

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Heliano Clemente Bernardo

**RECUPERAÇÃO SELETIVA DE OURO DE PINOS DE PLACA DE
CIRCUITOS IMPRESSOS EMPREGANDO NANOFIBRAS
FUNCIONALIZADAS COM CYANEX 272**

**Santa Maria, RS
2022**

Heliano Clemente Bernardo

**RECUPERAÇÃO SELETIVA DE OURO DE PINOS DE PLACA DE
CIRCUITOS IMPRESSOS EMPREGANDO NANOFIBRAS
FUNCIONALIZADAS COM CYANEX 272**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol

Santa Maria, RS
2022

Heliano Clemente Bernardo

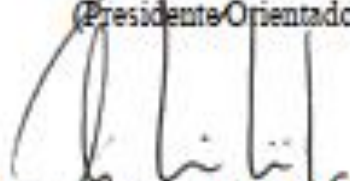
**RECUPERAÇÃO SELETIVA DE OURO DE PINOS DE PLACA DE
CIRCUITOS IMPRESSOS EMPREGANDO NANOFIBRAS
FUNCIONALIZADAS COM CYANEX 272**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**

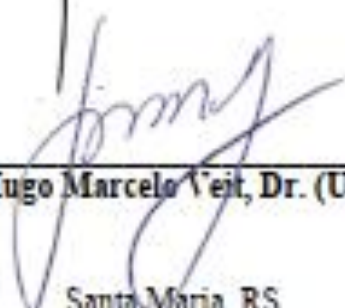
Aprovado em 31 de agosto de 2022:



Prof. Eduardo Hironobu Tanabe, Dr. (UFSM)
(Presidente Orientador)



Prof. Gustavo Reisdorfer, Dr. (UNIVATES)



Prof. Hugo Marcelo Veit, Dr. (UFRGS)

Santa Maria, RS
2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sabemos que Ele é o consumidor de todas as coisas e sem Ele nada é possível.

À minha maravilhosa esposa, Maryanna Girão Bernardo, pelo enorme apoio e incentivo.

Ao meu filho, Miguel Girão Bernardo, pelo enorme amor.

À minha mãe, Ana Cleide Clemente Bernardo, e ao meu pai, Antônio Hélio Bernardo, por sempre terem me incentivado a nunca desistir.

Aos meus sogros, Francisco José da Silva Girão e Maria dos Remédios de Freitas Girão, pelo apoio e por tudo que eles fizeram nesta jornada.

Ao meu orientador, Professor Eduardo Hiromitsu Tanabe. Obrigado pela enorme paciência, por sempre acreditar em mim e não desistir, pelos diversos ensinamentos essenciais para ter chegado até aqui.

Ao meu coorientador, Professor Daniel Assumpção Bertuol. Obrigado por dividir seu conhecimento e auxílio nesta caminhada.

Aos colegas Estevan Dorneles Cruz e Bibiane Nardes Segala, pela disponibilidade e dedicação na qual se propuseram a me auxiliar na elaboração dos experimentos.

Às técnicas de laboratório, Mariana Bassaco e Margiani Fortes, por toda a ajuda na realização dos experimentos e por sempre estarem dispostas.

Ao Funcionário Civil Marcos Mello, pelo imenso apoio durante a realização deste trabalho.

Aos demais professores que fizeram parte da minha formação por compartilharem seu conhecimento e suas experiências.

*"Mas em todas estas coisas somos
mais que vencedores, por meio
daquele que nos amou."*

Romanos 8:37

RESUMO

RECUPERAÇÃO SELETIVA DE OURO DE PINOS DE PCI EMPREGANDO NANOFIBRAS FUNCIONALIZADAS COM CYANEX 272

AUTOR: Heliano Clemente Bernardo

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe

COORIENTADOR: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol

Com o crescente desenvolvimento tecnológico, a recuperação de metais raros e estratégicos de fontes secundárias tem se tornado cada vez mais importante devido à alta demanda destes metais para a fabricação de equipamentos eletrônicos. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver as nanofibras de Nylon 6 modificadas com o extrator orgânico Cyanex 272 para a recuperação seletiva de ouro presentes em placa de circuito impresso. As nanofibras foram produzidas pela técnica de centrifugação, utilizando o equipamento Forcespinning® e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura equipado com um detector de elétrons secundário. A concentração dos elementos presentes nos pinos da PCI foi determinada por espectroscopia de absorção atômica após a lixiviação dos mesmos com água régia. As concentrações de Au nas fases aquosas de extração/reextração foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica. As melhores condições de extração para a separação e concentração de ouro foram 10% de Cyanex 272, pH fixo de 1,5, tempo de contato de 15 minutos e razão sólido (S):líquido (L) de 1/700. Nesta etapa, obtiveram-se as eficiências de extração de ouro superiores a 77%. Na etapa de reextração, as melhores eficiências foram superiores a 85%, empregando uma concentração de HCl de 1 M; concentração de tioureia de 1 M; razão S:L de 1/50 e tempo de contato de 3 min. As nanofibras foram avaliadas quanto à sua capacidade de adsorção, estabilidade e capacidade de reutilização em sucessivos ciclos. Os resultados demonstraram a possibilidade de reutilização das nanofibras Nylon 6/Cyanex 272 de no mínimo cinco ciclos de extração/reextração. Além disso, essas nanofibras modificadas com o Cyanex 272 apresentaram alta seletividade para a recuperação de ouro quando aplicados em soluções lixiviadas reais na presença de outros metais (Pb, Sn, Zn e Cu). O emprego das nanofibras modificadas com o Cyanex 272 pode ser uma eficiente alternativa para recuperação de Au, o qual pode reduzir os impactos ambientais quando comparados aos métodos convencionais de extração líquido-líquido que utilizam solventes orgânicos.

Palavras-chave: Cyanex 272. Ouro. Nanofibras. Extração. Placa de Circuito Impresso.

ABSTRACT

SELECTIVE RECOVERY OF GOLD FROM PINS OF PCI USING NANOFIBERS FUNCTIONALIZED WITH CYANEX 272

AUTHOR: Heliano Clemente Bernardo

ADVISOR: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe

CO-ADVISOR: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol

Advances in technological development mean that the recovery of rare and strategic metals from secondary sources has become essential, due to the high demand for these metals in the production of electronic equipment. Contributing to this goal, the main purpose of this work was to develop Nylon 6 nanofibers modified with the Cyanex 272 organic extractant, for use in the selective recovery of gold present in printed circuit boards. The nanofibers were produced by the centrifugation technique, employing the Forcespinning[®] system and identified by scanning electron microscopy equipped with a secondary electron detector. The concentration of elements present in the PCI pins was determined by atomic absorption spectroscopy after leaching them with aqua regia. Gold concentrations in the extraction/stripping aqueous phases were performed by atomic absorption spectroscopy. The best extraction conditions for the separation and concentration of gold were 10% Cyanex 272, fixed pH of 1.5, contact time of 15 min, and solid:liquid ratio (S/L) of 1/700. Gold extraction efficiencies above 77% were achieved in this step. In the stripping step, efficiencies exceeding 85% were obtained using 1 M HCl, 1 M thiourea, S/L of 1/50, and contact time of 3 min. The nanofibers were evaluated in terms of their adsorption capacity, stability, and capacity for reuse in successive cycles. The results demonstrated the possibility of reuse of Nylon 6/Cyanex 272 nanofibers after at least five extraction and stripping cycles. These nanofibers provided high selectivity in the recovery of gold when applied using real leachate solutions, in the presence of other metals (lead, tin, zinc, and copper). The use of nanofibers modified with Cyanex 272 was shown to be an effective option for gold recovery, with lower environmental impacts, compared to conventional liquid-liquid extraction methods that require the use of organic solvents.

Keywords: Cyanex 272. Gold. Nanofibers. Extraction. Printed circuit board.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fabricação da nanofibra.	22
Figura 2. Placa de circuito impresso do módulo de tiro da viatura blindada.	26
Figura 3. Equipamento Forcespinning® (Modelo L1000-MS, FibeRio, EUA).....	28
Figura 4. Diagrama de especificação de ouro gerado pelo Software Hydra/Medusa.....	29
Figura 5. (a) Imagem MEV do Pino da PCI e o mapeamento elementar de EDS de (b) Ouro, (c) cobre, (d) zinco e (e) estanho.	32
Figura 6. Imagens MEV de (a) nanofibras de Nylon 6 e (b) nanofibras Nylon 6 /Cyanex 272.	34
Figura 7. (a) imagem MEV das nanofibras Nylon 6/Cyanex 272/metal (HAuCl ₄), e mapeamento elementar EDS de (b) carbono, (c) fósforo, (d) oxigênio e (e) ouro.....	34
Figura 8. Espectros FTIR de (a) Cyanex 272, (b) nanofibras Nylon 6, e (c) nanofibras Nylon 6 / Cyanex 272.....	35
Figura 9. Espectros FTIR de (a) nanofibras Nylon 6 / Cyanex 272 antes da adsorção e (b) nanofibras Nylon 6 / Cyanex 272 após a extração de Au.....	37
Figura 10. Análises termogravimétricas (TGA) de nanofibras com Nylon 6 e Nylon 6/Cyanex272.....	38
Figura 11. Eficiência de extração (R%) e Produção (%) para diferentes proporções polímero/extrator (% p/p). Condições experimentais de extração: concentração de Au em solução = 20 mg L ⁻¹ ; pH 1,5; razão S:L = 1/300 (g/mL); tempo de contato = 240 min; temperatura = 25°C.....	39
Figura 12. Capacidade de adsorção do metal (mg g ⁻¹) e eficiência de extração (%) para diferentes razões S:L. Condições: concentração de Au em solução = 20 mg L ⁻¹ ; tempo de contato = 240 min; temperatura = 25°C; razão polímero/extrator: 90/10 (%p/p).	40
Figura 13. Eficiência de extração (%) com a variação do tempo. Condições experimentais de extração: concentração de Au em solução = 20 mg L ⁻¹ ; razão S:L = 1/700 (g/mL); temperatura = 25 °C; razão polímero/extrator: 90/10 (%p/p).	41
Figura 14. Eficiência de reextração de ouro usando diferentes concentrações de tiourea. Condições: concentração de HCl de 1 M; relação S:L de 1/300 e tempo de contato de 15 min e temperatura = 25 °C.....	42
Figura 15. Eficiência de reextração de ouro usando diferentes tempos de contato. Condições: relação S:L de 1/300; Concentração de HCl de 1 M; Concentração de tiourea de 1 M e temperatura de 25 °C.	43

Figura 16. Concentrações de ouro obtidas usando diferentes razões S: L. Condições: concentração de HCl de 1 M; concentração de tioureia de 1 M; tempo de contato de 3 min e temperatura = 25°C.....	44
Figura 17. Eficiências de extração dos elementos Au, Cu, Zn, Pb e Sn obtidas durante cinco ciclos de reutilização das nanofibras Nylon 6/Cyanex 272. Condições: razão S:L = 1/700 (g/mL); razão polímero/extrator = 90/10 (% p/p); tempo de contato = 15 min.	45
Figura 18. Eficiências de reextração dos elementos Au, Cu, Zn, Pb e Sn obtidas durante cinco ciclos de reutilização das nanofibras Nylon 6/Cyanex 272. Condições: razão S:L = 1/50 (g/mL); concentração de HCl 1 M; concentração de tioureia de 1 M; tempo de contato = 3 min; temperatura = 25°C.	46
Figura 19. Imagens MEV das nanofibras Nylon 6/Cyanex 272: (a) após uma etapa de extração, (b) após um ciclo de extração/ reextração e (c) após cinco ciclos de extração/reextração.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proporções de Nylon 6 e Cyanex 272.....	27
Tabela 2. Condições experimentais para as etapas de extração.....	30
Tabela 3. Condições experimentais para as etapas de reextração.	31
Tabela 4. Concentração e quantidade de Cu, Zn, Sn, Pb e Au nos pinos das PCI nas soluções lixiviadas com água régia.	33
Tabela 5. Composição química das nanofibras de Nylon 6/Cyanex 272.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica
Alamine 336 – Trioctilamina
Aliquat 336 – Cloreto de metiltrioctilamônio
C0 – Concentração inicial de ouro na solução aquosa (mg L-1)
Ce – Concentração de equilíbrio de ouro na solução aquosa (mg L-1)
Cyanex 272 – Ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico
Cyanex 301 – ácido bis(2,4,4-trimetil-pentil) ditiofosfínico
Cyanex 921 – Óxido de trioctilfosfina
Cyanex 923 – óxido trioctilfosfínico e trihexilfosfínico
Cyphos IL 109 – Trihexil(tetradecil)fosfônio bis(trifluorometanossulfonil) amida
D2EHPA – Ácido di- (2-etilhexil) fosfórico
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
EEE – Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HAuCl₄ · 3H₂O – cloreto de ouro tri hidratado
LCD – display de cristal líquido
LIX 63 – 5,8-Dietil-7-hidroxi-6-dodecanona Oxima
m – Massa de adsorvente (g)
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MIBK – Metil isobutil cetona
NaOH –hidróxido de sódio
ONU – Organização das Nações Unidas
PAN – Poliacrilonitrila
PC88A – Ácido 2-etilhexil fosfônico-mono-2-etilhexil éster
PCI – Placas de Circuito Impresso
pH – Potencial Hidrogeniônico
PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP – Polipropileno
Pq R Mnt/3 – Parque Regional de Manutenção/3
PVA/SHMP HENF – poli (álcool vinílico) / hexametáfosfato de sódio hidrogel
REEE – Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
TBP – Fosfato de tributila
TGA – Análise Termogravimétrica
V – Volume da solução (L)
XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Resíduos de placas de circuito impresso.....	18
3.2 Reciclagem de ouro.....	19
3.3 Extratores para recuperação de metais.....	21
3.4 Produção de nanofibras pela técnica centrífuga.....	22
3.5 Nanofibras dopadas com extrator para recuperação de metais.....	23
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
4.1 Placas de circuito eletrônico PCIs.....	26
4.2 Caracterização dos pinos das PCIs.....	26
4.3 Produção das nanofibras.....	27
4.4 Caracterização das nanofibras.....	28
4.5 Extração com Nylon 6/Cyanex 272.....	29
4.6 Reextração.....	30
4.7 Ciclos de extração e reextração.....	31
5 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	32
5.1 Caracterização dos pinos.....	32
5.2 Caracterização das nanofibras.....	33
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	33
5.1.2 Análise de espectroscopia de infravermelho.....	35
5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	37
5.2 Extração de metal.....	38
5.2.1 Efeito da proporção de Cyanex 272 nas nanofibras.....	38

5.2.2 Efeitos da razão S: L.....	39
5.2.3 Efeito do tempo de extração	40
5.3 Reextração de metal.....	41
5.3.1 Efeito concentração da tioureia	41
5.3.2 Efeito do tempo	42
5.3.3 Efeito da razão S: L	43
5.4 Ciclos de extração e reextração das nanofibras em soluções reais de PCI.....	44
6 CONCLUSÃO.....	48
7 TRABALHOS FUTUROS	49
REFERÊNCIA	50

1 INTRODUÇÃO

Em consequência da crescente demanda por Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (EEE) em escala global, gerou-se a necessidade de reciclá-los de forma sustentável, principalmente aplicando o conceito da economia circular para o aproveitamento econômico de matérias-primas secundárias. Os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) são produzidos por meio do descarte de materiais eletrônicos pós-consumo (XAVIER et al., 2019; ANNAMALAI & GURUMURTHY, 2020). No ano de 2018, a produção mundial de resíduos eletrônicos estava prevista para aproximadamente 50 milhões de toneladas, o que poderia gerar 61,5 bilhões de euros em materiais recicláveis. Calcula-se que no ano de 2021 este número possa ter chegado a 52,2 milhões de toneladas e continuará aumentando a uma taxa de 3% a 4% ao ano (LEE et al., 2018; TAN et al., 2020; LI et al., 2020).

O Brasil possui uma população de aproximadamente 210 milhões de habitantes e estima-se que são gerados anualmente 7 kg de lixo eletrônico per capita. No ano de 2018, o Brasil produziu aproximadamente 1,4 milhão de toneladas de resíduos eletrônicos. Dentre os quais, os equipamentos de telecomunicações e informática correspondem cerca de 10% dos REEE (VIEIRA et al., 2020; FERREIRA et al., 2021). Por esse motivo, o País é apontado como o maior gerador de resíduos eletrônicos da América Latina. No ano de 2010, foi criada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), tendo como uma de suas finalidades, a implantação obrigatória da coleta seletiva, monitoramento e a fiscalização ambiental de alguns tipos de resíduos especiais, incluindo pilhas e baterias; óleos lubrificantes, seus resíduos e embalagens; lâmpadas fluorescentes; equipamentos elétricos e eletrônicos e seus componentes em todo território brasileiro (SOUZA, 2020). Os REEE estão recebendo importante atenção, não só das diversas autoridades municipais como também da sociedade, em virtude do aumento da taxa de urbanização, do crescimento populacional e do avanço tecnológico dos EEE (AWASTHI et al., 2016).

Os REEE possuem diversos metais raros e estratégicos como ouro (Au), paládio (Pd), platina (Pt), tântalo (Ta), níquel (Ni) índio (In), gálio (Ga), elementos de terras raras, germânio (Ge), dentre outros (ANNAMALAI & GURUMURTHY, 2020). Além disso, os REEE também podem possuir substâncias perigosas e tóxicas em sua composição, tais como o cromo (Cr), o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg) e o chumbo (Pb) (WU et al., 2016). Um exemplo dos REEE são as placas de circuito impresso (PCIs) que possuem uma gama de metais nobres, motivo pelo qual existem diversos estudos no desenvolvimento de técnicas de reciclagem de PCIs de resíduos eletrônicos (PARK & KIM, 2018). A fração metálica é a parte importante dos PCIs, devido à presença de metais com importância econômica tais como o ouro (Au), a prata (Ag) e o cobre (Cu) (KUMAR et al., 2020). As PCIs podem conter quantidades apreciáveis de ouro, podendo chegar até aproximadamente 350 g/tonelada, valor

bastante alto quando comparado ao teor médio de Au encontrado em minas a céu aberto que é de 1 a 5 g de ouro por tonelada (WANG et al., 2020).

