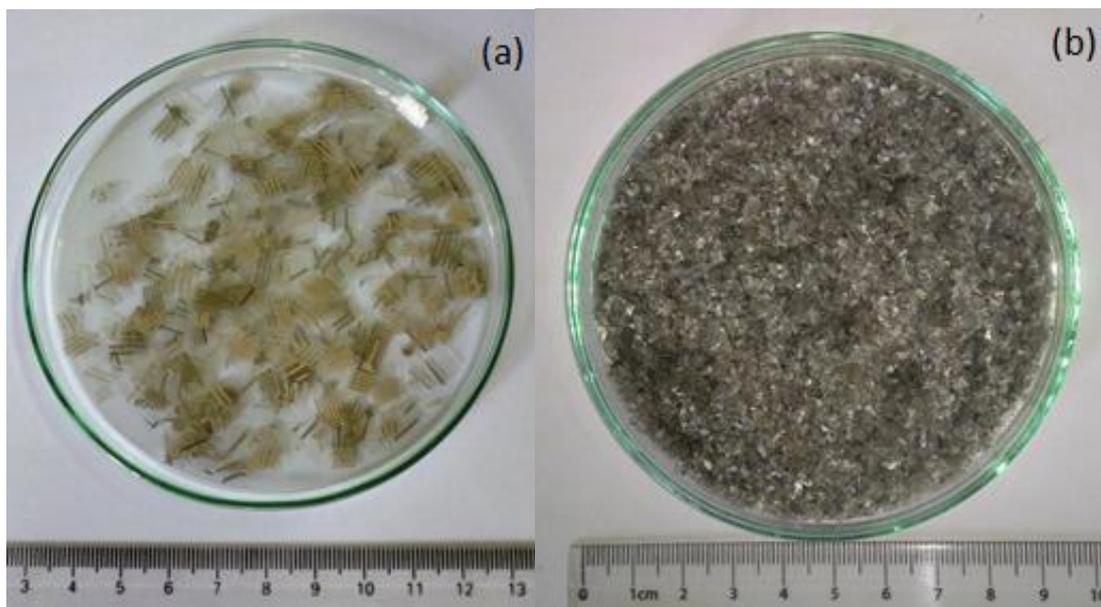
Figura 23 - Padrão impresso no circuito flexível



Fonte: Foto da autora, 2018.

Após a cominuição foi possível retirar amostras mais homogêneas reduzindo o erro nas análises. Esta homogeneidade pôde ser verificada visualmente conforme ilustra a Figura 24.

Figura 24 - Amostras picotada manualmente (a) e cominuída por moinho de facas (b)



Fonte: Foto da autora, 2018.

4.1.3 Caracterização Granulométrica

O moinho de facas se mostrou eficaz para a cominuição deste tipo de amostra. Para caracterização granulométrica 100 g de CFI cominuído foram peneirados utilizando-se as peneiras 1 mm e 0,5 mm conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização granulométrica da amostra de CFI cominuído

	Massa de CFI (g)
Retido na peneira 1 mm	7,18
Retido na peneira 0,5 mm	75,16
Passante Peneira 0,5 mm	17,41
Perda no processo	0,25

A maior parte da amostra cominuída apresentou tamanho entre 0,5 e 1 mm e as perdas ocorreram possivelmente no manuseio do resíduo. O tamanho da amostra é um dos fatores que alteram o parâmetro de relação sólido/líquido da etapa de lixiviação que será analisado no item 4.2.3. Neste trabalho a granulometria não foi utilizado como parâmetro do processo, este dado foi analisado para que se

possa conhecer a capacidade do resíduo de ser cominuído por moinho de facas uma vez que a cominuição aumenta a homogeneidade da amostra.

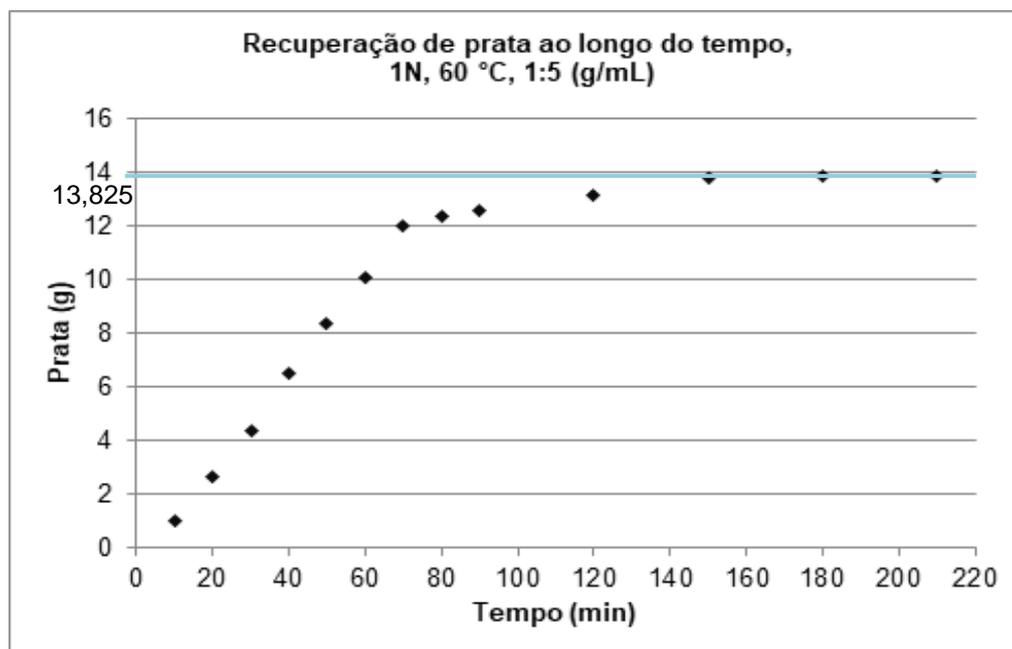
4.1.4 Determinação de prata no resíduo

O ensaio de lixiviação, precipitação com NaCl e cementação da prata com Zn, realizado em triplicata, resultou num conteúdo médio de 0,127 g \pm 0,005 g de prata por 10 g de amostra. Este resultado não corresponde à quantidade de prata na amostra, mas uma aproximação devido às perdas nos processos de filtragem, lavagem e manipulação. Conhecendo a quantidade aproximada de prata na solução foi possível ajustar a concentração de tiocianato de potássio a ser utilizada na titulação do método de Volhard. Foi utilizada uma concentração de 0,001 N de tiocianato de potássio para determinar com maior precisão a quantidade de prata lixiviada o que tornou possível o estudo dos parâmetros de lixiviação.

