

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Gabriella Morelli Vezza

Análise de fim de vida de contatos não permanentes folheados a ouro

São Paulo

2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais d
Escola Politécnica da USP

Gabriella Morelli Vezza

Análise de fim de vida de contatos não permanentes folheados a ouro

Trabalho Final de graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo
Área de Concentração: Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Franco de Monlevade

São Paulo
2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Eduardo Franco de Monlevade, por todos os ensinamentos passados, pela disponibilidade e pelo apoio durante a realização deste trabalho.

A meus pais e meu irmão, por estarem sempre ao meu lado, por todo amor e suporte.

A Mateus Camasmie, pela paciência, por todo o incentivo e por ter cedido grande parte das amostras para realização dos ensaios.

Aos Professores Gilberto Francisco Martha de Souza e Luis Fernando Maffeiis Martins, por gentilmente aceitarem fazer parte da banca de avaliação deste projeto.

A José Veríssimo S. dos Santos, pelo grande auxílio com as análises no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

A Antônio Lívio da Silva Nunes, pela grande ajuda, pela preocupação e pela instrução para a realização dos ensaios.

Ao Rafael Rocha Maia, pelo suporte não só para realização deste trabalho como para todos os outros projetos acadêmicos feitos durante a graduação.

À Crispina de Araújo Souza, por me incentivar diariamente durante toda a graduação.

Aos meus colegas e amigos, pelas noites sem dormir, pelas festas pós semana de provas e por todo o companheirismo.

E por fim, à minha família, que esteve todo o tempo ao meu lado torcendo por mim.

Resumo

Esse trabalho foi desenvolvido a fim de analisar o revestimento ENIG (Níquel Eletrolítico e Imersão de Ouro) em contatos não permanentes, isto é, placas de circuito impresso (PCIs) que não são soldadas a outros componentes. Esse revestimento é amplamente utilizado na indústria eletrônica, fazendo parte do processamento tanto de simples PCIs quanto de componentes mais complexos. A eficiência desse revestimento se deve à fina camada de ouro depositada na superfície do contato. O ouro, sendo um metal nobre, é resistente à corrosão e apresenta alta condutividade. Por outro lado, é um metal caro e a maior parte das PCIs não são tratadas e acabam sendo indevidamente jogadas em aterros sanitários. A reciclagem do lixo eletrônico é então importante não só pelo valor econômico que pode ser recuperado da sucata, mas também do ponto de vista ambiental. Um método de *peeling* para recuperação do ouro de PCIs revestidas com ENIG foi estudado e se mostrou um método efetivo, limpo e seguro para o tratamento de materiais folheados a ouro.

Abstract

The main purpose of this project is to analyze ENIG (Electroless Nickel/Immersion Gold) plating in non-permanent contacts, which are, basically, printed circuit boards (PCBs) that are not welded to other components. This plating is widely applied in the electronic industry, from simple PCBs to complex materials that need an effective coating against corrosion. The effectiveness of this plating is due to a layer of gold in the surface of the contact. Gold, as a noble metal is resistant to corrosion and is highly conductive. On the other hand, it is expensive, and the majority part of those PCBs are not treated and end up in landfills. Thus, not only is the recycling of e-waste important because of the potential to recover its economic value, but also from the environmental point of view. A study of the peeling process for the recovery of gold from PCBs plated with ENIG was conducted, and it proved to be an effective, clean, and safe method for the treatment of gold plated materials.

Sumário

1. Introdução	10
2. Objetivos	12
3. Revisão da Literatura.....	13
3.1 Placa de Circuito Impresso.....	13
3.2 Revestimentos	14
3.3 Revestimento ENIG (Electroless Nickel/Immersion Gold)	16
3.4 Aplicação do ouro em revestimentos	18
3.5 Recuperação do ouro por rotas hidrometalúrgicas	19
3.5.1 Lixiviação com cianeto	20
3.5.2 Lixiviação com tioureia	21
3.5.3 Lixiviação com tiossulfato de amônio	22
3.5.4 Lixiviação com água régia	23
3.5.5 Método de recuperação de ouro por “peeling”	24
3.6 Nanopartículas de ouro	26
4. Materiais e Métodos.....	28
4.1 Caracterização do revestimento ENIG	28
4.2 Método de <i>peeling</i> do ouro.....	29
5. Resultados e discussão	30
5.1 Caracterização do revestimento ENIG	30
5.2 Método de <i>peeling</i> do ouro.....	35
5.3 Avaliação econômica do método e tratamento dos efluentes	38
6. Conclusões	41
7. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	42
8. Referências Bibliográficas	43

Lista de Figuras

Figura 1 - Placas de Circuito Impresso com revestimentos ENIG (esquerda fundo), OSP (esquerda frente), Imersão de Estanho (direita fundo) e Ouro Eletrolítico (direita frente).....	15
Figura 2 - Representação Esquemática de uma Placa de Circuito Impresso com Revestimento ENIG. *Espessura da camada segundo especificação **Espessura da camada equivale à média de mercado	18
Figura 3 - Evolução do preço do ouro de 2003 a 2017	19
Figura 4 - Lado esquerdo: (a1) Cartões de memória antes do ensaio de "peeling" do ouro (a2) cartões de memória após o ensaio; Lado direito: Ouro recuperado	25
Figura 5 - Parte superior: imagens de células vistas por SPR (Surface Plasmon Ressonance) sem nanopartículas de ouro; Parte inferior: imagens de células vistas por SPR com AuNPs.....	27
Figura 6 -a) Preparação dos chips com tinta prateada para observação no MEV. b) Amostras dentro do molde para embutimento em resina polimérica	29
Figura 7 - Esquema utilizado para o ensaio de peeling do ouro	30
Figura 8 - Imagem dos Chips A, B e C, respectivamente, observados em lupa estereoscópica.....	31
Figura 9 - A1) Amostra A vista em Lupa Estereoscópica. Aumento: 1,25x; A2) Aumento: 5x; B1) Amostra B vista em Lupa Estereoscópica. Aumento: 1,25x. B2) Aumento: 5x.....	31
Figura 10 - Imagens obtidas pelo MEV da amostra A. Esquerda: Elétrons Secundários (SE); escala: 1mm. Direita: Elétrons retroespalhados (BSE); escala: 50 µm.....	32
Figura 11 - Imagens obtidas pelo MEV da amostra B. Esquerda: SE; escala: 1 mm. Meio: BSE; escala: 50 µm. Direita: BSE: escala: 20 µm.....	32
Figura 12 - Imagens obtidas pelo MEV da amostra C. Esquerda: SE; escala: 1mm. Direita: BSE; escala: 50 µm.....	32
Figura 13 - Mapas de composição química do Cu (azul), Ni (vermelho) e Au (verde) sobrepostos - Amostra A	33
Figura 14 - Mapas de composição química do Cu (azul), Ni (rosa) e Au (verde) sobrepostos - Amostra B	34
Figura 15 - Imagem obtida pelo MEV - Elétrons retro espalhados - da amostra C (vista lateral após amostra ter sido cortada ao meio).....	35
Figura 16 - a) Amostra imersa em solução no início do ensaio. b) Chip após 30 minutos em solução a 80°C e micropartículas de ouro retidas no filtro.....	35
Figura 17 - Cartão SIM após ensaio de peeling do ouro por 30 minutos a 85°C e ouro recuperado.....	36
Figura 18 - Experimento 3: A) Chips antes ensaio; B) Solução sendo filtrada C) Pedaços de ouro após 6 minutos de ensaio; D) Filtro após fim do ensaio.....	37
Figura 19 - Esquema do mecanismo de extração do ouro pelo método de peeling	38

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição metálica típica de PCIs provenientes de computadores e correspondente percentual de valor recuperável que cada um representa.....	14
Tabela 2 - Custos envolvidos no método de peeling.....	38
Tabela 3 - Cálculo da quantidade de ouro que se espera recuperar, com seu valor econômico equivalente e o lucro esperado do processo (em reais por quilo de chip recoberto com ouro).....	39

1. Introdução

Segundo pesquisa do GSMA, Sistema Global para Comunicação Móvel, e do Instituto Universitário das Nações Unidas para o Estudo Avançado da Sustentabilidade (UNU-IAS), a América Latina deve produzir, em 2018, 4,8 milhões de toneladas de sucata eletrônica, valor equivalente a 10% do total mundial, do qual o Brasil tem a maior contribuição. Em 2014, os brasileiros produziram 1,4 milhões de toneladas de lixo eletrônico, equivalentes a quase 7 kg por habitante em apenas um ano. (1)

Muito se fala da tal obsolescência programada. Seja ela de fato programada ou não, não se pode negar que atualmente o tempo de vida dos aparelhos eletrônicos diminuiu drasticamente. Isso leva a um aumento expressivo na quantidade de lixo eletrônico, que é rico em elementos de valor, como metais preciosos. *Yan Lu et al* se referiram a tal resíduo como mina urbana, uma vez que metais preciosos como o ouro, a prata e o paládio, muito utilizados nos revestimentos, podem ser até 10 vezes mais abundantes em sucata eletrônica do que em seus próprios minérios, ainda que por muitas vezes sua recuperação seja muito mais difícil. (2)

A necessidade de tratamento desse resíduo, que pode ser tóxico e perigoso ao meio ambiente se não for descartado de maneira correta, aliada com o alto valor econômico que pode ser recuperado faz com que estudos procurem a forma mais viável de recuperação, ao mesmo tempo que os procedimentos de produção se tornam cada dia mais complexos dificultando ainda mais os processos de reciclagem. (2) (3)

Lixo eletrônico (*e-lixo*) é, por definição, qualquer produto elétrico ou eletrônico que é descartado e todos os seus componentes e consumíveis utilizados na hora do descarte. Assim, é constituído por celulares, computadores, televisões, eletrodomésticos e até mesmo pequenos chips eletrônicos como de cartões bancários ou de linha telefônica. (4)

Os últimos, são, a princípio mais fácil de ser tratados pois são contatos não permanentes, isto é, não estão soldados em outros componentes e não requerem, portanto, algumas etapas de tratamento mecânico. Além disso, os metais preciosos, elementos de maior valor econômico das placas, se encontram depositados na superfície da placa, sendo assim acessados mais facilmente durante a recuperação, facilitando-a. Porém, esses componentes acabam sendo descartados em lixo comum e vão para aterros.