A mineração urbana tem como principal objetivo recuperar os metais preciosos, por meio de processos mecânicos e químicos, acumulados na forma de resíduo eletrônicos. Este método é mais eficiente em termos ecológicos quando comparada com a mineração convencional, pois ajuda a reciclar o lixo eletrônico, além de reduzir a necessidade de exploração de minas subterrâneas, preservando desta forma, fatores morfológicos naturais (RAK KIM et al., 2020). Além disso, a mineração urbana é considerada mais eficiente que a mineração convencional, pois nas placas de circuito impresso possuem maior quantidade de metais preciosos do que em minérios, e o volume deste resíduos esta aumentando gradativamente devido ao consumo de equipamentos eletrônicos (KIM et al., 2019). Portanto, a implementação de novos métodos econômicos e modernos é necessária para melhor implementação de sistemas de mineração urbana.

A recuperação de metais raros e valiosos como o Au, desperta a atenção de diferentes setores, sendo este empregado em diferentes ramos da indústria biomédica, construção aeroespacial, instrumentos médicos, dispositivos elétricos e eletrônicos, joalheria e catalisadores em vários processos químicos. Em virtude de suas vastas aplicações, alta demanda, potencial econômico e recursos minerais limitados, sua recuperação de vários resíduos eletrônicos tem recebido atenção considerável (SAMAN et al., 2018).

Um dos métodos bastante empregados na recuperação dos metais é a hidrometalurgia, sendo que a etapa inicial é a lixiviação. Este processo emprega bases e ácidos para dissolver os metais. Posteriormente, as soluções são submetidas a outros processos com o objetivo de realizar a separação dos elementos, bem como a purificação para a remoção de impurezas. Entre as técnicas de separação e purificação estão a extração líquido-líquido, sólido-líquido, adsorção, filtração, precipitação, cianetação, dentre outros (XING et al., 2018a; GONTIJO & MAJUSTE, 2020).

Uma alternativa que vem ganhando destaque na recuperação de metais é a extração seletiva utilizando nanofibras impregnadas com extrator. Em escala nano, as nanofibras propiciam uma maior área de contato, sendo importante em diversas áreas da ciência, pois apresenta novas propriedades não encontradas antes na escala macro. Assim, a aplicação das nanofibras com extratores apresenta um grande potencial para recuperação seletiva de metais e ocasiona menor potencial de poluentes para o meio ambiente, pois não utiliza solventes orgânicos quando comparadas a extração líquido-líquido convencional. Uma das técnicas para a produção de nanofibras é a técnica de fiação centrífuga, que utiliza o princípio da força centrífuga para a fabricação da mesma. Essa técnica

apresenta como principais vantagens o alto rendimento de produção, baixo consumo de energia e fácil manuseio do equipamento (CADORE et al., 2019).

Na literatura existem diversos extratantes que são utilizados para a recuperação de ouro em extrações líquido-líquido convencionais. Os extratores mais utilizados na recuperação de ouro são D2EHPA, Cyanex 301, Cyanex 272, LIX 63, PC88A, TBP, MIBK, Cyanex 923, Alamin 300, Aliquat 336 e Alamine 336 (XING et al., 2018a); Cyphos IL 109 (NGUYEN et al., 2015); Cyanex 921 (ALGUACIL et al., 2005). Apesar de diversos estudos envolvendo a recuperação de ouro com métodos convencionais de extração líquido-líquido, ainda são poucos os estudos envolvendo a extração com nanofibras com extrator Cyanex 272.

Diante do exposto, verifica-se a importância do presente trabalho, o qual visa a reciclagem de ouro em REEE aplicando as nanofibras de Nylon 6 funcionalizadas com Cyanex 272 como agente extratante. As rotas convencionais utilizadas para a recuperação do ouro apresentam alguma nocividade para o meio ambiente devido à grande utilização de solventes gerados na extração líquido-líquido. Deste modo, torna-se evidente a necessidade de prosseguir com o desenvolvimento de um método eficaz, promissor, inovador e menos agressivo ao meio ambiente no que se refere à recuperação e purificação do ouro. Além disso, é importante destacar que a mineração urbana diminui os impactos ambientais, destinando e recuperando materiais, bem como, diminuindo os impactos associados à mineração de ouro, uma das atividades que mais degrada nossos ecossistemas, proporcionando, desta forma, uma destinação correta aos REEE ao final da vida útil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver uma nanofibra composta por Nylon 6 e Cyanex 272 e avaliar a capacidade de remover o ouro de forma seletiva de pinos metálicos de placas de circuito impresso.

2.2 Objetivos específicos

- Produção das nanofibras com Cyanex 272 empregando a técnica centrífuga;
- Caracterização das nanofibras;
- Realizar a extração seletiva de ouro de uma solução lixiviada de pinos de PCI utilizando nanofibra contendo Cyanex 272 como agente extratante;
- Reextração do ouro da nanofibra e concentrá-lo;
- Avaliar a capacidade de remoção da nanofibra após cinco ciclos de extração/reextração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos de placas de circuito impresso

Os resíduos de placas de circuito impresso são uma fonte secundária de extrema importância para se realizar a reciclagem de metais com elevados benefícios econômicos, por exemplo: cobre, ouro, prata, alumínio, zinco e níquel. A reciclagem de componentes eletrônicos no final de sua vida útil é uma política ambiental adotada por diversos países, pois os REEE encontrados nos equipamentos incluem grandes quantidades de elementos químicos supracitados. Políticas ambientais estão sendo criadas para a conscientização por parte do consumidor para que estes materiais venham a ser reciclados de forma correta. Contudo a maioria dos REEE ainda está sendo mal gerenciada, sendo descartadas em locais inapropriados. Isto ocasiona a perda de recursos valiosos além da degradação do meio ambiente, por meio da contaminação por metais tóxicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e dioxinas (ISILDAR, 2018).

Os resíduos eletrônicos estão presentes em uma diversificada gama de equipamentos chegando ao fim de sua vida útil, geralmente, devido a problemas eletrônicos e a um alto grau de obsolescência (JANG et al., 2010). Nos componentes das PCIs contêm metais de alto valor econômico que são consideradas como importantes fontes para a recuperação dos referidos metais (OGUCHI et al., 2011). As composições dos componentes metálicos, poliméricos e cerâmicos são diferenciadas de acordo com a empregabilidade dos equipamentos e são determinadas durante o processo de fabricação das PCIs (HUBAU et al., 2019). Vale destacar que na composição dos metálicos são encontradas enormes quantidades substanciais de ouro, que excedem aquelas descobertas em minas naturais (JEON et al., 2018).

Contudo a geração desses resíduos de placas de circuito impresso ocorre a partir do processo da desmontagem e reciclagem de EEE que foram montados com componentes eletrônicos durante o processo de fabricação de aparelhos, tais como: eletrodomésticos, televisores, geladeiras, máquinas de lavar, ar-condicionado, computadores, dentre outros (GUO et al., 2019).

Os resíduos encontrados nas PCIs possuem uma imensa quantidade de metais preciosos, mas também apresentam uma enorme variedade de resíduos nocivos ao meio ambiente, que são considerados como sendo produtos secundários e poluentes ambientais. Os pesquisadores buscam desenvolver várias técnicas de recuperação mais eficientes de modo a minimizar os danos causados ao meio ambiente, como a recristalização, troca iônica, precipitação química e extração de solvente. No entanto, a recuperação de metais com baixas concentrações, como ouro, paládio, prata, níquel e zinco, continua sendo um problema a ser explorado em escala global (JHA et al., 2020). Os componentes fundamentais, das PCIs, nos quais são empregados na fabricação de equipamentos da

eletrônica moderna, representam aproximadamente de 4 a 7% da massa total empregada nos EEE (HUANG et al., 2020). As composições dos metais encontrados nas PCI, apresentam um enorme potencial econômico, visto que, em cada tonelada desse material, contém aproximadamente 130 kg de Cu, 3,5 kg de Ag, 0,34 kg de Au e 0,14 kg de Pd o que torna muito atrativo a recuperação desses elementos (BARNWAL & DHAWAN., 2020).

3.2 Reciclagem de ouro

Com o desenvolvimento acelerado da tecnologia, os campos de aplicação de contatos eletrônicos que contêm Au estão em constate crescimento. Desta forma, as PCI são usadas com a finalidade de fornecer terminais de conexão para a transmissão de sinal com alta velocidade e confiabilidade para a operação de um sistema eletrônico, que é amplamente utilizada em produtos eletrônicos. Portanto, é fundamental o emprego de contatos com elementos de bom desempenho para evitar falhas e garantir a eficiência do equipamento. (LIN et al., 2020).

Por esse motivo, o Au tem ganhado bastante atenção devido ao aumento na procura por metais preciosos, tendo em vista sua empregabilidade ser de extrema importância para diversos setores da indústria. O Au é empregado em ramos diversificados: na medicina, nas indústrias eletrônicas e em processos catalíticos químicos.

Com o intuito de cada vez mais melhorar a reciclagem dos REEE, diversos estudos foram realizados nas últimas duas décadas, envolvendo principalmente técnicas de reciclagem física, hidrometalúrgica e pirometalúrgica. Nas reciclagens físicas, destacam-se diversos mecanismos de remoção de componentes, desmontagem, trituração, separação magnética ou gravitacional ou eletrostática. Para os metais com elevado valor agregado, tais como Ag e Au, podem ainda estar sujeitos aos processos de refino por meio de processos de lixiviação (TAN et al., 2020).

Os procedimentos que envolvem a hidrometalurgia precisam de enormes quantidades de produtos químicos nos quais são altamente corrosivos, por exemplo: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) e a água régia, podendo causar danos para o ambiente. Contudo os mesmos apresentam algumas vantagens, como a baixa geração de resíduos e emissões de gases (LI et al., 2007). Deste modo, novos procedimentos são necessários para aperfeiçoar os processos de recuperação dos metais, melhorando o desenvolvimento ambiental (RUBIN et al., 2014). Além disso, tem-se a necessidade de realizar a reciclagem e recuperação do metal em águas residuais e soluções aquosas.

Visando alcançar este objeto, atualmente estão sendo utilizados diferentes métodos para remoção do ouro de soluções, como filtração por membrana, adsorção de solvente, precipitação e troca iônica. No entanto, a separação por membrana possui um alto custo operacional devido ao consumo de energia e incrustação da membrana. Os processos de troca iônica são menos seletivos para a extração de metais e as técnicas de extração de solvente causam a perda de solvente, o que pode ser perigoso para o meio ambiente. Deste modo, é primordial que seja produzido um adsorvente eficiente, de baixo valor econômico e que seja capaz de realizar a remoção do Au sem causar danos ao meio ambiente (LIN et al., 2018, WANG & REN., 2014). Para obter uma concentração de elementos químicos de alto valor econômico, como o ouro, é necessário utilizar adsorventes que tenham em sua composição grupos complexantes contendo enxofre, por exemplo tioureia ou seus derivados (LOSEV et al., 2018).

Na pirometalurgia, a recuperação de metais pode ocorrer pelo processo termoquímico, no qual os REEE são incinerados com a finalidade de realizar a remoção destes metais. Infelizmente, o processo gera diversos compostos tóxicos que são altamente nocivos para o meio ambiente. Este problema pode ser amenizado drasticamente com a aplicação de temperatura acima dos 600° C, pois decompõem esses compostos em produtos de menor peso molecular. A pirolise é um outro processo termoquímico com temperaturas elevadas e na ausência de oxigênio, o que ocasiona a decomposição de material orgânico, possibilita a separação de frações inorgânicas e orgânicas de forma direta, consequentemente, com baixo impacto ambiental (EVANGELOPOULOS et al., 2020). Porém o emprego dessa tecnologia possui vários inconvenientes, como o alto consumo de energia devido ao processo ocorrer em altas temperaturas, perda de metais na escória (elementos terras raras, como o lantânio), dentre outros fatores (HUBAU et al., 2019).

Desde modo, para desenvolver novas tecnologias que sejam capazes de realizar uma remoção mais eficiente, econômica e benigna para o meio ambiente, a extração empregando nanofibras com extratores se apresenta propícia para a remoção de ouro, pois esta apresenta todas as características citadas anteriormente. Além de apresentar alta eficiência e de simples operação, também utiliza pouco ou nenhum solvente orgânico. Ademais, pesquisas utilizando nanofibras modificadas com extrator é uma prioridade neste campo de estudo por ser capaz de remover e concentrar elementos químicos em soluções aquosas.

3.3 Extratores para recuperação de metais

O método de extração líquido-líquido é conhecido por ser o método mais comum empregando extratores tradicionais (por exemplo, benzeno, heptano e querosene) para a recuperação de metais. A extração por solvente é o principal processo aplicado neste procedimento. Porém, esta técnica apresenta algumas desvantagens, como a formação de uma terceira fase durante o processo de extração além de uma baixa área de contato entre o extratante e os elementos químicos desejados. A extração líquido-líquido ao longo do século vem desenvolvendo vários tipos de extratantes para superar a extração sólido-líquido e minimizar estes problemas, aumentando assim a extração e a seletividade durante a recuperação de elementos químicos (HIDAYAH & ABIDIN., 2017).

Para a remoção de metais, os extratantes convencionais (por exemplo, fosfato de tributila (TBP), ácido di- (2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) e Cyanex 923 são comumente utilizados para aumentar a eficiência de extração (HIDAYAH & ABIDIN., 2018). Na literatura, existem alguns trabalhos relatados sobre a separação de Au (III) por extratores catiônicos, empregando Cyanex 272, Cyanex 301 e LIX 63 como agente extratante. Além disso, existem outros tipos de extratores empregado para a recuperação do ouro como líquidos iônicos e os quelantes do grupo tioamida.

XING et al., (2018b) utilizou Cyanex 272 em querosene para extração seletiva líquido-líquido de Au (III) em solução de lixiviação de cloreto de lodo anódico. A concentração da solução foi ajustada com HCl, variando de 0,5 a 9 M. O lodo anódico continha os seguintes elementos: Ag, Au, Cu, Ni, Sn e Zn. Para este propósito, uma extração seletiva de 98% de Au (III) foi alcançada da solução empregando Cyanex 272.

LI et al., (2013) relata uma adsorção eficiente de íons de ouro de sistemas aquosos com membranas de nanofibras funcionalizadas com um grupo tioamida. A finalidade do trabalho foi fornecer um adsorvente de nanofibras com eficiente propriedade de adsorção para remoção de íons de Au (III) em soluções contendo metais tóxicos. A produção das membranas foi fabricada por uma combinação de modificação química e processo de eletrofição. Durante a operação de adsorção de ouro das nanofibras, obteve-se uma média de 24,65 mmol/g de adsorvente, o que demonstra uma alta eficiência de adsorção para estes íons. A cinética da adsorção de íons Au (III) seguiu a equação de pseudo-segunda ordem, assim como a isoterma de adsorção de Langmuir foi aplicada para descrever os processos de adsorção. As membranas antes e após a adsorção foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier IV) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).

TONG et al., (2013) descrevem a extração de Au (III), empregando o cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio/clorofórmio. Este extrator apresenta alta capacidade de extração para Au (III) por

meio do mecanismo de troca iônica, com uma eficiência de recuperação do ouro de aproximadamente 100%.

3.4 Produção de nanofibras pela técnica centrífuga

Nos últimos anos, têm ocorrido inúmeras pesquisas com a técnica centrífuga para o desenvolvimento e produção de nanofibras. Esta tecnologia que emprega a força centrífuga para a produção de fibras com tamanhos que variam nas escalas micro e nano, ocorre devido ao movimento rotacional em alta velocidade. A técnica permite a produção de nanofibras a partir de uma série de materiais como polímero, metal, cerâmica e compósito, sendo sua aplicabilidade importante em diversas aplicações tecnológicas. Uma importante vantagem do método da técnica centrífuga é sua alta capacidade de produção por unidade de tempo, sendo centenas de vezes mais rápido do que o processo de eletrospinning (RIAHI, 2017).

As nanofibras produzidas pela técnica de fiação centrífuga (Figura 1), apresenta a possibilidade de formar fibras uniformes e ser utilizadas em escala industrial, podendo ser empregado materiais orgânicos ou inorgânicos para sua produção. Com a utilização da força centrífuga, torna-se possível a transformação da solução polimérica em fibras com uma geometria nanométrica unidimensionais interconectadas com um parâmetro de rede independente. Por isso, este método tem sido objeto de estudo em diversas áreas, além de ser simples sua implementação. Para a produção das nanofibras, a feira do equipamento é preenchida com uma solução polimérica. Posteriormente, o movimento circulatorio da feira (no qual produz uma força centrífuga) é capaz de superar a tensão superficial do fluido polimérico para formar um jato. Assim, o polímero se alonga, formando a fibra devido a fricção entre a superfície do jato e o ar. A técnica apresenta também a capacidade para a utilização de diversas variedades de soluções poliméricas simples ou até mesmo combinadas, como por exemplo, polimetilmetacrilato, poliacrilonitrila, Nylon 6, dentre outros para a formação de nanofibras (STOJANOVSKA et al., 2018).

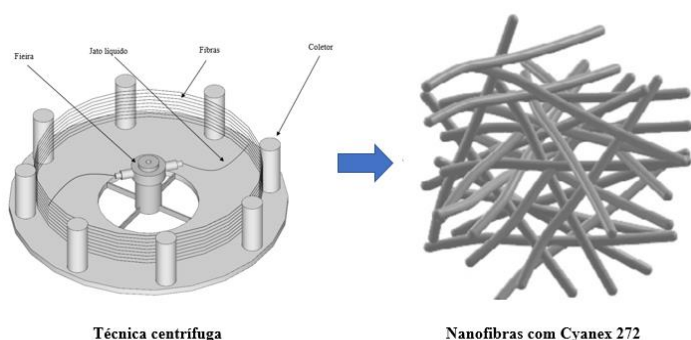


Figura 1. Fabricação da nanofibra.