4.2 PARÂMETROS DE LIXIVIAÇÃO

O ensaio utilizando ácido nítrico de concentração 1 N, sob temperatura de 60 °C mantida em banho maria e relação sólido/líquido de 1:5 (g:mL) foi realizado em triplicata para a obtenção do gráfico indicado na Figura 25. O experimento foi realizado aumentando-se o tempo de ensaio em 10 minutos para cada amostra até que o valor obtido na titulometria permanecesse constante. Para este ensaio o valor médio encontrado foi de 13,825 g \pm 0,036 g de prata para 1 kg de amostra. Na Tabela 6 estão detalhados o percentual em massa de prata recuperada para diferentes resíduos.

Figura 25 - Determinação de prata no resíduo



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Tabela 6 - Porcentagem de massa de prata recuperada a partir de diferentes resíduos

Resíduo	%Ag	Autor
Circuito Flexível Impresso de Teclado	1,38	Esta pesquisa
Pilha Botão	22,6	(AKTAS, 2010).
Módulos Fotovoltaicos	1,4	(DIAS <i>et al.</i> , 2016).
Filmes de Raio-X	1,4 - 1,7	(ABDEL-AAL; FARGHALY, 2007)
Filmes de Raio-X	0,883	(ZHOUXIANG <i>et al.</i> , 2008)

A quantidade de prata no CFI se assemelha à quantidade presente nos módulos fotovoltaicos e supera os dados mais recentes de prata contida em filmes de raio-x. Com este resultado foi possível verificar a influência dos parâmetros de ensaio e verificar quais são mais significativos na recuperação de prata deste resíduo. A escolha dos parâmetros busca uma maior economia de insumos e energia utilizada no processo. Os parâmetros ideais combinam temperatura,

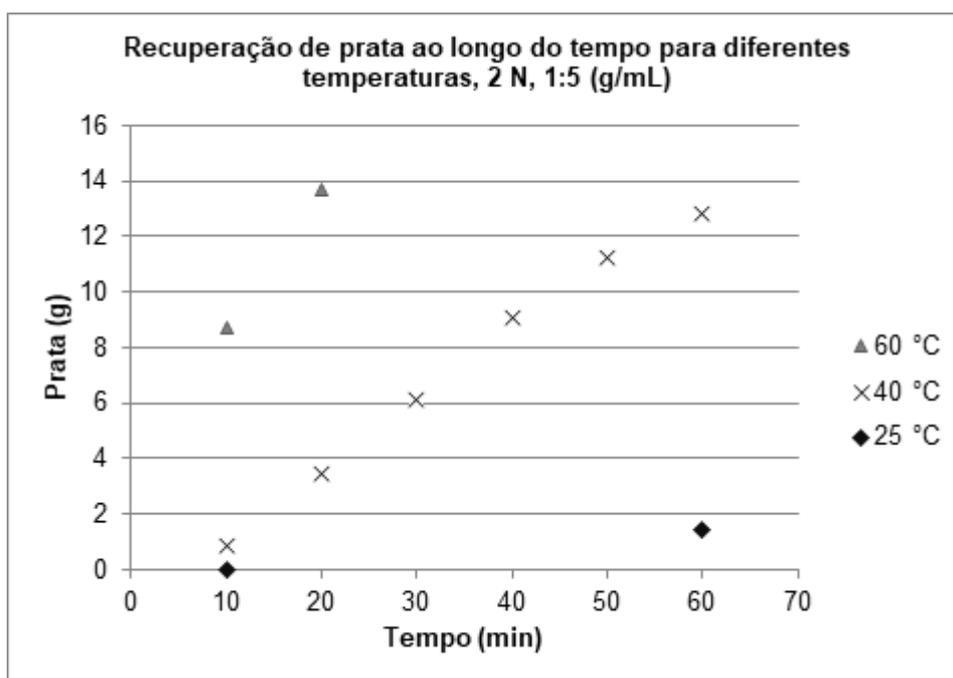
concentração do ácido nítrico, e relação sólido/líquido para que se obtenha a lixiviação máxima da prata no menor tempo possível.

4.2.1 Temperatura

A Figura 26 mostra a quantidade de prata determinada para cada quilograma de resíduo a cada dez minutos de ensaio, sob diferentes temperaturas. Este ensaio foi realizado utilizando ácido nítrico 2 N com uma relação sólido/líquido de 1:5 (g/mL).

A temperatura se mostrou como um fator de grande impacto na lixiviação. Primeiramente o ensaio foi realizado à temperatura ambiente (25 °C) por 60 minutos. Nestas condições apenas 1,474 g de amostra puderam ser recuperadas o que representa menos de 10 % do valor esperado. Na temperatura de 40 °C foi possível identificar a evolução da cinética de lixiviação em função da temperatura. Em 60 minutos de ensaio, nestas condições, 12,818 gramas de prata por quilo de amostra puderam ser recuperadas, atingindo aproximadamente 93% do conteúdo de prata da amostra. Na temperatura de 60 °C ao tempo de ensaio, 20 minutos, a totalidade de prata existente no resíduo havia sido lixiviada.

Figura 26 - Relação de prata obtida ao longo do tempo para diferentes temperaturas



