

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

VITOR SANGALLI STRABELLI

**RECUPERAÇÃO DE OURO E PRATA EM RESÍDUO DE JOALHERIA EM ESCALA
LABORATORIAL A PARTIR DE PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS COM
ÁCIDO NÍTRICO, ÁGUA RÉGIA E SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO**

PATO BRANCO

2023

VITOR SANGALLI STRABELLI

**RECUPERAÇÃO DE OURO E PRATA EM RESÍDUO DE JOALHERIA EM ESCALA
LABORATORIAL A PARTIR DE PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS COM
ÁCIDO NÍTRICO, ÁGUA RÉGIA E SOLVENTE ORGÂNICO ACIDIFICADO**

**Laboratory scale gold and silver recovery from jewelry wastes using hydrometallurgical
process with nitric acid, *aqua regia* and acidified organic solvent**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada
como requisito para obtenção do título de Bacharel em
Química Industrial da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Orientador: Edilson da Silva Ferreira

PATO BRANCO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TERMO DE APROVAÇÃO

RECUPERAÇÃO DE OURO E PRATA EM RESÍDUO DE JOALHERIA EM ESCALA LABORATORIAL A PARTIR DE PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS COM ÁCIDO NÍTRICO, ÁGUA RÉGIA E SOLVENTE ORGÂNICO ACIDIFICADO

por

VITOR SANGALLI STRABELLI

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 29 de novembro de 2023 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Edilson da Silva Ferreira
Prof. Orientador

Cristiane Regina Budziak Parabock
Membro titular

Henrique Emilio Zorel Junior
Membro titular

Nota: O Documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.056674/2023-14 e documento 3871556.

Dedico este trabalho a todos aqueles que lutam para
vencer

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, uno e trino, ao Pai pelo inestimável dom da vida, ao Filho pela graça da salvação e ao Espírito Santo por estar sempre comigo.

Agradeço também à minha família, meu pai, Pedro, por me sustentar durante toda essa jornada e nunca cobrar-me, uma única vez sequer, sobre meu desempenho, confiando em minha seriedade e honrando-me ao dizer que foi “o melhor investimento da minha vida, no futuro não teremos dúvidas disso” e minha mãe, Sílvia, por cuidar sempre de mim, perguntando, quase diariamente, se tinha me alimentado direito, se tinha tomado chuva, se estava doente, se as roupas tinham secado, tudo o mais que uma mãe poderia se preocupar e nunca se cansar de dizer “amo você” e “sinto saudades”. Agradeço à minha irmãzinha, Laura, por fazer de mim uma pessoa melhor, por confiar em mim e por honrar-me ao buscar a mim quando precisava de ajuda. Às minhas avós, Nivalda e Marta, por rezarem por mim e me acolherem todas as vezes que precisei, mesmo depois de tantos meses longe. Agradeço ainda aos meus tios por todo apoio e preocupação e aos meus primos por estarem juntos em muitos dos melhores momentos que já vivi, em especial, Mariane e Thales, por serem inspirações e, ao mesmo tempo, motivação para que eu, com essa conquista, também pudesse inspirá-los.

Agradeço, imensamente, ao meu orientador, Prof. Ms. Edilson da Silva Ferreira, um homem sério que, após esse trabalho, passei a conhecer e a respeitar muito, que me atendeu e ajudou sempre que precisei (e não foram poucas vezes!). Preciso agradecer também ao Prof. Dr. Rodrigo Brackmann, que me indicou o meu orientador e que me auxiliou com as análises deste trabalho, e aos membros da banca, Prof. Dr. Henrique Emílio Zorel Junior e Profª. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz, por se disporem a avaliar este trabalho e contribuírem para o meu aperfeiçoamento.

Ainda é necessário agradecer a todos os professores do DAQUI e da UTFPR em geral que possibilitaram minha formação, bem como a toda a estrutura que a universidade me proporcionou, assim, agradeço aos responsáveis técnicos dos laboratórios, Everton e Edenes, e aos estagiários dos laboratórios, Wesley, Isabelly, Vitória, Yasmin e Emily por toda a paciência e cordialidade.

Agradeço aos laboratórios externos com os quais tive contato, IQSC e C²MMA, pelas informações fornecidas e pelas análises respectivamente e às joalherias, Art's Joias, Conti Joias, Divina Joias e Vaticano que forneceram o material de amostra utilizado.

*...scientes quod non corruptilibus argento vel auro
redempti estis de vana vestra conversatione a patribus
tradita, sed pretioso sanguine quasi Agni incontaminati
et immaculati Christi, praecogniti quidem ante
constitutionem mundi, manifestati autem novissimis
temporibus propter vos...*
(Epistula I Petri, 1, 18-20, vatican.va, 2023).

RESUMO

Metais preciosos são almejados pela humanidade desde o início, tendo forte conexão com a economia e políticas monetárias das sociedades que habitaram e ainda habitam o planeta. A joalheria é um dos setores econômicos que mais fazem uso do ouro e da prata e, portanto, seus resíduos são materiais com grande potencial para a recuperação desses metais. Neste trabalho buscou-se obter resíduos do polimento de joias em diferentes estabelecimentos para verificar a possibilidade de recuperação de prata a partir de lixiviação com ácido nítrico e a possibilidade de recuperação de ouro utilizando de dois métodos distintos, a lixiviação com água régia e a lixiviação com solvente orgânico acidificado, bem como objetivou-se verificar a pureza dos materiais recuperados com a técnica de MEV-EDS. Todos os métodos foram capazes de extrair os metais desejados em alguma quantidade, embora a maioria não tenha apresentado tão alto desempenho quanto o registrado na literatura. Ainda assim, uma das amostras rendeu cloreto de prata com alto grau de pureza e duas das amostras, ouro com teor acima de 95,0%, por lixiviação com água régia, mostrando como esse método se destaca em relação ao meio alternativo do solvente orgânico acidificado.

Palavras-chave: recuperação; prata; ouro; joalheria; água régia.

ABSTRACT

Precious metals have been desired by humanity since its beginning, having a strong connection with the economy and monetary policies of the societies that inhabited and still inhabit the planet. Jewelry is one of the economic sectors that makes extensive use of gold and silver, therefore, its wastes are a material with great potential for recovering of these metals. This study sought to obtain jewelry polishing wastes in different shops to verify the possibility of recovering silver using nitric acid leaching and the possibility of recovering gold using two different methods: aqua regia leaching and acidified organic solvent leaching, and also verify the purity of recovered metals with SEM-EDS. All methods were able to extract the desired metals in some quantity, although most did not performed as high as reported in the bibliography. Even so, one of the samples resulted in silver chloride with a high degree of purity and two of the samples resulted in gold with a purity degree higher than 95.0%, by the leaching with aqua regia, showing how this method stands above the alternative technique of acidified organic solvent.

Keywords: recovery; silver; gold; jewelry; aqua regia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Cotação do ouro ao longo do tempo.....	15
Figura 2 – Cotação da prata ao longo do tempo.....	16
Figura 3 – Fluxograma de criação de uma joia	23
Figura 4 – Fluxograma do processo de fundição	24
Figura 5 – Fluxograma do processo de laminação	25
Figura 6 – Exemplo de escova de polimento	26
Figura 7 – Fluxograma genérico para recuperação hidrometalúrgica de metais.....	28
Figura 8 – Fluxograma de recuperação de prata com fundição direta	32
Figura 9 – Fluxograma de recuperação de ouro por água régia	38
Figura 10 – Fluxograma de recuperação do ouro pelo método do solvente orgânico acidificado	40
Figura 11 – Amostras A, B, C e D brutas.....	43
Figura 12 – Solução de solvente orgânico acidificado.....	49
Figura 13 – Resíduo de HCl antes e após neutralização	51
Figura 14 – Solução de água régia após neutralização.....	52
Figura 15 – Resíduo de HNO ₃ antes e após neutralização	53
Figura 16 – Resíduo de solvente orgânico acidificado antes e após neutralização.....	54
Figura 17 – Análise percentual mássica de AgCl da amostra A.....	56
Figura 18 – Imagem da distribuição elementar por EDS em AgCl da amostra A.....	56
Figura 19 – Análise percentual mássica de AgCl da amostra C.....	58
Figura 20 – Imagem da distribuição elementar por EDS de AgCl da amostra C.....	59
Figura 21 – Análise percentual mássica de AgCl da amostra D.....	61
Figura 22 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra A em água régia	64
Figura 23 – Ouro obtido da amostra A enviada para análise.....	64
Figura 24 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra B em água régia	66
Figura 25 – Ouro recuperado por água régia a partir da amostra C.....	67
Figura 26 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra C em água régia.....	67
Figura 27 – Ouro recuperado da amostra C fundido	68
Figura 28 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra D em água régia.....	69
Figura 29 – Ouro recuperado da amostra D fundido	70
Figura 30 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra A.....	71
Figura 31 – Distribuição do carbono na amostra B segundo EDS.....	73
Figura 32 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra C.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais ligas de ouro: composições e propriedades	19
Tabela 2 – Variação de massa das amostras no pré-tratamento.....	44
Tabela 3 – Variação de massa das amostras no tratamento com HCl	45
Tabela 4 – Variação de massa das amostras no tratamento com HNO ₃	46
Tabela 5 – Variação de massa das amostras no tratamento com água régia.....	48
Tabela 6 – Variação de massa das amostras no tratamento com solvente orgânico acidificado	49
Tabela 7 – Contaminantes, teores de prata e taxas de recuperação das amostras.....	62
Tabela 8 – Contaminantes principais, teores de ouro e taxas de recuperação dos métodos estudados	75
Tabela 9 – Orçamento calculado.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IBGM	Instituto Brasileiro de Gemas e Minerais
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
M.M.	Massa molar
t	Tonelada
Z	Número atômico
P. F.	Ponto de fusão
PCI	Placa de circuito impresso
ICP	Espectroscopia de plasma indutivamente acoplado
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia dispersiva de energia
MEV-EDX	Microscopia eletrônica de varredura com fluorescência de raios X dispersiva
DRX	Espectrometria de difração de raios X
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Au	Ouro
H	Hidrogênio
S	Enxofre
Cl	Cloro
Cu	Cobre
Sb	Antimônio
As	Astato
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
F	Flúor
ρ	Densidade
K	Quilate
Pd	Paládio
Zn	Zinco
E_0	Potencial padrão de redução
V	Volts
P	Fósforo
C	Carbono
Rh	Ródio
Ru	Rutênio
Os	Ósmio
Ir	Irídio
Pt	Platina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 Geral	14
2.2 Específicos	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Histórico, propriedades gerais e dados econômicos da prata	16
3.2 Histórico, propriedades gerais e dados econômicos do ouro.	18
3.3 Metais coadjuvantes	22
3.3.1 Cobre.....	22
3.3.2 Paládio	22
3.4 Processos físicos da criação de joias	23
3.4.1 Fundição	23
3.4.2 Laminação.....	24
3.4.3 Trefilação	25
3.4.4 Modelagem	25
3.4.5 Soldagem	26
3.4.6 Acabamento	26
3.4.7 Polimento.....	26
3.5 Processos de recuperação dos metais	27
3.5.1 Processos de recuperação da prata.....	28
3.5.2 Processos de recuperação do ouro	32
3.5.3 Recuperação de ouro por água régia.....	34
3.5.4 Recuperação de ouro por solução orgânica	38
3.5.5 Verificação da composição dos produtos	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Materiais	43
4.2 Obtenção das amostras	43
4.3 Pré-tratamento	44
4.4 Remoção de metais de base	44
4.5 Recuperação da prata	45
4.6 Recuperação do ouro por água régia	47

4.7 Recuperação do ouro por solvente orgânico acidificado	48
4.8 Análise dos produtos e resíduos sólidos	49
4.9 Cálculos dos resultados e comparação dos métodos	50
4.10 Tratamento dos resíduos	50
4.10.1 Tratamento do resíduo de lixiviação com ácido clorídrico	51
4.10.2 Tratamento do resíduo de lixiviação com água régia.....	52
4.10.2 Tratamento do resíduo de lixiviação com ácido nítrico	53
4.10.2 Tratamento do resíduo de lixiviação com solvente orgânico acidificado.....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Recuperação de prata	55
5.1.1 Resultados da amostra A.....	55
5.1.2 Resultados da amostra B.....	57
5.1.3 Resultados da amostra C.....	57
5.1.4 Resultados da amostra D.....	60
5.1.5 Comparação de resultados	62
5.2 Recuperação de ouro por água régia	62
5.2.1 Resultados da amostra A.....	62
5.2.2 Resultados da amostra B.....	65
5.2.3 Resultados da amostra C.....	66
5.2.4 Resultados da amostra D.....	68
5.3 Recuperação de ouro por solvente orgânico acidificado	70
5.3.1 Resultados da amostra A.....	70
5.3.2 Resultados da amostra B.....	72
5.3.3 Resultados da amostra C.....	74
5.4 Comparação dos métodos de recuperação de ouro	75
6 ORÇAMENTO	78
7 CONCLUSÕES	79
8 CRONOGRAMA	80
REFERÊNCIAS	81
APÊNDICES	84
APÊNDICE 1 – Amostra A após calcinação	85
APÊNDICE 2 – Amostra B após calcinação	86
APÊNDICE 3 – Amostra C após calcinação e trituração	87
APÊNDICE 4 – Amostra D após calcinação e trituração	88

APÊNDICE 5 – Amostra A filtrada após lixiviação com água régia.....	89
APÊNDICE 6 – Pó de ouro agarrado ao cadinho após calcinação da amostra A.....	90
APÊNDICE 7 – Precipitado da primeira filtração do resíduo de HCl.....	91
APÊNDICE 8 – Solução pós-filtração do resíduo de HCl.....	92
APÊNDICE 9 – Solução pós-filtração ao atingir pH 10.....	93
APÊNDICE 10 – Sólido calcinado da primeira filtração do resíduo de HCl.....	94
APÊNDICE 11 – Sólido calcinado da segunda filtração do resíduo de HCl.....	95
APÊNDICE 12 – Sólido filtrado do resíduo de água régia.....	96
APÊNDICE 13 – Sólido calcinado do resíduo de água régia.....	97
APÊNDICE 14 – Sólido filtrado do resíduo de HNO ₃	98
APÊNDICE 15 – Sólido calcinado do resíduo de HNO ₃	99
APÊNDICE 16 – Precipitado da primeira filtração do resíduo de solvente orgânico....	100
APÊNDICE 17 – Solução pós-filtração do resíduo de solvente orgânico acidificado....	101
APÊNDICE 18 – Solução pós-filtração ao atingir pH 13.....	102
APÊNDICE 19 – Sólido calcinado do resíduo de solvente orgânico acidificado.....	103
APÊNDICE 20 – Solução residual da recuperação de prata da amostra A.....	104
APÊNDICE 21 – Solução de HNO ₃ da lixiviação da amostra B.....	105
APÊNDICE 22 – Precipitação do AgCl na solução da amostra C.....	106
APÊNDICE 23 – Solução residual da recuperação de prata da amostra C.....	107
APÊNDICE 24 – Liberação de NO ₂ durante a lixiviação da amostra D.....	108
APÊNDICE 25 – Solução de HNO ₃ da lixiviação da amostra D.....	109
APÊNDICE 26 – Solução de residual da recuperação de prata da amostra D.....	110
APÊNDICE 27 – Solução de água régia após lixiviação da amostra A.....	111
APÊNDICE 28 – Tentativa de precipitação de ouro em água régia na amostra A.....	112
APÊNDICE 29 – Ouro precipitado em água régia na amostra A.....	113
APÊNDICE 30 – Solução de água régia após lixiviação da amostra B.....	114
APÊNDICE 31 – Solução de água régia após lixiviação da amostra C.....	115
APÊNDICE 32 – Ouro precipitado em água régia na amostra C.....	116
APÊNDICE 33 – Ouro calcinado extraído por água régia da amostra C.....	117
APÊNDICE 34 – Solução de água régia após lixiviação da amostra D.....	118
APÊNDICE 35 – Ouro precipitado em água régia na amostra D.....	119
APÊNDICE 36 – Solução de solvente orgânico após lixiviação da amostra A.....	120
APÊNDICE 37 – Solução de solvente orgânico da amostra A após precipitação.....	121
APÊNDICE 38 – Produto da recuperação de ouro da amostra A após calcinação.....	122

APÊNDICE 39 – Produto da recuperação de ouro da amostra B após calcinação	123
APÊNDICE 40 – Produto da recuperação de ouro da amostra C após calcinação	124
ANEXOS.....	125
ANEXO A – Estrutura do complexo [Ag(piridina)₄]²⁺.....	126
ANEXO B – Efeito da concentração da solução de ácido nítrico na recuperação de prata	127
ANEXO C – Efeito da agitação da mistura de lixiviação na recuperação de prata	128
ANEXO D – Efeito da temperatura da mistura de lixiviação na recuperação de prata	129
ANEXO E – Efeito da proporção sólido:líquido na recuperação de prata.....	130
ANEXO F – Condições testadas de lixiviação para recuperação de prata	131
ANEXO G – Condições testadas de lixiviação para recuperação de ouro.....	132
ANEXO H – Gráfico da solubilidade de hidróxidos metálicos em relação ao pH	133

1 INTRODUÇÃO

Metais nobres como o ouro e a prata são de interesse da humanidade há eras, utilizados como adorno por sua beleza e como peça monetária (JUNQUEIRA *et al*, 2012; SOUZA *et al*, 2013). Atualmente, esses elementos carregam um alto valor em seus estados puros, com o ouro se destacando por custar, aproximadamente, 80 vezes mais que prata (GOLDPRICE, 2023).

Apesar de o uso dos metais nobres ser diverso, estando, inclusive, muito atrelados aos eletrônicos modernos (SILVA *et al*, 2020), a indústria de joias ainda faz uso de grandes montantes de metais fulgurantes como o ouro, com Brasil apresentando números expressivos de produção, além da popularização de joalheria de prata (IBGM, 2015). Como em todos os processos industriais de fabricação, a construção de joias gera resíduo, em alguns casos, possuindo alto teor de ouro, o qual busca-se reaproveitar (CORTI, 2002).

A recuperação desses metais de interesse em resíduo de joalheria é uma atividade presente na indústria, sendo alvo de trabalhos acadêmicos e discussão (POTGIETER *et al*, 2004), mas não exclusivamente, pesquisadores tem estudado a recuperação de metais nobres das mais diversas formas nas chamadas fontes secundárias (SYED, 2011).

Dentre as diversas técnicas de reaproveitamento para o ouro e a prata, os métodos hidrometalúrgicos ganham visibilidade graças à sua rapidez e menor custo (NETO, 2019). Há várias maneiras de se operar as etapas e processos de recuperação de metais nobres, afinal, fatores como concentração e temperatura afetam as reações químicas envolvidas (ROJAS, 2009).