No Brasil, de 2008 a 2016, mais de 15 bilhões de cartões foram emitidos, dos quais apenas 38,7% foram ativados, ou seja, quase 9,2 bilhões de cartões foram descartados antes de seu uso. (5)

Todos os componentes eletrônicos são compostos por uma unidade básica chamada placa de circuito impresso (PCI), que servem de suporte para o circuito elétrico e são responsáveis por sua interligação. São constituídas basicamente de uma placa de material isolante, como baquelite, fenolite ou fibra de vidro onde são colocadas as chamadas trilhas, que são faixas de cobre por onde passará a corrente elétrica. Essas trilhas devem ser recobertas por um revestimento a fim de proteger contra a corrosão. Na maioria das vezes, utiliza-se ouro para fazer o revestimento.

A maioria dos conectores no mercado usa 400 a 800 nanômetros (nm) de ouro para proteção. Aproximando as dimensões do chip para um retângulo de 8,0 x 10 mm e utilizando uma média de camada de 600 nm, 9,2 bilhões de chips de cartões equivalem a 8,52 toneladas de ouro que muito provavelmente foram descartados sem nenhum tratamento e se encontram em aterros em meio a lixo comum. Ou seja, mais de **R\$1.100.000.000,00** estão nos aterros sanitários, com pouca ou nenhuma possibilidade de recuperação! (6)

Nanopartículas de ouro têm sido utilizadas nas últimas décadas em sensores, células poliméricas que captam energia solar, catalisadores e especialmente em áreas da biomedicina, com aplicação como em radioterapia e tratamentos para o câncer. (7) (8) (9) (10) (11)

2. Objetivos

O objetivo principal do trabalho é analisar o revestimento ENIG (Electroless Nickel/Immersion Gold) em contatos não permanentes após seu uso, identificando focos de corrosão e desgaste. Após tal caracterização, o objetivo é encontrar uma rota de recuperação do ouro superficial depositado no revestimento que seja segura e de fácil aplicação e fazer sua análise econômica para chips de cartões de banco.

3. Revisão da Literatura

3.1 Placa de Circuito Impresso

O circuito impresso foi inventado pelo engenheiro austríaco Paul Eisler no final da década de 30. Desde então, vários tipos de placas de circuito impresso foram desenvolvidos, existem placas de face simples, dupla face ou multicamadas, quando a placa é composta por 4, 6 ou mais faces condutoras. Além disso, as placas podem ser rígidas ou flexíveis e cada uma possui um tipo de revestimento que na maioria das vezes será composto por um metal precioso como prata, ouro ou paládio. (12)

A base de uma placa de circuito impresso é um laminado que pode ser feito de fenolite, um papelão impregnado com resina fenólica, baquelite, resina sintética composta por fenol e formaldeído, fibra de vidro ou material cerâmico. É sobre essa lâmina que se deposita uma fina camada de cobre, onde componentes eletrônicos serão montados. São os caminhos de cobre que permitirão as conexões entre esses componentes. (13)

As composições das placas de circuito impresso variam. Não se pode esperar que os elementos presentes em uma PCI de um telefone celular estejam em mesma fração mássica em uma geladeira, por exemplo. Aplicações diferentes exigem determinados elementos que serão importantes para a função desejada. Uma caracterização feita com aproximadamente 45 quilos de PCIs provenientes de computadores de variadas épocas e modelos mostrou que a parte metálica de uma PCI corresponde a 48,26% do total, enquanto a porção cerâmica 28% e o resto é material polimérico. A tabela 1 mostra as porcentagens em massa de cada dos metais presentes e quanto do valor total recuperável cada um representa. Os preços são referentes ao mês de novembro de 2017 e foram encontrados no site “London Metal Exchange”. (14) (15)

Tabela 1 – Composição metálica típica de PCIs provenientes de computadores e correspondente percentual de valor recuperável que cada um representa.

Metal	% em massa	Preço (US\$/kg)	% Valor Recuperável
Ouro	0,15	\$ 40.000,00	70,3%
Prata	0,13	\$ 17.000,00	25,9%
Cobre	23,79	\$ 6,82	1,9%
Estanho	6,23	\$ 19,57	1,4%
Zinco	4,22	\$ 3,24	0,2%
Chumbo	4,19	\$ 2,47	0,1%
Aluminio	4,26	\$ 2,11	0,1%
Niquel	0,37	\$ 12,16	0,1%
Ferro	5,28	\$ 1,40	0,1%

Fonte: (14) (15)

Num primeiro momento, 1,5 grama por quilo de PCI pode parecer algo insignificante, porém, essa pequena massa representa 70% do valor recuperável da parte metálica da PCI, que é, por sua vez, a parte mais valiosa. Portanto, a reciclagem desses componentes para a recuperação, principalmente dos metais preciosos, é de extrema importância não só econômica, mas também ambiental. Já que a maior parte desse lixo eletrônico acaba sendo descartado em aterros e pode conter metais tóxicos para a água e para o solo, como o chumbo.

Por outro lado, o avanço da tecnologia faz com que haja um constante desenvolvimento de componentes mais confiáveis e eficientes de aparelhos eletrônicos tornando sua produção mais complexa e também, sua reciclagem. Por esse motivo, há muito investimento na procura por métodos viáveis tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental para recuperação de metais provenientes de lixo eletrônico.

3.2 Revestimentos

Desde primeiro de janeiro de 2006, dia em que foi lançada a diretiva europeia RoHS (Restriction of Hazardous Substances), a qual restringe o uso de certas substâncias tóxicas, como o chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, polibromato bifenil e éter difenil polibromato, tem-se na indústria eletrônica uma busca incessante por revestimentos superficiais que não contenham chumbo

e que sejam eficazes na proteção anti-corrosiva. A extensa lista de possíveis revestimentos de PCI inclui revestimentos de uma única camada como revestimentos de ouro, paládio, imersão de prata, imersão de estanho, preservativos orgânicos de soldabilidade (OSP), imersão direta de ouro (DIG) e duas ou mais camada como níquel com paládio e imersão de ouro (ENEPIG), HASL livre de chumbo (Hot Air Solder Leveling) e níquel seguido de imersão de ouro (ENIG). Sendo esse último o que apresenta maior resistência à corrosão e ao desgaste. O níquel serve como barreira de difusão para o cobre metálico enquanto o ouro depositado acima protege o níquel, prevenindo que o mesmo sofra oxidação. (16) (17)

O revestimento ENIG é muito versátil e amplamente utilizado nos dias de hoje por produtores de placas de circuito impresso. A camada de ouro fornece um excelente contato elétrico para a placa e tem longa duração. Falhas elétricas por vezes aconteciam devido à fraca soldabilidade da placa e problemas de molhamento. A falha era precoce e acontecia logo após o processo de soldagem, que gerava então os chamados defeitos “black pad”. A causa de tal defeito é uma hipercorrosão galvânica na camada de níquel no momento do banho de imersão do ouro, a qual pode ser eliminada controlando-se o processo de deposição. (18) (19)

Figura 1 - Placas de Circuito Impresso com revestimentos ENIG (esquerda fundo), OSP (esquerda frente), Imersão de Estanho (direita fundo) e Ouro Eletrolítico (direita frente)



Fonte: (20)

A porosidade também deve ser controlada durante o processo e isso pode ser feito de acordo com a espessura da camada. Sabe-se, historicamente, que uma camada entre 2500 e 500 nm pode ser praticamente sem poros.

No entanto, quanto mais fina a camada, mais econômico fica o componente. O constante aumento do preço do ouro e a complexidade desse tipo de revestimento, que envolve dois processos: a deposição auto catalítica do níquel e imersão de ouro, são desvantagens importantes a serem levadas em consideração na aplicação de tal revestimento. (21)

3.3 Revestimento ENIG (Electroless Nickel/Immersion Gold)

A aplicação do revestimento se inicia com a limpeza da superfície, etapa muito importante do processo já que garante a remoção de todos os íons de metais nobre que possam estar presente na superfície da placa e podem formar precipitados na forma de hidróxido, o que levaria a uma deposição incontrolada de níquel ao redor dessas inclusões e dos entornos em contato com o material plástico da placa e também poderia causar micro decapagem da superfície da placa onde já foram depositadas as trilhas de cobre. (22)

Após a limpeza, é feita uma ativação ácida na superfície de cobre com uma solução contendo íons de um metal nobre. A ativação precisa ser feita porque o cobre é um metal não catalítico. Assim, a função do catalisador é reduzir a energia de ativação da superfície a fim de permitir que o níquel seja depositado. O catalisador utilizado para revestimento de materiais que tem finalidade eletrônica é geralmente Paládio ou Rutênio. Os íons do catalisador são então reduzidos pelo cobre à sua respectiva forma metálica, Pd ou Ru, depositando-se na superfície enquanto os íons de cobre reduzido são liberados no banho. Uma nova limpeza da superfície com ácido sulfúrico diluído deve ser feita a fim de remover os íons de paládio em excesso antes que seja feita a deposição eletrolítica do níquel. Isso porque esse excesso também pode provocar a precipitação de hidróxidos de paládio comprometendo o processo pela deposição incontrolada de níquel, podendo causar fraca adesão da junta de solda ou até levar a PCI a curto circuito quando o sistema for ligado.

Feita a ativação e a limpeza, a placa é imersa no banho de níquel, onde metal catalisador irá oxidar os íons hipofosfato presentes no banho, os quais irão reduzir os íons de níquel que formarão uma camada de proteção de níquel metálico no topo da superfície de cobre. (22) (23)

Segundo a IPC-4552, *Specification for Electroless Nickel/Immersion Gold (ENIG) Plating For Printed Circuit Boards*, que detalha as exigências do processo, a espessura de níquel deve ser de 3 µm a 6 µm, valor que deve ser medido em uma região nominal de 1,5 mm x 1,5 mm ou por área equivalente. No caso de o design não permitir tais mudanças, especificações mais detalhadas são feitas no relatório de especificação para boa performance das placas de circuito, IPC 6010. (24)

O níquel irá atuar como barreira contra para interdifusão entre o cobre e ouro. As desvantagens desse tipo de deposição de níquel quando comparada a processos com o emprego de níquel eletrolítico, é a complexidade do processo bem como seu custo, que é maior.