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

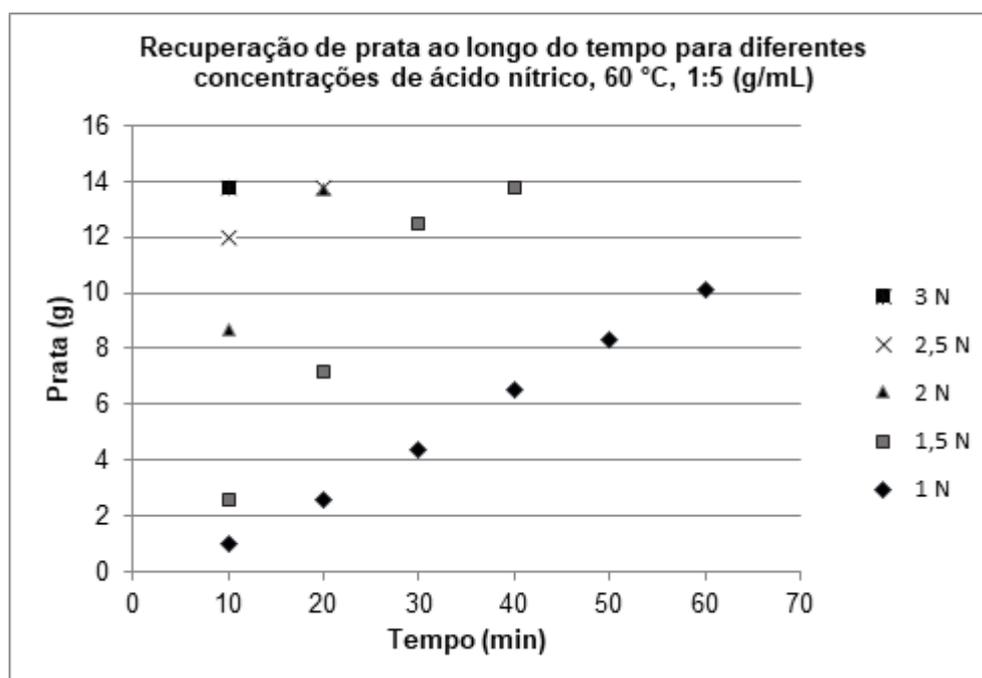
A temperatura de lixiviação é um dos pontos chave para se verificar a viabilidade econômica de um processo de recuperação. Temperaturas acima de 60 °C não foram testadas para se evitar perda de agente lixiviante por evaporação e um alto consumo energético.

4.2.2 Concentração de HNO₃

A Figura 27 mostra a quantidade de prata determinada para cada quilograma de resíduo a cada dez minutos de ensaio, em diferentes concentrações de ácido nítrico. Este ensaio foi realizado a 60 °C com uma relação sólido líquido de 1:5 (g/mL).

A variação da concentração de ácido nítrico se mostrou como outro fator de grande impacto na lixiviação. Na concentração de 1 N, após o período pré-determinado para o fim do ensaio de 60 minutos, a prata não havia sido lixiviada em sua totalidade. Ao se aumentar a concentração de ácido o tempo necessário para que ocorra a lixiviação máxima da prata diminui. Para o tempo mínimo utilizado nos testes, 10 minutos, a amostra lixiviada com ácido nítrico a 3 N já havia atingido o valor estipulado como máximo para a extração de prata da solução.

Figura 27 - Relação de prata obtida ao longo do tempo para diferentes concentrações de HNO₃



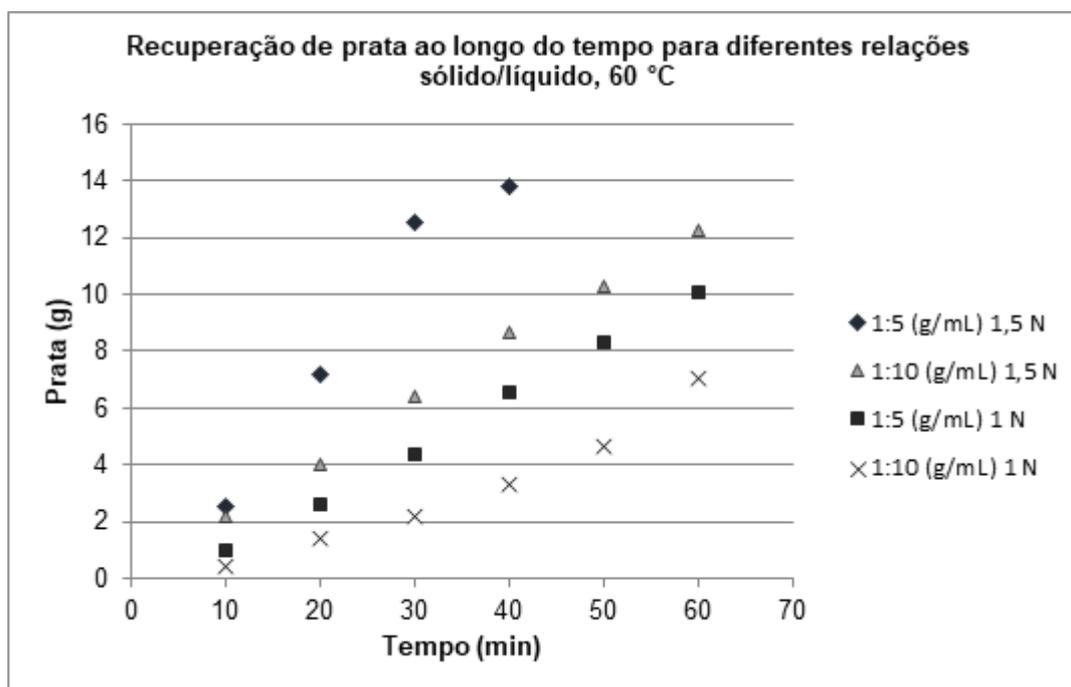
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Com este ensaio foi possível determinar que a concentração máxima de ácido para que a lixiviação ocorra rapidamente (menos de 10 minutos) foi estimada em 3 N, sob temperatura de 60 °C e relação sólido/líquido de 1:5 (g/ml). Novos ensaios com concentrações acima deste valor não se fizeram necessárias pois resultariam apenas em um consumo maior de ácido para um tempo de ensaio que já é pequeno e não precisa ser reduzido.

4.2.3 Relação sólido líquido

A Figura 28 mostra a quantidade de prata obtida para cada quilograma de resíduo a cada dez minutos de ensaio, sob diferentes relações entre amostra sólido, e o agente lixiviante líquido. As relações sólido/líquido utilizadas foram 1:5 e 1:10. Este ensaio foi realizado utilizando-se ácido nítrico nas concentrações de 1 N e 1,5 N sob temperatura de 60 °C.

Figura 28 - Relação de prata obtida ao longo do tempo para diferentes relações sólido/líquido



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Para as duas concentrações de ácido a relação com menos agente lixiviante por amostra, 1:5 g/mL, apresentou maior lixiviação. Este resultado pode indicar que o atrito entre as partículas da amostra, maior nos ensaios com menos agente lixiviante, é um fator mais significativo do que a quantidade de ácido nítrico por

grama de amostra. O atrito possivelmente promove a liberação da prata adjacente ao polímero do circuito e com isso uma maior quantidade de prata é lixiviada em menos tempo. Este comportamento foi verificado nas duas condições de concentração de ácido utilizadas.