3.5 Nanofibras dopadas com extrator para recuperação de metais

CADORE et al., (2019) analisaram a capacidade de remoção de forma seletiva do elemento químico índio (In) de telas LCD de telefones celulares obsoletos. As nanofibras utilizadas foram de Nylon 6, modificadas com ácido di- (2-etilhexil) fosfórico (DEHPA) para aplicação na extração em fase sólida de In. As melhores condições obtidas de extração para concentração de In foram 30% de DEHPA, com pH 0,5, com tempo de contato de 7,5 min e uma relação S: L de 1: 300. Nestas condições, a porcentagem de remoção de In durante a extração atingiu aproximadamente 74%. Já nas etapas de reextração, utilizando o HCl 1,5 M atingiu uma eficiência de 92%, razão S: L de 1:20 e tempo de contato de 5 min. Nas melhores condições encontradas para os processos de extração e reextração, obteve-se uma concentração de In de até 6 vezes, em relação à concentração inicial. Ademais, as nanofibras modificadas com DEHPA foram avaliadas com relação a capacidade de reaproveitamento e estabilidade. Os resultados obtidos mostraram que não houve perda significativa de DEHPA e que a eficiência de extração permaneceu praticamente constante. Com os resultados alcançados, os autores demonstraram que há possibilidade de utilização das nanofibras de Nylon 6/DEHPA em um procedimento de extração/reextração altamente eficiente para a recuperação seletiva dos elementos In e Sn.

Com a finalidade de realizar a extração seletiva de metais como o níquel e o zinco, NUNES et al., (2019) desenvolveram novos materiais empregando nanofibras poliméricas de Nylon 6 modificadas com um extratante orgânico DEHPA. Os resultados mostraram que para pH 2, tempo de contato de 7,5 min e uma relação sólido:líquido (S: L) de 1:40 foram encontradas as melhores eficiências de extração de 85,5% e 4,6% para Zn e o Ni, respectivamente. Para o processo de reextração, as melhores eficiências foram obtidas para uma concentração de HCl de 0,5 M, relação S: L de 1:10 e tempo de contato de 5 min, atingindo 85,9% para Zn e 90,1% para Ni. Os autores também avaliaram a capacidade de reaproveitamento e estabilidade das nanofibras e constatou-se que não houve perda do extratante DEHPA das mesmas, com relação a eficiência de extração permaneceu praticamente constante. Por consequência, os resultados obtidos com as nanofibras ratificam que apresentam a mesma eficiência da extração líquido-líquido convencional. Desta forma, essa nova tecnologia apresenta um enorme avanço na questão ambiental, devido a não utilização de solventes orgânicos reduzindo o emprego de substâncias perigosas.

ASHRAFI et al., (2019) empregaram a tecnologia Forc spinning para preparar nanofibras de polipropileno (PP). Após a fabricação das fibras, os autores realizaram uma dopagem pelo método de pré-irradiação de feixes de elétrons de alta energia (EB) com monômeros de acrilonitrila e ácido metacrílico, na superfície das nanofibras do polímero. Em seguida, 92% dos grupos funcionais ciano dopados nas nanofibras foram convertidos em grupos amidoxima e modificados por uma solução

alcalina. O adsorvente produzido foi usado com a finalidade de adsorver íons U (VI) da água do mar simulada. As técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para determinar a morfologia e caracterização da superfície das nanofibras. Segundo o artigo, a adsorção ocorre tanto na superfície do adsorvente quanto em seus poros, a qual atingiu uma máxima de 83,24mg/g em uma solução de ácido clorídrico pH 4 e tempo de 60 min. As nanofibras atingiram uma eficiência de dessorção de 80% empregando HCl com molaridade de 0,5. A maior eficiência de adsorção ocorreu em temperaturas mais elevadas de acordo com os estudos termodinâmicos. Desta forma, os autores demonstraram que o emprego das nanofibras preparadas e modificadas são capazes de realizar a remoção de íons de urânio de forma eficaz e seletiva da água do mar.

SEGALA et al., (2020) estudaram o desenvolvimento de nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) e o extratante comercial Cyanex 272 para realizar a recuperação de Gálio presente em solução aquosa. Para a produção destas nanofibras foi aplicada a técnica centrífuga empregando o equipamento Forcespinning®. Os melhores ajustes dos experimentos de adsorção foram o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a isoterma de equilíbrio de Freundlich. A capacidade máxima das nanofibras PAN / Cyanex 272 para a recuperação de gálio foi de 38,93 mg g⁻¹. Os autores também analisaram a capacidade de reutilização após sucessivos ciclos e constatou-se que, após o primeiro ciclo, as nanofibras demonstraram uma pequena diminuição da capacidade de adsorção do metal, porém a, eficiência manteve-se constante nos ciclos subsequentes. Durante o processo de dessorção, obteve-se uma eficiência constante na faixa de valores de 80-90% no recorrer dos ciclos de dessorção do gálio. Dessa forma, os autores concluíram que a tecnologia Forcespinning® apresenta uma capacidade para a obtenção de nanofibras, PAN/Cyanex 272, sendo capazes recuperar o gálio de forma eficiente e com o reaproveitamento das nanofibras emegadas em diversos ciclos.

MEHRANI et al., (2020) empregaram a técnica Forcespinning para produzir uma fibra de poli (álcool vinílico) / hexametáfosfato de sódio hidrogel (PVA/SHMP HENF) com estrutura tridimensional para realizar a extração e recuperação de elementos químicos da série dos lantanídeos de soluções aquosas. Segundo os autores, a nanofibra mostrou notável capacidade de adsorção para os metais lantânio³⁺, térbio³⁺ e neodímio³⁺. Os mesmos, estudaram a morfologia, a porosidade e a estrutura da nanofibra, assim como o efeito do tempo de contato, pH da solução e concentração inicial na capacidade de adsorção destes metais. A capacidade máxima de adsorção para o lantânio³⁺, térbio³⁺ e neodímio³⁺ foram 181,82, 243,90 e 217,39 mg g⁻¹, respectivamente. De acordo com os autores, o adsorvente mostrou eficaz para a extração e separação destes elementos de soluções aquosas.

LIU et al., (2019) utilizaram nanofibras de PAN enxertada com tioureia hiperramificada, conseguiram realizar de forma seletiva a remoção de íons Au(III) de lixo eletrônico, em que na

solução aquosa apresentavam outros metais. Os autores obtiveram uma eficiência de remoção para o ouro de aproximadamente 99%. Para isto, o pH da solução foi ajustado para estar na faixa de 3 a 5. Após cinco ciclos de extração, a eficiência de remoção das fibras permaneceu acima de 85%. Desta forma, as nanofibras apresentam seletividade de adsorção de Au(III) dentre outros metais.

MOSTOFA et al., (2020) conseguiram obter uma nanofibra de celulose funcionalizado com ácido tritiocianurico para a recuperação de íons de ouro. Os autores utilizaram um pH 4,0 para recuperar o metal de uma solução aquosa. Com isso, obteve-se uma eficiência de remoção dos íons de Au(III) de 95,59%. Segundo os autores, utilizando esta nanofibra é possível realizar a recuperação de forma eficiente de íons de ouro de soluções aquosas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Placas de circuito eletrônico PCIs

As placas de circuito impresso (PCIs) foram obtidas de sucatas eletrônicas da Viatura Blindada Leopard 1A1, material pertencente a 4ª Classe, ou seja, material inservível, sem matéria-prima aproveitável pelo Exército Brasileiro. Esses materiais foram doados pelo Parque Regional de Manutenção/3 (Pq R Mnt/3) localizado na cidade de Santa Maria-RS, Brazil. Aproximadamente 30 gramas de pinos com o ouro foram removidos com o auxílio de um alicate universal, visando quantificar os metais presentes nas PCIs.

4.2 Caracterização dos pinos das PCIs

A Figura 2 apresenta uma ilustração das PCIs. A morfologia dos pinos das PCIs foi observada pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) VEGA-3G (Tescan, República Tcheca) e equipado com um detector de elétrons secundários (EDS-OXFORD).

A concentração dos elementos presentes nos pinos também foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (AAS) (AGILENT, 240 FS AA, EUA), após a lixiviação dos pinos com água régia.

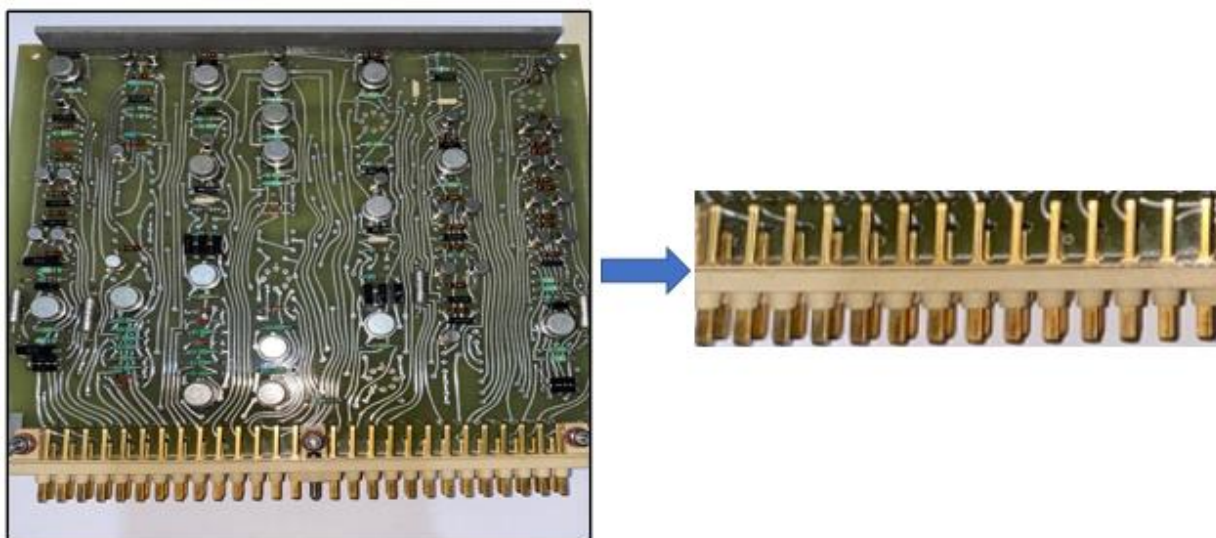


Figura 2. Placa de circuito impresso do módulo de tiro da viatura blindada.

Inicialmente, uma amostra de 1 g de pino foi removida e pesada em balança analítica. Os pinos foram colocados em balão volumétrico com três saídas e com capacidade de 250 mL para serem quantificados. Posteriormente, uma solução de água régia foi inserida (7,5 mL de ácido clorídrico

37% e 2,5 mL de HNO₃ 65% (Sigma-Aldrich)) P.A. 3:1 respectivamente. Os pinos permaneceram em solução por 30 min em uma temperatura de 55 ± 5 °C, sob agitação de aproximadamente 80 rpm (RAO et al., 2020). Em seguida a solução passou por uma etapa de filtração para remover as partes sólidas. Por fim, a solução obtida foi devidamente analisada por espectroscopia de absorção atômica para identificar os diferentes elementos contidos nos pinos tais como o ouro (Au), o cobre (Cu), o estanho (Sn), o zinco (Zn) e o chumbo (Pb).

4.3 Produção das nanofibras

As nanofibras foram produzidas com ácido fórmico (98%) e Nylon 6, obtidos pela Neon Comercial e Sigma-Aldrich (EUA), respectivamente. O extrator o ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272) foi gentilmente doado pela Solvay (Brasil). As nanofibras foram preparadas utilizando diferentes proporções entre Nylon 6 e Cyanex 272, mantendo essa quantidade fixa em 25% wt. O ácido fórmico foi mantido constante em todas as proporções em 75% wt. As diferentes proporções de Nylon 6 e Cyanex 272 estão apresentados na Tabela 1. Os três compostos foram misturados em um bécker de 40 mL sob agitação, (Agitador Magnético Microprocessador, QUIMIS) em uma temperatura constante de 40 °C durante 240 minutos, tendo como produto final uma solução viscosa e homogênea.

Tabela 1. Proporções de Nylon 6 e Cyanex 272.

Proporção	Cyanex 272 (% Proporção)	Nylon 6 (%Proporção)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	0	100		
2	10	90	240	40
3	20	80		
4	30	70		

Para a produção das nanofibras, foi utilizada a técnica de centrifugação por meio do equipamento Forcespinning® (Modelo L1000-MS, FibeRio, EUA), conforme ilustrado na Figura 3. Nas extremidades das feiras foram alimentadas aproximadamente 2 mL de solução, e posteriormente colocadas agulhas de tamanho (30 G ½”). A distância entre a ponta da agulha e o coletor foi fixada em 12,5 cm. A velocidade de rotação foi ajustada em 8.000 rpm com duração de 3 min e temperatura ambiente de 25 °C (NUNES et al., (2019)). As nanofibras foram capturadas ao redor de 16 placas coletoras (componentes do sistema ARC *Collection*), cada uma com 4 polegadas.

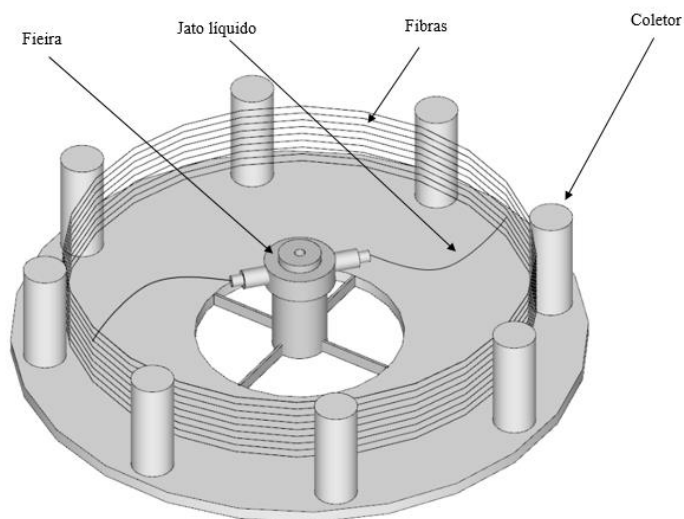


Figura 3. Equipamento Forcespinning® (Modelo L1000-MS, FibeRio, EUA).

4.4 Caracterização das nanofibras

A análise morfológica das nanofibras foi realizada pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregando-se um microscópio (TESCAN, VEGA-3G, República Tcheca) equipado com um detector de elétrons secundário (EDS-OXFORD).

Os ensaios de perda de massa durante a degradação térmica da nanofibra foi estudada por análise termogravimétrica (TGA) (TGA-50, Shimadzu, Japão). As nanofibras foram colocadas em um suporte de alumina e aquecidas na temperatura inicial de 25° C até 800 °C, a uma taxa de 10°C/min, sob uma atmosfera inerte de nitrogênio a uma taxa de 50 mL min⁻¹.

A caracterização dos grupos funcionais das nanofibras foram realizadas pelas análises de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no aparelho IR Prestige, da marca Shimadzu, pelo método de transmitância direta utilizando a técnica de pastilhas (em forma de discos) de KBr. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4500 cm⁻¹, com varredura de 45 scans e resolução de 2,0 cm⁻¹. As pastilhas foram feitas no acessório KBr TABLET DIE, usando a prensa HAND PRESS SSP-10A, ambos da marca Shimadzu. Na preparação das pastilhas foram utilizados 100 mg de KBr e aproximadamente 1mg da amostra, que são intensamente macerados e misturados em um gral de ágata liso. Posteriormente, a mistura é submetida a uma prensagem sob 78.5 KN (8 ton), resultando em finas pastilhas transparentes (menos de 1 mm de espessura) com 13 mm de diâmetro. O rendimento na produção das nanofibras foi analisado empregando uma balança analítica para avaliar a diminuição de nanofibras com o aumento da quantidade de extrator na solução polimérica.

4.5 Extração com Nylon 6/Cyanex 272

Nos ensaios de extração, uma solução sintética de ouro foi preparada com uma concentração inicial de 20 mg L^{-1} . Esta concentração foi para simular uma solução real encontradas em placas de circuito impresso (WANG et al., 2019). Para a preparação da solução foi utilizado o composto cloreto de ouro tri hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) fornecido pela Sigma-Aldrich (EUA). Com o objetivo de avaliar a eficiência de extração de ouro, os parâmetros analisados nos experimentos de extração utilizando as nanofibras foram a proporção polímero/extrator, a razão sólido (S):líquido (L), e o tempo de agitação. Um resumo dos experimentos de extração está apresentado na Tabela 2.

Para determinar o valor do pH em solução, o diagrama de especiação química gerado pelo Software Hydra/Medusa mostra os compostos formados pelo ouro em solução de HCl. A análise da Figura 4 mostrou que em pH superior a 3 poderá ocorrer a precipitação do ouro. Além disso, WEI et al., (2016) relataram que pH 1 é uma condição ótima para realizar a recuperação seletiva de ouro de solução aquosa. Por esse motivo, o valor de um pH intermediário de 1,5 foi fixado para a realização dos experimentos de extração. O ajuste do pH foi realizado empregando as soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e HNO_3 .

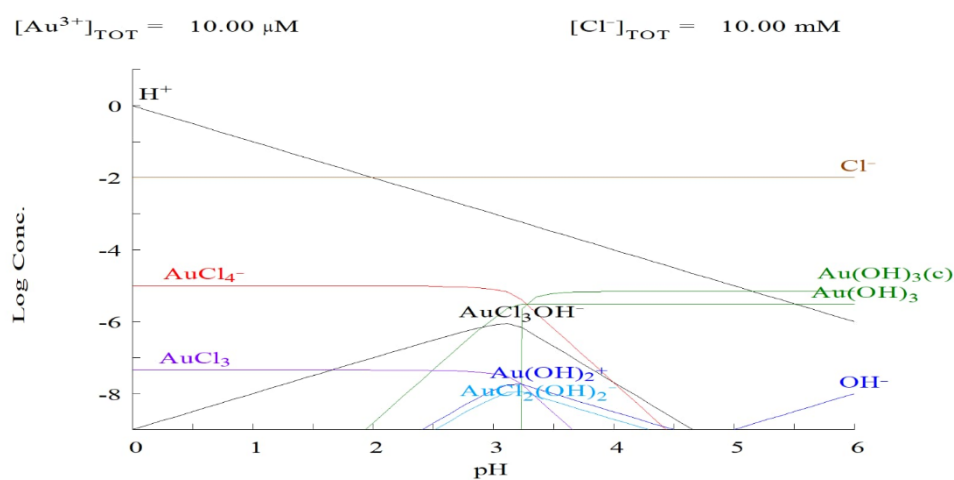


Figura 4. Diagrama de especiação de ouro gerado pelo Software Hydra/Medusa.