A deposição da camada de ouro ocorre por imersão e é uma redução autocatalítica, pois não necessita da presença de uma corrente externa. As suas vantagens sobre o ouro eletrodepositado são o maior controle do processo, podendo dar origem a camadas muito mais finas, assim como a possibilidade de se fazer revestimento em áreas discretas e isoladas. (25)

A deposição por imersão é um de deslocamento galvânico em potencial misto. Se assemelha a um processo corrosivo, contendo sítios anódicos, onde se formam os produtos da oxidação, e catódicos, nos quais ocorre a deposição do ouro. Os banhos mais comuns são aqueles em meio neutro ou meio alcalino, nos quais o ph varia entre 7 e 13. Nestes, o ouro se apresenta na forma de sal $k[Au(OH)]_2$ ou como ouro clorídrico, quando há presença de carbonatos de metais alcalinos, hidróxidos ou quelantes (como por exemplo o citrato ou EDTA). Banhos ácidos também podem ser utilizados, apesar de serem menos comuns, e nesse caso é utilizado um complexo de ouro trivalente

juntamente com o ácido carboxílico e/ou um mineral ácido que vai manter o pH entre 0,1 e 6 ou preferencialmente entre 0,2 e 4. (25)

A Figura 2 faz uma representação esquemática de uma PCI com revestimento ENIG. A espessura mínima, segundo especificação, da camada de ouro é de 0,05 µm. Porém, como já foi mencionado, a porosidade é crítica para o processo e para a proteção que o revestimento deve garantir. Por isso, a maioria das placas encontradas no mercado eletrônico apresentam espessura da camada de ouro entre 0,4 e 0,8 µm. (24)

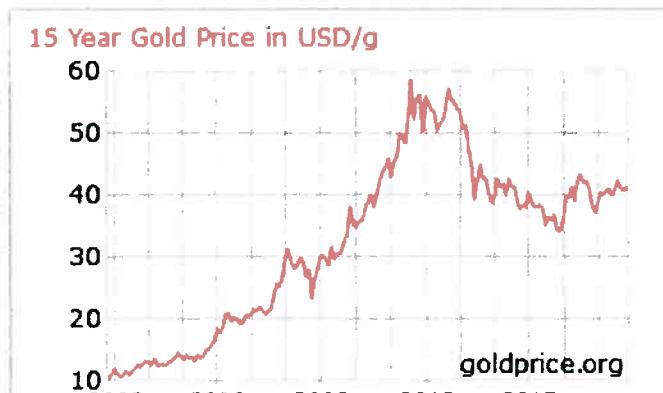
Figura 2 - Representação Esquemática de uma Placa de Circuito Impresso com Revestimento ENIG. *Espessura da camada segundo especificação **Espessura da camada equivale à média de mercado



3.4 Aplicação do ouro em revestimentos

O ouro é amplamente utilizado por sua estabilidade química, elevada resistência à oxidação e elevada condutividade. Se encontra principalmente em contatos, transistores, diodos, interruptores e circuitos integrados. Sua recuperação é interessante devido à sua vasta aplicação industrial, seu alto preço de mercado e seu uso intensivo como metal precioso. O ouro tem valor não só econômico como político e a escassez de novas minas vem elevando seu preço ao longo dos anos, como mostra a Figura 3. Atualmente, o grama do ouro custa cerca de 40 dólares. (6)

Figura 3 - Evolução do preço do ouro de 2003 a 2017



Fonte: (6)

Os processos de recuperação do ouro consistem em três passos após as etapas de tratamento mecânico da placa de circuito impresso. Desmonte, cominuição, quarteamento e separação magnética são exemplos de pre-tratamento que são feitos a fim de reduzir o tamanho das placas e reduzir impurezas férricas superficiais. (26)

Com o material em granulometria menor, é feita a extração do metal da placa de circuito impresso. Essa etapa pode ser feita por rota pirometalúrgica, hidrometalúrgica ou biometalúrgica. Em seguida, os produtos do processo são purificados e/ou precipitados. É importante notar que o metal de interesse pode estar contido no produto ou na escória. Por fim, as soluções concentradas são tratadas para recuperação do metal em sua forma metálica. (2) (26)

3.5 Recuperação do ouro por rotas hidrometalúrgicas

Há mais de 30 anos, processos pirometalúrgicos são utilizados para recuperar ouro tanto de minas quanto de fontes secundárias. Esses processos incluem incineração, aquecimento em forno de arco à plasma ou forno blast, escorificação, sinterização e reação em fase gasosa à altas temperaturas. No processo, a sucata é queimada no forno ou em banho fundido para remover os plásticos e matéria orgânica, enquanto os óxidos refratários formam escória junto com alguns óxidos metálicos. (27)

Várias patentes foram desenvolvidas para recuperação do ouro com alta eficiência por pirometalurgia. Pode-se mencionar: *Noranda Process* e *Boliden Ronnskar Smelter*, voltada para recuperação do cobre e outros metais preciosos, Dunn's patente, focada unicamente na extração do ouro e Aleksandrovich's Patent, recuperação de ouro e platina. (28)

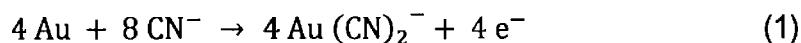
Entretanto, muitos problemas estão envolvidos nesse tipo de tratamento, ainda que seja o mais fácil de ser reproduzido industrialmente, já que é mais previsível e, portanto, mais fácil de controlar. Além das questões ambientais, devido aos gases gerados pela combustão, o custo desses processos costuma ser alto, isso porque o processo é longo e o ouro só será obtido após uma outra etapa de refinamento, o que gera um enorme gasto de energia. Por esses motivos, existe grande atenção voltada para o estudo de vias hidrometalúrgicas para a recuperação do ouro.

Lixiviação é o processo de extração de determinado constituinte de um sólido para uma solução, por meio de um agente lixiviante. Os reagentes mais comuns para a recuperação de ouro são cianeto, haletos, tioureia e tiossulfato. (26)

3.5.1 Lixiviação com cianeto

Há mais de 100 anos, o cianeto é utilizado para lixiviação do ouro em minas e atualmente é um dos poucos que possui aplicação industrial. O complexo formado com o ouro, dicianoaurato - $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ - possui alta estabilidade química e é muito seletivo, assim, não se faz necessária grandes concentrações do reagente, reduzindo o custo e a necessidade de longos processos de tratamento do resíduo para recuperar o agente lixiviante. Outro motivo que faz com que o cianeto seja amplamente utilizado é a sua eficiência em pH básico, dificultando assim a formação de HCN^- , que é altamente tóxico. Dorin e Woods em 1991 provaram que a dissolução máxima do ouro pode ser obtida com pH entre 10 e 10,5. (29)

A lixiviação alcalina com cianeto, também conhecida como cianetação, é um processo eletroquímico de dissolução do ouro. Sendo então composto de uma parte catódica e uma anódica, na qual ocorre a liberação do ouro da superfície metálica para a solução. A Equação 1 mostra a reação anódica de formação do complexo de dicianoaurato enquanto a Equação 2 mostra a redução do oxigênio, na superfície folheada a ouro.

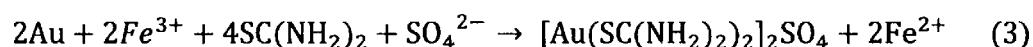


Apesar de ser um processo altamente eficiente e de baixo custo, o uso do cianeto pode trazer problemas para a população se não for tomado muito cuidado com o seu manuseio, já que é tóxico e pode levar a morte se houver exposição a concentrações significativas. Acidentes em minas ao redor do mundo já causaram contaminação severa de rios e aterros devido. Por isso faz-se necessária a busca por substitutos. (30) (31)

3.5.2 Lixiviação com tioureia

A lixiviação com tioureia apresenta elevadas taxas iniciais de dissolução e é menos tóxica que o cianeto, porém o consumo dos reagentes deve ser muito alto para a recuperação efetiva do ouro e isso dificulta seu uso em escala industrial. Dentre os fatores que causam esse alto consumo, estão sua adsorção por minerais particulados, sua degradação térmica, sua formação de complexos com metais de base e sua decomposição que pode levar à passivação da camada de ouro. (27) (32)

Em solução, a tioureia reage com o ouro formando um complexo catiônico estável, $\text{Au}[\text{SC(NH}_2)_2]^+$. Utiliza-se, normalmente, íon férrico como oxidante em uma solução de ácido sulfúrico, como mostra a Equação 3.

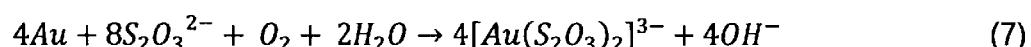
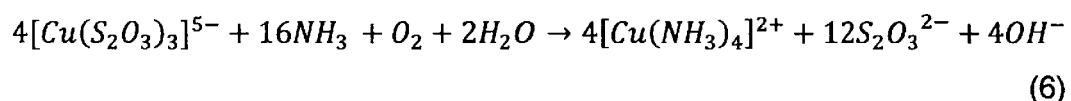
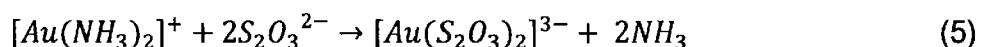
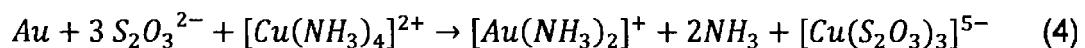


A taxa de lixiviação é fortemente determinada pelo pH e concentração dos reagentes. O uso de ferro iônico no ácido sulfúrico é o sistema mais eficaz, uma vez que o íon de ferro prende a tioureia em um complexo ferro-tioureia. (33) (34) (32)

3.5.3 Lixiviação com tiosulfato de amônio

O tiosulfato de amônio também é estudado como um possível substituto ao cianeto e pode ser considerado como uma alternativa não tóxica para a lixiviação do ouro. O mecanismo responsável pela extração do ouro pelo tiosulfato, da mesma maneira como ocorre com o cianeto e a tioureia é eletroquímico na presença de um catalisador. (35) (36)

O tiosulfato, por si só, em solução oxigenada lixiviaria o ouro. Porém, a amônia é necessária a fim de impedir a quebra do íon tiosulfato e consequente formação de enxofre elementar que se deposita na superfície do ouro e o passiva. Além da amônia, o processo requer íons de Cu (II), que servem como catalisador já que a taxa de dissolução do ouro é muito baixa. As reações envolvidas estão descritas nas Equações 4, 5 e 6. O tiosulfato de amônio reage com o ouro em sua superfície, zona anódica, formando $[Au(NH_3)_2]^+$, 4, e $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, 5, enquanto o oxigênio é reduzido como mostra a Equação 5. A reação global está descrita pela Equação 7. (37) (38)



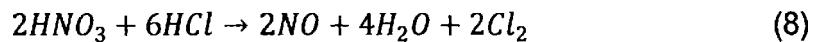
As reações ocorrem em meio alcalino e o sistema é complexo pois há formação de muitos ligantes, logo, o consumo de reagentes é alto. Um estudo feito em