4.3 PRECIPITAÇÃO

Após a análise dos parâmetros de lixiviação iniciou-se a etapa de precipitação. Ao licor de lixiviação contendo nitrato de prata adicionou-se cloreto de sódio em excesso. O íon cloreto irá reagir com o Ag^+ para formar o precipitado branco, cloreto de prata, mostrado na Figura 29. Este precipitado foi então decantado e lavado com água deionizada para ser cementado.

Figura 29 - Precipitado branco, AgCl



Fonte: Foto da autora, 2018.

4.4 CEMENTAÇÃO

A cementação da amostra através do zinco foi realizada utilizando-se zinco em pó p.a. em meio ácido (HCl 1N). Excesso de zinco (1 g) foi utilizado para a redução da prata. A amostra foi aquecida a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas para que toda a prata fosse reduzida a zinco. A reação de substituição ocorre devido à grande diferença de potencial conforme equações 24, 25 e 26.





O zinco remanescente na solução foi dissolvido com HCl concentrado. A prata obtida foi decantada, lavada com água deionizada e seca em estufa a 60°C por 24 horas conforme Figura 30.

Figura 30 - Amostra de prata obtida através de cementação com zinco



Fonte: Foto da autora, 2018.

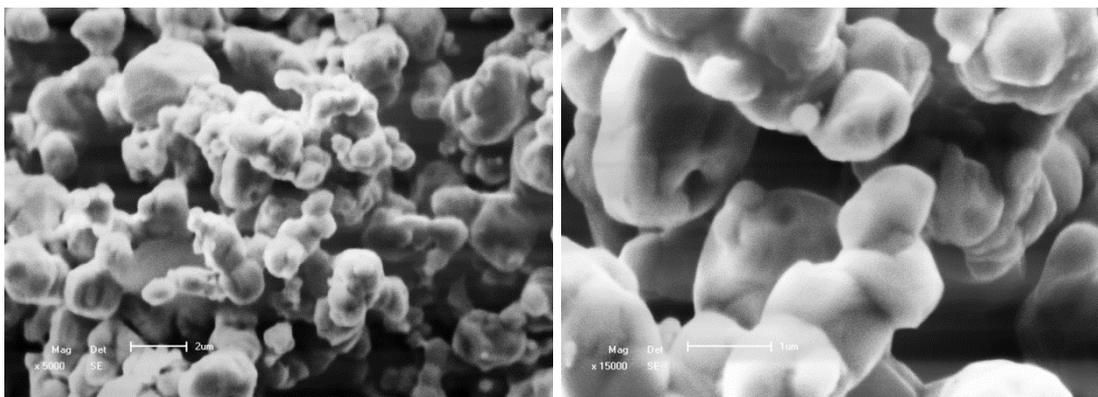
A análise de FRX realizada na amostra mostra, conforme Tabela 7, que uma prata com 99,46% de pureza foi obtida pelo processo de cementação com zinco. Apesar de presente na amostra, o zinco, com 0,028% não é o contaminante presente em maior quantidade. O bário, com 0,171% é o elemento mais encontrado na impureza, seguido de paládio, 0,062% e cádmio, 0,055%. Este resultado pode ser verificado no Apêndice.

Tabela 7 - Análise de FRX para amostra cementada com zinco

	Ag	Zn	Ba	Cd	Pd	Ti
%	99,46	0,028	0,171	0,055	0,062	0,007
Erro	0,138	0,008	0,038	0,013	0,012	0,002

As imagens obtidas pelo MEV, Figura 31, mostram um pó de prata com tamanho e morfologia muito semelhante ao relatado por Abdel Aal e Farghaly (2007). O formato esférico das partículas aglomeradas indicam uma morfologia que pode ser classificada como amorfa.

Figura 31 - Pó de prata via MEV para cementação com zinco (aumentos de 5000 e 15000x)



Fonte: Foto da autora, 2018.

4.5 REUSO DO EFLUENTE

Para tornar o processo ecoeficiente foi desenvolvida uma metodologia de processo na qual o agente lixiviante pode ser regenerado e reutilizado, evitando um alto consumo de ácido nítrico e o conseqüente lançamento de efluentes. A etapa de cementação desenvolvida para este processo buscou utilizar o açúcar refinado, um agente redutor de baixo custo e de fonte renovável.

4.5.1 Lixiviação

A lixiviação foi realizada com os parâmetros otimizados obtidos na etapa anterior.

- Relação sólido-líquido: 1:5 (g:mL)
- Concentração: 2 N
- Temperatura: 60 °C
- Tempo: 30 min

4.5.2 Precipitação

Na etapa de precipitação o HCl é responsável por precipitar a prata na forma de AgCl e regenerar o ácido nítrico. A quantidade de HCl a ser utilizada na etapa de precipitação é função da quantidade de prata no licor de lixiviação e não deve ultrapassar a relação estequiométrica da reação. Para este cálculo foi utilizado o valor de 13,825 g \pm 0,036 g de prata por quilograma de amostra que representa 0,0256 mols de prata por litro de solução lixiviada, e 0,00128 mols de prata em 0,05 litros. Conforme equação (27), 1 mol de HCl reage com 1 mol de AgNO₃ para obtenção do AgCl. Utilizando HCl 1 mol/L seria necessário 1,28 mL do ácido para precipitar toda a prata, porém como este valor de massa de prata não é constante foi utilizado o valor de 1,25 mL que não ultrapassa o limite inferior com desvio padrão da prata obtida.

A presença de HCl na solução após a reação com AgNO₃ não é esperada, porém pode ser verificada ao se adicionar AgNO₃ na mistura e verificar se ocorre turbidez. A turbidez indica que AgCl foi formado e que, portanto, foi utilizada uma quantidade maior do que a relação estequiométrica. Caso não ocorra turbidez o ácido nítrico está pronto para retornar ao processo.