A água régia é um dos métodos mais empregados para recuperação de ouro, sendo que a prata pode ser recuperada na mesma etapa ou anteriormente a partir de ácido nítrico (FILHO, 2015). Entretanto, apesar da eficiência de tal técnica, autores ainda buscam maneiras mais eficazes e menos agressivas, como o uso de solução de solvente orgânico acidificado (SALIMI, 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Recuperar os metais nobres, ouro e prata, presentes no resíduo de produção das joalherias a fim de reduzir o seu desperdício.

2.2 Específicos

- ✓ Obter porções de resíduo de joalherias selecionadas de modo a compor as amostras;
- ✓ Experienciar a eficiência da recuperação de prata a partir da lixiviação com solução de ácido nítrico;
- ✓ Experienciar a eficiência da recuperação de ouro a partir da lixiviação com água regia;
- ✓ Experienciar a eficiência da recuperação de ouro a partir da lixiviação com solução acidificada de solvente orgânico;
- ✓ Comparar os métodos de recuperação de ouro observando suas capacidades, vantagens e desvantagens;
- ✓ Atestar a composição argêntea (Ag) e aurífera (Au) dos materiais obtidos ao final dos processos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O ouro e a prata são metais de amplo uso na joalheria (MCCREIGHT, 1982) e possuem alto valor de mercado (GOLDPRICE, 2023), como indicado nas Figuras 1 e 2. Entretanto, a sua recuperação envolve muitas possibilidades e dificuldades (CORTI, 2002), que se devem tanto à natureza nobre dos metais (VOGEL, 1981) quanto à diversidade dos resíduos (POTGIETER *et al*, 2004). Assim sendo, é necessário compreender os fatores históricos, sociais e tecnológicos que os envolvem para que sua recuperação seja possível e justificada.

Figura 1 – Cotação do ouro ao longo do tempo



Fonte: Goldprice.org (2023)

Figura 2 – Cotação da prata ao longo do tempo



Fonte: Goldprice.org (2023)

3.1 Histórico, propriedades gerais e dados econômicos da prata

A prata é um dos metais mais conhecidos pela humanidade desde os seus primórdios, estando presente em diversas sociedades antigas como a grega, a romana, a egípcia e a indiana, com artefatos relacionados a períodos de até 5000 a.C., sendo o terceiro metal a ser trabalhado na história (SOUZA *et al*, 2013). Inicialmente, até mesmo acreditou-se que era mais preciosa que o ouro pelo fato de sua aparição natural ser mais rara (MCCREIGHT, 1982; SOUZA *et al*, 2013), o que não impediu que ela fosse utilizada no mercado monetário (DNPM, 2001). Esse metal, ainda na era dos alquimistas, era relacionada à Lua em oposição ao seu “irmão” que era relacionado ao Sol, o ouro (KLI AUGA; FERRANTE, 2009).

A partir do século XVI, a produção de prata apresentou números crescentes ao longo do tempo graças ao descobrimento das minas inexploradas na América Latina pelos espanhóis. Bolívia, Peru e México foram responsáveis por 85% da produção mundial de prata desde 1500 até 1800, com destaque para a jazida de Potosi, a maior mina de prata já explorada. Durante essa era, a tecnologia de obtenção também avançou, o processo de extração com amálgama de mercúrio foi desenvolvido, permitindo maior produtividade e qualidade da prata (SOUZA *et al*, 2013).

Esse elemento químico apresenta o símbolo Ag na tabela periódica, que deriva de seu nome em latim, *argentum*, que significa brilhante. Seu número atômico é 47, tem M.M. 107,868 g mol⁻¹ e a abundância de seus isótopos naturais é de 51,839% para a prata 107 e de 48,161% para prata 109 (SOUZA *et al*, 2013; VOGEL, 1981).

Na sua forma pura, a prata apresenta um ponto de fusão de 960,5 °C, densidade de 10,50 g cm⁻³ e uma dureza entre 2 e 2,5 Mohs (DNPM, 2001; MCCREIGHT, 1982; VOGEL, 1981). Já na forma de prata esterlina, de composição milésima 925 para 75 de cobre (ROJAS, 2009), o ponto de fusão e a densidade reduzem para 893,0 °C e 10,41 g cm⁻³, enquanto a dureza aumenta até 3 Mohs (MCCREIGHT, 1982; CODINA, 2000 *apud* Neto, 2019).

A prata tem como suas principais características sensíveis o brilho metálico, a maleabilidades, ductibilidade (SOUZA *et al*, 2013; VOGEL, 1981) e condutividade elétrica. Além disso, é muito estável e resistente à corrosão, por seu potencial padrão positivo, não é afetada pelos íons H⁺ (SOUZA *et al*, 2013).

Sua forma mineral mais comum é a argentita, Ag₂S, apresentando-se ainda na forma de charginita, AgCl, polibasita, (Ag,Cu)₁₆Sb₂S₁₁, pirargita, Ag₃SbS₃ e proustita, Ag₃AsS₃ (DNPM, 2001). Seus estados de oxidação são 1+ e 2+, ligando-se a outros elementos e estruturas químicas nas seguintes formas: AgNO₃, AgF, AgClO₄, [Ag(NH₃)₂]⁺ e [Ag(piridina)₄]²⁺ (Molécula representada no Anexo A) (SOUZA *et al*, 2013).

Os principais usos modernos da prata consistem na indústria fotográfica, na indústria radiográfica, na medicina, na indústria de joalheria e decorativa. Embora as câmeras digitais estejam reduzindo a necessidade desse metal para as fotografias (SOUZA *et al*, 2013), a sua origem se deve ao nitrato de prata. Tanto na indústria fotográfica comum, como na radiografia, o nitrato de prata é utilizado para a produção de emulsões de haletos de prata fotossensíveis (DNPM, 2001; VOGEL, 1981).

No ramo da medicina, a prata tem se destacado graças às suas propriedades bactericidas e fungicidas. Os íons Ag⁺ agem na membrana citoplasmática dos microrganismos, precipitando as proteínas e ocasionando a morte celular (SOUZA *et al*, 2013). Seus usos compreendem a esterilização de água, aceita por autoridades suíças, alemãs e pela NASA (DNPM, 2001), o tratamento de pacientes com queimaduras e o revestimento de dispositivos internos, como cateteres e válvulas (SOUZA *et al*, 2013).

Além disso, a prata, graças à sua excelente condução elétrica, está presente em componentes e circuitos dos mais diversos aparelhos modernos como telefones, televisores, computadores e interruptores (DNPM, 2001; SOUZA *et al*, 2013).

Em 2010, a produção de prata teve um aumento de 2,5% frente a uma elevação anual de 12,8% da demanda. Em 2013 os maiores produtores eram México, Peru, China, Austrália, Chile, Bolívia e Estado Unidos. O Brasil, de modo geral, não é um grande produtor de prata, tendo que importá-la para suprir o mercado interno (SOUZA *et al*, 2013).

Não há minas exclusivas de minérios de prata no país. Ela é extraída como produto secundário da mineração de outros metais, principalmente cobre, chumbo e ouro e essas reservas representam míseros 0,2% do montante mundial. Nos anos 2000, atentando-se apenas às reservas medidas, o Brasil apresentava um total de 1620 t do metal, sendo insuficiente para suprir até mesmo a produção primária, que representa apenas 30% do consumo nacional. Apenas entre os anos de 1995 e 2000, o somatório da importação de prata do país ultrapassou a massa total de suas reservas (DNPM, 2001).

A exportação de prata em barras, fios e outras formas acumulou um valor de quase 3,7 milhões de dólares em 2014, cerca de 2,7 milhões no ano seguinte (IBGM, 2015), 2,3 milhões em 2017 e 1,7 milhão em 2018 (IBGM, 2018).

No ramo das joias, a prata esterlina é a mais utilizada, já que a sua forma pura é demasiada macia, sendo esta liga com cobre a preferida por aumentar a dureza sem reduzir o brilho do metal majoritário (MCCREIGHT, 1982). Por volta de 2015, joias de prata tiveram um aumento de popularidade, evidenciado pelo aumento de 11% nas suas vendas, já que são uma alternativa mais em conta em relação às de ouro, tal tendência do mercado tem movimentado grandes marcas como Pandora e Vivara (IBGM, 2015).

3.2 Histórico, propriedades gerais e dados econômicos do ouro.

O ouro foi o segundo metal a ser trabalhado pela humanidade, é um dos poucos metais que podem ser encontrados naturalmente na forma metálica, e, por sua característica brilhante, chamou a atenção de muitos povos antigos. Os artefatos de ouro mais antigos foram encontrados por volta de 4600 a.C. sendo localizados na Bulgária. As civilizações nativas da América espanhola consideravam-no “vindo dos deuses”. Muitas sociedades utilizaram-no como padrão monetário, os egípcios, além das moedas, utilizavam-no em joias e ornamentos, representando riqueza e imortalidade.

Os romanos o fizeram de matéria-prima para utensílios domésticos e móveis. Chineses, árabes, egípcios e gregos acreditavam no poder medicinal do metal. O médico

heleno, Dioscórides, recomendava-o para o tratamento de intoxicações com mercúrio, já que ambos interagem formando a liga amálgama (JUNQUEIRA *et al*, 2012).

A busca por esse material ao longo da história causou diversas mudanças ao redor do planeta, como o desenvolvimento do estado de Minas Gerais no Brasil e a corrida do ouro americana no estado da Califórnia durante o século XIX (JUNQUEIRA *et al*, 2012).

O seu símbolo na tabela periódica é Au, derivado do nome em latim, *aurum*, que significa “aurora reluzente” (Z: 79; M.M.: 197 g mol⁻¹; isótopo natural: 107; ponto de fusão: 1064 °C; dureza: 2-2,5 Mohs; densidade: 19,23 g cm⁻³). Tem um brilho metálico amarelado, é extremamente resistente à corrosão, além de ter excelente ductibilidade e maleabilidade (JUNQUEIRA *et al*, 2012, MCCREIGHT, 1982, VOGEL, 1981).

Como a prata, o ouro fino é macio demais para a maioria dos trabalhos, sendo requerida a formação de ligas. A maioria delas contém quantidades de prata e cobre. Na Tabela 1 são apresentadas as ligas de ouro (MCCREIGHT, 1982):

Tabela 1 – Principais ligas de ouro: composições e propriedades

Nome	Partes de ouro	Partes de outros metais	P. F. (°C)	ρ (g cm ⁻³)
22 K <i>coinage</i> *	920	40 Ag – 40 Cu	977	17,3
22 K amarelo	900	100 Ag	940	17,2
18 K amarelo	750	150 Ag – 100 Cu	882	15,5
18 K amarelo	750	125 Ag – 125 Cu	904	15,5
18 K verde	750	250 Ag	966	15,6
18 K rosa	750	50 Ag – 200 Cu	932	15,5
18 K branco	750	250 Pd	904	15,7
14 K amarelo	580	250 Ag – 170 Cu	802	13,4
14 K verde	580	350 Ag – 70 Cu	835	13,6
14 K rosa	580	100 Ag – 320 Cu	827	13,4
14 K branco	580	420 Pd	927	13,7
10 K amarelo	420	120 Ag – 410 Cu – 50 Zn	786	11,6
10 K amarelo	420	70 Ag – 480 Cu – 30 Zn	876	11,6
10 K verde	420	580 Ag	804	11,7
10 K rosa	420	100 Ag – 480 Cu	810	11,6
10 K branco	420	580 Pd	927	11,8

Fonte: Adaptado de McCreight (1982)

**Coinage*: cunhagem, já que a liga era utilizada para a produção de moedas (BULLIONBYPOST, 2023).

A quilatagem ocorre em uma proporção de 1 K para cada 41,7‰ de ouro. O quilate, do inglês *karat*, é assim chamado por causa do nome da semente da árvore-de-coral *abyssinica*, dita por ter o peso do quilate original utilizada pelos joalheiros (ROSE; CIRINO, 1917). A liga de ouro mais dura composta por prata e cobre é atingida na proporção de 250 partes para cada um dos dois metais, chamada de ouro 12 K amarelo. O ouro branco pode ainda ser composto de níquel, zinco, estanho e manganês, mas nunca apresentando prata (MCCREIGHT, 1982).

Os estados de oxidação do ouro se resumem a 1+ ($E_0 = 1,83 \text{ V}$), 3+ ($E_0 = 1,52 \text{ V}$) e 5+, sendo tão inerte que pouquíssimas soluções são capazes de dissolvê-lo. Dentre elas temos a água régia, uma solução de HNO_3 e HCl , ambos concentrados, que é capaz de formar o ácido cloroáurico $\text{H}^+[\text{AuCl}_4]^-$ e soluções de sais de cianeto como cianeto de potássio (KCN) (JUNQUEIRA *et al*, 2012; KLIAUGA, FERRANTE, 2009; MCCREIGHT, 1982; SALIMI, 2017; VOGEL, 1981).

Os únicos metais dos blocos *d* e *f* mais escassos que o ouro são o irídio, ródio, rutênio, ósmio e rênio, o que o torna bastante raro (JUNQUEIRA *et al*, 2012), atualmente, estima-se que o ouro represente apenas $4,0 \cdot 10^{-9}\%$ da crosta terrestre (COMPOUNDCHEM.COM, 2019). Uma propriedade muito curiosa desse metal foi descoberta nos estudos realizado por Faraday, o cientista associou o tamanho das partículas do ouro com a sua capacidade de absorver a luz, observando que as suas nanopartículas poderiam apresentar coloração amarela, preta, em tons de rubi ou até arroxeadas (JUNQUEIRA *et al*, 2012; VOGEL, 1981). O ouro é um material de características tão singulares que uma onça (28,35 g) é suficiente para criar uma chapa de 9,29 metros quadrados ou um fio de mais de 1 km e ainda pode ser laminado até a espessura de um quarto de milésimo de milímetro ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$) ao ponto de quase tornar-se transparente (MCCREIGHT, 1982).

O ouro é conhecido por ser um ótimo condutor elétrico e térmico, por isso é reconhecido como um material essencial para os circuitos de computadores, celulares e placas de contato, além de seu uso nos eletrodos em áreas de estudo como eletroquímica e eletroanalítica. Películas deste metal são aplicadas industrialmente por sua capacidade reflexiva com relação à radiação infravermelha, tanto em situações cotidianas, como nas janelas de edifícios para reduzir o calor, quanto em satélites e visores dos trajes espaciais (JUNQUEIRA *et al*, 2012).

Assim como a prata, o ouro também tem se tornado comum no ramo da medicina. A auranofina, de fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{AuO}_9\text{PS}$, é utilizada no tratamento de artrite reumatoide, o

iminofosforano organoaurífero (III), $[\text{AuCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]$, é um complexo de ouro que combate tumores com mais eficiência que outros medicamentos com base em complexos de platina e nanopartículas de ouro também têm sido aplicadas para diagnosticar câncer (JUNQUEIRA *et al*, 2012).

O maior produtor de ouro do mundo é a China, ocupando o primeiro lugar de 2014 até 2018, apesar da constante queda até atingir 399,7 t nesse último. O segundo, terceiro e quarto lugar também permaneceram inalterados durante esse período, sendo eles, respectivamente, Austrália, 312,2 t em 2018, Rússia, 281,5 t e Estados Unidos, 253,2. O Brasil perdurou como décimo segundo colocado nesses 5 anos, com produções de 81,20 t; 80,80 t; 84,00 t; 79,9 t e 82,2 t, em ordem cronológica (IBGM, 2015, 2018). É possível notar o aumento da capacidade produtiva nacional, já que em 2007 o valor atingia a marca de 49,6 t (JUNQUEIRA *et al*, 2012).

De modo geral, o consumo de ouro pela indústria de joalheria mundial é variável, entre o período de 2009 e 2018 a produção de joias inicia com um valor de 1848,6 t de ouro sendo necessárias, atinge seu máximo no ano de 2013 com um consumo de 2469,8 t e termina em um patamar de 1564,1 t gastas em 2018 (IBGM, 2015, 2018). Porém, em 2021 e 2022 há uma nova ascensão na confecção de joias, alcançando 2147,7 t e 2086,2 t respectivamente (WORLD GOLD CONCIL, 2023).

Índia e China são os maiores consumidores de ouro para joalheria, com seus números individuais superando o consumo total de qualquer um dos outros continentes. Somadas, elas produziram 1565,4 t de joias em 2013, ano em que a China superou a Índia com 958,0 t, sendo que a produção de todo o continente asiático atingiu o valor de 1997,0 t (IBGM, 2015). No ano de 2022, a Índia apresentou um montante de 600,4 t de joias produzidas enquanto a China ficou abaixo, com 570,9 t (WORLD GOLD CONCIL, 2023). Ambos também são os maiores consumidores de joias do planeta, com os patamares indianos nunca ficando abaixo das 470 t e os chineses com uma mínima de 376,3 t, além de figurarem entre os três maiores exportadores do mundo, com a China no topo e a Índia em terceiro lugar, abaixo apenas da Suíça (IBGM, 2015).

O Brasil é o vigésimo segundo maior produtor de artigos de joalheria em ouro, com média de 8,00 t anuais gastas entre 2016 e 2018 (IBGM, 2018), um valor elevado comparado com a maioria dos países, mas bem abaixo das 22,60 t atingidas nos anos de 2010 e 2015 (IBGM, 2015). Apesar da produção expressiva, o país não figura entre os principais consumidores, mas tem uma boa margem de exportação, arrecadando 27,981 milhões de

dólares em 2014 (IBGM, 2015) e 27,627 em 2018. É interessante notar que, nesse mesmo ano, o faturamento com a exportação de resíduos de gemas e metais foi de mais de US\$ 190 milhões (IBGM, 2018).

De 2010 a 2015, o segmento de joias (com ou sem ouro) apresentou crescimento constante, atingindo a marca de 9,898 bilhões de reais arrecadados no último ano pesquisado (IBGM, 2015). Em 2017, o número de estabelecimentos especializados na fabricação de artefatos de joalheria e ourivesaria era de 975 no Brasil, com 9999 empregos gerados (IBGM, 2018).

Dados estatísticos de 2015 e 2016 apontaram que 1200 e 1334 t da produção mundial de ouro, respectivamente, provinham da recuperação de resíduos eletrônicos, próteses dentárias, pepitas e resíduos de joalheria (BURAT *et al*, 2019; SALIMI, 2017)

3.3 Metais coadjuvantes

3.3.1 Cobre

O cobre é o metal mais antigo da história da humanidade, sendo descoberto por volta de 8000 a.C.. Como demonstrado na Tabela 1, é de grande importância para a criação de ligas de ouro, dividindo lugar com a prata, além de também ser utilizado para a formação de ligas de prata (KLIAUGA, FERRANTE, 2009; MCCREIGHT, 1982).