1988, reportou uma perda de 50% de tiossulfato em solução com amônia e cobre. (39) Cu^{2+}

Além disso, a reação é muito lenta apesar de as taxas de lixiviação serem boas na presença do catalisador e isso impossibilita sua aplicação em escala industrial. (27)

3.5.4 Lixiviação com água régia

Por fim, outro método utilizado há muitos anos para recuperação do ouro é a digestão com água régia, que é também muitas vezes utilizada como método de caracterização. A água régia consiste em uma mistura 3:1 de ácido clorídrico, HCl, com ácido nítrico, HNO₃. As reações envolvidas no processo estão descritas nas Equações 8 e 9. (2) (40)



O uso do cloreto é considerado mais confiável do que o cianeto e outros substitutos, porém, ainda assim é um íon altamente corrosivo e a lixiviação precisa ser feita em atmosfera oxidante e pH muito ácido. A reação do cloreto com o ouro é mais rápida do que com cianeto, porém a eficiência é baixa e o consumo de reagentes é muito alto devido à presença de outros metais, impossibilitando o uso da água régia em escala industrial. (2) (27) (40)

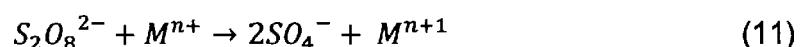
Após a etapa de recuperação do ouro, ainda é preciso purificar e tratar o licor de lixiviação, já que o metal se encontra agora em sua forma iônica. Essa etapa, dependendo do agente lixiviente utilizado, pode ser feita por cementação por zinco, carvão ativado, adsorção, extração por solvente, resinas para troca iônica, dentre outros tratamentos químicos para recuperar o ouro finalmente em sua forma metálica. (2) (26) (27)

3.5.5 Método de recuperação de ouro por “peeling”

A recuperação do ouro pela hidrometalurgia, portanto, muitas vezes acaba não sendo interessante do ponto de vista econômico e nem mesmo do ponto de vista ambiental já que muitos lixiviantes geram resíduos tóxicos. Há muito tempo substitutos ao cianeto são estudados e alguns até testados em plantas piloto, porém o risco de contaminação ainda é alto pois as soluções são geralmente altamente corrosivas, assim como o custo do processo, que exige várias etapas de tratamento e purificação. Por esse motivo, estudos recentes têm focado na recuperação do ouro por meio da lixiviação dos outros metais nos quais ele está em contato, fazendo com que o mesmo “descame” e seja recuperado em sua fase metálica. (41) (42) (43)

Esse método de descamação do ouro utiliza soluções de persulfato, $S_2O_8^{2-}$. O persulfato tem alto poder oxidante e um potencial de redução em torno de 2.01V, portanto lixivia os metais aos quais o ouro está associado superficialmente, como níquel ($E^0 = -0,257$ V) e o cobre ($E^0 = 0,34$ V) e permite que o ouro seja recuperado em sua forma metálica, diferente dos métodos tradicionais de lixiviação que recuperam o ouro em forma iônica.

O persulfato pode ser ativado termicamente, por radiação ultravioleta (Equação 8) ou por metais de transição (Equação 9) e então se oxida a SO_4^{2-} , íon não poluente e inerte com potencial redox entre 2,5 – 3,1V.



Yan Lu et al utilizou persulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, em uma solução com água oxigenada, H_2O_2 e em 30 minutos conseguiu recuperar 98,95% do ouro presente em cartões de memória, como mostra a Figura 4. A água oxigenada é utilizada como catalisador, acelerando a reação e aumentando eficiência, diminui assim o consumo do reagente. A solução se difunde pelo substrato metálico e lixivia o níquel, fazendo com que este se ionize, quebrando sua ligação com o ouro e liberando-o. O ouro não é oxidado em reação pois seu

potencial de redução é mais alto que o da reação, Equação 10, e o sulfato não forma complexos com o ouro em sua forma iônica, assim como os outros produtos da reação, O₂ e H⁺. (42)

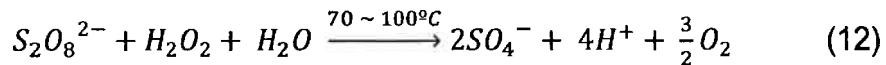


Figura 4 - Lado esquerdo: (a1) Cartões de memória antes do ensaio de "peeling" do ouro (a2) cartões de memória após o ensaio; Lado direito: Ouro recuperado



Fonte: (42)

Outros estudos também empregaram o persulfato de amônio em reações sob pressão ou com excesso de oxigênio, ativando ainda mais o caráter oxidante das reações. O resultado também é obtido utilizando persulfato de potássio ou de sódio, porém estudos mostraram persulfato de amônio tem maior poder de lixiviação para metais de base. (44) Plantas piloto desenvolvidas para recuperação do ouro revestido em PCIs, espelhos e argolas de vidro mostraram a recuperação de mais de 97% do ouro com uso de ácido fórmico (ou ácido metanoico, CH₂O₂) e persulfato de potássio (K₂S₂O₈) em temperatura de ebulação. A produção de CO₂, H₂O e K₂S₂O₈ como resíduos mostrou que esse processo pode ser adotado como uma opção verde e limpa para a recuperação de ouro de qualquer tipo de sucata. Além disso, o tempo de processo é muito menor quando comparado à métodos tradicionais. (45)

Além do ouro, vale lembrar que em PCIs mais complexas, ou seja, com outros elementos como a prata, estanho e grandes quantidades de cobre, estes

podem ser posteriormente recuperados por meio do tratamento do líquor de lixiviação. (45)

3.6 Nanopartículas de ouro

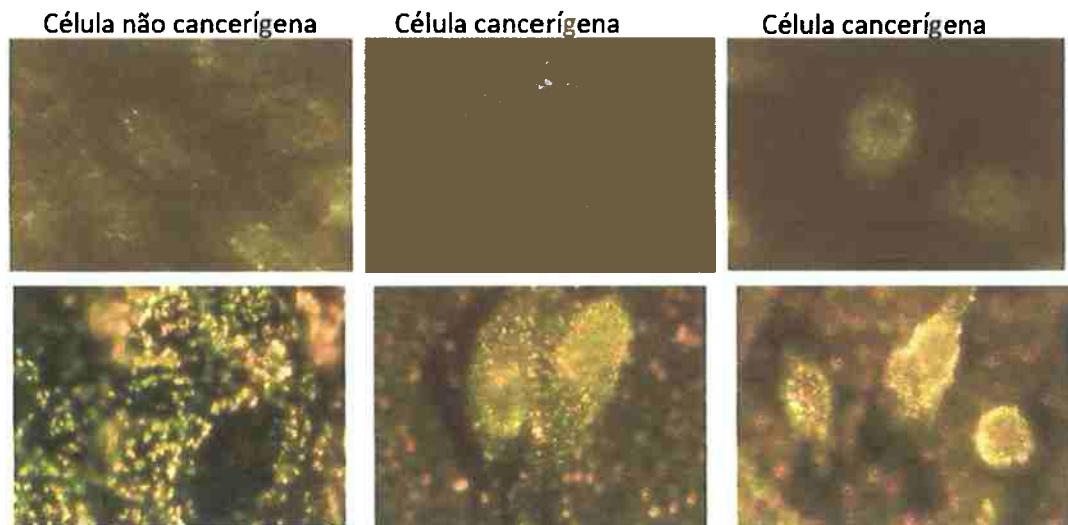
São consideradas nanopartículas quaisquer estruturas que possuam ao menos uma de suas três dimensões na escala nano, isto é, compreendida entre 0,1 e 100 nm. Essa escala nanométrica fornece às partículas propriedades óticas distintas e alta estabilidade. Dado que essas partículas conseguem, então, manter sua estrutura e propriedades por longo tempo, são extremamente confiáveis e biocompatíveis. (46)

As nanopartículas podem ser obtidas por processos físicos, químicos ou até mesmo biológicos. A grande maioria dos métodos de síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs) envolve redução química de sais de ouro como o ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), que pode ser obtido por dissolução de ouro elementar em água régia (47)

Nanopartículas de ouro estão sendo intensamente estudadas na medicina e podem revolucionar o tratamento de muitas doenças. Em campinas, cientistas desenvolveram uma AuNP que pode deixar o vírus HIV inativo. Na UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, cientistas estão estudando um método de prevenção da dengue, no qual estão produzindo anticorpos com AuNPs que impedem que o vírus da dengue infecte a célula. Além disso, o diagnóstico de diabetes tipo 1 pode ser facilitado com o uso de um microchip feito com essas nanopartículas. (48)

Ivan et al (49) mostraram a eficiência de AuNPs no diagnóstico do câncer. As nanopartículas funcionam iluminando as células doentes e, portanto, permitindo uma descoberta mais precoce da doença. A figura 5 mostra diferentes células observadas por técnicas de ressonância sem nanopartículas de ouro (imagens superiores) e com as nanopartículas (imagens inferiores).

Figura 5 - Parte superior: imagens de células vistas por SPR (Surface Plasmon Ressonance) sem nanopartículas de ouro; Parte inferior: imagens de células vistas por SPR com AuNPs



Fonte: (49)

Muitos estudos estão voltados para o tratamento de câncer. As AuNPs servem como transporte de medicamentos nos tratamentos com radioterapia. Como o medicamento pode ser aplicado diretamente nas células cancerígenas, o fármaco pode ser utilizado em menor dose e a intensidade da radiação pode ser aumentada em até 400 vezes, tornando o tratamento muito mais efetivo e com menos efeitos colaterais. (48)

Além das aplicações biomédicas, AuNPs também podem ser utilizadas como catalisadores, sensores, já que mudam de cor quando sujeitas a alterações ou para fins magnéticos, muitas vezes associada ao ferro. (50)

4. Materiais e Métodos

O trabalho se divide em duas partes, sendo a primeira a análise do revestimento ENIG de dois chips de cartão bancário e um chip de celular no seu fim de vida. O tipo de revestimento analisado está encontrado em muitos objetos que são utilizados no dia-a-dia, portanto as amostras vieram de objetos de uso diário do orientador deste trabalho.

A segunda parte do trabalho consiste na recuperação do ouro por meio do método de *peeling*. As amostras foram obtidas de amigos e familiares que tinham cartões SIM antigos ou cartões de banco vencidos.