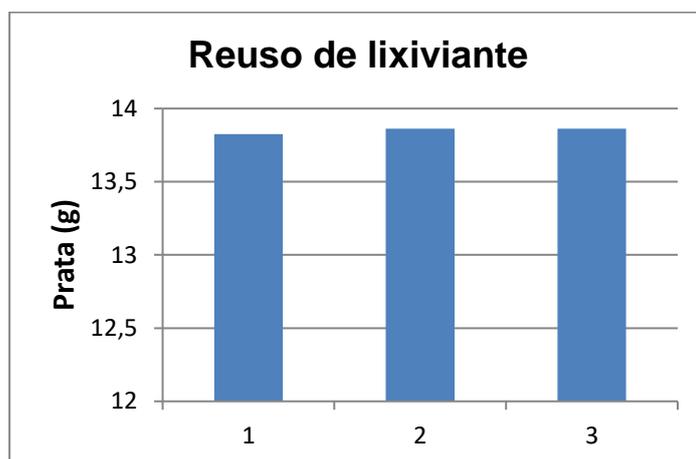
Após a formação do AgCl o mesmo foi decantado e separado do HNO₃ que retorna para o ciclo após de ter sua concentração ajustada. O ajuste de concentração do HNO₃ de retorno foi realizado após titulação da amostra de ácido com hidróxido de sódio utilizando-se fenoftaleína como indicador.

A quantidade de prata obtida ao final do processo é função da quantidade de HCl utilizada na precipitação. Para cada etapa de precipitação o HNO₃ de retorno será acompanhado por uma quantidade pequena de prata na forma de AgNO₃ que não foi precipitada. Ao longo do tempo se faz necessária uma nova titulação da amostra lixiviada e ajuste da quantidade de HCl para a precipitação deste licor mais rico em AgNO₃. Este dado não foi estudado neste ensaio que buscava apenas a verificação da capacidade lixivante do HNO₃ de retorno.

A capacidade lixivante foi analisada de acordo com a quantidade de prata em cada amostra através de titulação com KSCN, antes da etapa de adição de HCl.

A Figura 32 nos mostra a quantidade de prata contida em cada solução lixiviada com HNO_3 de retorno para 1, 2 e 3 ciclos de retorno, indicando que o ácido nítrico não apresentou perda de sua capacidade lixiviante.

Figura 32 - Quantidade de prata obtida através de solução de retorno para 1, 2 e 3 ciclos de retorno



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Para este ensaio foram utilizados aproximadamente 60 mL de HNO_3 2 N no lugar dos 150 mL necessários para realizar os ensaios sem retorno. As perdas de HNO_3 ocorridas nos ensaios, aproximadamente 5 mL em cada, se devem à evaporação do ácido durante a lixiviação e ao ácido que não foi vertido na decantação para que não se perdesse o AgCl cementado. Estas perdas podem ser minimizadas com o uso de equipamentos como centrífugas e filtros no caso de uma aplicação industrial. É possível inferir com este resultado que quanto mais procedimentos de lixiviação com ácido nítrico de retorno forem realizados, maior será a economia no processo. Desta forma um procedimento simples, que não exige equipamentos específicos, obteve sucesso no ponto de vista ambiental e de alta aplicabilidade na indústria, uma vez que o treinamento de funcionários para execução de procedimentos de titulação é simples.

4.5.3 Cementação com sacarose

O processo de cementação com sacarose foi utilizado como uma alternativa de baixo custo ecoeficiente se comparada à cementação com zinco. Os processos se diferenciam após a etapa de precipitação. Para a cementação com sacarose foi

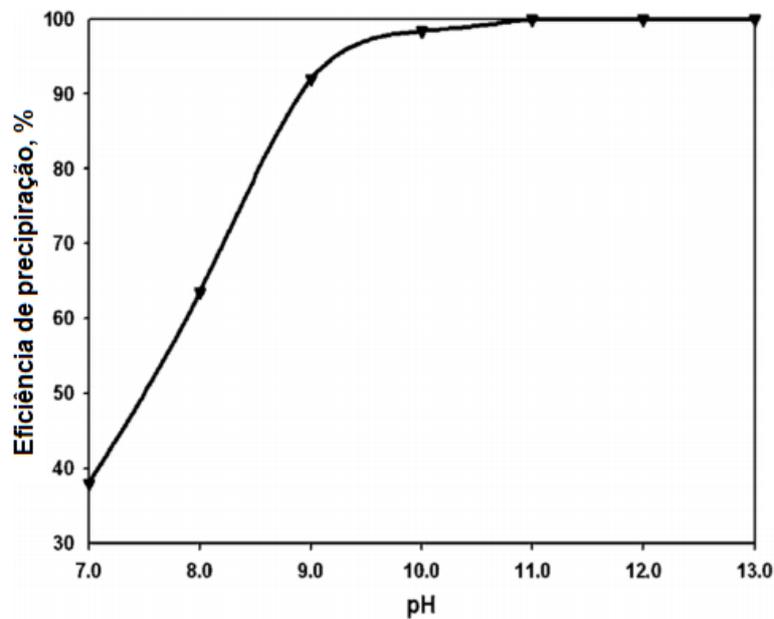
necessário utilizar uma solução de Hidróxido de Sódio 1 N para promover a reação de formação do Ag_2O conforme mostra a Figura 33. O pH de maior eficiência para esta reação de precipitação ocorre em valores acima de 11 de acordo com a pesquisa de Aktas, Morcali e Yucel (2010) indicada na Figura 34. Neste ensaio um pH igual à 12 foi verificado utilizando-se papel tornassol.

Figura 33 - Óxido de prata Ag_2O



Fonte: Foto da autora, 2018.

Figura 34 - Eficiência de precipitação da prata pela variação de pH



Fonte: (AKTAS, MORCALI, YUCEL, 2013)

O óxido de prata é então reduzido à prata utilizando-se açúcar refinado em excesso a uma temperatura de 60 °C. A prata obtida foi decantada, lavada com água deionizada e seca em estufa a 60 °C por 24 horas conforme Figura 35.

Figura 35 - Amostra de prata obtida através de cementação com sacarose



Fonte: Foto da autora, 2018.