Para a realização dos experimentos de extração, primeiramente, avaliou-se os efeitos da relação polímero/extrator, nas proporções de Nylon 6/ Cyanex 272 (100/0), (90/10), (80/20) e (70/30). As nanofibras foram colocadas dentro de em Erlenmeyer em contato com a solução sintética de ouro e agitadas em um agitador orbital (SOLAB, SL 222, Brasil). A solução e a nanofibra foram agitadas durante 240 minutos a uma velocidade de rotação de 240 rpm, pH 1,5, S:L 1/300 e uma $T=25^\circ \text{ C}$.

A partir da melhor relação polímero/extrator foi estudada qual a melhor razão sólido (S): líquido (L). Para isto, diferentes proporções 1/300, 1/500 e 1/700 foram analisadas. A solução e as

nanofibras foram agitadas durante 240 minutos a uma velocidade de rotação de 240 rpm, pH 1,5, Nylon 6/Cyanex 272 (90/10) e uma $T=25^{\circ}\text{C}$.

Com os melhores resultados dos ensaios anteriores, o tempo de contato entre a nanofibra e a solução também foi avaliado (3 a 240 min). As demais condições foram mantidas constantes velocidade de rotação de 240 rpm, pH 1,5, proporção 1/700 e $T= 25^{\circ}\text{C}$. Para garantir uma melhor reprodutibilidade e confiabilidade dos dados, todos os experimentos foram realizados em triplicata.

As concentrações de ouro nas fases aquosas de extração foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica (AGILENT, 240 FS AA, EUA). As porcentagens de remoção de ouro (R%) e a capacidade de adsorção (q_e) foram determinadas pelas Equações 1 e 2 respectivamente:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e) 100}{C_0} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

onde, C_0 é a concentração inicial de ouro na solução aquosa (mg L^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio de ouro na solução aquosa (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

Tabela 2. Condições experimentais para as etapas de extração.

	Etapa	pH	Cyanex (%p/p)	S:L (g:mL)	t (min)
	1		0, 10, 20, 30	1/300	240
Extração	2	1,5	10	1/300, 1/500, 1/700	240
	3		10	1/700	3, 5, 10, 15, 20, 30

4.6 Reextração

Diferentes concentrações de tiourea (SIGMA-ALDRICH) foram preparadas variando 0,1 a 1,5M (com HCl fixado em 1M), conforme Tabela 3, para estudar a capacidade reextração do ouro das nanofibras (CHOUDHARY et al., 2018). Para isto, usou-se os melhores resultados obtidos nas etapas anteriores. Portanto, foi analisado o tempo de contato de reextração em diferentes variações tempos de 3 a 30 min. As nanofibras foram colocadas em 30 mL de solução de reextração (razão sólido: líquido de 1/300), perante agitação a 240 rpm e 25°C .

Por fim, diferentes relações S:L 1/50; 1/100; 1/300 e 1/700 foram investigadas para determinar a melhor relação sólido-líquido na eficiência de reextração. Os experimentos foram realizados em triplicata para garantir melhor reprodutibilidade e confiabilidade dos dados. O equipamento empregado foi o agitador-incubador orbital (SOLAB, SL 222, Brasil). As concentrações de ouro nas fases aquosas do reextração também foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica (AGILENT, 240 FS AA, EUA).

Tabela 3. Condições experimentais para as etapas de reextração.

	Etapa	HCl (M)	Tioureia (M)	t (min)	S:L (g:mL)
	1		0,1, 0,5, 1,0, 1,5	15	1/300
Reextração	2	1,0	1,0	3, 5, 10, 20, 30	1/300
	3		1,0	3	1/50, 1/100, 1/300, 1/700

4.7 Ciclos de extração e reextração

Nos ciclos de extração, para analisar a capacidade de reutilização das nanofibras, foram realizados utilizando uma solução real de ouro de 150 mL na concentração de 20 mg L⁻¹ e as melhores condições de extração obtidas na solução sintética: 10% (p/p) em peso do extratante Cyanex 272; pH 1,5, tempo de contato de 15 min, razões S: L 1/700 e uma temperatura 25 °C sob agitação a 240 rpm. O agitador utilizado nos experimentos foi o agitador orbital (SOLAB, SL 222, Brasil). Posteriormente, as nanofibras impregnadas com o ouro foram submetidas as melhores condições de reextração: solução de 12,5 mL com concentração de tioureia 1M e concentração de HCl de 1M, razão S:L 1/50, sob agitação a 240 rpm por 3 min a temperatura de 25 °C (NATARAJAN & BHARGAVA, 2018; SEGALA et al., 2020; OSHIMA et al., 2018; CHAVES et al., 2022).

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos pinos

A Figura 5 mostra a imagem do pino (Figura 5 (a)) e os elementos químicos presentes nos pinos de contato da placa de circuito impresso obtidos pelo MEV-EDS. Os espectros de EDS foram analisados na parte externa e interna dos pinos (Figuras 5(b-e)). A partir das análises das Figuras é possível verificar que os pinos metálicos dos conectores da PCI são constituídos principalmente de ouro Figura 5(b), cobre Figura 5 (c), zinco Figura 5(d) e estanho Figura 5(e). A análise do corte transversal mostra que na parte interna do pino é composta pela liga metálica de Cu-Zn, que compõe basicamente toda a composição do pino. O Sn é encontrado no revestimento da liga metálica de Cu-Zn. Na Figura 5(b), a superfície externa é recoberta principalmente por uma fina camada de ouro formada pelo processo de imersão. Esta camada é responsável por evitar a oxidação dos contatos elétricos e também aumentar a densidade de corrente dos componentes eletrônicos, com a finalidade de evitar o superaquecimento do circuito eletrônico. (MESQUITA et al., 2018).

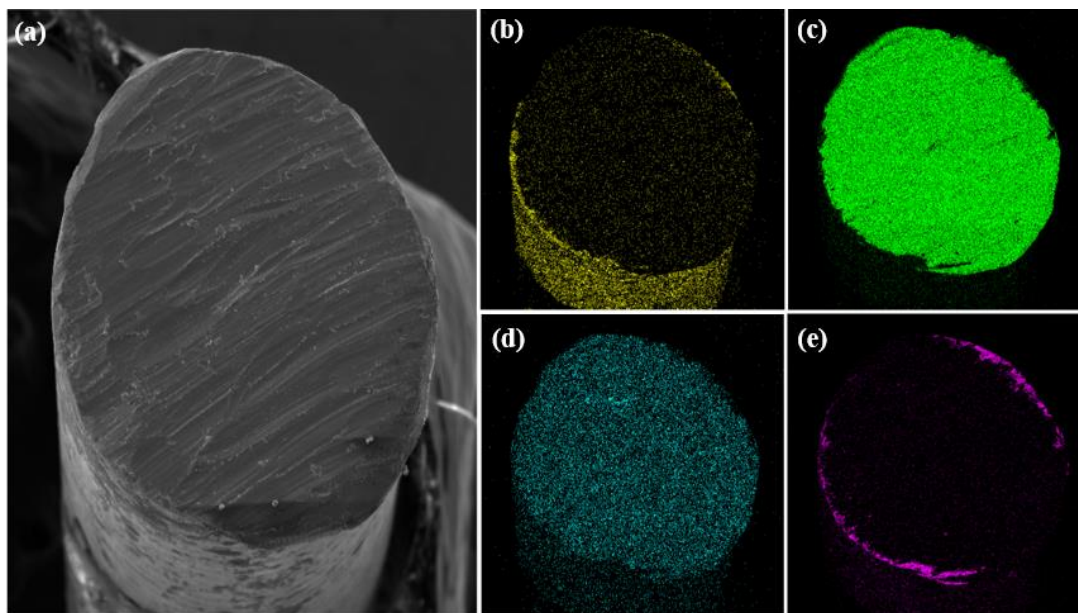


Figura 5. (a) Imagem MEV do Pino da PCI e o mapeamento elementar de EDS de (b) Ouro, (c) cobre, (d) zinco e (e) estanho.

Uma outra constatação é que não foi encontrado a presença de chumbo no pino metálico. A presença de chumbo foi constatada somente nos pontos de soldas responsáveis por realizar a união entre o pino e a PCI. Na literatura descreve que possa haver outros elementos químicos nos pinos de PCI, tais como paládio, prata e ferro (MESQUITA et al., 2018). Esses elementos não foram detectados pela análise de EDS no presente estudo, provavelmente devido às suas baixas concentrações nas amostras utilizadas.

A partir da lixiviação com água régia, as concentrações dos metais presentes nos pinos foram determinadas, conforme ilustrada na Tabela 4. A concentração de ouro do pino metálico da PCI obtida foi de $1,67 \text{ mg g}^{-1}$ de ouro por grama de pinos. Esta concentração de ouro foi superior às encontradas em pinos de Conector SCSI de PCI de computadores estão na faixa de $0,7 \text{ mg g}^{-1}$ de ouro por grama de pinos (HABIB AL RAZI, 2016). Já o cobre apresentou a maior composição de metal nos pinos, com valores equivalentes a $533,95 \text{ mg g}^{-1}$ por grama de pino. Em seguida, o zinco com $313,46 \text{ mg g}^{-1}$ por grama de pinos.

Tabela 4. Concentração e quantidade de Cu, Zn, Sn, Pb e Au nos pinos das PCI nas soluções lixiviadas com água régia.

Metal	Concentração (mg L^{-1})	mg de metal/g de pino
Cu	$12101,91 \pm 92,70$	$533,95 \pm 3,25$
Zn	$7107,47 \pm 40,81$	$313,46 \pm 2,78$
Sn	$2322,82 \pm 11,87$	$106,04 \pm 1,19$
Pb	$994,63 \pm 5,16$	$45,44 \pm 0,49$
Au	$27,89 \pm 0,23$	$1,67 \pm 0,08$

5.2 Caracterização das nanofibras

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das nanofibras foram obtidas e analisadas nas melhores condições de produção por meio de imagens de MEV, conforme a Figura 6. As nanofibras de Nylon 6 pura e as nanofibras Nylon 6 / Cyanex 272 apresentaram uma estrutura cilíndrica longa, com superfície lisa e homogênea, porém com alguns pontos de aglomeração. Os diâmetros das fibras de Nylon 6 variaram de 230 a 280 nm (Figura 6(a)), enquanto para as nanofibras de Nylon 6 /Cyanex 272 foram entre 190 e 250 nm (Figura 6(b)). Essa diferença de diâmetro entre as nanofibras puras e modificadas aconteceu devido as alterações na viscosidade da solução polimérica, uma vez que, com a adição da solução de Cyanex 272 alterou a estrutura morfológica devido a redução da viscosidade (BOSCHETTO et al., 2021).

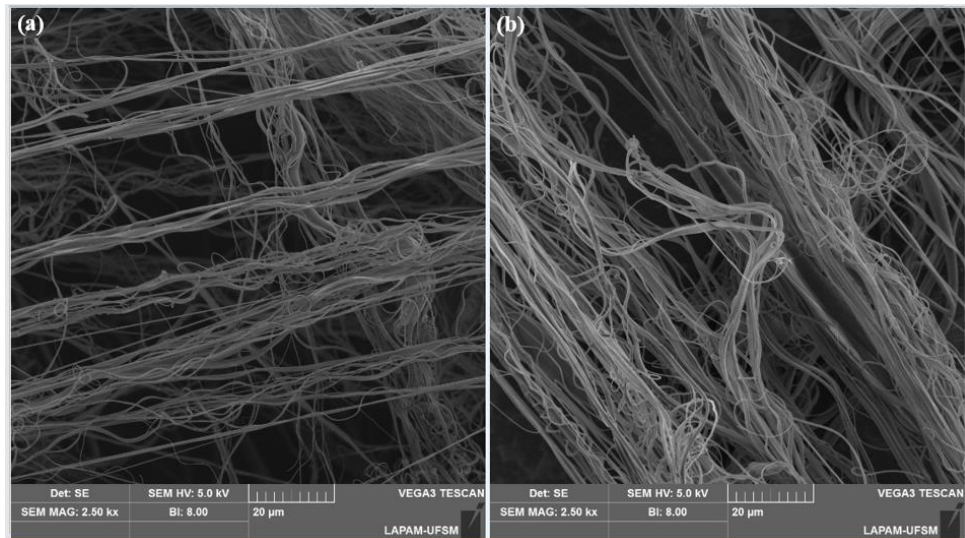


Figura 6. Imagens MEV de (a) nanofibras de Nylon 6 e (b) nanofibras Nylon 6 /Cyanex 272.

A Figura 7(a) apresenta o mapeamento MEV-EDS das nanofibras de Nylon 6 /Cyanex 272 após o uso na extração do metal. As imagens mostram que os elementos químicos estavam distribuídos homogeneamente nas fibras. As distribuições do carbono e oxigênio presentes nas cadeias do polímero são mostradas nas (Figuras 7(b e d)), respectivamente. O fósforo presente na composição do Cyanex 272 foi distribuído de maneira uniforme ao longo das estruturas das nanofibras (Figura 7(c)), comprovando que o extrator estava aderido de forma homogênea em todo comprimento da nanofibra. A presença do ouro foi confirmada na distribuição uniforme na superfície das nanofibras (Figura 7(e)), indicando que a ligação do metal estava associada ao Cyanex 272 incorporado nas nanofibras do Nylon 6.

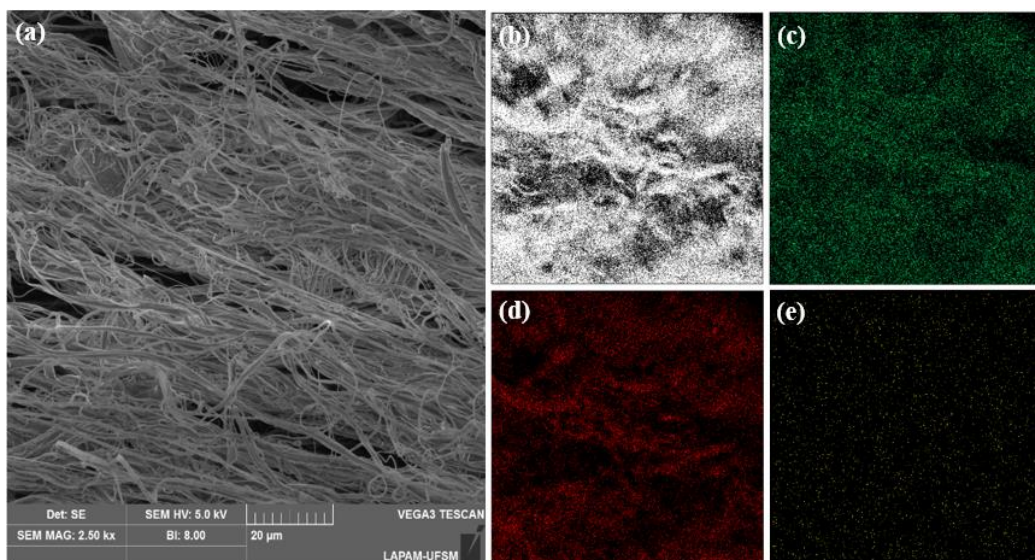


Figura 7. (a) imagem MEV das nanofibras Nylon 6/Cyanex 272/metal (HAuCl_4), e mapeamento elementar EDS de (b) carbono, (c) fósforo, (d) oxigênio e (e) ouro.

5.1.2 Análise de espectroscopia de infravermelho

Os principais grupos funcionais presentes nas amostras de nanofibras foram identificadas empregando o equipamento de espectroscopia de infravermelho (FT-IR). Os espectros para o Cyanex 272 puro, as nanofibras Nylon 6 e as nanofibras modificadas de Nylon 6 / Cyanex 272 podem ser verificadas na Figura 8.

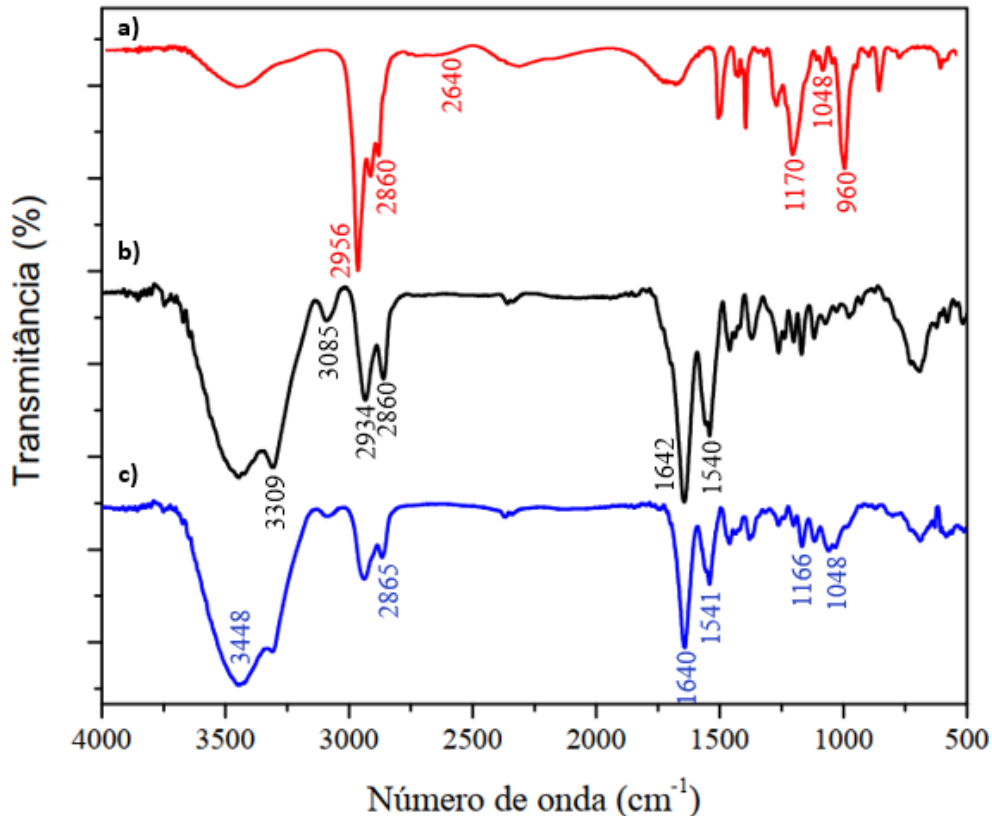


Figura 8. Espectros FTIR de (a) Cyanex 272, (b) nanofibras Nylon 6, e (c) nanofibras Nylon 6 / Cyanex 272.