4.1 Caracterização do revestimento ENIG

Foram utilizados três chips para a caracterização e análise do revestimento no seu fim de vida: o chip A, de um cartão de banco de pouco uso (4 a 5 vezes por mês por 4 anos), o chip B, de um cartão de débito que foi bastante utilizado (1 vez ao dia durante 4 anos) e o chip C, um cartão SIM, o qual não era retirado do aparelho de telefone, mas foi utilizado para a análise uma vez que corrente era passada por ele diariamente.

A primeira avaliação foi feita em lupa estereoscópica, com aumentos de 1,25 vezes e 5 vezes. Em seguida, as amostras as amostras foram imersas em uma solução de acetona e levadas à um agitador por 10 minutos. A fim de retirar excessos de matéria orgânica que podem ter sido depositados na superfície do chip devido ao manuseio humano.

O material foi então levado para análise no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). Como o material plástico presente nos chips pode afetar a leitura dos elementos químicos sugeridos pelo aparelho, as amostras foram pintadas com tinta prateada. Foi, então, analisada a camada superficial da placa, a fim de visualizar a distribuição dos elementos químicos presentes e identificar pontos onde o ouro e até o níquel possa ter sido totalmente extraído por atrito

ou corrosão. Para as amostras A e B, dos chips de cartão, foi feito um mapeamento da composição química por toda a extensão da superfície.

Após primeira análise em MEV, as amostras foram embutidas para que se pudesse analisar a espessura de suas camadas. Os chips foram cortados ao meio e posicionados no molde, o qual foi recoberto com resina. A resina foi preparada com 4ml de catalisador “*EpoFix Hardener*” para 40 ml de “*EpoFix Resin*”, ambos da marca *Struers*. Após retiradas dos moldes, as amostras foram lixadas, respectivamente com lixas 100, 320, 600 e 1200 e em seguida polidas com panos de polimentos de 6µm e 3 µm. As amostras foram analisadas, novamente, no Microscópio Eletrônico de Varredura, a fim de determinar as espessuras das camadas de cobre, níquel e ouro.

Figura 6 -a) Preparação dos chips com tinta prateada para observação no MEV. b) Amostras dentro do molde para embutimento em resina polimérica



4.2 Método de *peeling* do ouro

Onze chips foram utilizados para essa etapa e três ensaios diferentes foram realizados. Primeiramente, a fim de verificar o poder lixiviante da solução para o níquel e o cobre, apenas um chip foi imerso em uma solução contendo 60 ml de persulfato de amônio 0,8 M e 4 ml de água oxigenada. A solução foi aquecida por 30 minutos até chegar a 80°C e essa temperatura foi mantida por mais 30 minutos. Durante todo o período a solução ficou sob agitação. A figura 7 apresenta o aparato experimental utilizado.

Figura 7 - Esquema utilizado para o ensaio de *peeling* do ouro



O ensaio foi repetido com a imersão de dois chips, mas dessa vez os mesmos foram imersos apenas quando a solução já estava aquecida, a 85°C.

Outros dois ensaios foram feitos. Em cada um, quatro chips foram imersos em solução de mesma composição do ensaio teste, sob agitação, e foram aquecidos por 25 minutos até chegar a 90°C. Mantida a temperatura a 90°C, após 10 minutos a solução foi filtrada, com o intuito de verificar se o ouro já podia ser recuperado. A solução foi então despejada de volta ao erlenmeyer, assim como os chips nos quais ainda havia ouro e o ensaio se manteve por mais 20 minutos, novamente a 90°C.

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização do revestimento ENIG

As imagens obtidas pela observação das amostras em lupa estereoscópica estão apresentadas na Figura 8. É possível verificar que o chip A possui mais marcas de oxidação que o chip B (Figura 9), isso porque no último, a alta utilização possivelmente dificultou a deposição de produtos de corrosão, já que o atrito com as máquinas de cartão retira o material possivelmente depositado. Por outro lado, as marcas que ficam desse contato aparecem com muito mais intensidade no chip B, que era utilizado diariamente. O chip C se apresenta visualmente menos danificado.

Figura 8 - Imagem dos Chips A, B e C, respectivamente, observados em lupa estereoscópica

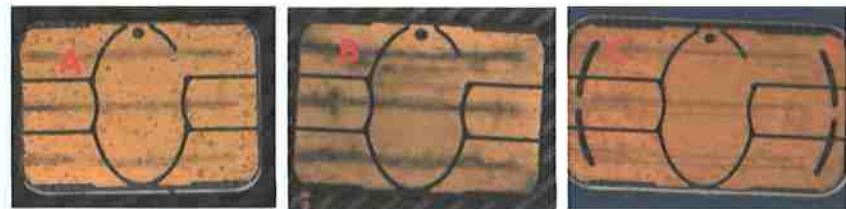
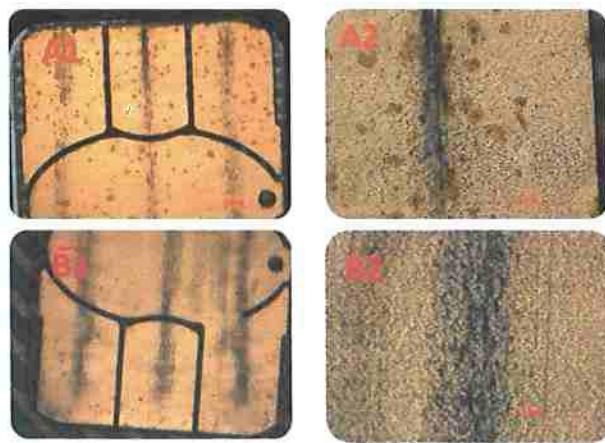


Figura 9 - A1) Amostra A vista em Lupa Estereoscópica. Aumento: 1,25x; A2) Aumento: 5x; B1) Amostra B vista em Lupa Estereoscópica. Aumento: 1,25x. B2) Aumento: 5x



As Figuras 10, 11 e 12 mostram as imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura das amostras A, B e C, respectivamente. As marcas escuras são óxidos, provavelmente de níquel, formados como produto de corrosão. Esses óxidos aparecem com mais intensidade nas amostras A e B, como já era esperado após análise em lupa.

Além do cobre, níquel e ouro, apareceram outros elementos como o carbono e o cloro, resíduos orgânicos que foram encontrados provavelmente por causa do manuseio das amostras.

Foram encontradas também incrustações de alumínio, o qual pode ter vindo de algum terminal de máquina no qual o cartão foi inserido.

Na última imagem da Figura 11 verifica-se uma incrustação de prata (seta preta), a qual deve ter respingado na amostra no momento em que estas foram pintadas com a tinta metálica prateada.

Figura 10 - Imagens obtidas pelo MEV da amostra A. Esquerda: Elétrons Secundários (SE); escala: 1mm. Direita: Elétrons retroespalhados (BSE); escala: 50 μm

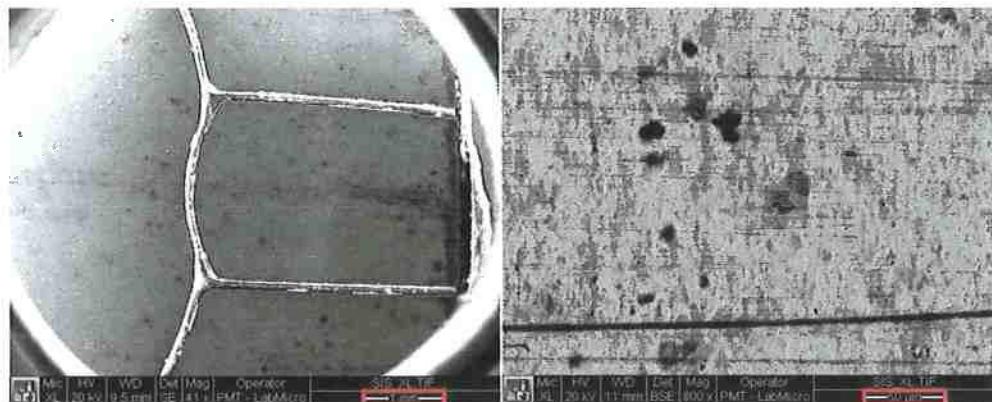


Figura 11 - Imagens obtidas pelo MEV da amostra B. Esquerda: SE; escala: 1 mm. Meio: BSE; escala: 50 μm . Direita: BSE; escala: 20 μm .

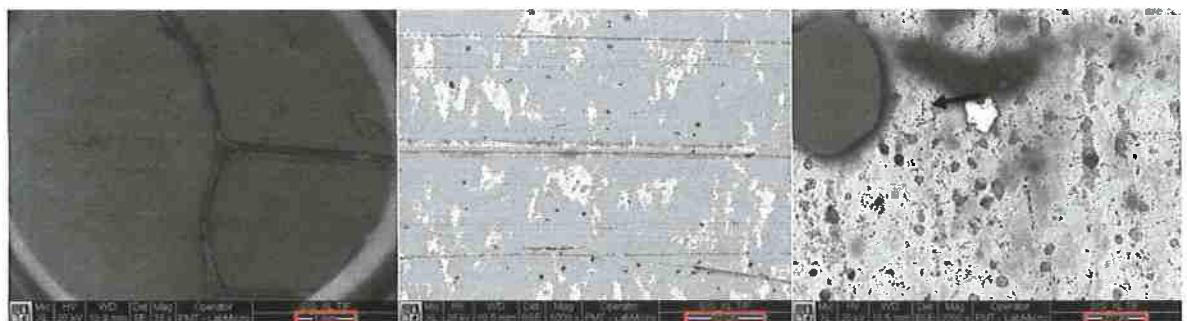
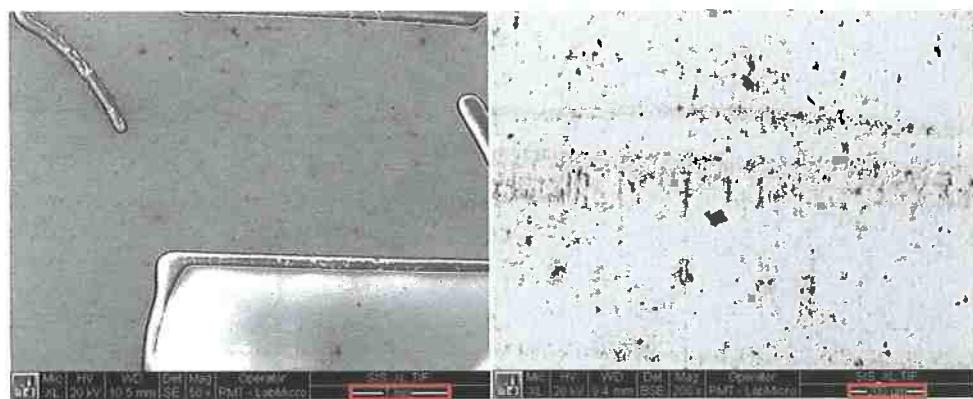


Figura 12 - Imagens obtidas pelo MEV da amostra C. Esquerda: SE; escala: 1mm. Direita: BSE; escala: 50 μm



A composição química das amostras A e B foram mapeadas. Para a amostra C não foi feito um mapa da composição química, uma vez que por observação das imagens na lupa e no MEV, já foi possível concluir que a camada de ouro se manteve razoavelmente intacta, sem grandes desgastes e poucos e pequenos produtos de corrosão.