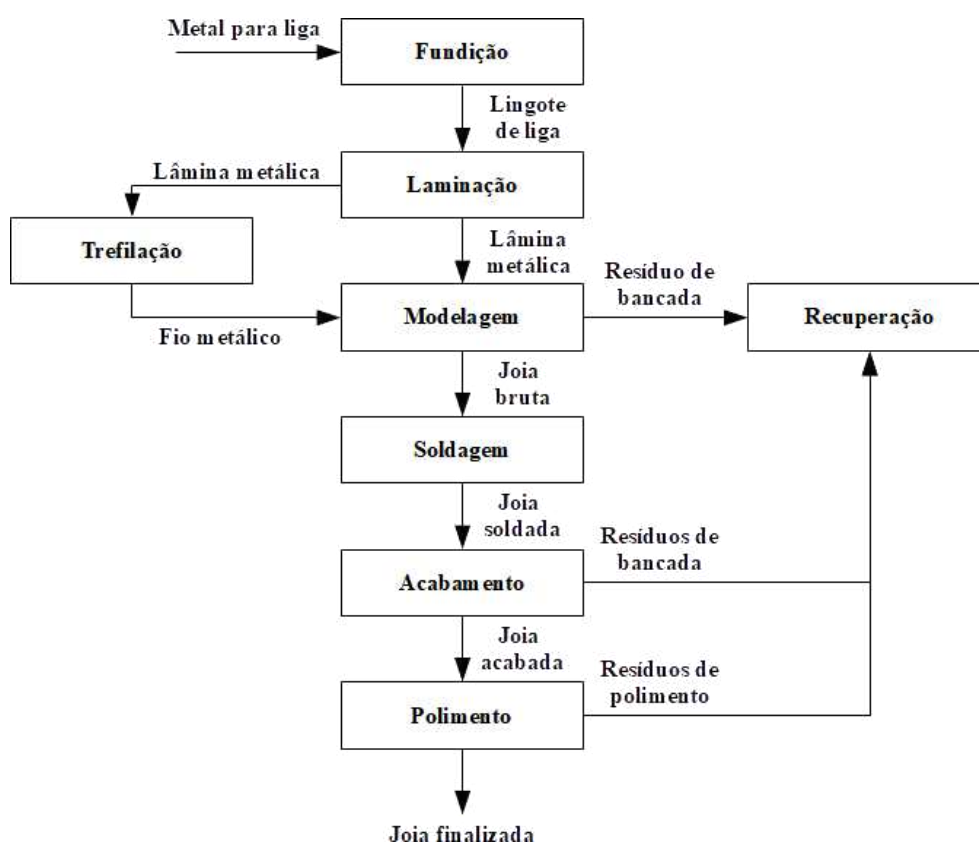
3.3.2 Paládio

O paládio (P. F. :1555°C) é o metal mais abundante e com ponto de fusão mais baixo do grupo da platina (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Embora seja requerido o uso de combustível acetileno para liquefazê-lo, é utilizado na joalheria, principalmente, na liga de ouro branco. (KLIAUGA, FERRANTE, 2009; MCCREIGHT, 1982; VOGEL, 1981).

3.4 Processos físicos da criação de joias.

A transformação do metal em finas peças de joia é uma atividade laboriosa e com várias etapas, ao longo das quais, ocorre perda de material que pode, e deve, ser recuperado. Tais etapas consistem em: fundição, laminação, trefilação, modelagem/esculpimento, soldagem, acabamento e polimento como representado na Figura 1 (NETO, 2019; ROSE; CIRINO, 1917; SOUSA, 1997).

Figura 3 – Fluxograma de criação de uma joia



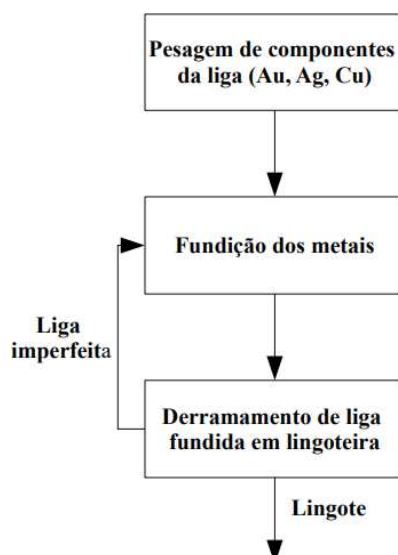
Fonte: Adaptado de Neto (2019)

3.4.1 Fundição

O processo de fundição, apresentado na Figura 4, é o início da criação, nessa fase os metais são pesados de acordo com a proporção desejada, podendo estar na forma de fios, chapas ou grenalhas. Em seguida, são reunidos em um cadinho, de material cerâmico ou grafite (SANTOS, 2019), forrado com bórax (tetraborato de sódio $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) e expostos a calor extremo para que a fusão seja consumada. A fonte térmica pode ser tanto um

forno quanto um maçarico. A mistura é, então, vertida em um molde, a lingoteira ou rilheira, onde adquire formato. É comum que o lingote seja fundido mais de uma vez para que atinja maior homogeneidade (NETO, 2019; ROSE; CIRINO, 1917). A perda de material é pequena, com acúmulo perceptível após várias repetições do procedimento (NETO, 2019).

Figura 4 – Fluxograma do processo de fundição

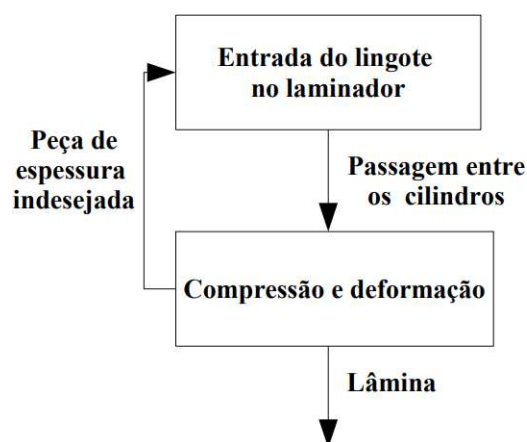


Fonte: Adaptado de Neto (2019)

3.4.2 Laminação

A etapa seguinte consiste em transformar a peça em uma fina chapa ou em um fio, através de sua passagem pelo laminador, como representado na Figura 5. O equipamento é formado por dois cilindros metálicos, com diferentes espaçamentos ao longo de seu corpo, que giram em sentidos opostos e estão separados por uma distância à escolha do operador (não muito diferente de um cilindro de massas e panificados). Esse movimento faz com que a peça inserida seja deformada após passar várias vezes pelo equipamento e, conforme os rolos se aproximam, o metal fica mais fino, atingindo espessura próxima de 1 mm. A perda de material é, praticamente, inexistente, já que o estresse físico age sobre toda a peça e não causa grandes desgastes na superfície, como consequência, o material acaba se tornando mais duro e quebradiço, o que é corrigido com o recozimento ao aquecê-lo ao rubro (NETO, 2019; ROSE; CIRINO, 1917).

Figura 5 – Fluxograma do processo de laminação



Fonte: Adaptado de Neto (2019)

3.4.3 Trefilação

Trefilação é um processo que surge quando a laminação resulta em um fio de formato quadrado, uma vez que o laminador possui um limite físico para a espessura a ser gerada. O fio é inserido na fieira, uma peça de metal com furos de diversos tamanhos, e forçado, com o auxílio de um alicate, através dessa por um orifício de menor diâmetro. Como na etapa anterior, é necessário o recosimento durante a sua realização, devido ao estresse mecânico, e não há perdas relevantes de material (NETO, 2019).

3.4.4 Modelagem

A modelagem pode ser considerada a etapa mais diversa e ampla da construção de uma joia, sendo a partir dela que a peça ganha vida. O metal na forma de chapa ou fio é trabalhado sobre a bancada do ourives a partir de diversos instrumentos como serras, tesouras, pinças, tribulês, alicates, rascadores, esmeris, lixas, limas, brocas e martelos, sendo torcido, batido, desbastado, perfurado e cunhado sucessivamente até atingir a nova forma com o detalhamento desejado (NETO, 2019; SANTOS, 2019; SENAI, 2015; SOUSA, 1997). É um dos processos que gera mais resíduos, sendo retidos pela bancada e, em alguns casos, aspirados (3MRECUPERADORA, 2023; NETO, 2019).

3.4.5 Soldagem

O ato da solda consiste em unir as partes da joia para que a peça seja formada. Geralmente, é feita utilizando-se de uma liga de solda, a ser derretida com um maçarico, mas há também a opção de solda a *laser*. Uma vez que o procedimento envolve apenas o aquecimento do metal, não há perdas significativas de material (NETO, 2019; SENAI, 2015; SOUSA, 1997).

3.4.6 Acabamento

Nessa etapa a joia torna-se mais lisa, com a remoção de rebarbas e materiais restantes dos processos anteriores, na qual usa-se de lixas, limas e esmeris. É um processo que gera muito resíduo, assim como na modelagem, o qual fica armazenado na bancada (NETO, 2019).

3.4.7 Polimento

O processo de polimento tem como fim principal realçar o brilho da joia finalizada, utilizando de politrizes, máquina composta de um motor com eixo rotatório no qual são aplicados abrasivos, discos, buchas e escovas de diversos materiais como algodão, feltro, brim e crina, como exemplificado na Figura 6. Também são removidas imperfeições como riscos, ranhuras, manchas e falhas durante essa etapa. (3MRECUPERADORA, 2023; SANTOS, 2019; SENAI, 2015). Os resíduos gerados através da ação das diferentes durezas são coletados pela própria bancada de polimento e depositada em um filtro para que seja feita a recuperação posterior (FERRINI *et al*, 1998; NETO, 2019; SANTOS, 2019).

Figura 6 – Exemplo de escova de polimento



Fonte: 3Mrecuperadora (2023)

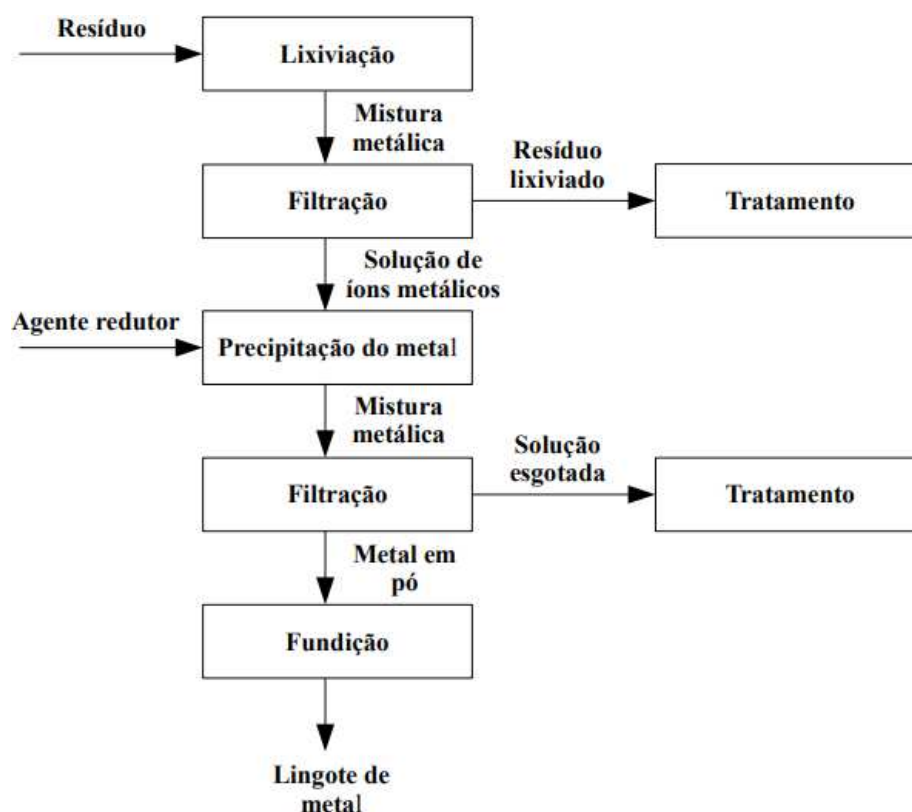
3.5 Processos de recuperação dos metais

O resíduo de joalheria é uma matriz química e morfológicamente complexa. Cada etapa da construção de uma joia contribui com escória de diferentes tipos, a modelagem e acabamento originam poeira e lixas com pó metálico (FILHO, 2015; NETO, 2019), o polimento gera uma mistura de plástico, pasta abrasiva e metais em pó com cerca de 400 µm (DELFINI *et al*, 2000; FERRINI *et al*, 1998; NETO, 2019) e até a lavagem de mãos dos artesãos faz com que surja um resíduo com cerca de 2 a 3% de ouro (FERRINI *et al*, 1998) sendo que a falta de conhecimento sobre a composição do resíduo pode levar a uma recuperação deficiente (DELFINI *et al*, 2000). Obviamente, é algo preocupante, uma vez que a recuperação de metais nobres é vital para a saúde do empreendimento, podendo impactá-lo diretamente (CORTI, 2002).

É interessante notar as semelhanças entre duas distintas fontes secundárias de metais nobres, o resíduo de joalheria e as PCIs (SYED, 2011). Ambas têm sido alvo de estudos acadêmicos e possuem composições heterogêneas, com as placas sendo formadas por plástico, cerâmicas, metais preciosos e metais de base* (PETTER *et al*, 2015,). Portanto, os métodos de recuperação de metais aplicados a essas fontes interligam-se e podem se apresentar bastante parecidas. A Figura 7 apresenta um fluxograma geral do processo hidrometalúrgico de recuperação de metais.

*Metais de base: metais não nobres que reagem quimicamente com facilidade (CAMBRIDGE DICTIONARY, 2023); Cobre, ferro, zinco e chumbo (GRANATO, 1986).

Figura 7 – Fluxograma genérico para recuperação hidrometalúrgica de metais



Fonte: Adaptado de Neto (2019), Rojas (2009), Salimi (2017), Potgieter *et al* (2004)

3.5.1 Processos de recuperação da prata

A prata, mesmo sendo um metal nobre, é, assim como os metais de base, solúvel em ácido nítrico concentrado, ou mesmo em formas pouco diluídas, que diminuem a força de ataque (CORTI, 2002; POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009; SILVA *et al*, 2020; VOGEL, 1981), através da equação 1 (SADRNEZHAAD *et al*, 2006):



A reação é notável por gerar monóxido de nitrogênio (NO) que reage com o ar gerando dióxido de nitrogênio (NO₂) (LOEWEN, 1989), de cor marrom-avermelhada, tóxico e corrosivo (FILHO, 2015; ROJAS, 2009). Em contrapartida, é um sinal analítico útil para indicar quando a reação cessou (POTGIETER *et al*, 2004).

Os autores divergem sobre a concentração da solução de ácido nítrico a ser utilizada (FILHO, 2015; POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009; SILVA *et al*, 2020), porém, tanto no uso da forma pura quanto no da forma diluída (aproximadamente 1:1 em H₂O) a taxa de recuperação foi de mais de 95%, com alguns experimentos atingindo índices de 99,5% e 100% (POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009; SILVA *et al*, 2020), resguardadas as alterações de outras variáveis.

Potgieter *et al* (2004) e Rojas (2009) trazem um aprofundamento quanto às condições de lixiviação do resíduo para remover a prata. Esse, analisou os efeitos da concentração do ácido, da agitação, da temperatura e da proporção entre lixiviado e lixivante, já esta, analisou os efeitos de temperatura, tempo e relação entre o sólido e o líquido.

A eficiência da recuperação aumenta de acordo com a pureza do ácido, assim como a agitação também maximiza a capacidade do processo. Entretanto, não há diferenças a partir de 200 rpm. A reação também é mais eficiente em temperaturas maiores que a ambiente, sendo que o resultado é o mesmo a 40 °C e a 60 °C. Um comportamento semelhante é apresentado ao observar-se a razão sólido:líquido, a máxima recuperação é obtida tanto em 1:5 (g mL⁻¹) quanto em 1:10. Em todos os casos, o tempo requerido é de aproximadamente 1 hora, com cessação da reação a partir desse ponto (POTGIETER *et al*, 2004). Gráficos com maiores detalhes encontram-se nos Anexo B a E.

Rojas (2009), por sua vez, apresenta uma diferenciação dos resíduos, separando as amostras com teor de mais de 10% de prata das com menos. O primeiro grupo apresentou a máxima recuperação nas condições com 25 °C, 1 hora de lixiviação e relação sólido:líquido 1:40 (g mL⁻¹) e o segundo, com a configuração 60 °C, 2 horas de lixiviação e relação sólido:líquido 1:80. É interessante notar que, para ambos os grupos, a combinação de variáveis que apresentou a segunda melhor performance foi de 25 °C, 2 horas de lixiviação e relação sólido:líquido 1:40. A tabela completa com as variações utilizadas encontra-se no Anexo F.

Após essa etapa, a prata está separada do resíduo sólido com ouro, já que apresenta-se dissolvida na solução na forma iônica Ag⁺. Há uma filtragem para reter o sólido e garantir a futura recuperação do ouro (FILHO, 2015; POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009). Em seguida, a prata é removida da solução e levada à forma metálica.

A literatura converge em assumir que a separação da prata a partir da solução é feita precipitando-a na forma de cloreto de prata (Kps: $1,5 \cdot 10^{-10}$ (VOGEL, 1981)). Entretanto, os

autores apresentam dois métodos para obter esse composto, através de ácido clorídrico, como na equação 2 (GRANATO 1986; POTGIETER *et al*, 2004):



Nesse procedimento a adição de ácido clorídrico é finalizada quando não é mais notável a formação de precipitado (POTGIETER *et al*, 2004). Ou através do cloreto de sódio, como na equação 3 (ROJAS, 2009):



Existe também a possibilidade de obter o cloreto de prata diretamente da etapa de recuperação do ouro. A água régia é composta de ácido nítrico e clorídrico, permitindo que a prata, na mesma solução, seja levada ao estado iônico e à forma de cloreto insolúvel (LOEWEN, 1989; NETO, 2019; SALIMI, 2017). Entretanto, isso aumenta o tempo da lixiviação e pode afetar a pureza dos metais recuperados (ROJAS, 2009), além de reduzir a intensidade da reação com o ouro (SPERB, 2008 *apud* NETO, 2019)

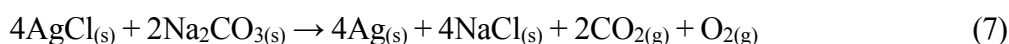
Após a filtração dos produtos, o sólido recolhido é reduzido à prata metálica. Há vários métodos para o refino da prata, como uso de eletrólise ou o uso de hidróxido de sódio e dextrose (ROJAS, 2009). Este processo consiste em adicionar o NaOH sólido ao cloreto de prata pastoso (BARRIENTOS, 2003) ou submerso em água, com proporção molar 3:1, respectivamente (GOLDNSCRAP, 2023). A reação é bastante exotérmica (ROJAS, 2009) e acaba formando o óxido de prata (Ag_2O) (ATAMANCHEMICALS, 2023). O hidróxido de prata (AgOH) também é gerado, mas, por ser um composto muito instável, rapidamente converte-se no óxido mencionado (CHEMEUROPE, 2023).