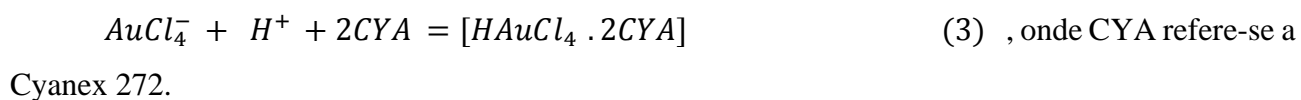
O espectro de (FT-IR) para Cyanex 272 (Figura 8(a)) apresentou picos característicos nas bandas em 1170 cm^{-1} e na 1048 cm^{-1} referente as vibrações ocorridas devidas as ligações de P=O e P-OH, respectivamente. Além disso, o espectro também mostra uma banda forte em 960 cm^{-1} que é atribuído ao grupo P-O-H. No pico de absorção a 2640 cm^{-1} é atribuído à vibração de alongamento do grupo O-H (ZHAO et al., 2019). Por fim, existem também a formação de picos característicos em $2956\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ para alongamento ao grupo C-H (PARHI et al., 2009).

O espectro de (FT-IR) para Nylon 6 (Figura 8(b)) mostrou bandas características em faixas de absorção distintas centradas em 1540 cm^{-1} correspondentes aos movimentos de vibração da ligação N-H. A banda em 1642 cm^{-1} foi relacionada a vibração de alongamento de C=O ligada por hidrogênio e a banda de 2860 cm^{-1} foi correspondente a vibração de alongamento de CH₂ simétrica. Já a banda

em 2934 cm^{-1} foi referente a vibração de alongamento CH_2 assimétrico. Por fim, a vibração de alongamento C–H aromático está relacionado ao ponto de 3085 cm^{-1} e a banda de 3309 cm^{-1} está associado ao alongamento das vibrações de hidrogênio da ligação N–H (ZHANG et al., 2017; COOPER et al., 2001).

Com a impregnação do Cyanex 272 nas nanofibras de Nylon 6 foi observada uma banda característica em 3448 cm^{-1} no espectro de Nylon 6/Cyanex 272 (Figura 8(c)), podem ser atribuídas às vibrações de alongamento do grupo OH (LIU & LEE, 2016). Além disso, observou-se as bandas de vibração de alongamento das ligações P–O e P=O observadas em 1048 cm^{-1} e 1166 cm^{-1} , respectivamente. Esses valores estão em concordância com os valores relatados na literatura (CHOLICO-GONZALEZ et al., 2013; KAZAK et al., 2015; BARNARD, 2010). As bandas em 1166 cm^{-1} e 1048 cm^{-1} , indicam que houve uma boa impregnação do Cyanex 272 nas nanofibras de Nylon 6. Desta forma, o espectro de FTIR também mostrou que as nanofibras de Nylon 6/Cyanex 272 apresentou bandas similares às observadas para as o Cyanex 272 puro e o Nylon 6 puro, demonstrando que não houve degradações significativas nas ligações/interações químicas após a modificação das nanofibras com o extrator (HU et al., 2020; KAZAK et al., 2015).

Na Figura 9, são mostradas as interações presentes antes e após a extração de ouro nas nanofibras Nylon 6 / Cyanex 272. Fazendo uma comparação de espectro, pode-se observar que a intensidade do pico em 1048 cm^{-1} (atribuídos ao alongamento da ligação P–OH), ocorreu uma diminuição da intensidade das bandas após o processo de extração (STASZAK et al., 2012). O pico em 1166 cm^{-1} que é correspondente, ao alongamento da ligação P=O do ácido fosfínico, diminuíram após a extração de ouro (BARNARD, 2010; INAN et al., 2018). Provavelmente pode ter ocorrido a formação de ligações entre o oxigênio P–O do Cyanex 272 e o ouro. Da mesma forma pode também ter ocorrido a formação de interações de coordenação entre os grupos P=O do Cyanex 272 e do íon AuCl_4^- (HU et al., 2020; XING et al., 2018b). Essa possível interação entre o ouro e as nanofibras de Cyanex 272 pode ser mostrado na reação da Equação (3).



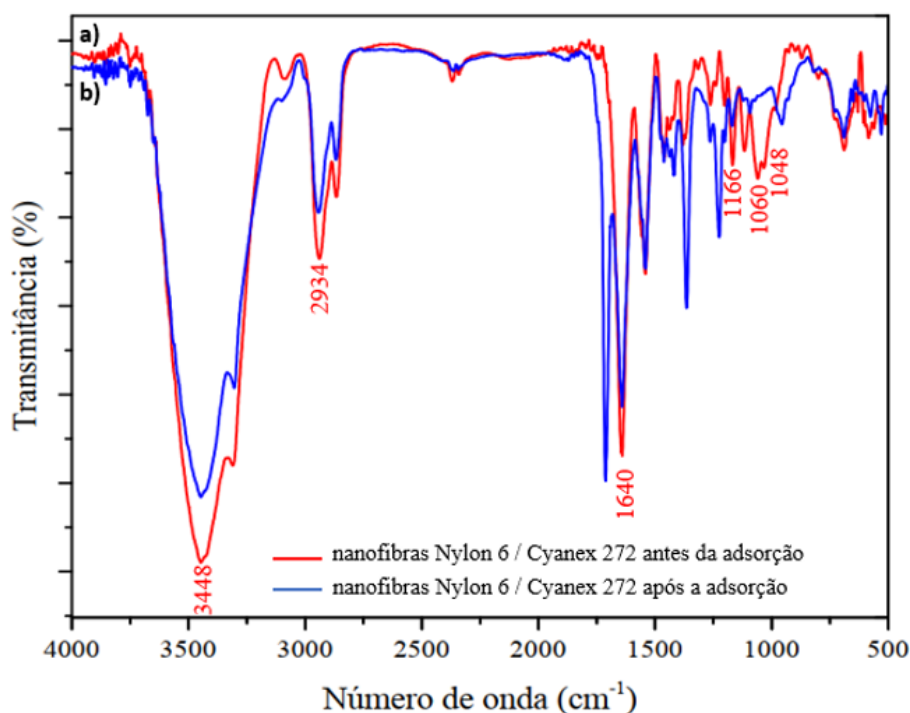


Figura 9. Espectros FTIR de (a) nanofibras Nylon 6 / Cyanex 272 antes da adsorção e (b) nanofibras Nylon 6 / Cyanex 272 após a extração de Au.

5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 10, são apresentadas as curvas de análise de termogravimétrica (TGA) para degradação térmica das nanofibras Nylon 6 e Nylon 6/Cyanex 272 nas faixas de temperaturas de 25°C a 800°C. As nanofibras Nylon 6/Cyanex 272 apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 5% entre as temperaturas de 25 °C a 235 °C. Já as nanofibras com Nylon 6 também obtiveram esta mesma perda de massa na faixa de temperaturas de 25 °C a 350 °C. Essas perdas de massa estão associadas a evaporação de pequena quantidade de solvente que permaneceu no polímero e também provavelmente devido à perda de água (ALI et al., 2020; MORILLO MARTÍN et al., 2019). Nas temperaturas entre 235 °C e 395 °C, as nanofibras com Nylon 6/Cyanex 272 apresentaram a perda de massa devido à decomposição do extratante Cyanex 272 (MORILLO MARTÍN et al., 2019).

Para temperaturas acima de 395 °C, a faixa de degradação foi bastante significativa para ambos os compostos devido a degradação do Nylon 6. As nanofibras com o Nylon 6/Cyanex 272 obteve uma perda de massa entre 395 °C a 485 °C e a nanofibra com o Nylon 6 obteve uma perda de massa na faixa de 400 °C a 490 °C (ARDEKANI et al., 2018). As perdas foram associadas a dissociação do Nylon 6 (cisão da ligação da amida, iniciada em 360 °C) e a desintegração do Cyanex 272 para a nanofibra com o extratante (MORILLO MARTÍN et al., 2019; ARDEKANI et al., 2018). Para as temperaturas acima de 500°C, para ambas as nanofibras, observou-se uma estabilidade no

processo de degradação térmica, com uma massa final de nanofibras de aproximadamente 2,3% da massa inicial.

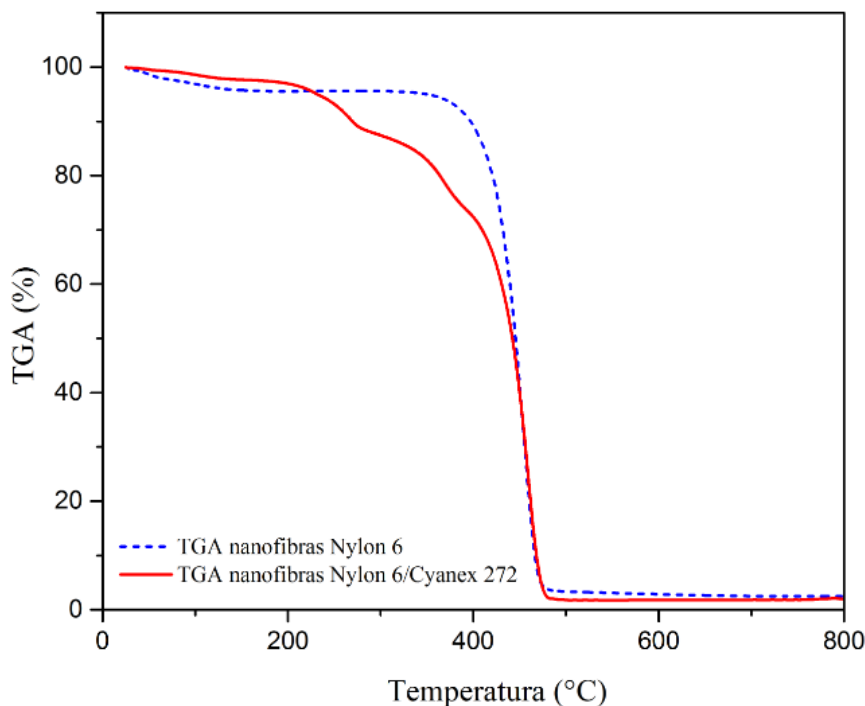


Figura 10. Análises termogravimétricas (TGA) de nanofibras com Nylon 6 e Nylon 6/Cyanex272.

5.2 Extração de metal

5.2.1 Efeito da proporção de Cyanex 272 nas nanofibras

Na Figura 11, estão apresentadas as diferentes razões de Nylon 6 /Cyanex 272, com a finalidade de avaliar o efeito da concentração de Cyanex 272 na eficiência de extração de ouro em solução e no rendimento na produção das nanofibras. No caso da eficiência de extração obteve um aumento com o aumento da proporção de Cyanex 272 nas nanofibras. Dentre as nanofibras produzidas, os melhores resultados foram de Nylon 6/ Cyanex 272 (70/30) de eficiência de remoção de ouro de aproximadamente 91%, porém as demais proporções (90/10) e (80/20) apresentaram eficiências próximas com 89% e 90%, respectivamente. As nanofibras sem adição de Cyanex 272 apresentaram uma eficiência de extração menor de 79%. Este fato pode estar associado a forte afinidade do grupamento grupo amida, do polímero sem Cyanex 272, com os íons de ouro em meios ácidos e também por interações eletrostáticas (IFEGWU et al., 2015).

Já um efeito contrário foi observado no rendimento na produção das nanofibras, no qual apresentou uma redução de massa das nanofibras com o aumento na proporção de Cyanex 272. Esse comportamento também foi relatado por BAZBOUZ & STYLIOS (2007) em que o diâmetro das nanofibras diminuíram radicalmente com a diminuição do polímero na solução, o que pode ter

ocasionado a redução das massas das mesmas. Isto se deve a mudança da morfologia das nanofibras provavelmente pelas alterações na tensão superficial e a viscosidade da solução polimérica (BALAKRISHNAN & PRASANTH, 2021). Assim, o melhor rendimento de produção na proporção de polímero/extrator (% p/p) das nanofibras com Cyanex 272 foi para a proporção de (90/10). Tendo em vista o fator econômico devido à menor quantidade utilizada de Cyanex 272 durante o processo de produção, e também os valores de extração contendo o Cyanex 272 estarem bem próximos, o valor escolhido para realizar os experimentos subsequente foi a proporção de Nylon 6/ Cyanex 272 (90/10).

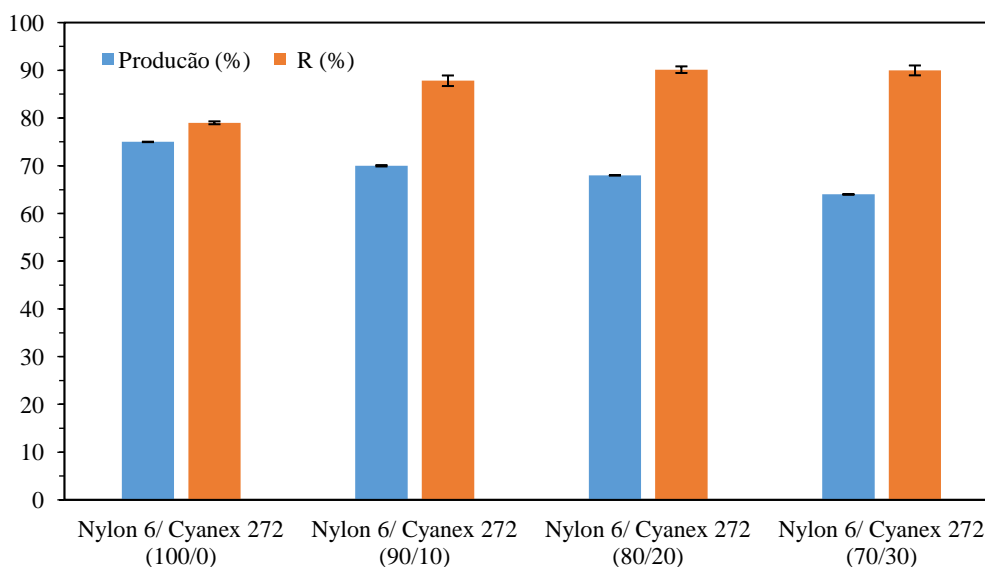


Figura 11. Eficiência de extração (R%) e Produção (%) para diferentes proporções polímero/extrator (% p/p). Condições experimentais de extração: concentração de Au em solução = 20 mg L⁻¹; pH 1,5; razão S:L = 1/300 (g/mL); tempo de contato = 240 min; temperatura = 25°C.

5.2.2 Efeitos da razão S: L

A Figura 12 mostra a capacidade de adsorção do metal (mg g⁻¹) e eficiência de extração (%) para o ouro para as diferentes razões S:L. Os resultados mostraram que a eficiência de extração do metal obteve uma pequena diminuição de acordo com o aumento da razão S:L, sendo a melhor eficiência S:L ocorreu em 1/300. Isto ocorre devido às altas concentrações de íons ouro em solução, que esgotam a capacidade de remoção das nanofibras para as maiores razões S:L. Desta forma, quanto menores as relações S:L, maior será a eficiência de extração. Esse comportamento também foi relatado por ILANKOON et al. (2019), no qual os autores trabalharam com a remoção do ouro de lixiviados utilizando nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPs) revestidas com polietilenoimina. Já a capacidade de adsorção obteve um aumento relevante na remoção do ouro da solução aquosa na razão S:L 1/700. Assim, as maiores capacidades de adsorção foram devidas às altas concentrações de íons metálicos na solução (YADAV et al., 2013). Esse comportamento também foi descrito por ILANKOON et al. (2019), em que descreve que a capacidade de adsorção

de ouro aumentou significativamente com a razão S:L mais alta. Desta forma, a razão S:L 1/700 foi escolhida para os experimentos subsequentes além do fator econômico devido à redução do HCl na solução.