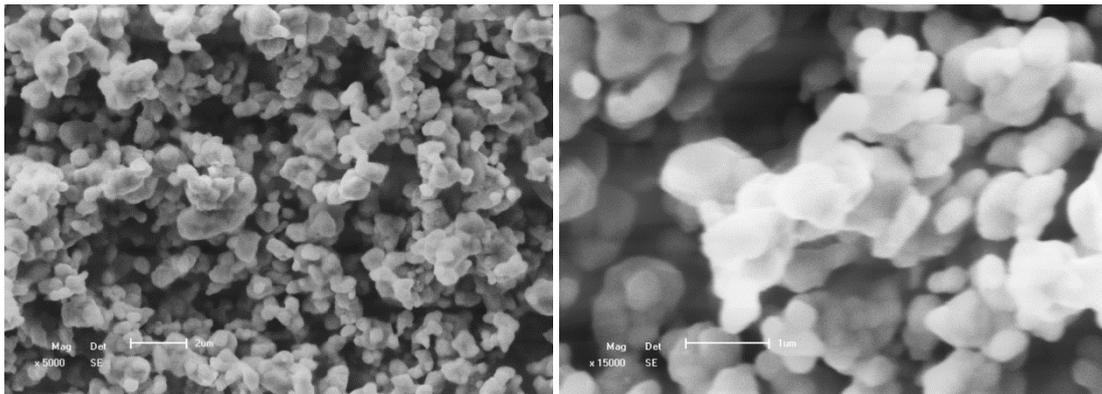
A análise de FRX realizada na amostra revela, conforme Tabela 8, que uma prata com 99,78% de pureza foi obtida pelo processo de cementação com sacarose. A prata obtida através deste processo se mostrou mais pura do que a obtida a partir do zinco. Para este processo o bário foi o elemento mais encontrado na impureza, com 0,082%, seguido de cádmio, 0,055% e paládio, 0,03%. Estes dados revelam que as impurezas encontradas no pó de prata obtido são provenientes do resíduo. Um refino eletrolítico seria o procedimento necessário para se obter uma prata com pureza superior a 99,99%, porém a pureza obtida pelo procedimento aqui estudado já encontra uma série de aplicações, como na indústria de joalheria. Este resultado pode ser verificado no Apêndice.

Tabela 8 - Análise de FRX para amostra cementada com zinco

	Ag	Cr	Ba	Cd	Pd	Ti
%	99,783	0,026	0,082	0,055	0,030	0,007
Erro	0,162	0,011	0,040	0,013	0,015	0,003

As imagens obtidas pelo MEV, Figura 36, nos mostram um pó de prata de morfologia muito semelhante ao encontrado na cementação com zinco relatado no item 4.4, porém com um tamanho menor. O formato esférico das partículas aglomeradas indica uma morfologia que pode ser classificada como amorfa.

Figura 36 - Pó de prata via MEV para cementação com sacarose (aumentos de 5000 e 15000x)



Fonte: Foto da autora, 2018.

5 CONCLUSÕES

Com este trabalho as seguintes conclusões foram obtidas:

1) A amostra de circuito flexível impresso, um resíduo eletroeletrônico proveniente de teclados de computador, foi caracterizada quanto à quantidade de prata contida na tinta usada para impressão do circuito. Um teor médio de 13,825 gramas de prata para cada quilograma de CFI foi obtido.

2) A temperatura de lixiviação apresentou o comportamento esperado no qual o seu aumento implica em maior liberação de prata na solução. Não foi necessário atingir temperaturas superiores a 60 °C para se obter a recuperação máxima de prata em tempos inferiores a 20 minutos ao se trabalhar com uma concentração de 2 N e relação sólido/líquido de 1:5 (g/mL).

3) Sob temperatura de 60 °C e relação sólido/líquido de 1:5 (g/mL) a concentração do ácido nítrico também apresentou um comportamento esperado no qual o seu aumento implicou em maior liberação de prata na solução. A concentração máxima utilizada no ensaio, 3 N, foi capaz de solubilizar a totalidade da prata na amostra no tempo mínimo de ensaio de 10 minutos.

4) A relação sólido/líquido apresentou comportamento oposto ao relatado nos experimentos citados nas referências. Quando se trabalha com uma quantidade maior de ácido em relação à amostra. Para as duas concentrações estudadas, 1,5 e 2 N, sob temperatura de 60 °C a condição que apresentou maior lixiviação de prata foi aquela que continha menos ácido em relação ao sólido, de 1:5 (g/mL). Este resultado ocorreu possivelmente devido ao maior atrito entre as partículas da amostra com menor quantidade de agente lixiviante, promovendo a liberação da prata adjacente ao polímero do circuito e com isso uma maior quantidade de prata é lixiviada em menos tempo.

5) Foi possível realizar a cementação da amostra com zinco metálico e obter uma prata com 99,46% de pureza. Os elementos que também foram encontrados na amostra foram zinco 0,028%, bário 0,171%, cádmio 0,055%, paládio 0,062% e titânio 0,007%.

6) Uma metodologia ecoeficiente foi desenvolvida para a recuperação de prata do resíduo de CFI. O uso de HCl na etapa de precipitação promoveu a precipitação da prata na forma de AgCl e regenerou o HNO₃ que pôde ser reutilizado em outro processo de lixiviação.

7) Como etapa final do processo de recuperação ecoeficiente foi possível realizar a cementação da amostra com sacarose e obter uma prata com 99,78% de pureza. Os elementos que também foram encontrados na amostra foram cromo 0,026%, bário 0,082%, cádmio 0,055%, paládio 0,030% e titânio 0,007%. A cementação através do açúcar refinado produziu uma prata com alto teor de pureza, superando a pureza encontrada na cementação com zinco, além de um grão de menor tamanho.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar uma análise de viabilidade econômica para o processo de recuperação ecoeficiente.
- Replicar o estudo em maior escala para que se aproxime de uma escala industrial.
- Pesquisar rotas de reciclagem para o filme de poliéster resultante do processo.
- Estudar os parâmetros de cementação de acordo com o grau de pureza da prata obtida.

REFERÊNCIAS

ABDEL-AAL, E. A.; FARGHALY, F. E. Preparation of silver powders in micron size from used photographic films via leaching-cementation technique. **Powder Technology**, 2007. v. 178, n. 1, p. 51–55.

ABDI - AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos Análise de Viabilidade Técnica e Econômica**. 2012. p. 179.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004, Resíduos sólidos – Classificação**, Rio de Janeiro, 2004.

AKTAS, S. Silver recovery from spent silver oxide button cells. **Hydrometallurgy**, 2010. v. 104, n. 1, p. 106–111.

AKTAS, S.; MORCALI M. H.; YUCEL O. Silver Recovery from Waste Radiographic Films by Cementation and Reduction. **Canadian Metallurgical Quarterly**. 49:2, 147-153, DOI: 10.1179/cmqr.2010.49.2.147. 2013.