Em seguida, aproveitando do calor liberado, há a adição da glicose, que reduz o óxido à prata metálica. O método é interessante por não apresentar reagentes tóxicos ou perigosos (ROJAS, 2009). A glicose é um açúcar de característica redutora e, semelhante ao descrito no processo do espelho de prata de Tollens, tem sua porção aldeídica oxidada à forma de ácido carboxílico e transfere elétrons para a prata na forma de óxido, assim, fazendo com que surja a prata metálica (DURMAZEL, 2019). O ácido carboxílico formado ainda interage com os íons de sódio na solução formando um sal. A equação 4 representa o teste de Tollens

(AYOB *et al*, 2001; DURMAZEL, 2019) enquanto as equações 5 e 6 são as envolvidas no processo de recuperação da prata (BARRIENTOS, 2003).



Métodos mais diretos consistem em misturar o precipitado de prata com fundentes, que ajudam na fusão do metal e evitam a absorção de oxigênio, como carbonato de sódio e carbonato de potássio, com ou sem bórax, aquecendo-os a altas temperaturas em fornos ou com maçarico, desse modo, o metal é reduzido e fundido em uma única etapa, como na equação 7 (FILHO, 2015; POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009):

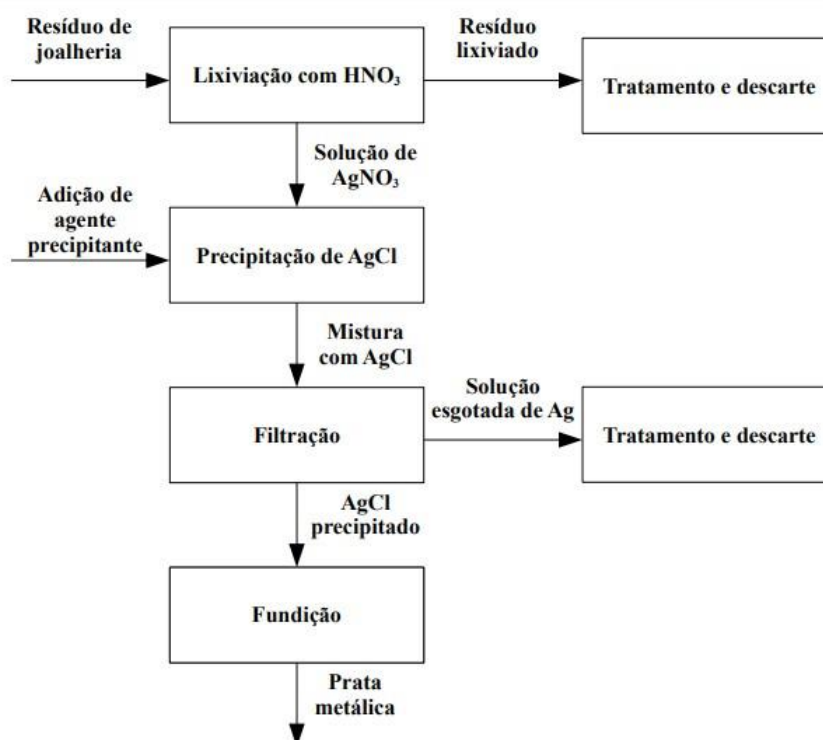


Ainda é possível calcinar diretamente o cloreto de prata, utilizando apenas o bórax como fundente, sendo que esse meio apresentou uma purificação levemente superior quando comparada a um experimento com carbonato de sódio. Ambos partiram de uma amostra de cloreto de prata com 69,92% de prata, a fusão com carbonato de sódio e bórax resultou em um produto com 93,35% de prata e a com apenas bórax, em um produto com 94,45% do metal.

Desse modo, a recuperação da prata pode ser representada através do fluxograma presente na Figura 8.

Resíduos de polimento apresentam um teor médio de 1,54% de prata (FERRINI *et al*, 1998), entretanto, as condições de produção particulares de cada estabelecimento podem alterar as perdas de material (CORTI, 2002).

Figura 8 – Fluxograma de recuperação de prata com fundição direta



Fonte: Adaptado de Barrientos (2003), Filho (2015), Rojas (2009), Potgieter *et al* (2004)

3.5.2 Processos de recuperação do ouro

Há vários métodos de refino do ouro, afinal, é um metal com um alto valor de mercado. O quadro 1 apresenta, resumidamente, algumas técnicas.

Quadro 1 – Métodos de refino/recuperação de ouro.

Método	Tipo	Pequena escala	Prata	Desvantagem
Copelação	Pirometalúrgico	Viável	Não remove	Resíduo de chumbo
Quarteamento	Hidrometalúrgico	Viável	Remove	Liga $\leq 25\%$ de ouro
Cloração	Pirometalúrgico	Inviável	Remove	Uso de gás cloro
Wohlwill	Eletrolítico	Inviável	Remove	Requer ouro 98,5 %
Célula de Fizzer	Eletrolítico	Viável	Remove	Interferência da prata
Pirometalúrgico	Pirometalúrgico	Inviável	Não remove	Ouro fundido à prata
Água régia	Hidrometalúrgico	Viável	Remove	Ácidos concentrados
Solvente	Hidrometalúrgico	Inviável	Remove	Reagentes orgânicos

Fonte: Adaptado de Corti (2002); Neto (2019); Rojas (2009).

A copelação consiste em adicionar chumbo ao ouro e aquecê-los a mais de 1000 °C. Assim, os metais de base presentes são dissolvidos e formam um resíduo a base de óxido de chumbo. O ouro resultante fica fundido com a prata e metais do grupo da platina, que não são removidos. Além de necessitar de alta temperatura, o processo ainda gera vapores de chumbo, que são tóxicos (CORTI, 2002; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; ROJAS, 2009).

Quarteamento/inquartação e divisão são dois procedimentos que, juntos, compõe a técnica de mesmo nome. O método é eficiente apenas em ligas com 25% de ouro ou menos, composição que garante que a prata e os metais de base serão dissolvidos em ácido nítrico, então, é necessário refundir o material, adicionando prata ou cobre, caso essa condição não seja cumprida. Tal etapa é chamada quarteamento ou inquartação, pois o ouro é tornado a quarta parte da liga. A divisão consiste em lixiviar a liga, granulada, com ácido nítrico, removendo os metais indesejados e deixando o ouro precipitado como pó amarronzado. (CORTI, 2002; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; ROJAS, 2009).

Cloração de Miller, utilizada em refinarias de minas de ouro, é um processo no qual o gás cloro é infundido em ouro líquido para reagir com prata e outros metais formando cloretos voláteis ou cloretos que acumulam-se na superfície do metal fundido. O processo requer habilidade do operador e maquinário específico, além de oferecer alto risco, não sendo recomendado para escala não industrial (CORTI, 2002; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; ROJAS, 2009).

A técnica da célula eletrolítica de Wohlwill trata de um processo utilizado em refinarias, geralmente em conjunto com a cloração de Miller ou após o quarteamento e divisão, a fim de gerar ouro com 99,99% de pureza no cátodo. Utiliza-se de, no mínimo, ouro 98,5% como ânodo e ácido clorídrico como eletrólito, tal pureza é indicada pois a prata contida poderia formar cloreto e aderir-se à superfície do ânodo, impedindo o processo. Além de tudo, requer um tempo considerável (CORTI, 2002; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; ROJAS, 2009).

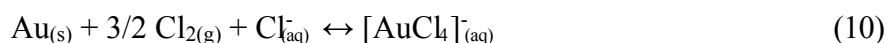
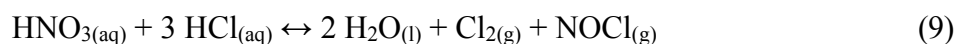
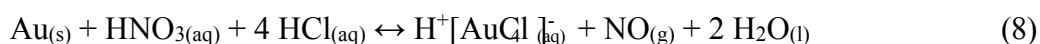
A célula de Fizzer é uma adaptação da técnica anterior e resume-se a não permitir que o ouro em solução entre em contato com o cátodo, graças a uma membrana semipermeável de cerâmica porosa que envolve esse último. O ouro e os cloretos solúveis permanecem na solução enquanto os cloretos insolúveis precipitam, quando a célula é drenada, o conteúdo sólido é separado e o ouro é precipitado através de um agente redutor, sendo possível que atinja 99,99% de pureza. A prata ainda é um interferente, mas este método

é capaz de lidar com ligas de até 20% de teor de prata, contanto que seja utilizada corrente alterada, do contrário, o teor cai para 10% (CORTI, 2002; LOEWEN, 1989; ROJAS, 2009).

O método pirometalúrgico, de modo semelhante à cloração, consiste em injetar ar ou oxigênio no resíduo de ouro fundido, causando a oxidação de quaisquer metais de base presentes e, posteriormente, de parte do cobre. Por serem mais leves que o ouro, esses óxidos flutuam, sendo removidos após a solidificação da peça. O resultado é uma liga de ouro, prata e cobre.

3.5.3 Recuperação de ouro por água régia

A água régia é, provavelmente, o método mais utilizado, podendo gerar ouro com alta pureza (CORTI, 2002; NETO, 2019). A solução composta de ácido clorídrico e ácido nítrico em proporção 3:1 (4,5:1 segundo autores mais antigos) (CORTI, 2002; JÚNIOR *et al*, 2013; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; ROJAS, 2009; SALIMI, 2017; SILVA *et al*, 2020; SYED, 2011) é conhecida há milênios (LOEWEN, 1989; SALIMI, 2017), descoberta pelo alquimista Jabir ibn Hayyan a partir da destilação de cloreto de sódio e salitre com ácido sulfúrico (H₂SO₄) (MOHAMMED, 2021). Sua propriedade de dissolver ouro é extremamente útil e eficiente (MOHAMMED, 2021; SALIMI, 2017) uma vez que o ouro se encontra próximo do final da série eletroquímica, o que significa uma grande resistência a ceder seus elétrons na formação de complexos solúveis (LOEWEN, 1989), com sua capacidade de dissolução de ouro chegando a 1850 g m⁻² h⁻¹ (SALIMI, 2017). As equações 8, 9 e 10 representam o fenômeno em solução (GRANATO 1986; JÚNIOR *et al*, 2013; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009; SALIMI, 2017):



O princípio da água régia consiste no fato de que o cloro gerado por reação química, ou cloro nascente, é mais reativo que o cloro molecular (SALIMI, 2017), assim, o ouro é “capturado” pela solução ao ser dissolvido pela ação do cloro, formando o íon cloreto de ouro (III) (SYED, 2011; ROJAS, 2009) ou tetraclore aurato (SALIMI, 2017; SYED, 2011; VOGEL, 1981). Semelhante à equação 1, a dissolução do ouro em água régia libera monóxido

de nitrogênio que reage com o oxigênio do ar (CORTI, 2002; FILHO, 2015; GRANATO 1986; ROJAS, 2009). Ao ser capaz de dissolver ouro, a água régia sofre da desvantagem de ter pouquíssima seletividade, dissolvendo outros metais nobres como a platina e o paládio, além dos metais de base (SALIMI, 2017; ROJAS, 2009).

A eficiência do processo aumenta caso o resíduo com ouro esteja em formas trituradas (0,1 mm), graças à maior área superficial e, se o resíduo estiver em pó, pode ocorrer ebulição devido à intensidade da reação, assim, a adição de água régia deve ser lenta (CORTI, 2002; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; ROJAS, 2009). Em peças de tamanho maior ou com alto teor de prata (ouro verde, 10K) a dissolução é extremamente dificultada, devido à formação do cloreto de prata sobre a superfície do objeto (LOEWEN, 1989; ROJAS, 2009).

A agitação e o aumento da temperatura também contribuem com a reação. Os autores variam de 60 °C a 80 °C, seja em banho maria, para evitar ebulição, ou diretamente sobre chapa de aquecimento (CORTI, 2002; JÚNIOR *et al*, 2013; NETO, 2019; ROJAS, 2009;). Além disso, utiliza-se excesso de solução para garantir a captura total do ouro (CORTI, 2002; JÚNIOR *et al*, 2013; LOEWEN, 1989; ROJAS, 2009). A lixiviação também pode ser feita com mais de uma lavagem com água régia (LOEWEN, 1989).

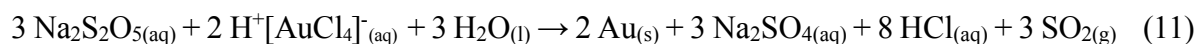
Rojas (2009) detalha condições para a lixiviação de sucata de joia com água régia (com o resíduo ainda separado em dois grupos de acordo com a composição inicial de prata) de modo geral, o processo foi bastante efetivo. Duas configurações com máxima recuperação de ouro coincidiram em ambos os grupos, uma apresentava temperatura de 60 °C, duração de 20 minutos e proporção sólido:líquido 1:400, e a outra, temperatura de 25 °C, duração de 60 minutos e proporção sólido:líquido igual à citada anteriormente. A tabela completa com as variações utilizadas encontra-se no Anexo G.

Após a etapa de dissolução, há a possibilidade da presença de substâncias insolúveis, de acordo com a composição do resíduo, como cloreto de prata, metais do grupo da platina e materiais não metálicos (CORTI, 2002, LOEWEN, 1989; NETO, 2019; ROJAS, 2009). Antes da filtração, pode-se adicionar ácido sulfúrico para precipitar sulfato de chumbo, caso suspeite-se da presença desse metal, uma vez que basta 0,005% dele para tornar o ouro quebradiço (ROJAS, 2009).

Após a filtração, resta uma solução de tom amarelado esverdeado, a cor verde é em função da presença de cobre e níquel, se houver apenas ouro, a cor amarela prevalece (CORTI, 2002; JÚNIOR *et al*, 2013; LOEWEN, 1989; ROJAS, 2009).

É necessário, então, reagir o ouro com agentes redutores a fim de obter a forma metálica. Há uma variedade muito grande de agentes redutores a serem utilizados, alguns são: sulfato ferroso, sulfito de sódio, bissulfito de sódio, metabissulfito de sódio, dióxido de enxofre, hidrazina, formaldeído, ácido oxálico, hidroquinona e açúcares, entretanto, algumas das reações consequentes emitem grandes quantidades de gás, alguns de potencial cancerígeno (CORTI, 2002; GRANATO 1986; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; ROJAS, 2009). Além disso, ainda existem solventes orgânicos capazes de extrair o cloreto de ouro da solução de água régia, como éteres, ésteres, cetonas e álcoois (GRANATO 1986; JÚNIOR *et al*, 2013)

O metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) é um redutor eficiente na forma de solução 35%-40% sob agitação. A cor amarelada da solução de cloreto de ouro desaparece e há liberação de dióxido de enxofre ao fim da reação. A proporção é de 1,89 g de agente redutor por grama de ouro, mas é indicado um excesso de 50% (LOEWEN, 1980 *apud* CORTI, 2002; LOEWEN, 1995 *apud* ROJAS, 2009; ROJAS, 2009). A reação química 11 representa o fenômeno (SALIMI; 2017):



O sulfato ferroso (FeSO_4) é um agente menos agressivo, sendo interessante em soluções em que se deseja recuperar a platina após o ouro. A solução para precipitar o ouro metálico é preparada dissolvendo o sulfato ferroso em água e adicionando ácido clorídrico concentrado até que ela adquira cor verde clara. Quando misturadas, é possível notar a reação de precipitação quando formam-se partículas e a solução fica menos amarelada (POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009).

Potgieter *et al* (2004) aprofunda-se nas condições que favorecem a precipitação do ouro metálico a partir desse agente redutor. A elevação da temperatura tem um efeito positivo, mas a mudança é pouco perceptível a partir de 40 °C. Algo semelhante ao que ocorre quando refere-se à agitação, há pouca alteração na taxa de precipitação acima de 200 rpm.

Uma prova com cloreto de estanho é útil para determinar o fim das reações de precipitação do ouro e seu procedimento é simples. Basta molhar uma superfície com a solução contendo ouro e gotejar a solução de cloreto de estanho, um escurecimento ocorre caso o ouro esteja presente (LOEWEN, 1989; ROJAS, 2009). Outra opção é a introdução de

uma haste de cobre limpa na solução, a haste ficará com coloração escura pela aderência do ouro caso ainda esteja solubilizado (FILHO, 2015).

A solução deve ser reservada para descanso longo (*overnight*) (entretanto alguns autores também obtiveram sucesso com períodos de tempo mais curto) até que todo o ouro seja precipitado, então ocorre a filtração, a solução ainda pode ser diluída com água para resfriamento e redução da reatividade. O sólido de ouro, de cor marrom avermelhada, passa por banhos e lavagens com ácido clorídrico concentrado e/ou por lavagens com água morna a 80°C para remoção de íons, sais e metais de base restantes, por fim, ocorre a fundição do metal (CORTI, 2002; FILHO, 2015; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009).

A fusão pode ser feita em fornos, muflas ou com maçarico. Os cadinhos devem ser utilizados unicamente para a fundição do ouro, nitrato de sódio e bórax também podem ser adicionados para evitar a oxidação do metal e, caso reste escória na superfície do lingote, lava-se com ácido sulfúrico ou ácido nítrico (CORTI, 2002; FILHO, 2015; LOEWEN, 1989; NETO, 2019; POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009).

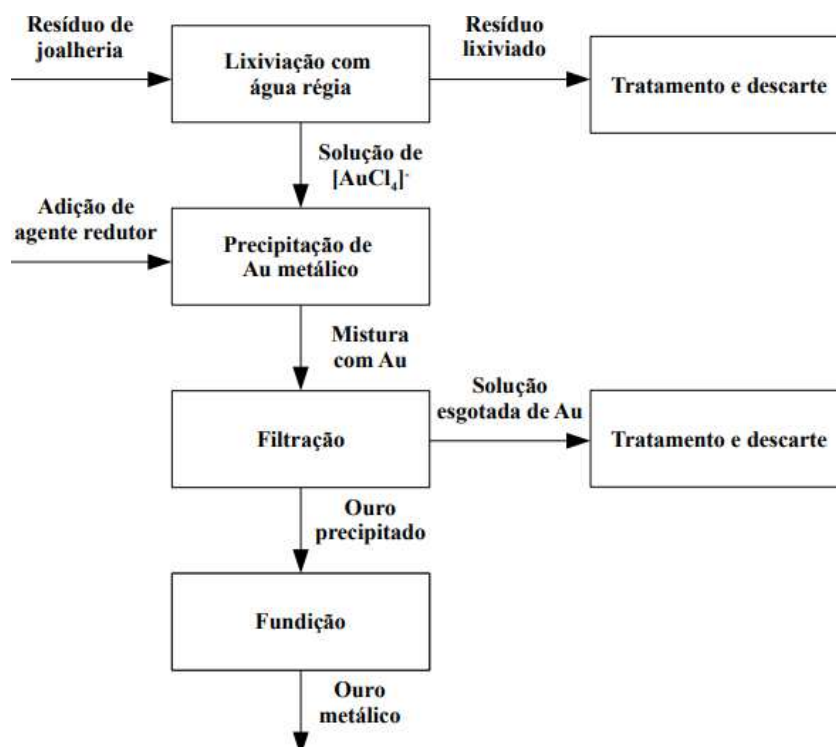
O procedimento é notável por utilizar soluções ácidas perigosas e por gerar gases tóxicos (ROJAS, 2009), o que exige indivíduos com conhecimento químico apropriado, segundo Corti (2002), não costuma ser o caso das joalherias.