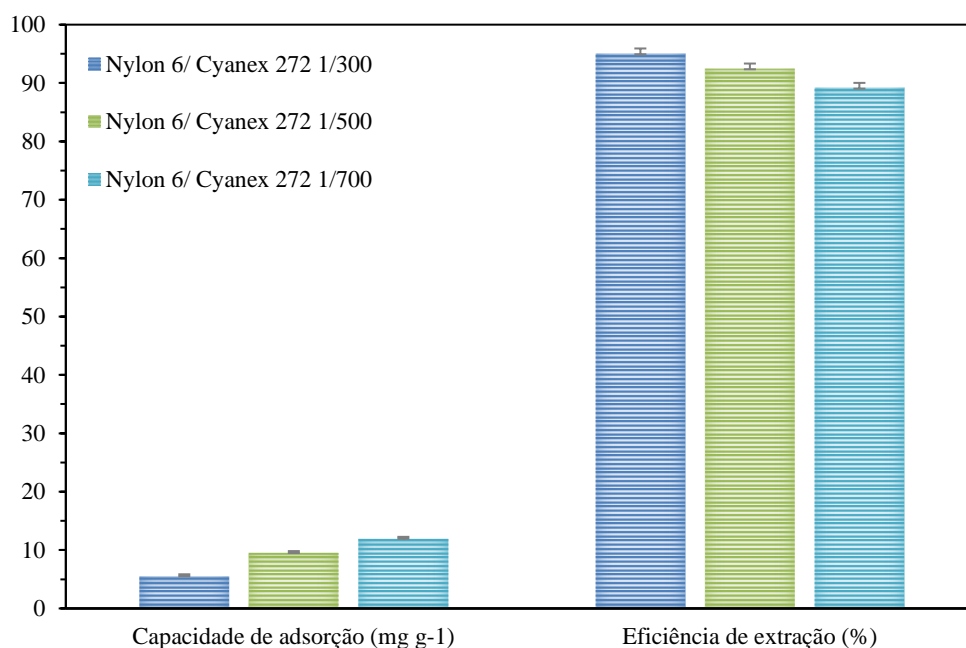


Figura 12. Capacidade de adsorção do metal (mg g⁻¹) e eficiência de extração (%) para diferentes razões S:L. Condições: concentração de Au em solução = 20 mg L⁻¹; tempo de contato = 240 min; temperatura = 25°C; razão polímero/extrator: 90/10 (%p/p).

5.2.3 Efeito do tempo de extração

Na Figura 13, está apresentado a influência do tempo de extração de 3 a 30 minutos para a remoção de H₂AuCl₄ em solução aquosa. Uma rápida extração de ouro foi observada nos primeiros 3 minutos devido à forte afinidade do Cyanex 272 pelo Au (XING et al., 2018a). Após esse tempo, o processo de remoção do metal se tornou progressivamente mais lento até os 15 min. Após esse tempo, observou-se que o equilíbrio foi alcançado com uma eficiência de extração de ouro em 76,65%. Em testes empregando a extração líquido-líquido convencional para a remoção de ouro, verificou-se que o equilíbrio cinético foi alcançado em 10 minutos utilizando o 1-metoxi2-octoxibenzeno em meio ácido (HORIUCHI et al., 2018). Para os demais experimentos, esse tempo de extração de 15 minutos foi empregado com a finalidade de tornar o processo mais rápido, e também, pelo fato que, ao decorrer do tempo, a extração de ouro obteve um pequeno aumento após os 15 minutos iniciais.

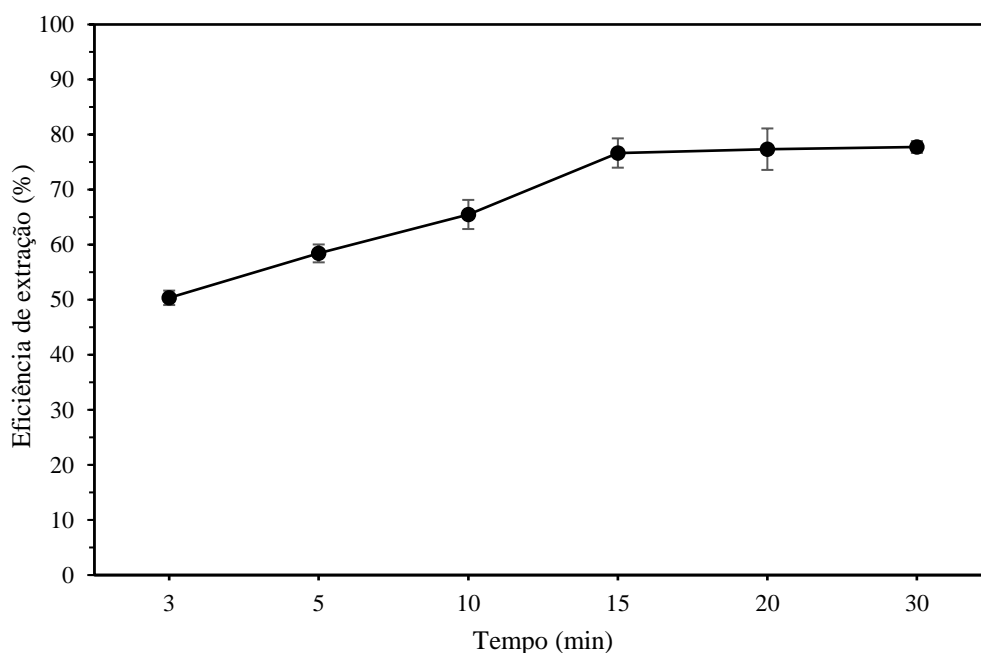


Figura 13. Eficiência de extração (%) com a variação do tempo. Condições experimentais de extração: concentração de Au em solução = 20 mg L^{-1} ; razão S:L = 1/700 (g/mL); temperatura = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; razão polímero/extrator: 90/10 (%p/p).

5.3 Reextração de metal

5.3.1 Efeito concentração da tioureia

O efeito da tioureia durante a etapa de reextração foi analisado na Figura 14. Estudos anteriores mostraram que a média de concentração de HCl para a dessorção de ouro de soluções de lixiviados é de aproximadamente 1 M. Por esse motivo, utilizou-se esta concentração como padrão e variou-se apenas a molaridade da tioureia (RONKA & TARGOŃSKA, 2019; HORIUCHI et al., 2018). Com os resultados obtidos, observou-se que a melhor reextração de ouro foi para a concentração de 1M de tioureia, com aproximadamente de 92% de eficiência de reextração. HORIUCHI et al. (2018) também constatou que as melhores concentrações de HCl e tioureia foram de 1 M para ambos, na qual realizou a reextração de ouro empregando o composto extratante 1-metoxi-2-ocobenzeno. Portanto, para a sequência dos experimentos foi empregada a concentração 1M de tioureia.

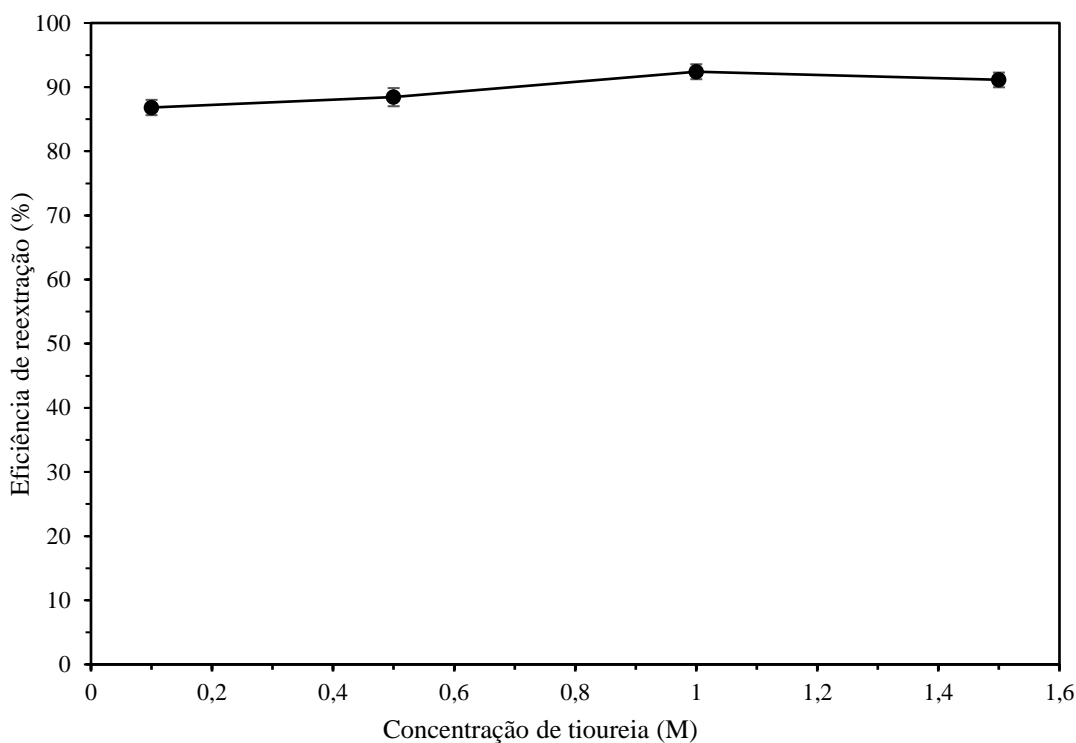


Figura 14. Eficiência de reextração de ouro usando diferentes concentrações de tiourea. Condições: concentração de HCl de 1 M; relação S:L de 1/300 e tempo de contato de 15 min e temperatura = 25 °C.

5.3.2 Efeito do tempo

Na Figura 15 está apresentada a eficiência de reextração de ouro das nanofibras utilizando diferentes tempos de contato variando entre 3 a 30 min. Os resultados mostraram que o aumento do tempo de contato não obteve um aumento significativo na eficiência de reextração do metal. Um rápido equilíbrio químico e eficiências de reextração superiores a 85% foram alcançadas logo nos primeiros três minutos de contato da nanofibra contendo ouro com a solução de tiourea (1M). Estudos semelhantes encontraram tempos de reextração superiores ao encontrado nesse estudo. SON et al. (2019), realizaram uma adsorção sólido-líquido na recuperação de ouro de uma solução sintética. Para isso, os autores empregaram um polímero poroso à base de porfirina, denominado COP-180, em meio a uma solução de 0,1 M de tiourea e 0,1M HCl. Os autores encontraram um de tempo superior a 30 min de reextração com uma eficiência de 97%. RONKA & TARGOŃSKA (2019) utilizaram o copolímero de dimetacrilato de 2,2'- tiobis-etanol/dimetacrilato de etilenoglicol para realizar a reextração de ouro, com uma solução aquosa de 0,8 M de tiourea e 3 M de HCl. Os autores encontraram um tempo de reextração superior a 30 min e uma eficiência de 90%. Desta forma, o tempo de contato selecionado foi de 3 min para ser empregado nos experimentos subsequentes de reextração.

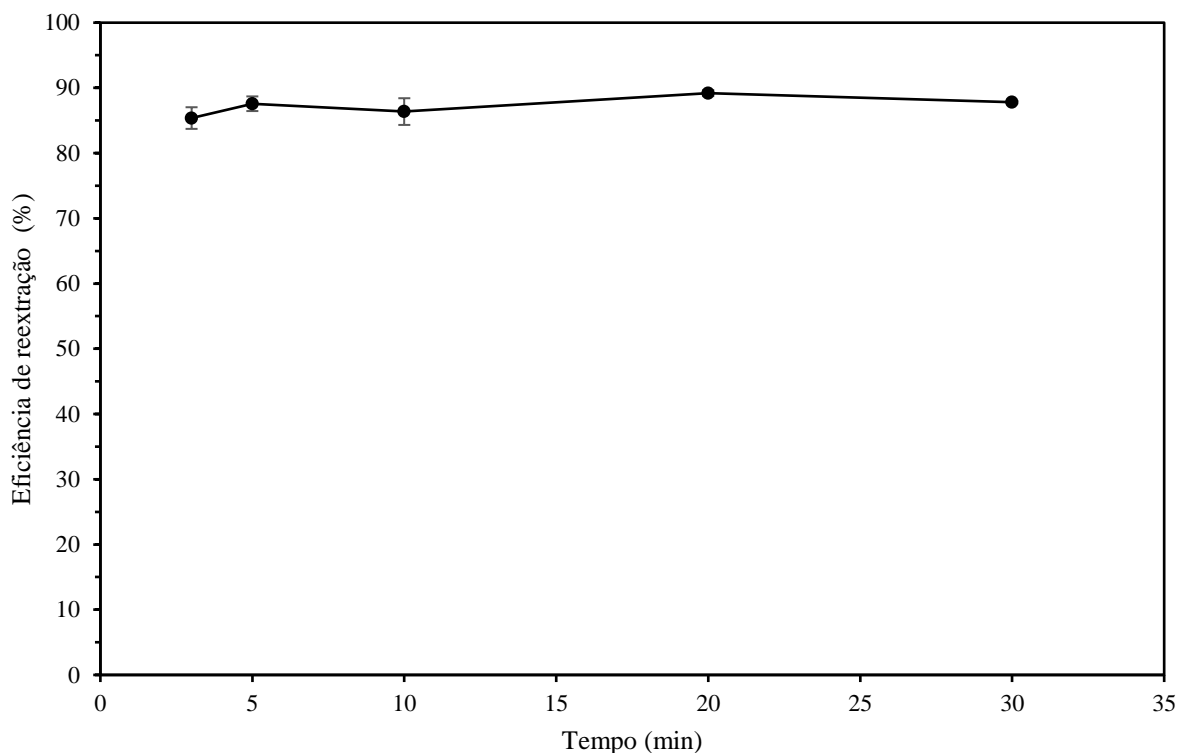


Figura 15. Eficiência de reextração de ouro usando diferentes tempos de contato. Condições: relação S:L de 1/300; Concentração de HCl de 1 M; Concentração de tiourea de 1 M e temperatura de 25 °C.

5.3.3 Efeito da razão S: L

O efeito da razão S: L na concentração de ouro durante a reextração foi observado para as nanofibras formadas por Nylon 6 / Cyanex 272. Verificou-se que alterando a proporção da razão S:L influenciou diretamente a concentração do metal na solução de reextração. Os resultados mostraram que as maiores concentrações de ouro foram alcançadas nas menores razões S: L (Figura 16), com valores de até 652,95 mg/L. Este valor foi de aproximadamente trinta e três vezes superior à concentração inicial do metal em solução (20 mg/L). CADORE et al. (2019), observaram comportamento semelhante no efeito da razão S:L nos estudos de reextração de índio de telas de LCD com as nanofibras Nylon 6 e extrator DEHPA. Os autores obtiveram valores de seis vezes maior que a concentração inicial de índio na solução de reextração quando se reduziu a razão S:L. Portanto, como o objetivo era obter a concentração máxima de ouro na solução de reextração, a proporção de 1/50 foi estabelecida para ser utilizada na etapa de reextração das nanofibras.

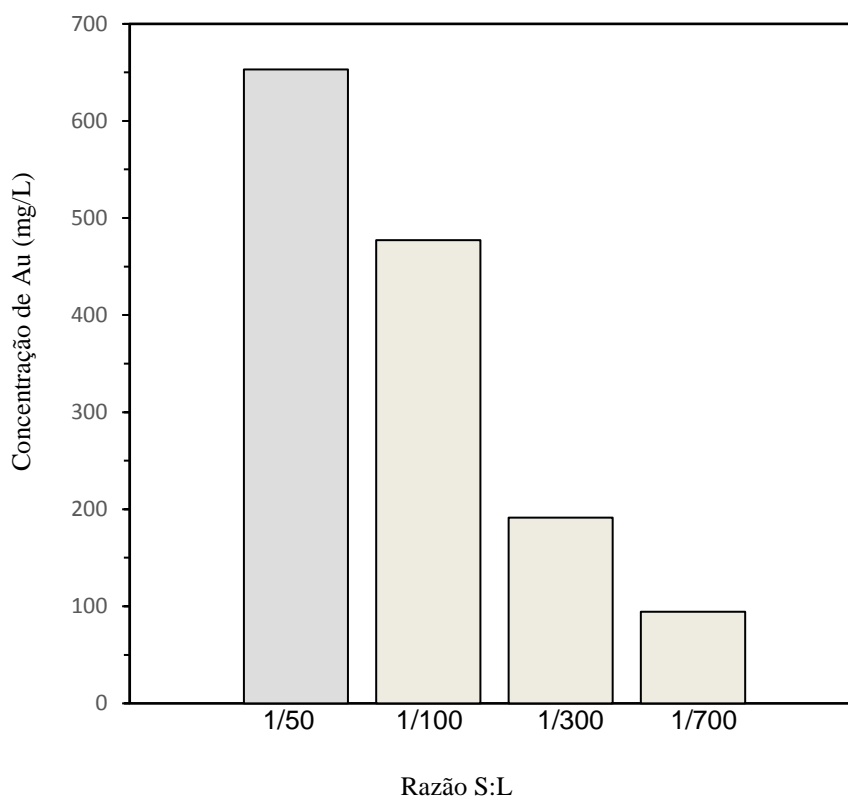


Figura 16. Concentrações de ouro obtidas usando diferentes razões S: L. Condições: concentração de HCl de 1 M; concentração de tiourea de 1 M; tempo de contato de 3 min e temperatura = 25°C.

5.4 Ciclos de extração e reextração das nanofibras em soluções reais de PCI

As nanofibras de Nylon 6/Cyanex 272 foram estudadas usando cinco ciclos sequenciais de extração e reextração das nanofibras em solução aquosa após a decomposição dos pinos da PCI em água régia. A finalidade foi observar a capacidade de reutilização e estabilidade das nanofibras durante alguns ciclos, pois esses fatores afetam diretamente a capacidade de extração e custo do processo (NUNES et al., 2019). Nas Figuras 17 e 18 são mostradas as eficiências de extração e reextração dos metais presentes na PCI, respectivamente. Os resultados dos ciclos de extração (Figura 17) indicaram que houve uma pequena diminuição na eficiência de extração do ouro após o primeiro ciclo, mantendo-se praticamente constantes nos demais ciclos. Este fato, pode ser associado à uma pequena perda da quantidade do Cyanex 272 das nanofibras ocorridas por causa da presença do HCl (PEI et al., 2016; CHEN et al., 2021). Outra possibilidade é a saturação do extrator pela incorporação do estanho na nanofibra, ocasionando uma perda da capacidade de adsorção do metal ouro. Analisando os demais elementos na extração de metais, observou-se que o estanho apresentou a segunda maior extração pela nanofibra, com uma eficiência de aproximadamente 20%. Este fato, pode ser justificado pelo motivo do Cyanex 272 possuir também capacidade de remoção do estanho

(XING et al., 2018a). Já para os metais cobre, zinco e chumbo, observou-se que a extração foi muito baixa pelas nanofibras. XING et al. (2018a) estudaram uma extração seletiva líquido-líquido para a recuperação de ouro com Cyanex 272 em querosene, no qual também observaram que o cobre e zinco não foram removidos da solução, mostrando a alta seletividade do Cyanex 272 com o ouro. MORILLO MARTÍN et al. (2019) empregando nanofibras de Poliacrilonitrila/Cyanex 272 em solução aquosa demonstraram que o chumbo também não foi removido da solução aquosa. Isto demonstra que as nanofibras produzidas de Nylon 6/Cyanex 272 apresentam um alta seletividade na recuperação de ouro em soluções aquosas.