Para as amostras A e B foi feito o mapeamento do cobre, níquel, ouro e do oxigênio. A Figura 13 mostra os mapas das composições do cobre, do níquel e do ouro sobrepostos para a amostra A. Pode se verificar que pouco restou de ouro no chip, prevalecendo a presença do níquel. Em alguns pontos até o níquel foi completamente retirado e ficou exposta a camada de cobre. Os pontos mais escuros correspondem aos mesmo pontos onde há maior concentração de oxigênio e ainda é possível enxergar uma coloração avermelhada, evidenciando assim a formação dos óxidos de níquel.

Figura 13 - Mapas de composição química do Cu (azul), Ni (vermelho) e Au (verde) sobrepostos - Amostra A



A Figura 14 mostra também os mapas de composição do cobre, níquel e ouro da amostra B sobrepostos. Como já era esperado, nenhum dos três metais aparece nas linhas onde o cartão tem maior contato com as máquinas. Isso se deve ao intenso uso do cartão, que acabou desgastando devido ao atrito. Ainda assim, é importante lembrar que o cartão ainda estava em funcionamento.

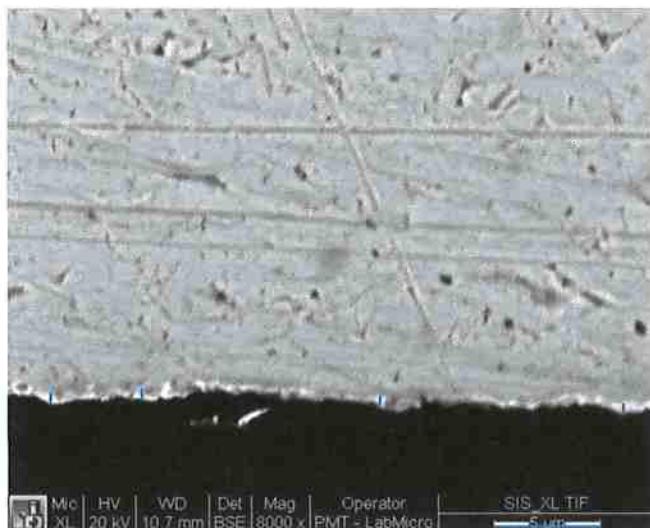
A sobreposição dos mapas mostra áreas basicamente sem ouro, porém, percebe-se que a camada de níquel não teve grandes desgastes, com apenas alguns pontos de cobre, mas muito menores do que os vistos na amostra A, a qual deve ter sofrido mais corrosão, como já foi comentado.

Figura 14 - Mapas de composição química do Cu (azul), Ni (rosa) e Au (verde) sobrepostos - Amostra B



As amostras foram embutidas a frio e a espessura de suas camadas também foi analisada no MEV. Não foi possível identificar com clareza a camada de ouro nas amostras A e B, uma vez além de a camada de ouro ser muito fina e estar extremamente desgastada, durante a preparação da amostra, a lixa pode ter retirado ainda mais pedaços dessa camada. Para a amostra C, que não sofreu tanto desgaste, foi possível identificar a camada de ouro (linha branca), como mostra a Figura 15. A camada medida possui, em média, 510 nm de espessura, o que está dentro do valor esperado.

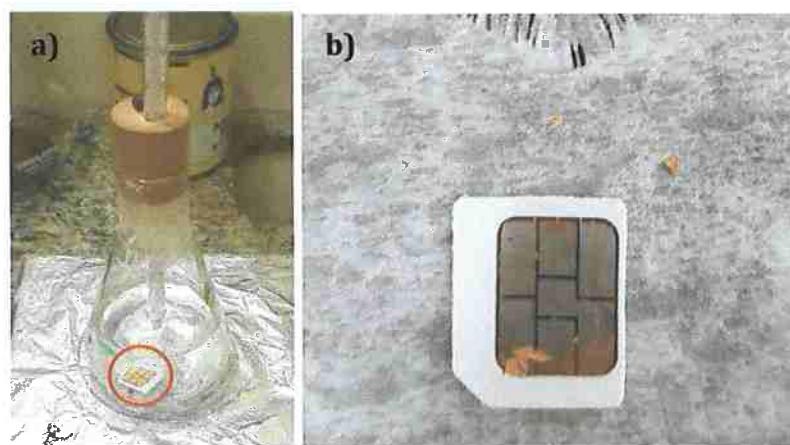
Figura 15 - Imagem obtida pelo MEV - Elétrons retro espalhados - da amostra C (vista lateral após amostra ter sido cortada ao meio)



5.2 Método de *peeling* do ouro

O primeiro ensaio provou a eficiência do método como mostra a Figura 16. Após dez minutos de manutenção da solução em temperatura de 80°C já foi possível verificar o desprendimento do ouro.

Figura 16 - a) Amostra imersa em solução no início do ensaio. b) Chip após 30 minutos em solução a 80°C e micropartículas de ouro retidas no filtro.



Nesse primeiro ensaio, porém, verifica-se que uma boa quantidade de ouro ainda ficou depositada no chip. Por esse motivo, o ensaio seguinte foi feito à 85°C e os chips só foram inseridos quando a solução se encontrava nessa temperatura. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 17.

Figura 17 - Cartão SIM após ensaio de *peeling* do ouro por 30 minutos a 85°C e ouro recuperado

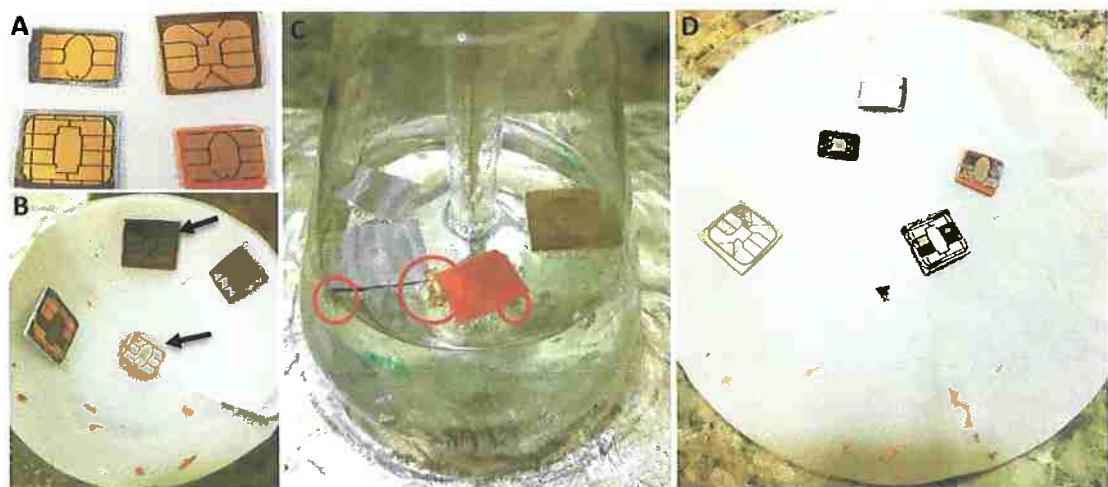


A influência da temperatura foi positiva já que praticamente todo o ouro foi retirado da placa. Por outro lado, verificou-se que os pedaços de ouro que saem logo no início do experimento são maiores que os vistos na Figura 17, no final do experimento. Provavelmente devido à alta agitação, esses pedaços se chocam com as placas e a parede do erlenmeyer e após 30 minutos sob agitação são recuperadas partículas muito pequenas de ouro. Pensando em aplicações comerciais e na síntese de nanopartículas, o importante é a recuperação, independentemente do tamanho da partícula, já que o ouro ainda deverá ser tratado. Porém, para apresentação do trabalho optou-se por filtrar a solução após 10 minutos de ensaio para retirar o material já recuperado em tamanho maior e retorná-la ao erlenmeyer por mais 20 minutos para a recuperação de todo o ouro presente na placa.

Os resultados obtidos neste terceiro experimento estão apresentados na figura 18. A imagem 18A mostra os chips utilizados para o ensaio. São chips de cartão bancário pouco utilizados, portanto a camada de ouro parece ainda estar intacta, sem sinais de desgaste ou corrosão. A imagem B mostra a solução sendo filtrada, após 10 minutos de ensaio. No filtro é possível ver que ficam retidas diversas partículas de ouro, as quais já começam a aparecer após 6 minutos de ensaio (imagem C) provando a alta velocidade de reação desse método já mencionada por outros autores (41) (42). Além disso, dois dos chips, aqueles indicados por setas pretas, tiveram toda a camada de ouro arrancada

em apenas 10 minutos, portanto foram retirados para análise da porcentagem de ouro recuperado. Enquanto os outros 2 chips, que ainda apresentavam resquícios de ouro foram imersos novamente na solução e só filtrados após 20 minutos, imagem D.

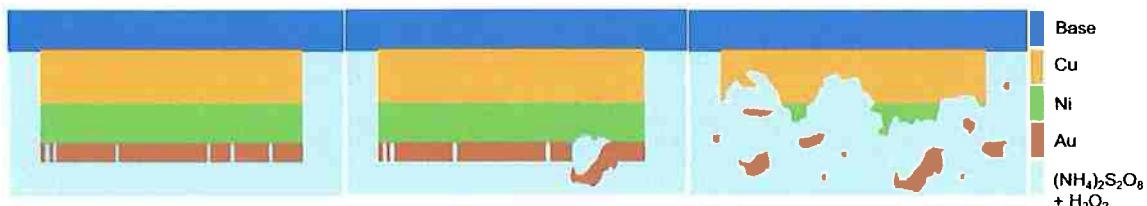
Figura 18 - Experimento 3: A) Chips antes ensaio; B) Solução sendo filtrada C) Pedaços de ouro após 6 minutos de ensaio; D) Filtro após fim do ensaio



Outros ensaios, não relevantes ao método estudado, mostraram que em alguns casos o revestimento se assemelha a ouro, porém outros elementos, menos nobres, são utilizados. Nesses casos, as placas apresentaram coloração rosa após o ensaio e não tiveram suas camadas lixiviadas.