Excluídos os riscos à saúde causados pelas reações, que podem ser evitados a partir de boas práticas e equipamento adequado, a principal desvantagem seria a perda de metal valioso por descuido (LOEWEN, 1989; ROJAS, 2009), há evidências de que joalheiros que realizam essa técnica, possivelmente, desperdiçam ouro solubilizado por não precipitarem-no completamente (CORTI, 2002).

Dentre as vantagens do método hidrometalúrgico da água régia pode-se citar, o baixo custo, o consumo consideravelmente menor de energia, a maior rapidez e menor quantidade de reagente necessária quando comparado aos outros, sendo que a maioria dos resíduos pode ser tratada com neutralização e não há liberação de metais voláteis como chumbo e mercúrio. (NETO, 2019; SALIMI, 2017).

A Figura 9 contém o fluxograma que representa a recuperação do ouro através desse método

Figura 9 – Fluxograma de recuperação de ouro por água régia



Fonte: Adaptado de Corti (2002), Filho (2015), Lowen (1989), Neto (2019), Potgieter *et al* (2004), Rojas (2009).

3.5.4 Recuperação de ouro por solução orgânica

O uso de solventes orgânicos para a recuperação de ouro em joalheria recebe pouco destaque na literatura, utilizando-se de complexos orgânicos para solubilizar o metal em meio de solvente orgânico. É considerado não aplicável para os resíduos da indústria de joias, sendo usado em pequena escala em refinarias de mineradoras (CORTI, 2002; ROJAS, 2009).

Apesar disso, com a evolução e crescimento da indústria eletrônica, a quantidade de PCIs descartadas atraiu o interesse dos cientistas para a recuperação de metais valiosos presentes (JÚNIOR *et al*, 2013; MOHAMMED, 2021; SALIMI, 2017).

É sugerido que o ouro pode ser recuperado a partir da combinação de um ácido adequado e um agente oxidante (FOLEY, 2016 *apud* MOHAMMED, 2021), bem como Loewen (1989) cita a combinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido clorídrico, utilizada em uma refinaria canadense como opção à água régia, apesar de afirmar a pouca experiência com a técnica.

Há conteúdo ao longo da *internet* que mostra a utilização de equipamentos e reagentes domésticos, como sal de cozinha, ácido acético e peróxido de hidrogênio pouco concentrados, para realizar uma recuperação amadora de ouro (MOHAMMED, 2021). Entretanto, alguns experimentos indicam que tanto o ácido acético, quanto outros ácidos, concentrados em solução com o peróxido de hidrogênio não foram capazes de dissolver ouro, apenas metais de base (SILVA *et al*, 2020).

Salimi (2017) questiona o uso de métodos como a água régia para a recuperação em fontes secundárias, cita as desvantagens do risco dos reagentes, da baixa seletividade do meio e propõe uma alternativa. Ao reagir ácido clorídrico com um oxidante forte, ambos concentrados, é possível produzir cloro nascente e uma taxa de dissolução $2330 \text{ g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ a 800 rpm, mas essa não é uma composição seletiva. Substituindo o meio aquoso por solventes orgânicos a capacidade oxidativa do peróxido de hidrogênio aumenta, bem como a solubilidade do cloro.

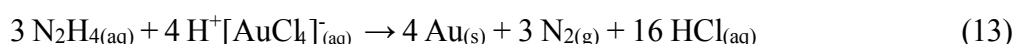
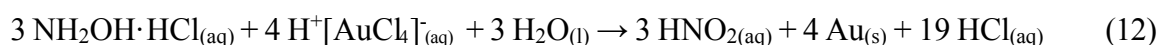
O ácido acético se destaca como solvente, sua solução com ácido clorídrico 1 mol L^{-1} e peróxido de hidrogênio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ apresenta alta produção de cloro nascente com grande estabilidade e solubilidade. A fim de aumentar a eficiência do processo, o ácido clorídrico foi parcialmente substituído por cloreto de cálcio (CaCl_2), uma taxa de $6020 \text{ g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ foi atingida com ácido clorídrico a $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, peróxido de hidrogênio a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de cálcio a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$.

O autor mostra que ainda é possível alcançar um altíssimo grau de seletividade ao trocar o agente oxidante, o hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) substitui não só o peróxido de hidrogênio como também o cloreto de cálcio, desse modo, permite que 99,6% do ouro revestindo uma placa metálica sejam dissolvidos em 20 segundos, enquanto o níquel e o ferro tiveram míseros 2% e 0,5%, respectivamente, removidos à temperatura ambiente. A capacidade desse meio reacional é tamanha que 10 placas podem tratadas com apenas 5 mL e mesmo após 5 minutos de exposição praticamente nenhum outro metal foi dissolvido.

Uma solução contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de hipoclorito de cálcio atinge a máxima eficiência de recuperação de ouro, sendo capaz de dissolvê-lo totalmente em peças com 4000 ppm num período de 2 minutos com proporção sólido:líquido 1:2 g mL^{-1} . Desse modo, o método apresenta todas as vantagens de uma técnica hidrometalúrgica, assim como a água régia, mas desvia-se das maiores desvantagens.

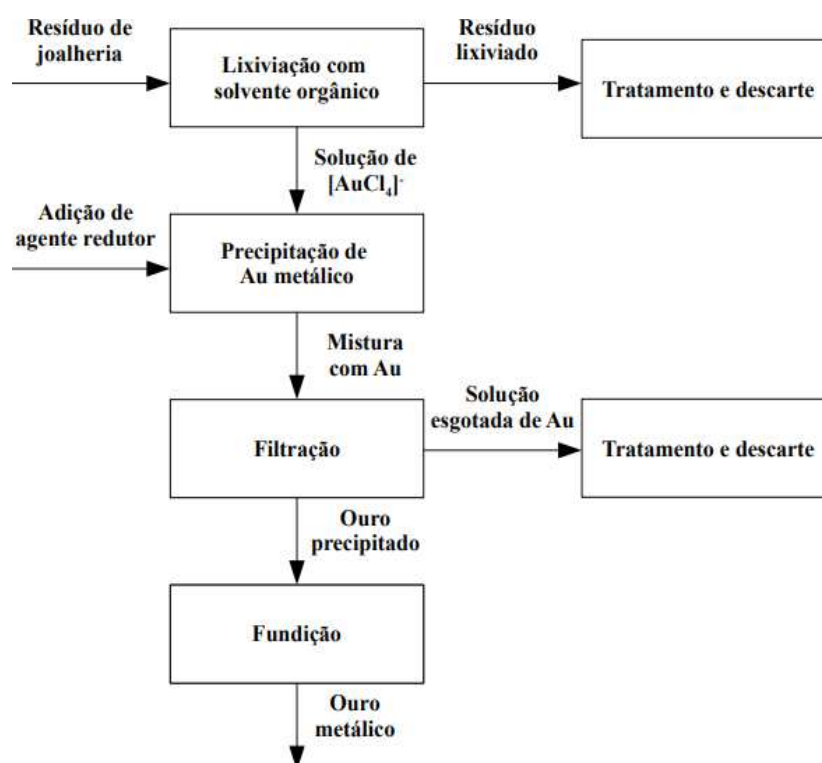
A obtenção do ouro em forma metálica pode ser feita de várias maneiras, algumas bastante simples. Adição de zinco ou ferro em pó, sob agitação, faz com que a solução perca

sua cor amarelada e precipite um pó escuro, é necessária uma menor quantidade de zinco em relação ao ferro e o ouro resultante apresenta 94% de pureza, sendo possível redissolvê-lo e reprecipitá-lo com metabissulfito de sódio para atingir 99,7%. Outro meio é a adição de uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) com cloridrato de hidrazina ($\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$) ou cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), que precipita o ouro com até 99,9% de pureza. As equações 12 e 13 são indicadas abaixo (SALIMI, 2017):



O ouro pode, então, ser fundido por qualquer uma das maneiras citadas anteriormente. Esquemáticamente, esse processo de recuperação é ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma de recuperação do ouro pelo método do solvente orgânico acidificado



Fonte: Adaptado de Lowen (1989), Neto (2019), Rojas (2009), Salimi (2017).

O estudo hidrometalúrgico para a recuperação em PCIs é visado pois estes componentes possuem uma concentração de ouro maior do que a encontrada nos minérios, (JÚNIOR *et al*, 2013; SALIMI, 2017; SILVA *et al*, 2020) em média essas placas contém 250 ppm, enquanto os minerais contam com apenas 3 ppm, sendo que índices acima de 0,5 ppm já

são considerados economicamente viáveis em minas (SALIMI, 2017). Em contrapartida, os resíduos do polimento de joias apresentam teores de 0,5% a 5,34% de ouro (CORTI, 2002 ; DELFINI *et al*, 2000; LOEWEN, 1989), ou seja, mais abundante do que nos resíduos eletrônicos.

3.5.5 Verificação da composição dos produtos

Metais preciosos podem ser testados a partir de métodos utilizados há centenas de anos. Por exemplo, o ouro pode ter sua quilatagem atestada ao comparar a amostra com uma peça de composição conhecida, simplesmente adicionando soluções ácidas e observando as reações (MCCREIGHT, 1982; NETO, 2019). Atualmente existem métodos instrumentais capazes de identificar a constituição de uma amostra metálica com precisão, como ICP, MEV-EDS (ou MEV-EDX), DRX e FRX (AUGUSTO, 2014; NERY *et al*, 2013; SALIMI, 2017; ROJAS, 2009)

As técnicas de FRX e MEV-EDS baseiam-se no mesmo princípio, que é a fluorescência de raios X. Esse fenômeno consiste na ionização dos átomos constituintes da amostra, ou seja, a remoção de elétrons, a partir de um bombardeamento energético. Quando os elétrons da camada mais interior (K) da eletrosfera atômica são ejetados, há o surgimento de vacâncias e, rapidamente, os átomos retornam ao seu estado fundamental devido a várias transições eletrônicas dos elétrons que ocupam as camadas superiores. Como consequência, são liberados fótons de raios X com comprimento de onda semelhante à energia que causou a ionização e que também são característicos a cada elemento (SANTIAGO *et al*, 2017; SKOOG *et al*, 2009, YALE UNIVERSITY, 2023).

As vantagens de técnicas com tal embasamento é que o processo de análise não é destrutivo, algo bastante interessante quando trata-se de amostras de alto valor ou com valor histórico, e a maioria dos elementos químicos podem ser detectados, desde que sejam mais pesados que o oxigênio. Além disso, equipamentos dispersivos de energia são capazes de realizar análises qualitativas e semiquantitativas sem necessidade de padrões, enquanto análises quantitativas requerem padrões de calibração (BARBOSA *et al*, 2018; SANTIAGO *et al*, 2017; SKOOG *et al*, 2009, YALE UNIVERSITY, 2023)..

O que, por sua vez, diferencia a FRX da MEV-EDS é, primariamente, a fonte do bombardeamento dos átomos, a primeira utiliza-se de uma emissão direta de raios X sobre a amostra enquanto a segunda, de uma emissão de feixe de elétrons. A MEV é, inicialmente,

uma técnica de visualização da superfície dos materiais, usando das colisões elásticas e inelásticas entre os elétrons emitidos e os átomos da amostra para escanear a superfície e gerar uma imagem. Todavia, essas colisões propiciam diferentes fenômenos, a serem interpretados como distintos sinais analíticos, as colisões elásticas geram elétrons retroprojetados, enquanto as inelásticas originam elétrons secundários, elétrons Auger e fótons de raios X, então, pode-se aproveitar essa emissão fotônica para caracterizar o material. É importante notar que essa diferença ocasiona uma maior eficiência da FRX em relação a MEV-EDS no que tange a identificação de elementos, a FRX é sensível o suficiente para detectar na escala de ppm enquanto a MEV-EDS, geralmente, detecta até 0,1%, além do fato de que esta última examina apenas a superfície das amostras, já a FRX é capaz de uma análise mais profunda (BARBOSA *et al*, 2018; SANTIAGO *et al*, 2017; SKOOG *et al*, 2009, YALE UNIVERSITY, 2023).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

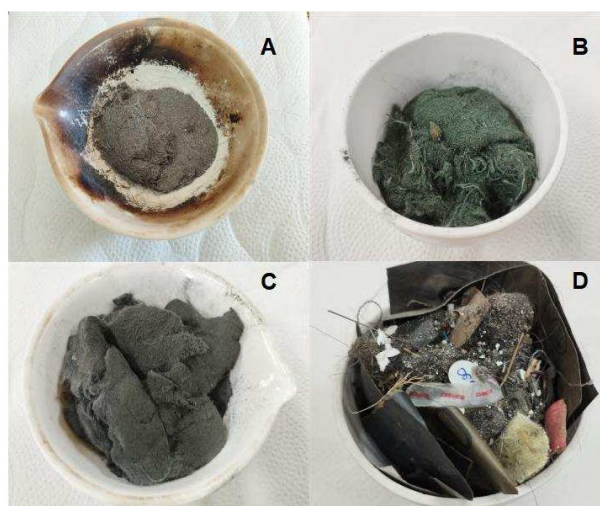
4.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados apresentavam padrão analítico e foram fornecidos pelos laboratórios da UTFPR *campus* Pato Branco, com exceção do hipoclorito de sódio, que era de padrão comercial e foi comprado à parte. As vidrarias e equipamentos também foram cedidos pela instituição. A análise de pureza dos produtos por MEV-EDS foi realizada pelo laboratório do Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA) da UTFPR *campus* Ponta Grossa.

4.2 Obtenção das amostras

Os resíduos de polimento de joias foram, gentilmente, doados por joalherias da cidade de Pato Branco, PR (amostras B, C e D) e da cidade de Jales, SP (amostra A). Permitindo, assim, observar as características e reações particulares quanto ao tratamento e composição dos resíduos de diferentes estabelecimentos. O total de quatro amostras com aparências distintas é apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Amostras A, B, C e D brutas.



Fonte: Autoria própria.

Visualiza-se uma composição mais arenosa da amostra A, sendo, basicamente, um pó, enquanto as amostras B e C assemelham-se a fibras de tecido ou materiais macios como

algodão ou feltro. Já a amostra D mostrou-se a mais heterogênea, sendo uma mistura de poeiras, lixas, papéis e ainda outras substâncias de difícil identificação.

4.3 Pré-tratamento

Devido à natureza pouco homogênea das amostras, foi adotado um processo de calcinação para remover as frações orgânicas e diminuir seu volume, buscando facilitar as dissoluções nos passos seguintes (BURAT *et al*, 2019; FILHO, 2015; NETO, 2019). O aquecimento em forno mufla levou em torno de 30 minutos até atingir 650 °C, a temperatura foi mantida pelo período 1 hora.

Conforme a literatura, todos os resíduos foram reduzidos a cinzas sem que houvesse perdas visíveis de material fino presente (CORTI, 2002; NETO, 2019). Após resfriamento, as amostras foram moídas com uso de almofariz e pistilo, pesadas e expostas a um ímã de neodímio a fim de indicar a presença de material magnético (FILHO, 2015; POTGIETER *et al*, 2004), sendo que apenas as amostras B e D apresentaram atração ao ímã. Como a porção de material atraído era muito grande em relação ao todo das amostras em questão, não apresentou-se como opção viável a separação de metais indesejados magneticamente.

A Tabela 2 apresenta as variações das massas em decorrência do processo e os Apêndices 1 a 4, a aparência das amostras após a queima.

Tabela 2 – Variação de massa das amostras no pré-tratamento.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa volátil (g)	Massa final (%)
A	23,80	18,50	5,30	77,73
B	31,01	20,33	10,68	65,56
C	19,89	11,03	8,86	55,46
D	31,44	10,64	20,80	33,84

Fonte: Autoria própria

4.4 Remoção de metais de base

A fim de otimizar a recuperação dos metais nobres, as amostras calcinadas foram lixiviadas, em capela, ao longo de 2 horas com solução aquosa de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹, a 60°C, em uma proporção sólido:líquido de 1:20 g mL⁻¹ (JÚNIOR *et al*, 2013). A agitação foi

regulada de acordo com o comportamento de cada espécie, já que algumas mostraram-se mais resistentes ao movimento de mistura.

Ao fim do tempo estimado, as soluções foram filtradas com papel-filtro faixa azul Unifil (filtração lenta, teor de cinzas de $9 \cdot 10^{-5}$ g), assim, separando o insolúvel da porção líquida. Os filtros com sólidos retidos foram acondicionados, individualmente, em cadinhos e levados à mufla para a volatilização do papel a 650 °C. Após resfriamento, os conteúdos foram pesados, nomeados e guardados para as etapas seguintes. O licor foi armazenado em frascos âmbar com vedação e guardados devidamente até o momento de seu tratamento. A Tabela 3 indica a variação de massa de cada amostra após o processo.

Tabela 3 – Variação de massa das amostras no tratamento com HCl.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa removida (g)
A	18,50	17,09	1,41
B	20,00	14,53	5,47
C	11,03	10,15	0,88
D	9,63	6,82	2,81

Fonte: Autoria própria.

As amostras B e D tiveram diminuição em sua massa inicial graças a uma separação manual que removeu materiais inorgânicos que, claramente, não agregavam interesse às respectivas amostras, como grandes cerdas metálicas ou peças de vidro.

4.5 Recuperação da prata

As matrizes sólidas resultantes da etapa anterior foram lixiviadas, em capela, com ácido nítrico concentrado (65%) à 65 °C, por 1 hora, sob agitação de, aproximadamente, 200 rpm e em uma proporção sólido:líquido de 1:5 g mL⁻¹ (POTGIETER *et al*, 2004). Em seguida, as soluções foram filtradas, utilizando papel-filtro faixa azul, e os sólidos retidos foram levados à mufla para secagem e calcinação do papel a 650 °C por 1 hora. Após o resfriamento, os resíduos foram pesados e identificados para uso posterior. A Tabela 4 compila a variação dos valores de massa das amostras submetidas ao processo em questão.