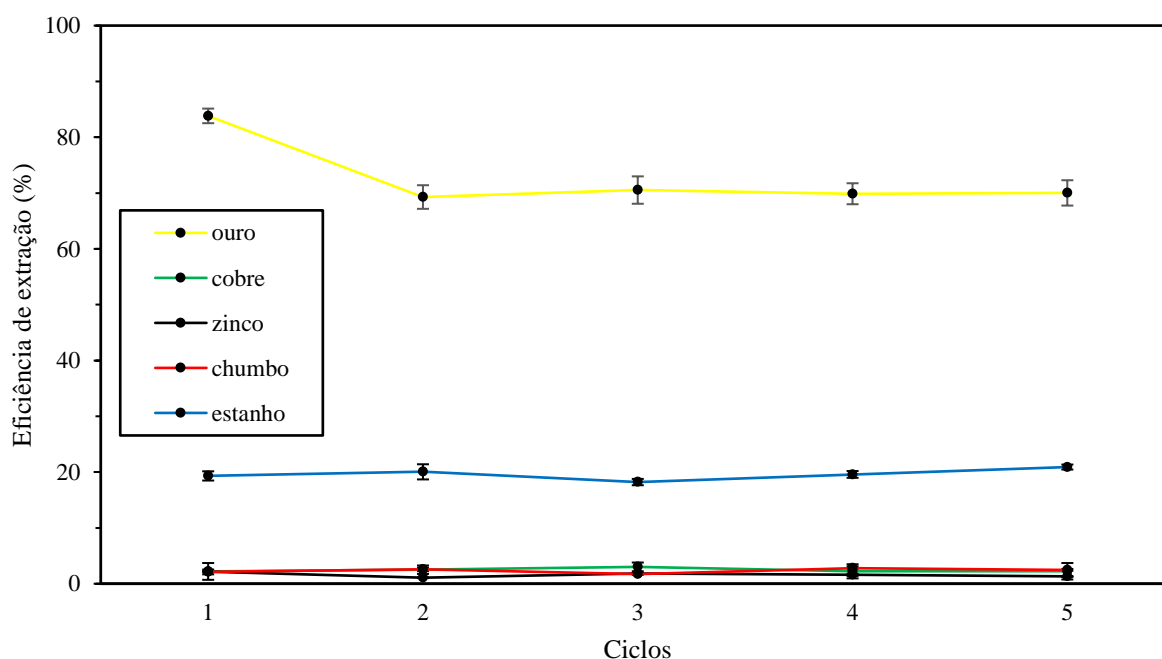


Figura 17. Eficiências de extração dos elementos Au, Cu, Zn, Pb e Sn obtidas durante cinco ciclos de reutilização das nanofibras Nylon 6/Cyanex 272. Condições: razão S:L = 1/700 (g/mL); razão polímero/extrator = 90/10 (% p/p); tempo de contato = 15 min.

A eficiência de reextração do ouro (Figura 18) foi mantida praticamente constante durante os cinco ciclos, dentro da faixa de 85% a 90%. Além disso, o ouro apresentou uma alta seletividade na etapa de reextração das nanofibras, sendo que para os demais metais (estanho, cobre, zinco e chumbo) a porcentagem de reextração foi baixa e permaneceu praticamente inalterada. A total recuperação do ouro após a etapa de reextração é justificado pelo fato da nanofibra ter uma alta seletividade em contato com a solução de tioureia (HORIUCHI et al., 2018; LOSEV et al., 2018). A concentração de inicial de ouro lixiviado na etapa de extração foi de 27,6 mg / L. Após o reextração, chegou-se à uma concentração de 173,1 mg / L, aproximadamente seis vezes maior que a concentração inicial, e um valor abaixo comparada com a solução sintética. Este fato pode ser explicado devido a presença de outros metais em solução, diminuindo a capacidade de extração pela nanofibra.

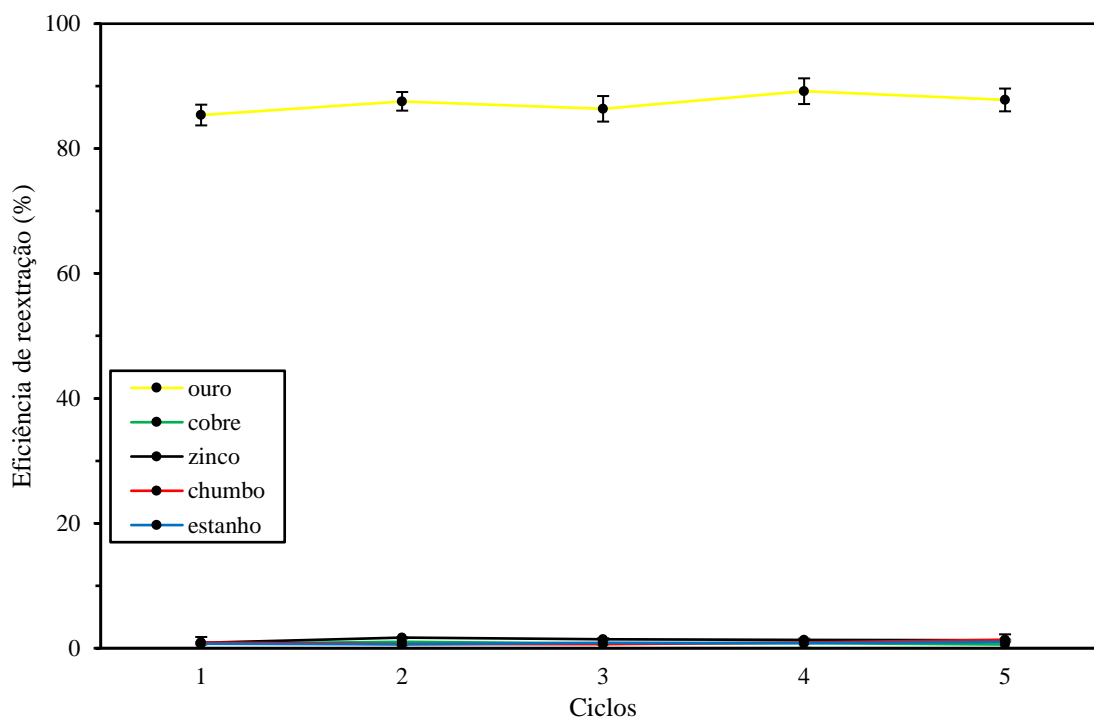


Figura 18. Eficiências de reextração dos elementos Au, Cu, Zn, Pb e Sn obtidas durante cinco ciclos de reutilização das nanofibras Nylon 6/Cyanex 272. Condições: razão S:L = 1/50 (g/mL); concentração de HCl 1 M; concentração de tiourea de 1 M; tempo de contato = 3 min; temperatura = 25°C.

Com a finalidade de avaliar as morfologias das fibras após os ciclos de extração/reextração, algumas imagens de MEV foram empregadas durante essa etapa, conforme a Figura 19. Na Figura 19(a) mostra as nanofibras após uma única etapa de extração, apresentado diâmetros variando entre 198 e 230 nm. Após um único ciclo de extração/reextração na Figura 19(b), não foi possível observar quaisquer alterações significativas em seus diâmetros. Já com as nanofibras empregadas após os cinco ciclos de extração/reextração na Figura 19(c), houve um pequeno aumento de diâmetro na faixa de 206 a 261 nm. Este aumento após o quinto ciclo, está associado ao desgaste e aglomeração das nanofibras durante os ciclos, tendo como fator primordial o empenho do HCl nas etapas de reextração (SEGALA et al., 2020). Contudo, esses resultados mostram que as nanofibras de Nylon 6/Cyanex 272 são bastante estáveis e podem ser utilizadas mesmo após cinco ciclos de extração/reextração para a recuperação seletiva de ouro.

Na Tabela 5, estão apresentados os resultados das análises de EDS aplicada para examinar as perdas de extratante nas nanofibras durante os ciclos de extração/reextração. Após os cinco ciclos, os resultados apresentam uma pequena perda de fósforo relacionado ao Cyanex 272. Contudo, não observaram-se alterações nas nanofibras com relação a capacidade de extração/reextração do ouro durante os ciclos. Estudos anteriores de extração de metais utilizando o Cyanex 272 e o polímero

PAN, também revelam que não foi encontrada perdas significativas do extratante após quatro ciclos de remoção (MORILLO MARTÍN et al., 2019).

Tabela 5. Composição química das nanofibras de Nylon 6/Cyanex 272.

Ciclos	Elemento – (%) em peso							
	Carbono	Oxigênio	Fosforo	Cobre	Zinco	Estanho	Ouro	Chumbo
Primeiro ciclo*	73,93	17,81	1,99	0,10	0,04	3,26	0,18	0,04
Quinto ciclo*	72,56	17,02	1,71	0,16	0,01	3,42	0,27	0,14

*média

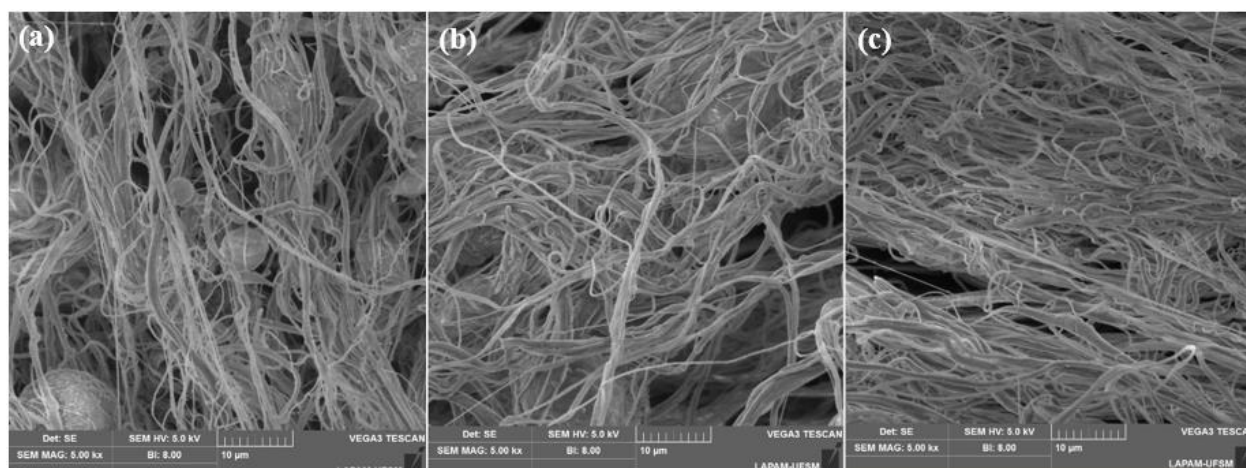


Figura 19. Imagens MEV das nanofibras Nylon 6/Cyanex 272: (a) após uma etapa de extração, (b) após um ciclo de extração/reextração e (c) após cinco ciclos de extração/reextração.

Portanto, analisando os resultados de extração e reextração, pode-se concluir que as nanofibras Nylon 6/Cyanex 272 apresentam uma alta seletividade para a recuperação de ouro mesmo após cinco ciclos, mantendo os demais metais em solução aquosa ou na nanofibra. Este fato é de suma importância para a recuperação de metais, tendo em vista que, as soluções de lixiviados geralmente são encontradas várias espécies de metais. Com isso, as nanofibras de Nylon/Cyanex 272 apresentam um grande potencial na recuperação seletiva de metais presentes de resíduos eletroeletrônicos e baixos impactos ambientais comparadas aos métodos tradicionais de extração líquido-líquido que utilizam solventes orgânicos.

6 CONCLUSÃO

A recuperação de ouro empregando nanofibras Nylon 6 modificadas com Cyanex 272 obtiveram um excelente resultado para a separação e concentração do ouro presente em uma solução lixiviada de placas de circuito impresso contendo outros elementos. A caracterização das nanofibras confirmou a incorporação do extratante Cyanex 272 nas fibras.

Durante a etapa de extração do ouro com a solução sintética, os seguintes parâmetros foram definidos: concentração de Cyanex 272 nas nanofibras igual a 10%, pH de 1,5, tempo de contato de 15 min e razão (S:L) de 1/700. Utilizando uma solução sintética, conseguiu-se uma eficiência de extração seletiva de ouro superior a 77%.

Já na etapa de reextração com solução sintética, obtiveram-se eficiências superiores de 85%, empregando uma concentração de HCl de 1 M; concentração de tioureia de 1 M; relação S:L de 1/50 e tempo de contato de 3 min.

Avaliando os ciclos de extração/reextração para a solução real, observou que as nanofibras mostraram uma boa estabilidade durante os ciclos. Além disso, uma alta seletividade do ouro em relação a outros metais presentes em solução também foi observada. Nesta etapa, a concentração de ouro após a reextração chegou a seis vezes da concentração inicial lixiviada.

Assim, o desenvolvimento e emprego dessas nanofibras de Nylon 6/Cyanex 272 para a recuperação de ouro é de grande importância, pois além de recuperar o metal de forma seletiva, traz benefícios ao meio ambiente, tendo em vista, a não necessidade de uso de solventes orgânicos utilizados no método convencional de extração líquido-líquido.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar mais ciclos para analisar a eficiência de remoção do ouro;
- Avaliar se após a perda da capacidade da nanofibra de remover o ouro, se é possível novamente impregnar o Cyanex 272 para poder reutilizá-la;
- Realizar ensaios com outros tipos de metais para observar a capacidade de remoção da nanofibra;
- Aplicar outros tipos de extratores capazes de remover os metais de forma seletiva da solução;
- Utilizar polímeros recicláveis na produção de nanofibras com diferentes extratores.

REFERÊNCIA

ALGUACIL, F. J., ALONSO, M., & SASTRE, A. M. (2005). Facilitated supported liquid membrane transport of gold (I) and gold (III) using Cyanex® 921. *Journal of Membrane Science*, 252(1-2), 237–244. doi:10.1016/j.memsci.2004.12.011.

ALI, M. G., MOUSA, H. M., BLAUDEZ, F., ABD EL-SADEK, M. S., MOHAMED, M. A., ABDEL-JABER, G. T., ... IVANOVSKI, S. (2020). Dual Nanofiber Scaffolds Composed of Polyurethane- Gelatin /Nylon 6- Gelatin for Bone Tissue Engineering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 124817. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124817.

ANNAMALAI, M., & GURUMURTHY, K. (2020). Characterization of end of life mobile phone printed circuit boards for its elemental composition and beneficiation analysis. *Journal of the Air & Waste Management Association*. doi:10.1080/10962247.2020.1813836.

ARDEKANI, R., BORHANI, S., & REZAEI, B. (2018). Simple preparation and characterization of molecularly imprinted nylon 6 nanofibers for the extraction of bisphenol A from wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*, 47112. doi:10.1002/app.47112.

ASHRAFI, F., FIROUZZARE, M., AHMADI, S. JAVAD, SOHRABI, M. REZA, & KHOSRAVI, M. (2019). Preparation and modification of forcespun polypropylene nanofibers for adsorption of uranium (VI) from simulated seawater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 186, 109746. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109746.

AWASTHI, A. K., ZENG, X., & LI, J. (2016). Relationship between e-waste recycling and human health risk in India: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(12), 11509–11532. doi:10.1007/s11356-016-6085-7.

BALAKRISHNAN, N. T. M., & PRASANTH, R. (EDS.). (2021). *Electrospinning for Advanced Energy Storage Applications*. *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*. https://doi.org/10.1007/978-981-15-8844-0_2.

BARNARD, K. R. (2010). Identification and characterisation of a Cyanex 272 degradation product formed in the Murrin Murrin solvent extraction circuit. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 190–195. doi:10.1016/j.hydromet.2010.03.01.

BARNWAL, A., & DHAWAN, N. (2020). Recycling of discarded mobile printed circuit boards for extraction of gold and copper. *Sustainable Materials and Technologies*, e00164. doi:10.1016/j.susmat.2020.e00164.

BAZBOUZ, M. B., & STYLIOS, G. K. (2007). Alignment and optimization of nylon 6 nanofibers by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(5), 3023–3032. doi:10.1002/app.27407.

BOSCHETTO, F., DOAN, H. N., VO, P. P., ZANOCCO, M., ZHU, W., SAKAI, W., ... PEZZOTTI, G. (2021). Effect of BaTiO₃ on the aging process of PLA fibers obtained by centrifugal spinning. *Materials Today Chemistry*, 20, 100461. doi:10.1016/j.mtchem.2021.100461.

CADORE, J. S., BERTUOL, D. A., & TANABE, E. H. (2019). Recovery of indium from LCD screens using solid-phase extraction onto nanofibers modified with Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA). *Process Safety and Environmental Protection*, 127, 141–150. doi:10.1016/j.psep.2019.05.011.

CHAVES, R. M., POWER, N. P., COLLINSON, S. R., TANABE, E. H. & BERTUOL, D. A. (2022). Development of Nylon 6 Nanofibers Modified with Cyanex-272 for Cobalt Recovery. *Environmental Technology*. doi:10.1080/09593330.2022.2047111.

CHEN, L., DONG, H., PAN, W., DAI, J., DAI, X., & PAN, J. (2021). Poly (vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH) modified polymer inclusion membrane in heavy rare earths separation with advanced hydrophilicity and separation property. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131305. doi:10.1016/j.cej.2021.131305.

CHOLICO-GONZALEZ, D., AVILA-RODRIGUEZ, M., COTE, G., & CHAGNES, A. (2013). Chemical properties of trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid mixtures: Interaction study by FT-IR and NMR

spectroscopies. *Journal of Molecular Liquids*, 187, 165–170. doi:10.1016/j.molliq.2013.06.013.