ALLFLEX. **Printed Circuit Boards vs Flex Circuits**. Disponível em: <<http://www.allflexinc.com/blog/flexible-printed-circuit-boards-and-flexible-pcbs/>> Acesso em: 16 de Abril de 2017.

AYRES, R. U. Metals recycling: Economic and environmental implications. **Resources, Conservation and Recycling**, 1997. v. 21, n. 3, p. 145–173.

BARRETO, J. **Principais Periféricos**. Disponível em: <<http://www.inf.ufsc.br/~j.barreto/cca/perifer/perifericos.htm>> Acesso em: 16 de abril de 2017.

BAS, A. D.; YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Recovery of silver from X-ray film processing effluents by hydrogen peroxide treatment. **Hydrometallurgy**, 2012. v. 121–124, p. 22–27.

BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M. Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. **Quim. Nova**. 2003. v. 26, n. 4, p. 578–581.

BRASIL. **Lei 12.305/2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**, Brasília, 2010. p. 21.

CHANCEREL, P.; MESKERS, C. E. M.; HAGELÜKEN, C.; ROTTER, V. S. Assessment of precious metal flows during preprocessing of waste electrical and electronic equipment. **Journal of Industrial Ecology**, 2009. v. 13, n. 5, p. 791–810.

CUCCHIELLA, F.; D'ADAMO, I.; KOHB, S. C. L.; ROSA, P. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2015. v. 51, p. 263–272.

DIAS, P.; JAVIMCZIK, S.; BENEVIT, M.; VEIT, H.; BERNARDES, A. M. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. **Waste Management**, 2016. p. 1–6.

FLANDINET, L.; TEDJARA, F.; GHETTAC, V.; FOULETIERA, J. Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. **Journal of Hazardous Materials**, 2012. v. 213–214, p. 485–490.

GAITENS, G. C. **Polymer Thick Film (PTF) Inks**. ABRACI Meeting, 2006. Disponível em <http://www.abraci.org.br/arquivos/ABRACI_Presentation.pdf>.

GILLES, K. **Polymer Thick Film: Today's emerging technology for a clean environment tomorrow**. Springer Science & Business Media, 31 de out de 1995.

GROMOV, O. G. A. P. KUZ'MIN, G. B. KUNSHINA, E. P. LOKSHIN, AND V. T. KALINNIKOV. Electrochemical recovery of silver from secondary raw materials. **Russian Journal of Applied Chemistry**, 2004. v. 77, n. 1, p. 62–66.

GUO, X.; LIU, J.; QIN, H.; LIU, Y.; TIAN, Q.; LI, D. Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion–leaching–separation process. **Hydrometallurgy**, 2015. v. 156, p. 199–205.

HOLLOWAY, P. C.; MERRIAM, K. P.; ETSELL, T. H. Nitric acid leaching of silver sulphide precipitates. **Hydrometallurgy**, 2004. v. 74, n. 3–4, p. 213–220.

JEWELL, E.; HAMBLYN, S.; CLAYPOLE, T.; GETHIN, D. Deposition of High Conductivity Low Silver Content Materials by Screen Printing. **Coatings**, 2015. v. 5, n. 2, p. 172–185.

KELES, O. An optimization study on the cementation of silver with copper in nitrate solutions by Taguchi design. **Hydrometallurgy**, 2009. v. 95, n. 3–4, p. 333–336.

KHALIQ, A.; RHAMDHANI, M. A.; BROOKS, G.; MASOOD, S. Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective. **Journal of Hazardous Materials**, 2014. v. 33, n. 4, p. 219–224.

LOEWEN, R. Small Scale Refining of Jewelers Wastes. United States of America: Met-Chem Research Inc., 1995. 250p.

LOSTETTER, A. B.; BARLOW, F.; ELSHABINI, A.; OLEJNICZAK, K.; ANG, S. Polymer Thick Film (PTF) and flex technologies for low cost power electronics packaging. IWIPP 2000 - **International Workshop on Integrated Power Packaging**, 2000. p. 33–40.

MURPHY, J. A.; ACKERMAN, A. H.; HEEREN, J. K. Recovery of Silver from and Some Uses for Waste Silver Chloride. **Journal of Chemical Education**. Julho 1991. Volume 68, Número 7.

NANOMARKETS REPORT. **Silver Inks and Pastes Markets: 2014 – 2021**. 2014. Disponível em: <<http://www.nanomarkets.net>> Acesso em: 16 de abril de 2017.

NASERI JODA, N.; RASHCHI, F. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. *Separation and Purification Technology*, 2012. v. 92, p. 36–42.

NATUSOMOS. **Serviços**. Disponível em: <<http://natusomos.com.br>>. Acesso em: 16 de Abril de 2017.

NEIKOV, O.; NABOYCHENKO, S. **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications**. Elsevier Science. 2008.

NELEN, D.; MANSHOVEN, S.; PEETERS, J. R.; VANEGAS, P.; D'HAESE, N.; VRANCKEN, K. A multidimensional indicator set to assess the benefits of WEEE material recycling. **Journal of Cleaner Production**, 2014. v. 83, p. 305–316.

NTECH REPORT. **Opportunities for Silver Inks, Pastes and Coatings: 2016 to 2025**. 2016. Disponível em: <https://www.ntechresearch.com/PDF/market_reports.php?reportfor=1926>. Acesso em: 16 de Abril de 2017.

ONGONDO, F. O.; WILLIAMS, I. D.; CHERRETT, T. J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste Management**, 2011. v. 31, n. 4, p. 714–730.

ORTUÑO, N.; CONESA, J. A.; MOLTO, J.; FONT, R. Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal. **Science of the Total Environment**, 2014. v. 499, p. 27–35.

PETROVA, T. M.; TZANEVA, B.; FACHIKOV, L.; HRISTOV, J. Silver recovery from spent photographic solutions by a magnetically assisted particle bed. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 2013. v. 71, p. 83–96.

PLANO. **Plano Estadual de Resíduos Sólidos no Rio Grande do sul**. Rio Grande Sul, 2015.

RADIGUÈS, Q. DE; SANTORO, R.; PROOST, J. Kinetic transitions during Ag and Cu electrorecovery on reticulated vitreous carbon electrodes in flow-by mode. **Chemical Engineering Journal**, 2010. v. 162, n. 1, p. 273–277.