Tabela 4 – Variação de massa das amostras no tratamento com HNO₃.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa removida (g)
A	17,09	16,62	0,47
B	14,53	13,92	0,61
C	10,15	9,56	0,59
D	6,82	5,95	0,87

Fonte: Autoria própria.

Produziu-se uma solução concentrada de cloreto de sódio de proporção 1:4 g mL⁻¹ (ROJAS, 2009) que foi adicionada, lentamente, ao licor filtrado de nitrato de prata, sob agitação, para a precipitação da prata sob a forma de cloreto de prata. As quantidades de solução de cloreto utilizadas variaram de acordo com o comportamento apresentado por cada uma das amostras, uma vez que quantias diferentes de prata estavam em solução, mas a adição inicial de 1 mL foi comum a todas.

Quando as soluções pareceram não produzir mais do sólido esbranquiçado, a agitação foi interrompida e, após o acúmulo do precipitado no fundo do béquer, gotejou-se mais um pouco de solução de cloreto de sódio para averiguar se ainda havia íons de prata. Foi realizada uma nova filtração (papel faixa azul), mas, no caso das amostras A e D, o sólido agarrou-se às paredes e ao fundo do béquer, de modo que uma secagem em chapa de aquecimento e raspagem com espátula mostrou-se de maior praticidade. As porções de precipitado arrastadas pelas soluções e presas no filtro em tais casos não foram visíveis.

A solução referente à espécie C teve de ser filtrada duas vezes (em sequência), já que o sólido branco formou-se com um tamanho muito pequeno e ficou suspenso, dando à solução uma aparência leitosa. Os filtros foram postos em cadinhos e levados à mufla para volatilização a 650 °C por 1 hora.

Após as filtrações, houve outra adição de solução de cloreto aos licores para certificar-se de que não haveria mais prata a ser recuperada. Os líquidos, então, foram adicionados a um frasco âmbar para serem tratados posteriormente.

Por fim, o cloreto de prata foi seco, colocado em um cadinho, misturado com 60% de seu peso em bórax e fundido em uma oficina de joias pela facilidade de já possuir os equipamentos específicos (FILHO, 2015; POTGIETER *et al*, 2004).

4.6 Recuperação do ouro por água régia

Os sólidos reservados da etapa anterior foram, cada um, separados em duas porções de mesma massa, das quais uma foi armazenada e a outra, utilizada imediatamente. A proporção sólido:líquido a ser utilizada na lixiviação foi de 1:3 g mL⁻¹ (NETO, 2019), respeitando essa razão, preparou-se a solução de água régia com uso da capela. A água régia foi adicionada lentamente ao material (CORTI, 2002), sob agitação de 200 rpm e ficou a 60 °C por 1 hora em chapa de aquecimento (ROJAS, 2009) em banho maria (NETO, 2019).

A solução lixiviante não foi capaz de consumir todo o sólido, então administrou-se a filtração (filtro faixa azul), após isso, os papéis com material filtrado foram levados à mufla para calcinação a 650 °C por 1 hora e, assim que resfriados, foram pesados e armazenados. É necessário pontuar que os filtros ainda retinham uma pequena porção da solução áurica filtrada, notável pela coloração amarelada do papel, como mostrado no Apêndice 5, o que implica que, após a calcinação, uma porção do ouro lixiviado tornou a misturar-se com a amostra.

Aos licores resultantes das filtrações foi adicionada uma solução de 40% de metabissulfito de sódio (LOEWEN, 1995 *apud* ROJAS, 2009). O volume de solução a ser utilizada foi calculada de acordo com o resultado da lixiviação.

Uma vez que houve sólidos não dissolvidos em todas as amostras submetidas, as diferenças entre suas massas filtradas secas e as massas iniciais foram consideradas como as massas de ouro consumidas. A proporção metal:solução utilizada foi de 1:7 g mL⁻¹, já sendo considerados 50% de excesso de agente redutor aproximadamente (ROJAS, 2009). Entretanto, nem todas as amostras reagiram como esperado às quantidades previstas de solução redutora, então um volume maior foi adicionado até que a precipitação total do ouro fosse notada, com as soluções adquirindo coloração transparente, os detalhes estão descritos na seção de resultados.

A reação ocorreu em capela a 40 °C e sob agitação de 200 rpm por 1 hora (POTGIETER *et al*, 2004), após isso, as soluções foram deixadas em descanso de 12 horas para decantação do pó marrom bastante escuro que se formou (CORTI, 2002). Os sólidos precipitados foram filtrados, postos em cadinhos e levados ao forno mufla para volatilização do filtro (faixa azul). Qualitativamente, foi possível atestar a presença de ouro ao observar-se o fundo dos cadinhos, nos quais partículas de brilho metálico dourado ficaram presas, como registrado no Apêndice 6. A tabela 5 reúne as variações de massa ao longo do processo.

Tabela 5 – Variação de massa das amostras no tratamento com água régia

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa removida (g)
A	8,31	7,97	0,34
B	6,96	6,70	0,26
C	4,78	4,00	0,78
D	5,95	5,67	0,28

Fonte: Autoria própria

Por erro próprio durante a etapa de pesagem da amostra D, esta não foi dividida em duas porções de mesma massa, mas sim, apenas pesada e armazenada integralmente, o que resultou em toda a quantia de 5,95 g sendo exposta à lixiviação com água régia e, por consequência, não estando presente na etapa com outro método de extração de ouro.

O metal recuperado foi então levado a uma oficina de joias para fundição, enquanto o líquido restante foi armazenado em frasco âmbar para tratamento.

4.7 Recuperação do ouro por solvente orgânico acidificado

As porções de sólido armazenadas anteriormente foram lixiviadas, em capela, numa proporção sólido:líquido de 1:3 g mL⁻¹ a partir de uma solução de ácido acético glacial com 0,5 mol L⁻¹ de ácido clorídrico e 0,2 mol L⁻¹ de hipoclorito de cálcio, sob agitação de 200 rpm por 10 minutos como uma adaptação do método de Salimi (2017). O hipoclorito de cálcio não estava disponível na lista de reagentes dos laboratórios da instituição, sendo comprado no comércio local para a realização deste trabalho. Foi necessário moer os grânulos de hipoclorito de cálcio para que sua dissolução fosse eficiente, além de reajustar a massa a ser utilizada, uma vez que sua composição indicava 70% de cloro ativo, lendo-se 70% da massa em hipoclorito de cálcio (FISPIQ HIPOCLOORO, 2020; CRISAGUA, 2023). Ao fim do preparo, a solução apresentou coloração amarelo-alaranjada como registrado na Figura 12.

Figura 12 – Solução de solvente orgânico acidificado.

Fonte: A autoria própria

A maior parte do sólido lixiviado não foi consumido, assim sendo, prosseguiu-se com a filtração das soluções em filtro quantitativo (faixa azul). Os sólidos retidos foram levados para calcinação a 650 °C por 1 hora e aos líquidos filtrados foi adicionada solução redutora de 40% de metabissulfito de sódio, lentamente, até que suas colorações se alterassem e não fosse mais perceptível a formação de precipitado. A Tabela 6 registra as variações de massa ocorridas.

Tabela 6 – Variação de massa das amostras no tratamento com solvente orgânico acidificado

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa removida (g)
A	8,31	8,17	0,14
B	6,96	6,87	0,09
C	4,78	4,63	0,15

Fonte: A autoria própria

Uma nova série de filtrações ocorreu, separando os materiais sólidos, que, em seguida, foram levados à mufla para calcinação. O resíduo líquido foi acondicionado em frasco âmbar e guardado até o tratamento.

4.8 Análise dos produtos e resíduos sólidos

Inicialmente, estudou-se a possibilidade de analisar os materiais obtidos pelo espectrômetro de fluorescência de raios X PANanalytical-MiniPal4 do laboratório da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da

USP, mas, ao entrar em contato com o responsável, André, ficou claro que, em vista do tempo requerido para análise (25 dias úteis) ser demasiado longo para essa ocasião, da quantidade de amostra necessária para a análise (meio *ependorf*) ser muito acima do obtido em alguns casos e da impossibilidade de devolução das mesmas, não seria viável tal procedimento.

Então, os sólidos não consumidos em ambas as fases de recuperação de ouro, os precipitados de cloreto de prata e os precipitados de ouro de todas as amostras foram moídos, manualmente, com almofariz e pistilo, depositados em *ependorfs* e enviados até o laboratório do Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMa) da UTFPR *campus* Ponta Grossa, onde foram analisados pelo microscópio eletrônico de varredura Tescan-Vega3 acoplado ao detector de espectroscopia dispersiva de energia Oxford-X-Act para verificar suas composições elementares.

Dessa maneira, foi possível averiguar a presença de ouro e prata nos produtos, bem como os contaminantes presentes, qual a composição dos resíduos finais e se estes ainda retinham quantidades dos metais que se desejava recuperar.

4.9 Cálculos dos resultados e comparação dos métodos

Os produtos das amostras foram pesados e seus teores de ouro e prata, calculados assim que as análises foram completadas. Desse modo, também pode-se determinar o teor de ouro e prata recuperados em cada uma das quatro amostras trabalhadas, além de calcular a quantidade de ouro recuperada através dos diferentes métodos escolhidos.

4.10 Tratamento dos resíduos

Os materiais sólidos que restaram foram devolvidos às respectivas joalherias para que pudessem ser reintroduzidos ao processo de recuperação conforme cada estabelecimento procede evitando possíveis perdas de conteúdo valioso.

Os líquidos armazenados das etapas anteriores, por sua vez, consistiam em soluções ácidas bastante concentradas com metais dissolvidos, sendo, provavelmente, metais de base. Optou-se, então, por tratá-las com solução aquosa de hidróxido de sódio 30% de modo a neutralizar o caráter ácido e precipitar os metais presentes na forma de hidróxidos (AFONSO *et al*, 2002).

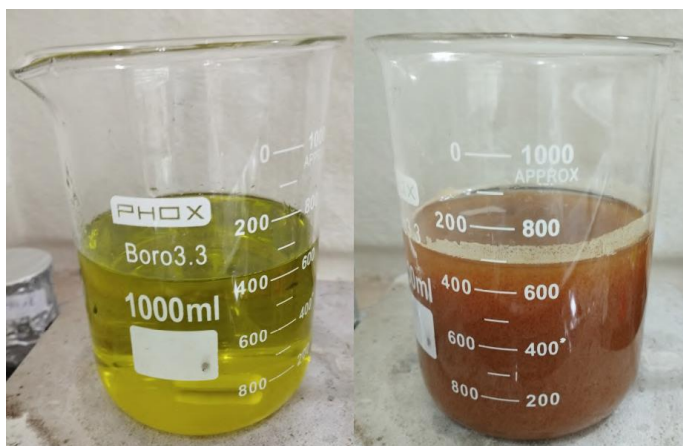
Após atingir pH igual a 7, as soluções foram filtradas com papel-filtro qualitativo e adicionadas de mais solução básica para que seus pHs alcançassem valores entre 10 e 11, assim, pode-se verificar se ainda havia alguma substância metálica dissolvida, uma vez que a solubilidade da maioria dos hidróxidos metálicos diminui bastante conforme se eleva os valores de pH (De REPENTIGNY *et al*, 2018; LEWIS, 2010; MARCHORETTO *et al*, 2005; ZAINUDDIN *et al*, 2019), embora existam exceções devido à formação de hidroxicomplexos solúveis (AFONSO *et al*, 2002) como exemplificado no Anexo H. Nos casos em que houve precipitação, uma nova filtração foi realizada e a solução teve seu pH levado a 7 novamente.

Por fim, os sólidos retidos foram secos em estufa a 100 °C, raspados dos filtros, postos em cadinhos, calcinados, moídos e armazenados, e os líquidos foram descartados na pia somente ao apresentarem cor cristalina límpida e pH neutro. De tal maneira, reduziu-se o resíduo líquido de, aproximadamente, 5 litros a uma mistura em pó de 20 gramas de massa.

4.10.1 Tratamento do resíduo de lixiviação com ácido clorídrico

Inicialmente, a solução restante de ácido clorídrico apresentou valor de pH de 2,2, medido com um pHmetro digital de bolso calibrado previamente, e uma coloração verde-amarelada intensa, mas, após neutralização, um precipitado vermelho-amarronzado surgiu, como registrado na Figura 13.

Figura 13 – Resíduo de HCl antes e após neutralização



Fonte: Autoria própria.

O sólido foi retido pelos filtros, apresentando aparência lodosa e tom castanho, podendo se tratar do hidróxido de ferro (III), enquanto a solução tornou-se turva e

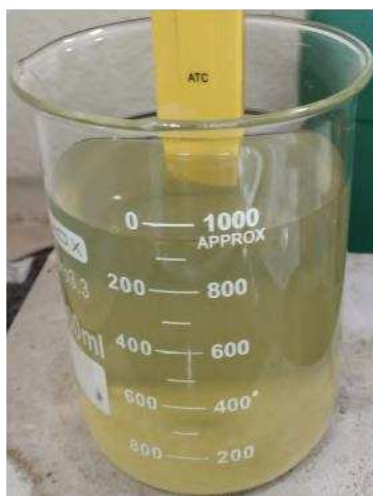
esbranquiçada (Apêndices 7 e 8). Adicionou-se, gota a gota, mais solução de hidróxido de sódio, até que o resíduo líquido adquirisse nova cor em pH 10 (Apêndice 9). Após uma nova filtração, a solução ficou límpida, teve seu pH levado a 7 e foi descartada na pia.

Após calcinação, o sólido marrom da primeira filtração tornou-se mais avermelhado e o sólido verde pálido da segunda filtração adquiriu uma cor bastante escura (Apêndices 10 e 11).

4.10.2 Tratamento do resíduo de lixiviação com água régia

A solução de resíduo de água régia apresentou pH de valor 1,4 e uma transparência límpida, já que houve precipitação de metais na etapa de recuperação de ouro. Entretanto, assim que pH chegou a 7, o líquido tornou-se turvo em um tom esverdeado com formação de precipitado, como demonstra a Figura 14.

Figura 14 – Solução de água régia após neutralização



Fonte: Autoria própria

Após sua filtração, um pó de cor próxima ao verde ficou agarrado aos papéis filtro, que, após calcinação, alterou-se para uma coloração preta acinzentada (Apêndices 12 e 13). Já o líquido, retornou à transparência incolor. Sem que houvesse novas alterações com a elevação do pH, a solução foi descartada na pia após neutralização.

4.10.2 Tratamento do resíduo de lixiviação com ácido nítrico

O resíduo de ácido nítrico possuía pH igual a 0, segundo o indicado pelo pHmetro utilizado, bem como uma aparência verde clara, que mudou, drasticamente, para um tom negro durante o processo de neutralização, como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Resíduo de HNO₃ antes e após neutralização



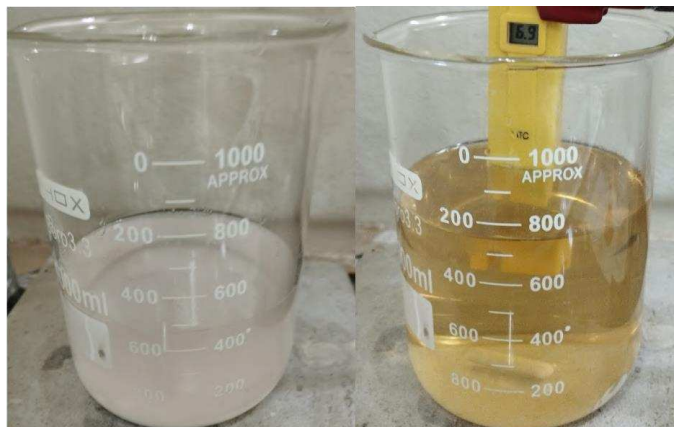
Fonte: Autoria própria

O líquido filtrado apresentou-se completamente transparente e sem qualquer alteração visível à elevação do pH até 10, portanto, foi descartado na pia após nova neutralização. O sólido retido nos filtros era escuro e não mudou notavelmente após ser calcinado, como registrado nos Apêndices 14 e 15.

4.10.2 Tratamento do resíduo de lixiviação com solvente orgânico acidificado

A solução residual do processo com solvente orgânico acidificado caracterizava-se com um pH de valor 3,3 e uma aparência bastante turva e esbranquiçada. Ao elevar-se o pH até 7, a solução adquiriu tom ocre com formação de precipitado, segundo a Figura 16.

Figura 16 – Resíduo de solvente orgânico acidificado antes e após neutralização



Fonte: Aatoria própria

O sólido retido na filtração tinha aparência grumosa e cor amarelada pálida enquanto o líquido restante persistiu levemente turvo. Então, administrou-se a solução básica até pH 11, sendo notado um discreto surgimento de precipitado, que levou a uma maior adição de hidróxido de sódio até que fosse atingido o valor de pH igual a 13, nesse momento, a solução tornou-se ainda mais turva, graças ao precipitado branco formado (Apêndices 16 a 18).

Ao final de uma segunda filtração, a solução ficou límpida, transparente e foi descartada na pia após neutralização, o sólido retido, por sua vez, era muito pouco para ser separado do filtro e foi descartado no lixo de resíduos de laboratório. O precipitado da primeira filtração foi posto em um cadinho e calcinado, mudando sua cor para acinzentado e algumas manchas amareladas, registrado no Apêndice 19.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Recuperação de prata

5.1.1 Resultados da amostra A

A solução de lixiviação de ácido nítrico obtida possuía tom transparente com leve turbidez. Após a adição da solução de cloreto de sódio, formou-se um precipitado branco, AgCl, enquanto a solução restante adquiriu um tom amarelado, o que pode se dever à presença de cobre na forma CuCl_3^- (BANCROFT, ROGERS, 1933) ou CuCl_4^{2-} (DEVREESE *et al*, 2012), como mostrado no Apêndice 20. A massa de AgCl obtida foi de 0,158 g e observou-se uma alteração de sua cor branca para um tom acinzentado ao ser exposta à claridade, o que demonstra a fotosensibilidade do cloreto de prata.