A figura 19 mostra um esquema do que ocorre na placa quando imersa em solução. Como a camada de ouro é muito porosa, a solução invade esses poros e entra em contato com o níquel. O potencial da solução é muito maior que o potencial de redução do níquel e este então quebra sua ligação com o ouro e deixa a camada para fazer parte da solução como Ni^{2+} (NiSO_4 , composto inorgânico altamente solúvel).

Figura 19 - Esquema do mecanismo de extração do ouro pelo método de *peeling*



O ouro, sendo um metal nobre, não é oxidado para a solução, já que seu potencial de oxidação é muito mais alto ($E^\circ = 1,5V$) que dos metais base ($E < 0,4V$). Além disso, os produtos da reação não formam complexos iônicos com o ouro, ao contrário do Ni e do Cu, que podem se unir ao SO_4^{2-} formando os sulfatos de níquel e de cobre.

5.3 Avaliação econômica do método e tratamento dos efluentes

Os custos envolvidos no processo de *peeling* do ouro são basicamente o custo com energia elétrica para aquecer a solução (C1) e o custo dos reagentes (C2 – persulfato de amônio e C3 – água oxigenada) e estão apresentados na Tabela 2. A potência do aquecedor utilizado é de 300 W e o tempo de processo considera os 20 minutos que levam para a solução ser aquecida até 90°C mais os 30 minutos em que essa temperatura é mantida e as reações ocorrem. O custo da energia no Brasil é de 402,26 reais por MWh. (51)

Tabela 2 - Custos envolvidos no método de *peeling*

Custo (R\$/kg)	
C1	108,61
C2	0,25
C3	82,80
Total	191,66

Um chip pesa, em média, 0,15 gramas e, considerando novamente as dimensões da camada de ouro como sendo $8 \times 10 \times 0,0006$ mm, pode-se dizer que cada chip possui $9,264 \times 10^{-4}$ gramas de ouro. A literatura mostra taxas de recuperação superiores a 98% utilizando esse método de recuperação, portanto esse foi o valor considerado para cálculo da última coluna da Tabela 3 (Au (g) a ser recuperado). (37) (41) (42)

Como essa avaliação econômica é feita visando a reciclagem de contatos que seriam descartados em aterros, imaginou-se uma proporção de 3:1 de chips não utilizados, isto é, contatos com a camada de ouro praticamente intacta, que seriam aqueles que não tiveram muito manuseio, como chips telefônicos, cartões que são emitidos e nem são ativados ou contatos que ficam no interior de máquinas e, portanto, sofrem pouco ou nenhum desgaste. Os chips utilizados são aqueles como as amostras A e B que foram analisadas no MEV, cartões com muito uso e que apresentam apenas parte da camada de ouro. Esses últimos não são tão interessantes para a reciclagem como mostra a Tabela 3. Enquanto um chip “novo” recupera 4,54 gramas de ouro, um chip danificado deve recuperar em média apenas 0,6 grama. Porém, deve ser considerado no processo já que também precisa ser tratado e, em escala industrial, não seria interessante fazer qualquer tipo de separação para o tratamento uma vez que o volume é alto e sua ocorrência é menor que a dos chips desgastados.

Tabela 3 - Cálculo da quantidade de ouro que se espera recuperar, com seu valor econômico equivalente e o lucro esperado do processo (em reais por quilo de chip recoberto com ouro)

	Massa de Au (g) por chip	% em 1kg de sucata	Au(g)/chip(kg)	Au (g) a ser recuperado
Chips não utilizados	0,00093	75%	4,63	4,54
Chips utilizados	0,00037	25%	0,62	0,60
Total de Au Recuperado (g) em 1kg de chips				5,14
Total de Au Recuperado (R\$) em 1kg de chips				R\$ 668,51
Lucro do Processo (R\$/kg de chip recoberto de ouro)				R\$ 476,85

Os cálculos mostraram um lucro de R\$ 476,85 por quilo de chip que apresenta cobertura de ouro. O persulfato de amônio é um reagente extremamente barato, e como pode ser observado na Tabela 2, o custo vem basicamente do peróxido de hidrogênio e da eletricidade, a qual pode ser otimizada em escala industrial. Vale a pena lembrar que não foi possível saturar a solução por falta

de amostras e a relação sólido/líquido deste trabalho, 1:60, está muito abaixo da relação encontrada na literatura 1:30. (42) Isso se deve não só à dificuldade em obter amostras como também às restrições dos equipamentos do laboratório.

Após o processamento, o líquor lixiviado pode ser tratado por precipitação química com NaOH. Dessa maneira, o cobre e o níquel presentes em forma iônica na solução se precipitação na forma de hidróxidos, permitindo posterior recuperação dos metais em forma individual e metálica e os íons SO₄²⁻ serão neutralizados na presença de Na⁺, formando Na₂SO₄.

Feito a primeira etapa do tratamento do líquor, o líquido restante pode ser evaporado, gerando amônia, que pode ser lavada em água e vendida como solução de amônia. (42)

A avaliação econômica foi feita de maneira simplificada, com o objetivo apenas de provar a viabilidade econômica do método. Por esse motivo, foi considerado apenas o lucro advindo do ouro recuperado, não levando então em conta o valor que pode ser ganho com o posterior tratamento do cobre e do níquel. Assim como não foram levados em consideração os custos com tratamento dos efluentes. Yan Lu et al (42) calcularam os gastos para tratamento do líquor lixiviado e este representou menos de 15% do custo total da operação. Acredita-se que esse valor pode ser recuperado com a própria venda das substâncias tratadas.

6. Conclusões

A análise de fim de vida de contatos não permanentes mostrou que os mesmos continuavam funcionando mesmo após remoção quase que completa da camada de ouro, o que põe em dúvida a necessidade de um gasto tão alto não só econômico, mas também em insumos com esse tipo de contato. Como visto anteriormente, em 8 anos foram ao menos 8,52 quilos de ouro simplesmente não utilizados e descartados de maneira indevida. Ao mesmo tempo, ensaios comprovaram que em alguns chips fora utilizado material que se assemelha ao ouro e deve ter sido empregado para baratear o material. Por que então utilizar ouro em contatos não permanentes se esses não exigem características tão nobres quanto os contatos que precisam ser soldados?

De qualquer forma, o que fazer com os contatos que já foram produzidos? Já se fala que em breve estaremos pagando contas via *smartphone*. Em menos de dois anos os telefones celulares que acabaram de ser lançados estarão obsoletos. Eletrodomésticos são descartados com muito menos tempo de uso que antigamente. É preciso tratar esses resíduos. A sucata eletrônica é, não só uma fonte de metais preciosos, como também um grande problema ambiental, já que na maioria das vezes é disposta de maneira inadequada.

O método de *peeling* se mostrou uma alternativa mais rápida, mais limpa e mais segura para a recuperação do ouro de sucata eletrônica que os métodos tradicionais como a lixiviação com cianeto, tioureia, tiossulfato ou água régia. O ouro pode ser recuperado ainda em sua forma metálica, reduzindo perdas e facilitando o processo. Em alguns casos o ouro foi completamente recuperado em apenas 10 minutos de ensaio, em um método prático e eficaz.

Estimou-se que a cada um quilo de contatos folheados à ouro, mais de R\$ 660,00 pode ser obtido através da recuperação do ouro depositado na superfície. Esse valor ainda pode ser otimizado se for provada a mesma eficiência em escala comercial. Além disso, os resíduos produzidos pelo processo podem ser facilmente tratados e não oferecerem risco para o meio ambiente.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos, seria interessante explorar alguns temas em trabalhos futuros, tais como:

- Estudar revestimentos menos complexos para aplicação em contatos não permanentes
- Calcular a pureza do ouro recuperado pelo método de *peeling*
- Realizar o processo de *peeling* com uma relação maior de S/L (sólido/líquido) e tentar aproximá-lo de uma escala industrial
- Desenvolver métodos para síntese de nanopartículas a partir do ouro recuperado pelo método de *peeling*
- Recuperação do níquel e do cobre presentes no líquor lixiviado

8. Referências Bibliográficas

1. Canal Tech. Brasil é o país que mais produz lixo eletrônico na América Latina. *Canal Tech.* [Online] 02 de dezembro de 2015. [Citado em: 13 de 11 de 2017.] <https://canaltech.com.br/produtos/brasil-e-o-pais-que-mais-produz-lixo-elettronico-na-america-latina-53709/>.
2. Yan Lu, Zhenming Xu. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective. *Resources Conservation & Recycling*. 2016, pp. 28-39.
3. Emile Van Eygen, Steven De Meester, Ha Phuong Tran, Jo Dewulf. Resource saving by urban mining: The case of desktop and laptop computers in Belgium. *Resources, Conservation & Recycling*. 2015, pp. 53-64.
4. Daniel Mmereki, Baizhan Li, Andrew Baldwin and Liu Hong. The Generation, Composition, Collection, Treatment and Disposal System, and Impact of E-Waste. *E-waste in Transition - From Pollution to Resource*. 2016.
5. Banco Central do Brasil. *Estatísticas de Pagamentos*. 2016.
6. Gold Price. [Online] [Citado em: 09 de novembro de 2017.] <https://goldprice.org/>.
7. Y.D. Han, Y.M. Park, H.J. Chun, H.C. Yoon. A low-cost optical transducer utilizing common electronics components for the gold nanoparticle-based immunosensing application. *Sensors Actuators B Chem.* 220, 2015.
8. L. Chen, S. Wang, C. Han, Y. Cheng, L. Qian. Performance improvement of inverted polymer solar cells by incorporating au and ZnO nanoparticles bilayer plasmonic nanostructure. *Synth Met.* 209, 2015.
9. W. Ngwa, R. Kumar, S. Sridhar, H. Korideck, P. Zygmanski, R.A. Cormack, et al. Targeted radiotherapy with gold nanoparticles: current status and future perspectives. *Nanomedicine*. 9, 2014.
10. O.S. Muddineti, B. Ghosh, S. Biswas. Current trends in using polymer coated gold nanoparticles for cancer therapy. *Int J Pharm.* 484, 2015.
11. M. Yamada, M. Foote, T.W. Prow. Therapeutic gold, silver, and platinum nanoparticles. *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol*. 7, 2015.
12. Agarwal, Tarun. EL PRO CUS - Electronics | Projects | Focus. *Different Types of Printed Circuit Boards*. [Online] [Citado em: 22 de novembro de 2017.] <https://www.elprocus.com/different-types-printed-circuit-boards/>.
13. Oliveira, Annelise Engel Gerbase e Camila Reis de. Reciclagem do Lixo de Informática: uma oportunidade para a química. *Química Nova*. 2012, Vol. 35, 7.