COOPER, S. J., COOGAN, M., EVERALL, N., & PRIESTNALL, I. (2001). A polarised μ -FTIR study on a model system for nylon 6 6: implications for the nylon Brill structure. *Polymer*, 42(26), 10119–10132. doi:10.1016/s0032-3861(01)00566-3.

CHOUHDARY, B. C., PAUL, D., BORSE, A. U., & GAROLE, D. J. (2018). Surface functionalized biomass for adsorption and recovery of gold from electronic scrap and refinery wastewater. *Separation and Purification Technology*, 195, 260–270. doi:10.1016/j.seppur.2017.12.024.

EVANGELOPOULOS, P., PERSSON, H., KANTARELIS, E., & YANG, W. (2020). Performance analysis and fate of bromine in a single screw reactor for pyrolysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 313–321. doi:10.1016/j.psep.2020.07.006.

FERREIRA AF., MELO GA., PADILHA MMA. (2021). A logistics reversa e sua regulamentação no Brasil: a política nacional de resíduos sólidos. *Brazilian Journal of Development*, 7 (6): 63024-63037. doi:10.34117/bjdv7n6-603.

GONTIJO, T. B. Z., & MAJUSTE, D. (2020). Selective acid leaching of connector pins removed from waste central processing units with focus on gold recovery. *Hydrometallurgy*, 105432. doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105432.

GUO, J., LUO, X., TAN, S., OGUNSEITAN, O. A., & XU, Z. (2019). Thermal Degradation and Pollutant Emission from Waste Printed Circuit Boards Mounted with Electronic Components. *Journal of Hazardous Materials*, 121038. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121038.

HABIB AL RAZI, K. M. (2016). Resourceful recycling process of waste desktop computers: A review study. *Resources, Conservation and Recycling*, 110, 30–47. doi:10.1016/j.resconrec.2016.03.017.

HIDAYAH, N. N., & ABIDIN, S. Z. (2017). The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 112, 103–113. doi:10.1016/j.mineng.2017.07.014.

HIDAYAH, N. N., & ABIDIN, S. Z. (2018). The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 121, 146–157. doi:10.1016/j.mineng.2018.03.018

HORIUCHI, T., OSHIMA, T., & BABA, Y. (2018). Separation of Au(III) from other precious and base metals using 1-methoxy-2-octoxybenzene in acidic chloride media. *Hydrometallurgy*, 178, 176–180. doi:10.1016/j.hydromet.2018.04.014.

HU, J., ZOU, D., CHEN, J., & LI, D. (2020). A novel synergistic extraction system for the recovery of scandium (III) by Cyanex272 and Cyanex923 in sulfuric acid medium. *Separation and Purification Technology*, 233, 115977. doi:10.1016/j.seppur.2019.115977.

HUANG, Y.-F., PAN, M.-W., & LO, S.-L. (2020). Hydrometallurgical metal recovery from waste printed circuit boards pretreated by microwave pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 163, 105090. doi:10.1016/j.resconrec.2020.105090.

HUBAU, A., CHAGNES, A., MINIER, M., TOUZÉ, S., CHAPRON, S., & GUEZENNEC, A.-G. (2019). Recycling-oriented methodology to sample and characterize the metal composition of waste Printed Circuit Boards. *Waste Management*, 91, 62–71. doi:10.1016/j.wasman.2019.04.041.

IFEGWU, O. C., ANYAKORA, C., & TORTO, N. (2015). Nylon 6–Gold Nanoparticle Composite Fibers for Colorimetric Detection of Urinary 1-Hydroxypyrene. *Journal of Applied Spectroscopy*, 82(2), 260–265. doi:10.1007/s10812-015-0095-y.

ILANKOON, N. D., ALDRICH, C., ORABY, E. A., & EKSTEEN, J. J. (2019). Extraction of Gold and Copper from a Gold Ore Thiosulfate Leachate by Use of Functionalized Magnetic Nanoparticles. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1–12. doi:10.1080/08827508.2019.1636048.

INAN, S., TEL, H., SERT, Ş., ÇETINKAYA, B., SENGÜL, S., ÖZKAN, B., & ALTAŞ, Y. (2018). Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin. *Hydrometallurgy*. doi:10.1016/j.hydromet.2018.09.005.

ISILDAR, A. (2018). Biotechnologies for metal recovery from electronic waste and printed circuit boards. *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling*, 241–269. doi:10.1016/b978-0-08-102057-9.00010-x.

JANG, Y.-C., & KIM, M. (2010). Management of used & end-of-life mobile phones in Korea: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(1), 11–19. doi:10.1016/j.resconrec.2010.07.003.

JEON, S., ITO, M., TABELIN, C. B., PONGSUMRANKUL, R., KITAJIMA, N., PARK, I., & HIROYOSHI, N. (2018). Gold recovery from shredder light fraction of E-waste recycling plant by flotation-ammonium thiosulfate leaching. *Waste Management*, 77, 195–202. doi:10.1016/j.wasman.2018.04.039.

JHA, R., RAO, M. D., MESHARAM, A., VERMA, H. R., & SINGH, K. K. (2020). Potential of polymer inclusion membrane process for selective recovery of metal values from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Cleaner Production*, 121621. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121621.

KAZAK, O., TOR, A., AKIN, I., & ARSLAN, G. (2015). Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for Co(II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1654–1661. doi:10.1016/j.jece.2015.06.007.

KIM, J., KIM, K. R., HONG, Y., CHOI, S., YAVUZ, C. T., KIM, J. W., & NAM, Y. S. (2019). Photochemically Enhanced Selective Adsorption of Gold Ions on Tannin-Coated Porous Polymer Microspheres. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(24), 21915–21925. doi:10.1021/acsami.9b05197.

KUMAR, A., HOLUSZKO, M. E., & JANKE, T. (2020). Examining the surface properties of waste printed circuit boards rejects using inverse gas chromatography. *Resources, Conservation and Recycling*, 163, 105093. doi:10.1016/j.resconrec.2020.1050.

LEE, D., OFFENHUBER, D., DUARTE, F., BIDERMAN, A., & RATTI, C. (2018). Monitour: Tracking global routes of electronic waste. *Waste Management*, 72, 362–370. doi:10.1016/j.wasman.2017.11.014.

LI, J., LU, H., GUO, J., XU, Z., & ZHOU, Y. (2007). Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards. *Environmental Science & Technology*, 41(6), 1995–2000. doi:10.1021/es0618245.

LI, J., WEN, J., GUO, Y., AN, N., LIANG, C., & GE, Z. (2020). Bioleaching of gold from waste printed circuit boards by alkali-tolerant *Pseudomonas fluorescens*. *Hydrometallurgy*, 105260. doi:10.1016/j.hydromet.2020.10526.

LI, X., ZHANG, C., ZHAO, R., LU, X., XU, X., JIA, X., ... LI, L. (2013). Efficient adsorption of gold ions from aqueous systems with thioamide-group chelating nanofiber membranes. *Chemical Engineering Journal*, 229, 420–428. doi:10.1016/j.cej.2013.06.022.

LIN, G., WANG, S., ZHANG, L., HU, T., PENG, J., CHENG, S., & FU, L. (2018). Synthesis and evaluation of thiosemicarbazide functionalized corn bract for selective and efficient adsorption of Au(III) from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 258, 235–243. doi:10.1016/j.molliq.2018.03.030.

LIN, X., HAO, H., & XIE, M. (2020). Fretting characteristics and environmental reliability of contacts with gold-plated PCB sample and different metal probe. *Microelectronics Reliability*, 109, 113653. doi:10.1016/j.microrel.2020.113653.

LIU, J., JIN, C., & WANG, C. (2019). Hyperbranched thiourea-grafted electrospun polyacrylonitrile fibers for efficient and selective gold recovery. *Journal of Colloid and Interface Science*. doi:10.1016/j.jcis.2019.11.016.

LIU, Y., & LEE, M. S. (2016). Regeneration of a binary mixture of Cyanex 272 and Alamine 336 for the solvent extraction of rare earths elements by treatment with sodium hydroxide solution. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 411–416. doi:10.1016/j.molliq.2016.03.055.

LOSEV, V. N., ELSUFIEV, E. V., BUYKO, O. V., TROFIMCHUK, A. K., HORDA, R. V., & LEGENCHUK, O. V. (2018). Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups. *Hydrometallurgy*, 176, 118–128. doi:10.1016/j.hydromet.2018.01.016.

MEHRANI, Z., EBRAHIMZADEH, H., MORADI, E., & YAMINI, Y. (2020). Using three-dimensional poly (vinyl alcohol)/sodium hexametaphosphate nanofiber as a non-toxic and efficient nanosorbent for extraction and recovery of Lanthanide ions from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 112925. doi:10.1016/j.molliq.2020.112925.

MESQUITA, R. A., SILVA, R. A. F., & MAJUSTE, D. (2018). Chemical mapping and analysis of electronic components from waste PCB with focus on metal recovery. *Process Safety and Environmental Protection*. doi:10.1016/j.psep.2018.09.002.

MOSTOFA, A., ZHENG, J., MAJUMDER, M., WEI, W., ZHOU, Y., WANG, S., ... DENG, Z. (2020). Interfacial properties of trithiocyanuric acid functionalized cellulose nanofibers for efficient recovery of gold ions from aqueous solution. *Cellulose*. doi:10.1007/s10570-020-03575-y.

MORILLO MARTÍN, D., DIAZ JALAFF, L., GARCÍA, M. A., & FACCINI, M. (2019). Selective Recovery of Europium and Yttrium Ions with Cyanex 272-Polyacrylonitrile Nanofibers. *Nanomaterials*, 9(12), 1648. doi:10.3390/nano9121648.

NATARAJAN, T. S., & BHARGAVA, P. (2018). Influence of spinning parameters on synthesis of alumina fibres by centrifugal spinning. *Ceramics International*, 44(10), 11644–11649. doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.239.

NGUYEN, V. T., LEE, J., JEONG, J., KIM, B.-S., COTE, G., & CHAGNES, A. (2015). Extraction of Gold (III) from Acidic Chloride Media Using Phosphonium-based Ionic

Liquid as an Anion Exchanger. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(4), 1350–1358. doi:10.1021/ie5045742.

NUNES DA SILVA, F., BASSACO, M. M., BERTUOL, D. A., & TANABE, E. H. (2019). An eco-friendly approach for metals extraction using polymeric nanofibers modified with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA). *Journal of Cleaner Production*. doi:10.1016/j.jclepro.2018.11.098.

OGUCHI, M., MURAKAMI, S., SAKANAKURA, H., KIDA, A., & KAMEYA, T. (2011). A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. *Waste Management*, 31(9-10), 2150–2160. doi:10.1016/j.wasman.2011.05.009.

OSHIMA, T., HORIUCHI, T., MATSUZAKI, K., & OHE, K. (2018). Effect of structure of aromatic ethers on their extraction of Au(III) from acidic chloride media. *Hydrometallurgy*. doi:10.1016/j.hydromet.2018.12.017.

PARHI, P. K., DAS, N. N., & SARANGI, K. (2009). Extraction of cadmium from dilute solution using supported liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 773–779. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.063.

PARK, H. S., & KIM, Y. J. (2018). A novel process of extracting precious metals from waste printed circuit boards: Utilization of gold concentrate as a fluxing material. *Journal of Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.11.051.

PEI, Y., ZHAO, L., DU, G., LI, N., XU, K., & YANG, H. (2016). Investigation of the degradation and stability of acrylamide-based polymers in acid solution: Functional monomer modified polyacrylamide. *Petroleum*, 2(4), 399–407. doi:10.1016/j.petlm.2016.08.006.

RAO, M. D., SINGH, K. K., MORRISON, C. A., & LOVE, J. B. (2020). Challenges and opportunities in the recovery of gold from electronic waste. *RSC Advances*, 10(8), 4300–4309. doi:10.1039/c9ra07607g.

RAK KIM, K., KIM, J., WOONG KIM, J., YAVUZ, C. T., YOUNG YANG, M., & SUNG NAM, Y. (2020). Light-Activated Polydopamine Coatings for Efficient Metal Recovery from

Electronic Waste. Separation and Purification Technology, 117674. doi:10.1016/j.seppur.2020.117674.

RIAHI, D. N. (2017). Modeling and computation of nonlinear rotating polymeric jets during forcespinning process. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 92, 1–7. doi:10.1016/j.ijnonlinmec.2017.03.004.

RONKA, S., & TARGOŃSKA, S. (2019). Gold(III) ions sorption on sulfur-containing polymeric sorbent based on 2,2'-thiobisethanol dimethacrylate. *Separation Science and Technology*, 1–12. doi:10.1080/01496395.2019.1609033.

RUBIN, R. S., CASTRO, M. A. S. DE, BRANDÃO, D., SCHALCH, V., & OMETTO, A. R. (2014). Utilization of Life Cycle Assessment methodology to compare two strategies for recovery of copper from printed circuit board scrap. *Journal of Cleaner Production*, 64, 297–305. doi:10.1016/j.jclepro.2013.07.051.

SAMAN, N., RASHID, M. U., LYE, J. W. P., & MAT, H. (2018). Recovery of Au(III) from an aqueous solution by aminopropyltriethoxysilane-functionalized lignocellulosic based adsorbents. *Reactive and Functional Polymers*, 123, 106114. doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.12.015.

SEGALA, B. N., BERTUOL, D. A., & TANABE, E. H. (2020). Production of polyacrylonitrile nanofibers modified with Cyanex 272 for recovery of gallium from solution. *Environmental Technology*, 1–37. doi:10.1080/09593330.2020.1803991.

SON, J., HONG, Y., HAN, G., NGUYEN, T. S., YAVUZ, C. T., & HAN, J.-I. (2019). Gold recovery using porphyrin-based polymer from electronic wastes: Gold desorption and adsorbent regeneration. *Science of The Total Environment*, 135405. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135405.

SOUZA, R. G. (2020). E-waste situation and current practices in Brazil. *Handbook of Electronic Waste Management*, 377–396. doi:10.1016/b978-0-12-817030-4.00009-7.

STASZAK, K., REGEL-ROSOCKA, M., WIESZCZYCKA, K., & BURMISTRZAK, P. (2012). Copper (II) sulphate solutions treatment by solvent extraction with Na-Cyanex 272. *Separation and Purification Technology*, 85, 183–192. doi:10.1016/j.seppur.2011.10.010.

STOJANOVSKA, E., KURTULUS, M., ABDELGAWAD, A., CANDAN, Z., & KILIC, A. (2018). Developing lignin-based bio-nanofibers by centrifugal spinning technique. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 98–105. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.02.047.

TAN, Q., LIU, L., YU, M., & LI, J. (2020). An innovative method of recycling metals in printed circuit board (PCB) using solutions from PCB production. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 121892. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121892.

TONG, Y., YANG, H., LI, J., & YANG, Y. (2013). Extraction of Au(III) by ionic liquid from hydrochloric acid medium. *Separation and Purification Technology*, 120, 367–372. doi:10.1016/j.seppur.2013.10.028.

VIEIRA, B. DE O., GUARNIERI, P., CAMARA E SILVA, L., & ALFINITO, S. (2020). Prioritizing Barriers to Be Solved to the Implementation of Reverse Logistics of E-Waste in Brazil under a Multicriteria Decision Aid Approach. *Sustainability*, 12(10), 4337. doi:10.3390/su12104337.

WANG, H., & REN, Z. J. (2014). Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: A review. *Water Research*, 66, 219–232. doi:10.1016/j.watres.2014.08.013.

WANG, J., ZHANG, M., & LU, Y. (2020). Study of Gold Leaching Behavior in the Chlorination Process from Waste Printed Circuit Boards. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(1), 284–290. doi:10.1021/acssuschemeng.0c07165.

WANG, Z., SUN, Y., TANG, N., MIAO, C., WANG, Y., TANG, L., ... YANG, X. (2019). Simultaneous extraction and recovery of gold(I) from alkaline solutions using an environmentally benign polymer inclusion membrane with ionic liquid as the carrier. *Separation and Purification Technology*, 222, 136–144. doi:10.1016/j.seppur.2019.04.030.

WEI, W., CHO, C.-W., KIM, S., SONG, M.-H., BEDIAKO, J. K., & YUN, Y.-S. (2016). Selective recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) from aqueous solutions by liquid–liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 18–24. doi:10.1016/j.molliq.2016.01.0116.

WU, Y., CHEN, K., ZENG, B., YANG, M., & GENG, S. (2016). Cloud-based decision framework for waste-to-energy plant site selection – A case study from China. *Waste Management*, 48, 593–603. doi:10.1016/j.wasman.2015.11.030.

XAVIER, L. H., GIESE, E. C., RIBEIRO-DUTHIE, A. C., & LINS, F. A. F. (2019). Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining. *Resources Policy*, 101467. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101467>.

XING, W. D., LEE, M. S., & KIM, Y. H. (2018a). Separation of gold(III) from hydrochloric acid solution containing platinum(IV) and palladium(II) by solvent extraction with Cyanex 272 and LIX 63. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, 328–334. doi:10.1016/j.jiec.2017.10.039.

XING, W. D., LEE, M. S., & SENANAYAKE, G. (2018b). Recovery of metals from chloride leach solutions of anode slimes by solvent extraction. Part I: Recovery of gold with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 180, 58–64. doi:10.1016/j.hydromet.2018.07.01.

YADAV, K. K., SINGH, D. K., ANITHA, M., VARSHNEY, L., & SINGH, H. (2013). Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant. *Separation and Purification Technology*, 118, 350–358. doi:10.1016/j.seppur.2013.07.012.

ZHANG, M., GAO, Q., YANG, C., PANG, L., WANG, H., LI, R., ... WU, G. (2017). Preparation of antimicrobial MnO_4^- - doped nylon-66 fibers with excellent laundering durability. *Applied Surface Science*, 422, 1067–1074. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.070.

ZHAO, Z., CUI, L., GUO, Y., LI, H., & CHENG, F. (2019). Recovery of Gallium from sulfuric acid leach liquor of coal fly ash by stepwise separation using P507 and Cyanex 272. *Chemical Engineering Journal*, 122699. doi:10.1016/j.cej.2019.122699.