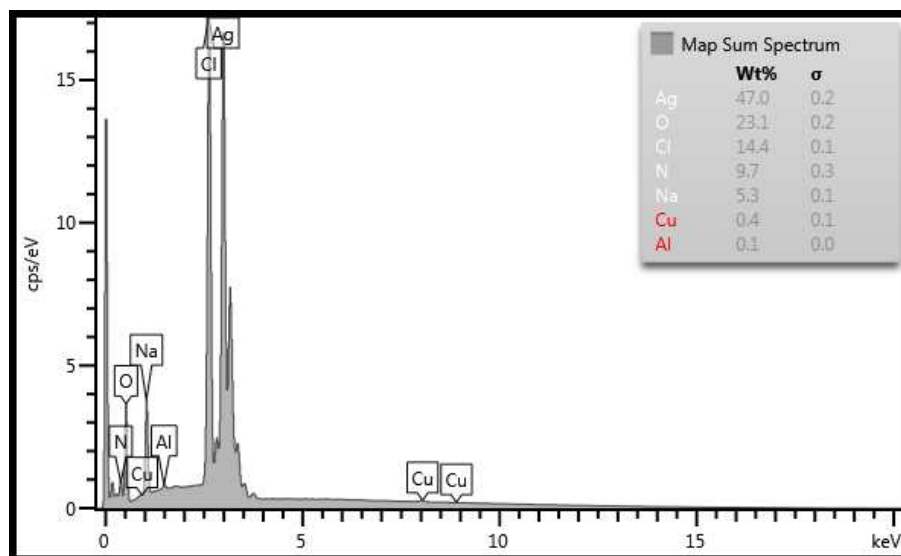
A análise de mapeamento EDS apontou uma porcentagem de prata de 47,0% e de 14,4% de cloro, sendo que essa proporção é bastante próxima da razão mássica entre os elementos no cloreto de prata. A prata representa, aproximadamente, 75,3% da massa do cloreto de prata, com as respectivas massas molares $107,868 \text{ g mol}^{-1}$ e $143,321 \text{ g mol}^{-1}$. Portanto, se o cloro e prata da amostra estão ligados na forma de cloreto de prata, suas quantidades devem respeitar tal razão, o que se nota ao calcular, considerando uma base de cálculo de 100 g:

$$\begin{aligned} 47,0 \text{ g de prata} / (47,0 \text{ g de prata} + 14,4 \text{ g de cloro}) &= 47,0 \text{ g de prata} / 61,4 \text{ g de cloreto de prata} \\ 47,0 \text{ g de prata} / 61,4 \text{ g de cloreto de prata} &= 0,765 \\ 0,765 \cdot 100 &= 76,5\% \text{ de prata} \end{aligned}$$

Os contaminantes majoritários identificados foram oxigênio, nitrogênio, sódio e cobre, como mostra a Figura 17. Houve ainda detecção de cádmio em alguns pontos específicos da amostra e detecção de carbono, embora este possa se tratar de um falso positivo devido ao fato de que a fita de suporte para amostras em MEV são compostas de carbono (DEDAVID *et al*, 2007).

Pela equação 3 é sabida a formação de nitrato de sódio durante a precipitação da prata em forma de cloreto, então, é possível sugerir que os interferentes sódio, nitrogênio e oxigênio estão presentes devido à coprecipitação do respectivo sal e sua agregação ao cloreto de prata durante a secagem.

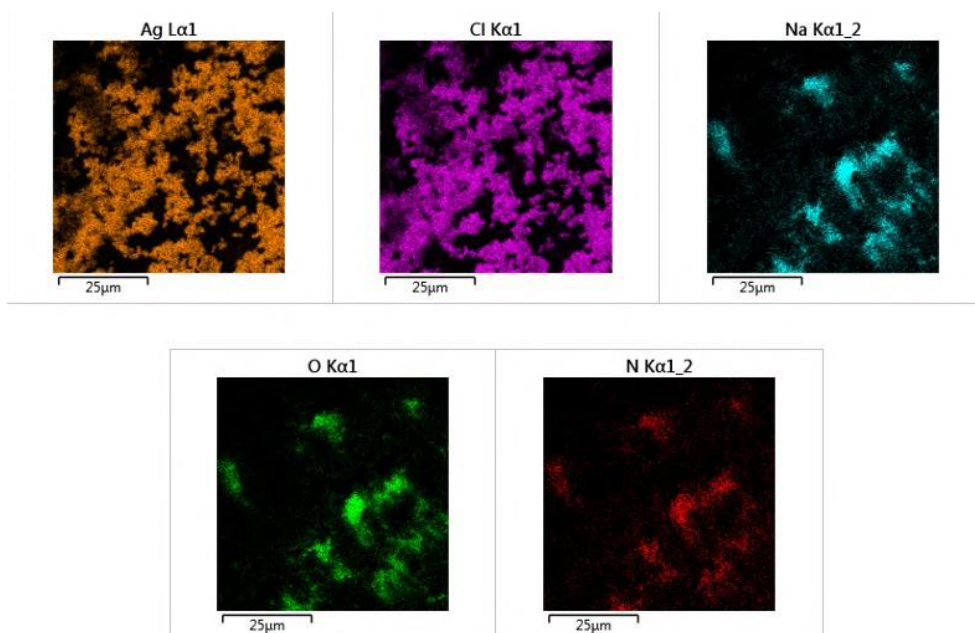
Figura 17 – Análise percentual mássica de AgCl da amostra A



Fonte: Autorial própria

O que ainda pode reforçar tal ideia é o fato de que esses contaminantes foram detectados na mesma região da amostra, bem como a prata e o cloro mostraram-se bastante próximos, como registrado na Figura 18.

Figura 18 – Imagem da distribuição elemental por EDS em AgCl da amostra A



Fonte: Autorial própria

De tal maneira, considerando a representatividade da fração analisada, o teor de prata na amostra total seria de, aproximadamente, 0,074 g, correspondendo a uma porcentagem de 0,31% da massa de resíduo inicial, um valor abaixo dos 1,54% registrados na literatura (FERRINI *et al*, 1998).

As análises de EDS dos resíduos finais das pós recuperação de ouro mostraram que ainda havia prata presente no sólido, em teores de 4,0% (resíduo de água régia) e 3,2% (resíduo de solvente), ou seja, a lixiviação com ácido nítrico não foi capaz de removê-la totalmente. Utilizando dos dados das Tabelas 5 e 6, pode-se calcular as quantias de prata de 0,32 g e 0,26 g, respectivamente, totalizando 0,58 g, ou 2,43% do resíduo inicial, condizendo, então, com o dado de Ferrini (1998). De tal maneira, a quantia de prata recuperada constituiria apenas 11,3% do total de prata inicial calculado.

Consultando a bibliografia, encontra-se que os autores obtiveram índices de recuperação entre 60% e 100% (ROJAS, 2009) e de 97,1% (POTGIETER *et al*, 2004), que são bastante elevados, embora seja prudente ressaltar que a maioria das amostras utilizadas pelos autores possuíam quantidades mais abundantes de metais nobres do que o resíduo de polimento.

5.1.2 Resultados da amostra B

A lixiviação da amostra B resultou em uma solução clara e esverdeada, que não apresentou nenhum precipitado sob a adição de solução concentrada de cloreto de sódio (registrada no Apêndice 21), o que indica uma quantidade muito pequena (ou inexistente) de prata extraída pelo processo. Uma vez que essa foi a única amostra que não formou sólido de prata, é possível sugerir que o teor de metais nobres seja menor na amostra em questão. As análises EDS dos resíduos finais indicaram porcentagens de prata abaixo de 1%, o que reforça tal ideia.

5.1.3 Resultados da amostra C

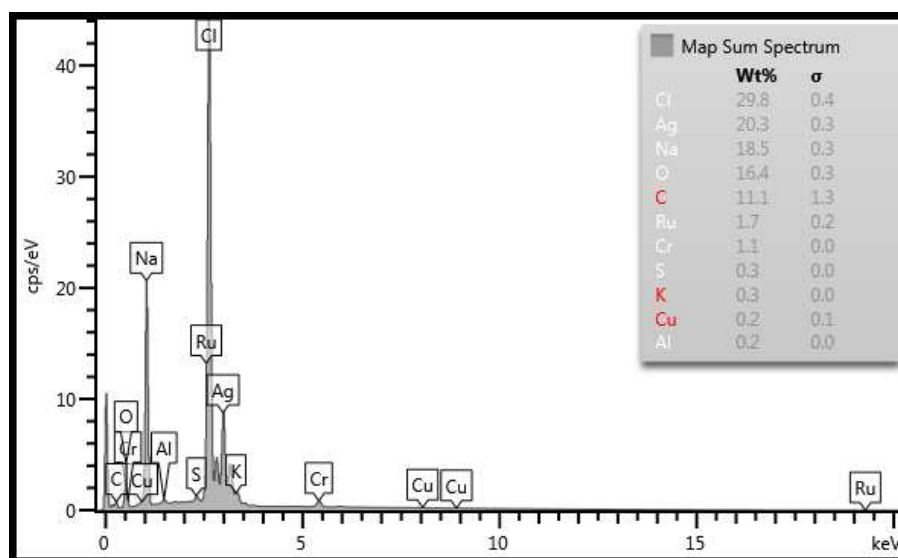
A amostra C resultou, após a lixiviação, em uma solução de coloração arroxeada translúcida que tornou-se completamente branca e turva após a adição de cloreto de sódio. A solução de cloreto foi, por acaso, adicionada mais lentamente no tratamento dessa amostra, o

que acabou por ocasionar uma precipitação do cloreto de prata na forma de sólido fino em vez de grumos como nos outros tratamentos. O líquido restante apresentou cor esverdeada, o que pode ser explicado pela presença de cromo, que exibe a cor violeta em solução, mas apresenta a cor verde ao ligar-se com íons cloreto formando cloreto de cromo (III) hexahidratado $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (LENNARTSON, 2014). As imagens nos Apêndices 22 e 23 registram o fenômeno.

O sólido, após a calcinação, adquiriu uma cor escura e notou-se um brilho metálico bastante claro, semelhante à prata, ao fundo do cadinho, o que pode indicar a formação de óxido de prata (ROJAS, 2009) e prata metálica, seu peso foi de 0,111 g

O resultado da análise EDS da amostra indicou um teor de 20,3% de prata e 29,8% de cloro, com os principais contaminantes sendo sódio, oxigênio e carbono. O cromo também foi identificado com uma participação de 1,1%, o que reforça a ideia de sua presença durante a lixiviação, como apresentado na Figura 19.

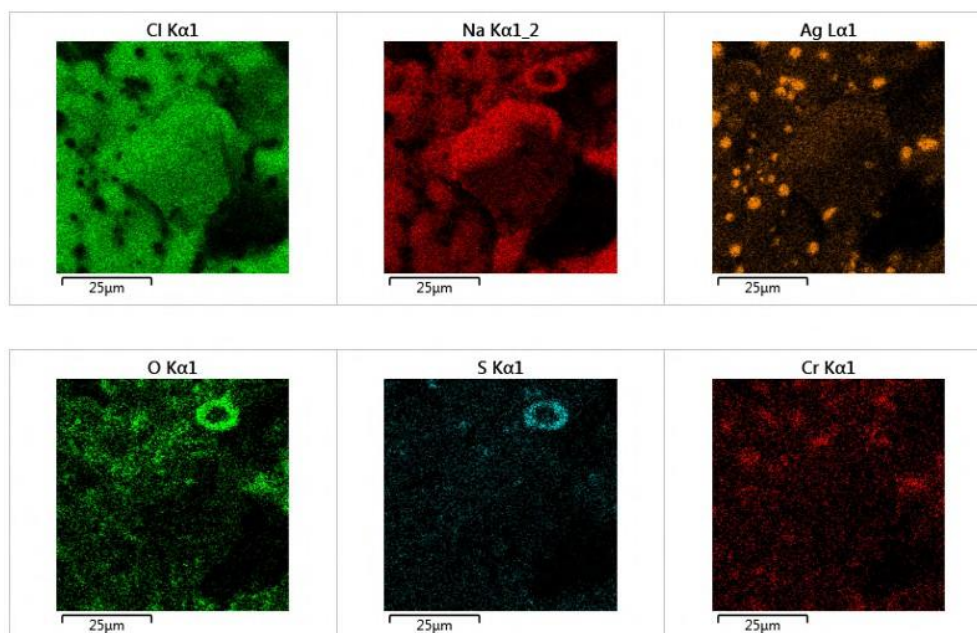
Figura 19 – Análise percentual mássica de AgCl da amostra C



Fonte: Autoria própria

Observando as imagens da localização de cada elemento é possível notar que a prata se mostra muito concentrada em certos pontos, os quais não são compartilhados nem pelo cloro, nem pelo oxigênio e nem pelo sódio, surgindo como manchas negras nas imagens dos respectivos elementos. Esses pontos podem ser um indicativo da formação de prata metálica e as regiões mais esparsas onde a prata se encontra podem se tratar da formação do óxido. A semelhança entre as imagens do sódio e do cloro sugerem que a contaminação principal do produto obtido foi por cloreto de sódio. A Figura 20 compila as imagens citadas.

Figura 20 – Imagem da distribuição elemental por EDS de AgCl da amostra C



Fonte: Autoria própria

Considerando-se uma composição livre de carbono (devido à fita de suporte), o percentual de prata seria reordenado como 22,9% aproximadamente, o que resulta em uma massa total de 0,025 g de prata, tendo razão próxima de 0,12% em relação ao resíduo inicial, um resultado abaixo do esperado em relação à bibliografia (FERRINI *et al*, 1998).

Segundo a análise EDS o resíduo final da lixiviação com água régia continha 5,9% de prata e o da lixiviação com solvente orgânico acidificado, 4,7%, o que corresponderia, respectivamente, a massas de 0,24 g e 0,21 g. O total de 0,45 g de prata equivale a 2,26% do resíduo inicial, um valor condizente com os 1,54% mencionados na literatura.

É evidente que a lixiviação não extraiu toda a prata disponível no resíduo de joalheria, calculando-se, é obtido um percentual de recuperação de 5,26%, que se encontra bastante abaixo dos índices de 97,1% e 100% obtidos por Rojas (2009) e Potgieter *et al* (2004).

5.1.4 Resultados da amostra D

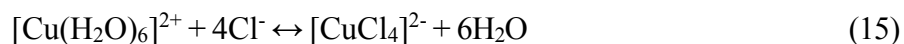
Diferentemente das demais, a amostra D apresentou uma intensa liberação de gás avermelhado (Apêndice 24) ao longo de, aproximadamente, 20 minutos, sendo esse o dióxido de nitrogênio, como citado anteriormente e mostrado na equação 1. Tal sinal analítico intenso,

quando comparado aos outros ensaios, sugere uma maior concentração de prata na amostra, embora possa se relacionar à reação com outros metais, como o cobre, que também apresenta liberação do NO₂, como mostra a equação 14 (FILHO, 2015; VOGEL, 1981).



Ainda assim, tratando-se de resíduo de joalheria, é natural supor que a reação se deva à presença prata, mesmo que não exclusivamente, pois não é comum a existência de cobre sem prata em ligas, mas o contrário, sim, como indicado na Tabela 1.

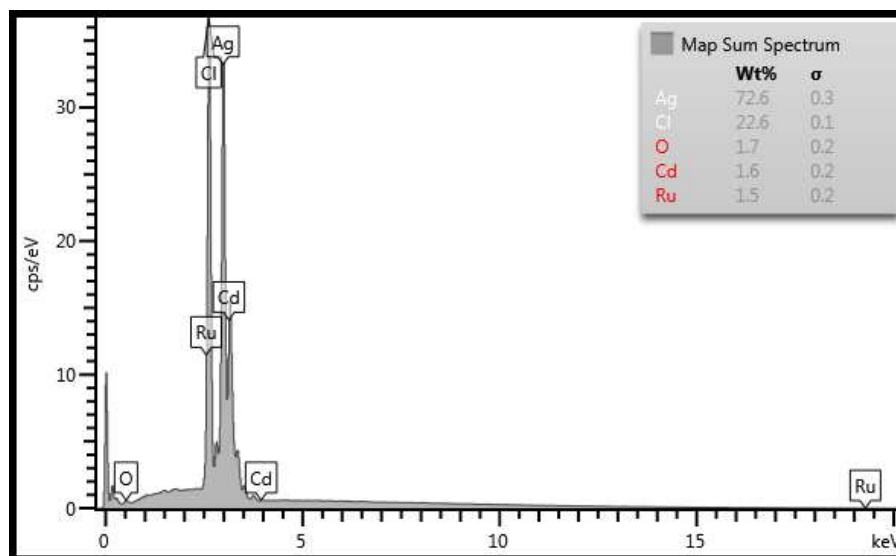
Ao fim da lixiviação, o líquido apresentava um tom azul translúcido, mas tornou-se mais esverdeado e intenso à medida que a solução de cloreto de sódio foi sendo adicionada, um comportamento característico de soluções com íons de cobre, onde o complexo hexahidratado [Cu(H₂O)₆]²⁺ tem suas moléculas de água substituídas por íons cloreto, como representado na equação 15 (CHEMDEMOS, 2012; CHEMGUIDE, 2015; DEVREESE *et al*, 2012; OXFORD REFERENCE, 2023)



A coloração verde não é oriunda do complexo clorado em si, mas da combinação entre as cores geradas por ele e por possíveis intermediários hidratados (DEVREESE, 2012). As imagens registradas podem ser verificadas nos Apêndices 25 e 26.

O precipitado branco retirado da solução possuía o peso de 1,000 g e, ao ser exposto à luz, escureceu, indicando que se tratava de um haleto de prata. A análise EDS do sólido apontou a presença de prata com uma porcentagem de 72,6% e de cloro, com 22,6%, sendo os contaminantes principais o oxigênio, o rutênio e o cádmio, todos abaixo de 2%, como registra a Figura 21.

Figura 21 – Análise percentual mássica de AgCl da amostra D



Fonte: Autoria própria

O sódio e o cobre ainda foram identificados em pontos específicos, mas com quantidade abaixo de 1%. As porcentagens de prata e cloro indicadas pela análise permitem observar que, semelhante ao resultado da amostra A, sua proporção mássica se aproxima muito da encontrada no cloreto de prata, pois, excluindo os interferentes, a prata representaria 76,26%, sendo que, na amostra em questão, o produto obtido foi muito mais puro do que nos experimentos anteriores.

Admitindo-se, então, a representatividade da porção analisada, calcula-se que a massa total de prata recuperada seria de 0,73 g, uma fração equivalente a 2,31% do resíduo de joalheria inicial.

Como relatado na sessão 4.6, a amostra D passou apenas pela lixiviação com água régia, sendo, portanto o único resíduo final a ser analisado. O resultado da EDS apresentou uma porcentagem de prata de 8,19%, que, a partir da Tabela 5, é calculada como uma massa de prata de 0,46 g. Assim, a prata presente, inicialmente, no resíduo de polimento corresponderia a 1,19 g ou 3,78%, e a taxa de recuperação equivaleria a 61,3%.

A amostra em questão foi o único caso em que a porcentagem de prata aproximou-se do relatado na literatura, excedendo, em mais que o dobro, os 1,54% (FERRINI *et al*, 1998). Da mesma maneira, atingiu uma capacidade de recuperação de prata acima de 60%, sendo coerente com Rojas (2009), apesar de não atingir índices acima de 90% já registrados (POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009).

5.1.5 Comparação de resultados

A Tabela 7 compila os principais dados e informações dos resultados da recuperação de prata nas amostras A, C e D.