ROJAS, C. E. B. **Reciclagem de sucata de jóias para a recuperação hidrometalúrgica de ouro e prata**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

SATHAIYAN, N. Silver Recovery from Photographic Process Wastes. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2016.

SATHAIYAN, N.; NANDAKUMAR, V.; RAMACHANDRAN, P. Hydrometallurgical recovery of silver from waste silver oxide button cells. **Journal of Power Sources**, 2006. v. 161, n. 2, p. 1463–1468.

SIMON, F. G.; HOLM, O.; BERGER, W. Resource recovery from urban stock, the example of cadmium and tellurium from thin film module recycling. **Waste Management**, 2013. v. 33, n. 4, p. 942–947.

SMART TEXTILE REPORT: **Smart Textiles in Apparel: Markets, Applications and Technologies**. Disponível em: < <https://www.textilemedia.com/assets/report-pdfs/Smart-Textiles-Wearables-June-2017-sample-pages.pdf>> Acesso em: 16 de Abril de 2017.

SUN, Z. H. I.; SUN, Z. H. I.; XIAO, Y.; SIETSMA, J.; AGTERHUIS, H.; VISSER, G.; YANG, Y. Characterisation of metals in the electronic waste of complex mixtures of end-of-life ICT products for development of cleaner recovery technology. **Waste Management**, 2015. v. 35, p. 227–235.

SYED, S. Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. **Waste Management**, 2016. v. 50, p. 234–256.

TIMUR, S.; CETINKAYA, O.; ERTURK, S.; ORHAN, G. Investigating silver cementation from nitrate solutions by copper in forced convection systems. **Minerals & Metallurgical Processing**, 2005. v. 22,4, n. November, p. 205.

THE SILVER INSTITUTE. **Silver Scrap: The Forgotten Fundamental**. 2015. Disponível em: < <https://www.silverinstitute.org/wp-content/uploads/2011/06/SilverScrapReport2015.pdf>> Acesso em: 16 de Abril de 2017.

THE SILVER INSTITUTE. **World Silver Survey 2016 A Summary**. 2016. Disponível em: <<https://www.silverinstitute.org/wp-content/uploads/2011/06/WSS2016Summary.pdf>> Acesso em: 16 de Abril de 2017.

TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, 2012. v. 25, n. 1, p. 28–37.

TYSON, J.; WILSON, T. V. **How Computer Keyboards Work**. Disponível em: <<http://computer.howstuffworks.com/keyboard2.htm>> Acesso em: 16 de Abril de 2017.

UE. **Diretiva 2012/19/UE**. 2012. n. 6, p. 38–71.

VIRAMONTES GAMBOA, G.; MEDINA NOYOLA, M.; LÓPEZ VALDIVIESO, A. Fundamental considerations on the mechanisms of silver cementation onto zinc particles in the Merrill-Crowe process. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2005. v. 282, n. 2, p. 408–414.

VOGEL, A.I. **Análise Química Quantitativa**. 6ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002

ZENG, X.; LI, J. Measuring the recyclability of e-waste: An innovative method and its implications. **Journal of Cleaner Production**, 2016. v. 131, p. 156–162.

ZHOUXIANG, H.; JIANYING, W.; MA, Z.; JIFAN, H. A method to recover silver from waste X-ray films with spent fixing bath. **Hydrometallurgy**, 2008. v. 92, n. 3–4, p. 148-151.

APÊNDICE



Thermo Fisher Scientific
 900 Middlesex Turnpike
 Billerica, MA 01821

Certificate of Verification

XL3t-89512

Reading No 4322
 Mode Electronics Metals
 Time 2017-10-11 11:16
 Duration 53.51
 Units %
 Sigma Value 2
 Sequence Final
 Alloy1 Ag : 0.00
 Result **Fail**
 Flags No Al
 SAMPLE ag
 HEAT
 LOT
 BATCH
 MISC
 NOTE
 User Login LACOR



	%	±	Error
Al	< LOD	:	80.000
Ba	0.171	±	0.038
Sb	< LOD	:	0.031
Sn	< LOD	:	0.181
In	< LOD	:	0.041
Cd	0.055	±	0.013
Pd	0.062	±	0.012
Ag	99.460	±	0.138
Mo	< LOD	:	0.012
Nb	< LOD	:	0.007
Zr	< LOD	:	0.004
Bi	< LOD	:	0.009
Pb	< LOD	:	0.010
Hg	< LOD	:	0.018
Br	< LOD	:	0.005
Se	< LOD	:	0.011
Au	< LOD	:	0.002
W	< LOD	:	0.048
Pt	< LOD	:	0.028
Zn	0.028	±	0.008
Cu	< LOD	:	0.033
Ni	< LOD	:	0.073
Co	< LOD	:	0.045
Fe	< LOD	:	0.089
Mn	< LOD	:	0.113
Cr	< LOD	:	0.025
V	< LOD	:	0.004
Ti	0.007	±	0.002

Supervised By: _____

Thermo Fisher Scientific
900 Middlesex Turnpike
Billerica, MA 01821

Certificate of Verification

XL3E-89512

Reading No 4321
Mode Electronics Metals
Time 2017-10-11 11:12
Duration 48.63
Units %
Sigma Value 2
Sequence Final
Alloy1 Ag : 0.00
Result Inconclusive
Flags No AI
SAMPLE ag cementada
HEAT
LOT
BATCH
MISC
NOTE
User Login LACOR



	%	±	Error
Al	< LOD	:	80.000
Ba	0.082	±	0.040
Sb	< LOD	:	0.035
Sn	< LOD	:	0.150
In	< LOD	:	0.049
Cd	< LOD	:	0.029
Pd	0.030	±	0.015
Ag	99.783	±	0.162
Mo	< LOD	:	0.014
Nb	< LOD	:	0.008
Zr	< LOD	:	0.007
Bi	< LOD	:	0.011
Pb	< LOD	:	0.013
Hg	< LOD	:	0.023
Br	< LOD	:	0.007
Se	< LOD	:	0.025
Au	< LOD	:	0.002
W	< LOD	:	0.065
Pt	< LOD	:	0.082
Ni	< LOD	:	0.087
Co	< LOD	:	0.077
Fe	< LOD	:	0.112
Mn	< LOD	:	0.125
Cr	0.026	±	0.011
V	< LOD	:	0.005
Ti	0.017	±	0.003
Ta	< LOD	:	0.118
Hf	< LOD	:	0.048

Supervised By: _____