14. Yamane, Luciana Harue. *Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso de Computadores Obsoletos Através de Processo Biohidrometalúrgico*. São Paulo : Doutorado (Doutorado em Engenharia) - USP, 2012. 145.
15. HKEX Company. London Metal Exchange. *London Metal Exchange*. [Online] [Citado em: 22 de novembro de 2017.] <https://www.lme.com/>.
16. Wei-Shan Chao, Wen-Hao Wang, Tzeng-Cherng Luo, Te-Chun Huang, Meng-Chieh Liao, Tzu-Hsia Wei. *The Comparison on The Corrosion Resistance of Different Kinds of PCB Surface Finishing: OSP, LF HASL and ENIG*. CERL Lab & PCB CE, Inventec Corporation (Taoyuan) and Department of Chemical Engineering, National Chiao Tung University. p. 4.
17. Orduz, George Milad and Mario. *Surface Finishes in a Lead-Free World: Rolls regulations force alternative formulations, processes*. Uyemura International.
18. *Origin of Surface Defects in PCB Final Finishes by the Electroless Nickel Immersion Gold Process*. BAE-KYUN KIM, SEONG-JAE LEE, JONG-YUN KIM, KUM-YOUNG. 2008, Journal of Electronic Materials, Vol. 37.
19. Deepak Goyal, Tim Lanea, Patrick Kinziea, Chris Panichasa,. *Failure Mechanism of Brittle Solder Joint Fracture in the Presence of Electroless Nickel Immersion Gold (ENIG) Interface*. Intel Corporation.
20. Wright, Al. Printed Circuit Board Surface Finishes - Advantages and Disadvantages. *Epec / Build to print electronics*. [Online] Epec Engineered Technologies. [Citado em: 23 de novembro de 2017.] <http://www.epectec.com/articles/pcb-surface-finish-advantages-and-disadvantages.html>.
21. *Corrosion Studies on Gold-Plated Electrical Contacts*. Karumbu Meyyappan, Gregorio Murtagian, Anil Kurella, Balu Pathangey, Alan McAllister, and Satish Parupalli. 3, setembro de 2014, IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY, Vol. 14.
22. Zettelmeyer, Elisabeth. *Pre-treatment process for electroless nickel plating*. 2233608A1 29 de setembro de 2010.
23. Chong Kam Meng, Tamil Selvy Selvamuniandy and Charan Gurumurthy. *Discoloration related failure mechanism and its root cause in Electroless Nickel Immersion Gold (ENIG) Pad metallurgical surface finish*. Intel Technology (M) Sdn. Bhd. Penang, Malaysia : s.n. p. 5.
24. IPC - Association Connecting Electronics Industries. *Specification for Electroless Nickel/Immersion Gold Plating for Printed Circuit Boards*. Bannockburn : s.n., 2012.
25. Mohamed F. El-Shazly, Kenneth D. Baker, Yvonne Rymwid. *Process for the immersion deposition of gold*. 4,374,876 22 de fevereiro de 1983.

26. Lingen Zhang, Zhenming Xu. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste eletrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*. 2016.
27. Syed, S. Recovery of gold from secondary sources - A review. *Hydrometallurgy*. 2011.
28. Jirang Cui, Lifeng Zhang. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2008.
29. Woods, R. Dorin e R. Determination of leaching rates of precious metals by electrochemical techniques. *Journal of Applied Eletrochemistry* 21. 1991.
30. Gavin Hilson, A. J. Monhemius. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future ? *Journal of Cleaner Production* 14. 2004, pp. 1158 - 1167.
31. S. Kulandaisamy, J. Prabhakar Rethinaraj, P. Adaikkalam, G.N. Srinivasan, and M. Raghavan. The Aqueous Recovery of Gold from Eletronic Scrap. *The Minerals, Metals & Materials Society*. 2003, pp. 35 - 37.
32. Miller, Jinshan Li & Jan D. A REVIEW OF GOLD LEACHING IN ACID THIOUREA SOLUTIONS. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2006.
33. V. Gaspar, A.S. Mejerovich, M.A. Meretukov and J. Schmiedl. Practical application of potential-pH diagrams for Au-CS(NH₂)₂-H₂O and Ag-CS(NH₂)₂-H₂O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution . *Hydrometallurgy*. 1994.
34. C. M. Machado, M. L. Silva, C.O. Calgaro, D.A. Bertuol. *Aplicação de tioureia na lixiviação seletiva de ouro proveniente de processadores*. COBEQ IC. Vassouras : s.n., 2014.
35. Muir, M.G. Aylmore and D. M. Thiosulfate Leaching of Gold - a review. *Minerals Engineerings*. 2000, Vol. 14.
36. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. C. Abbruzzese a, p. Fomari a, R. Massidda a, F. Vegliò, S. Ubaldini. 1995, *Hydromettalurgy*, Vol. 39.
37. Andrew C. Grosse, Greg W. Dicinoski, Matthew J. Shaw, Paul R. Haddad. Leaching and recovery of gold using ammoniacal. *Hydrometallurgy*. 69, 2003, Elsevier.
38. Filho, Roberto de Barros Emery Trindade e Olavo Barbosa. Reagentes Alternativos ao Cianeto. [A. do livro] tecnologia e meio ambiente Extração de ouro: princípios. *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro : CETEM/MCT, 2002.

39. D.Zipperian, S.Raghavan, J.P.Wilson. Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore. *Hydrometallurgy*. 3, 1988, Vol. 19, Elsevier.
40. Peter P. Sheng, Thomas H. Etsell. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Management & Research*. 2007, Vol. 25.
41. Andrea Alzate, Esperanza Lopez, Claudia Serna, Oberlando Gonzales. Gold recovery from printed circuit boards by selective breaking of internal metallic bonds using activated persulfate solutions. *Journal of Cleaner Production*. 166, 2017.
42. Yan Lu, Zhenming Xu. Recycling non-leaching gold from gold-plated memory cards: Parameters optimization, experimental verification, and mechanism analysis. *Journal of Cleaner Production*. 162, 2017.
43. (WEEE), Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment. Andrea Alzate, Maria Esperanza López, Claudia Serna. *Waste Management*. 57, 2016.
44. M. N. Bady, K. K. Sahu, B. D. Pandey. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates. *Hydrometallurgy*. 2002, Vol. 64.
45. Syed, S. A green technology for recovery of gold from non-metallic secondary sources . *Hydrometallurgy*. 2006, Vol. 82.
46. Casanova, Monise Cristina Ribeiro. *Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis*. São Carlos : Mestrado, 2010.
47. Saleh*, Khalid Alaqad and Tawfik A. Gold and Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Characterization. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*. 2016.
48. Mattos, Litza. UFMG testa nanopartículas de ouro para tratamento de câncer. *O Tempo*. [Online] 27 de 10 de 2016. [Citado em: 30 de novembro de 2017.] <http://www.otempo.com.br/interessa/ufmg-testa-nanopart%C3%ADculas-de-ouro-para-tratamento-de-c%C3%A2ncer-1.1391191>.
49. Ivan H. El-Sayed, Xiaohua Huang,‡ and Mostafa A. El-Sayed. Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer. *Nano Letters*. 5, 2005, Vol. 5.
50. nanosensing, Gold nanoparticles: From nanomedicine to. Po C Chen, Sandra C Mwakwari and Adegboyega K Oyelere. *Nanotechnology Science and Applications*. 2008.

51. Fuentes, André. Brasil piora em ranking e passa a ser o 6º com a energia mais cara do mundo. [Online] Veja , 11 de 02 de 2017. [Citado em: 29 de novembro de 2017.] <http://veja.abril.com.br/blog/impavido-colosso/brasil-piora-em-ranking-e-passa-a-ser-o-6-com-a-energia-mais-cara-do-mundo/>.
52. *Thiourea-thiocyanate leaching system for gold.* Xiyun Yang, Michael S. Moats, Jan D. Miller, Xuming Wang, Xichang Shia Hui Xu. 2011, Hydrometallurgy, Vol. 106.
53. Schulze, R. G. New Aspects in Thiourea Leaching of Precious Metals. *Journal of Metals.* 1984.
54. *Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of.* F. C. Walsh, C. Ponce de Léon, C. Kerr, S. Court, B.D. Barker. 202, 2008, Surface & Coatings Technology.
55. C. C. Lee, H. Y. Chuang, C. K. Chung and C. Robert Kao. *Oxidation behavior of ENIG and ENEPIG surface finish.* Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University. Taipei : s.n. p. 4.
56. *New Immersion Gold Technology for Uniform Au Thickness Distribution.* Jian Zhang, Ivan Hsu and Crystal Li. 2016. Assembly and Circuits Technology Conference. p. 4.
57. Min-Su Kima, Hiroshi Nishikawa. *Thermal stability of electroless nickel/immersion gold surface finish for direct bond copper.* Osaka University. p. 4.
58. *Surface failure mechanism of PCB-ENIG in typical outdoor atmospheric environments.* Pan Yi, Kui Xiao, Kangkang Ding, Chaofang Dong, Xiaogang Li. 2017, Materials Research Bulletin, Vol. 91.
59. Yao Bin, Zou Yabing. *Key Failure Modes of Solder Joints on ENIG PCBs and Root Cause Analysis.*
60. Jimmy Yang, Jay CY Huang, Mike Huang, J.L. Ku, Ander Hsieh, and K. C. Li. *Failure Analysis of ENIG Surface Finish Pad.* Process Technology Enabling and Materials Characterization Div. Wistron Corp. and National Taipei University of Technology.
61. *Failure Mechanism of Gold-Plated Contacts in Mobile Phones Under Dust Contamination Jointing With Micromotion Condition.* Zhou, Yilin. 3, 2015, IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, PACKAGING AND MANUFACTURING TECHNOLOGY, Vol. 5.
62. Marques, Ana. Novo celular a cada ano é o sonho de consumo dos brasileiros, diz estudo. *TechTudo.* [Online] 23 de fevereiro de 2017. [Citado em: 13 de novembro de 2017.] <http://www.techtudo.com.br/noticias/noticia/2017/02/exclusivo-sonho-de-consumo-dos-brasileiros-e-trocara-smartphone-cada-ano.html>.