Tabela 7 – Contaminantes, teores de prata e taxas de recuperação das amostras

	A	C	D
Oxigênio	23,1%*	18,4%	1,7%
Nitrogênio	9,7%	< L. D.**	< L. D.
Enxofre	< L. D.	0,3%	< L. D.
Sódio	5,3%	20,8%	< L. D.
Potássio	< L. D.	0,3%	< L. D.
Alumínio	0,1%	0,2%	< L. D.
Cobre	0,4%	0,2%	< L. D.
Cromo	< L. D.	1,2%	< L. D.
Rutênio	< L. D.	1,9%	1,5%
Cádmio	< L. D.	< L. D.	1,6%
Prata em cloreto	47,0%	22,9%	72,6%
Prata em cloreto	0,074 g	0,025 g	0,73 g
Prata não recuperada	0,58 g	0,45 g	0,46 g
Taxa de recuperação	11,3%	5,26%	61,3%

Fonte: Autoria própria

*Porcentagem em base livre de carbono

**Limite de detecção de 0,1%

5.2 Recuperação de ouro por água régia

5.2.1 Resultados da amostra A

O filtrado da solução lixiviante de água régia foi um líquido amarelo brilhante de cor intensa, como é comum de soluções com ácido cloro-áurico (CORTI, 2002; JÚNIOR *et al*, 2013; LOEWEN, 1989; ROJAS, 2009), mostrado no Apêndice 27, e a fração sólida não dissolvida apresentou tom esbranquiçado.

Como mencionado na seção 4.6, a adição calculada previamente de solução redutora não foi suficiente para ocasionar a precipitação de ouro, o que se notou, a princípio, foi o

escurecimento da solução, passando de um tom amarelo para marrom claro, o que sugere formação de precipitado de ouro, entretanto, o sólido não chegava a se acumular ao fundo do béquer (Apêndice 28). Com uma pequena movimentação, a solução mostrou-se perturbada, de modo que a cor retornasse ao amarelo. A primeira resposta foi produzir mais solução redutora e adicioná-la, o que não se mostrou muito eficiente, uma vez que o fenômeno relatado se repetiu, a solução ficou turva, mas tornou-se amarelada novamente, entretanto, ao realizar essa segunda tentativa observou-se novos comportamentos: houve borbulhação e aquecimento da solução, partindo de 30 °C e ultrapassando os 60 °C.

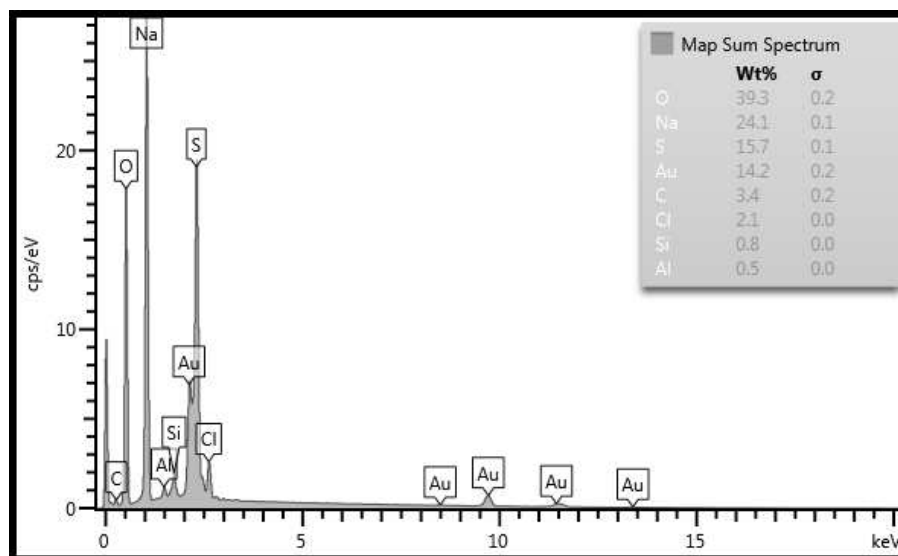
Esse comportamento condiz com a solubilização de ouro em água régia quando está na forma de pó (CORTI, 2002; LOEWEN, 1989; NETO, 2019). É provável que isso se deva à água régia em excesso, ou seja, a solução de metabissulfito reagia com os íons de tetracloro aurato em solução e produzia o ouro metálico, mas o cloro dissolvido na solução que não foi consumido reagia com o ouro em pó recém precipitado, levando-o à solubilização novamente através de uma reação intensa.

A atitude seguinte para tentar contornar o problema foi reduzir a reatividade da solução diluindo-a com água para, aproximadamente, o dobro do volume. Após isso, mais solução de metabissulfito de sódio foi adicionada, tornando a solução completamente transparente e formando um sólido marrom escuro. É necessário mencionar, entretanto, que o aumento do volume de solução, provavelmente, ocasionou uma precipitação de partículas menores, que ficam suspensas mais facilmente, como mostra o Apêndice 29.

Após calcinação, o precipitado adquiriu uma cor mais clara. Ao ser moída a amostra apresentou brilho metálico amarelado e uma tendência a formar lâminas em vez de fragmentar-se como pó, duas características comuns do ouro metálico (JUNQUEIRA *et al*, 2012, MCCREIGHT, 1982, VOGEL, 1981). Entretanto, é válido ressaltar que observou-se, em algumas partes da amostra “fragmentada”, uma espécie de camada em pó grudada, esta se mostrava bem agarrada à superfície, mas era possível de ser removida com algum esforço físico. Em alguns pontos, até mesmo tampou o brilho do metal. A massa obtida ao final da recuperação foi de 0,238 g.

A análise EDS do ouro precipitado apontou uma contaminação majoritária de oxigênio, sódio e enxofre, em porcentagens de 39,3%, 24,1% e 15,7% respectivamente. O teor de ouro determinado foi de 14,2% e ainda foram identificados cloro, silício e alumínio. O carbono, novamente, aparece em pequena quantidade, sendo muito provável que se trate de interferência do suporte do equipamento. A Figura 22 aponta os resultados.

Figura 22 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra A em água régia



Fonte: Autorial própria

Os contaminantes principais são oriundos, provavelmente, da solução redutora, o cloro é abundante na solução de água régia, o que explica sua presença, e tanto o silício quanto o alumínio devem ser resquícios dos materiais de polimento. Os resultados de EDS do resíduo final do processo não indicaram presença de ouro, o que sugere recuperação de quase 100% do metal, e está de acordo com a literatura (POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009).

Admitindo uma base livre de carbono, o teor de ouro obtido seria de 14,7%, assumindo a representatividade da amostra analisada, seria o equivalente a 0,035 g de ouro recuperado. Esse dado contrasta bastante em relação à percepção visual e as características macroscópicas do sólido obtido, como mostra a Figura 23.

Figura 23 – Ouro obtido da amostra A enviada para análise



Fonte: Autorial própria

Um sólido composto tão abundantemente por elementos como oxigênio, sódio e enxofre não deveria ter uma aparência característica de ligas metálicas, bem como uma liga com 14,7% de ouro apresentaria apenas 3,5 K, calculado da seguinte maneira:

$$1 \text{ K} \approx 41,7\% = 41,7/1000$$

$$14,7\% = 14,7/100 = 147/1000 = 147\%$$

$$(147\%) \cdot (1 \text{ K}) / 41,7\% = 3,52 \text{ K}$$

Ou seja, nem mesmo seria uma liga de ouro, já que tal metal seria um componente minoritário. Portanto, o dado da análise apresenta uma dificuldade em ser percebido como totalmente verídico, cabendo ressaltar que a técnica tem sua limitação em examinar apenas camadas superficiais dos materiais e incorre em possíveis incoerências, como parece ser o caso em questão.

5.2.2 Resultados da amostra B

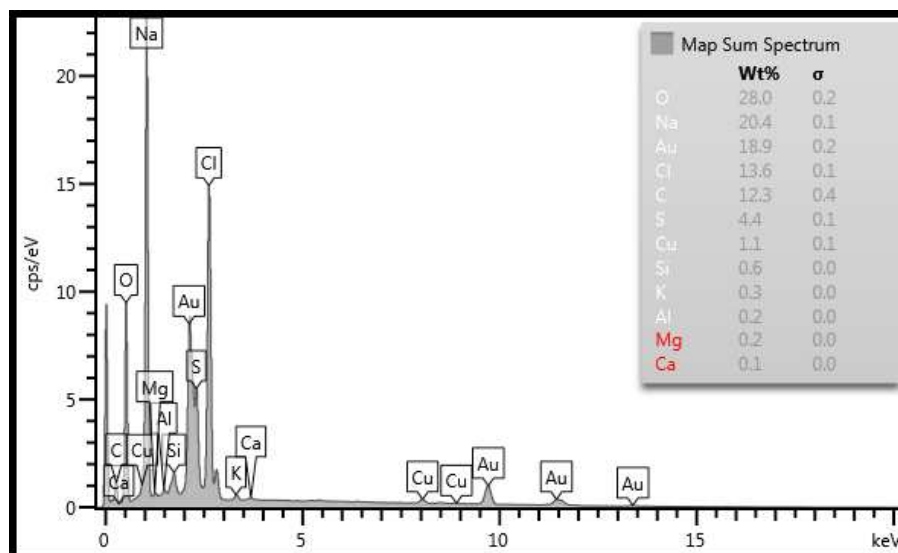
O líquido filtrado da lixiviação da amostra B mostrou-se translúcido, de cor amarelada fraca, como registra o Apêndice 30. Ao ser misturada com a quantidade prevista de solução redutora, tornou-se completamente transparente, produzindo um sólido marrom escuro. Após ser calcinado, o material adquiriu um tom amarelo claro mais próximo do bege e, ao ser removido do cadinho, notou-se um brilho metálico amarelado ao fundo, sugerindo a presença de ouro. A massa obtida foi de 0,039 g.

Os resultados da análise EDS indicaram uma porcentagem de 18,9% de ouro, com os contaminantes majoritários sendo o oxigênio, 28,0 % e sódio, 20,4 %. Cloro e carbono apresentaram índices acima de 10%, havendo ainda a presença de outros elementos com menos de 5% de participação, como a Figura 24 evidencia.

Oxigênio, sódio, enxofre e cloro são elementos presentes nas soluções utilizadas durante a recuperação, por isso acabam aparecendo como interferentes em quantidades maiores. O cobre, por sua vez, é comum nas ligas de ouro, sendo também lixiviado pela água régia. Os outros metais devem ser resquícios dos materiais usados durante o polimento.

Os resultados de EDS do resíduo final da amostra não apresentaram ouro, o que implica que a lixiviação de água régia foi capaz de extraí-lo integralmente, estando condizente com os índices de 99,1% e 100% da literatura (POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009).

Figura 24 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra B em água régia



Fonte: Autoria própria

Em base livre de carbono, o teor de ouro corresponderia a 21,6%, ou seja, o ouro recuperado da amostra B seria equivalente a 0,008 g. Uma quantia tão pequena endossa a hipótese de que essa amostra continha quantidades muito reduzidas de metais preciosos.

5.2.3 Resultados da amostra C

A solução filtrada da lixiviação apresentou uma cor amarela escurecida, implicando na presença de ouro, e precipitou um sólido marrom escuro após a adição de solução redutora de metabissulfito de sódio, como mostram os Apêndices 31 e 32. O líquido ficou completamente transparente após nova filtração. Essa amostra apresentou a mesma dificuldade da amostra A, tendo de ser avolumada para que o ouro pudesse ser precipitado sem que houvesse redissolução. Ao fim da calcinação, o sólido agregou-se na forma de uma peça única com tom ocre, registrado no Apêndice 33, e peso de 0,735 g.

Ao ser estressado fisicamente pela moagem como preparação para a análise em MEV-EDS, o material mostrou-se semelhante ao relatado com a amostra A, uma tendência em achatarse como lâmina em vez de se partir e apresentando um brilho metálico amarelado, como na Figura 25

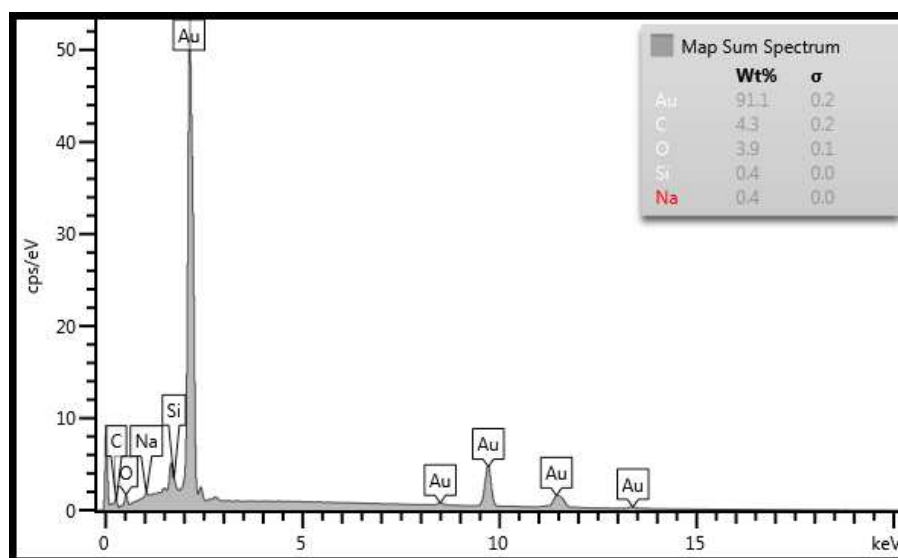
Figura 25 – Ouro recuperado por água régia a partir da amostra C



Fonte: Autoria própria

A análise EDS da amostra enviada indicou um material de alta pureza, com teor de 91,1% de ouro e 3,9% de oxigênio. Houve ainda interferência do carbono e pequenas contaminações por sódio e silício, como mostrada na Figura 26. O resultado de EDS do resíduo final do processo indicou presença de ouro, em um teor de 0,6% aproximadamente, o que indica que a lixiviação não foi capaz de remover todo o ouro presente. É possível que isso se deva ao fato de a amostra ser, relativamente, abundante em ouro, o que poderia requerer um tempo maior de exposição à solução lixiviante.

Figura 26 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra C em água régia



Fonte: Autoria própria

A porcentagem de ouro em base livre de carbono corresponde a 95,2%, considerando a representatividade da amostra, calcula-se a massa de ouro recuperada como 0,70 g, o que equivale a um índice de recuperação de 96,7%, bastante próximo dos valores de 99,1% e 100% registrados na bibliografia (POTGIETER *et al*, 2004; ROJAS, 2009). A Figura 27 ilustra o ouro fundido.

Figura 27 – Ouro recuperado da amostra C fundido



Fonte: Autoria própria

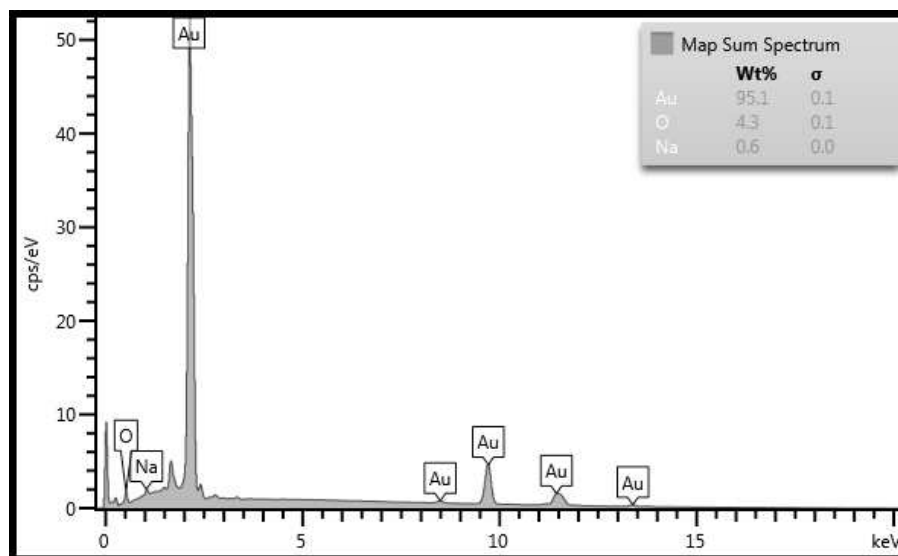
5.2.4 Resultados da amostra D

A solução de água régia após a lixiviação da amostra D apresentou uma coloração amarelada inicialmente, mas ao fim do processo a cor predominante era o verde, o que pode ser associado à presença de cobre na solução (CORTI, 2002; JÚNIOR *et al*, 2013; LOEWEN, 1989; ROJAS, 2009). Ao ser adicionada a quantia calculada de solução redutora, notou-se a formação de um precipitado escuro, entretanto, após alguns minutos, o sólido desapareceu quase que completamente devido à ressolubilização. A solução foi, então, diluída e adicionada de metabissulfito de sódio, de modo que o precipitado amarronzado reaparecesse e o líquido ficasse totalmente transparente, como mostram os Apêndices 34 e 35.

Após a calcinação, o material obtido adquiriu um tom mais claro, semelhante ao da amostra C, e apresentou os mesmos comportamentos das amostras A e C ao ser moído. Sua massa era de 0,285 g.

Os resultados da análise EDS mostraram que o sólido de ouro apresentava alta pureza, com um teor de 95,1%, sendo os contaminantes o oxigênio e o sódio, como mostra a Figura 28.

Figura 28 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra D em água régia



Fonte: Autoria própria

Análises pontuais indicaram ainda a presença de silício, alumínio e potássio, mas em quantias muito pequenas. Já a análise EDS do resíduo final da lixiviação identificou a presença de ouro, teor de 3,4%, ou seja, o processo não foi capaz de remover todo o ouro. Considerando a representatividade das amostras, a massa de ouro recuperado seria de 0,27 g e de ouro não recuperado, 0,19 g, o equivalente a um índice de recuperação de 58,7 %, ficando abaixo dos índices de 99,1% (POTGIETER *et al*, 2004) e 100% (ROJAS, 2009) encontrados na literatura.

Entretanto, é válido ressaltar a seletividade que o método apresentou na amostra em questão. Mesmo com a solução lixiviante não contendo apenas ouro dissolvido, como evidenciado pela sua cor, e mesmo com a presença de diversos outros metais no sólido lixiviado, como alumínio, cromo, prata, cobre, titânio, ferro, zinco, potássio e cálcio, identificados no resíduo final, a técnica unindo água régia e metabissulfito de sódio foi capaz de recuperar ouro com um grau de pureza elevado.

Como a amostra D não foi exposta ao solvente orgânico acidificado, todo o ouro presente, inicialmente, no resíduo de joalheria constitui a soma do ouro recuperado e do ouro restante no resíduo final. Assim, calcula-se uma massa total de 0,46 g ouro na amostra inicial, que corresponde a 1,46% e condiz com a faixa de 0,5% a 5,34% citada na bibliografia (CORTI, 2002; DELFINI *et al*, 2000; LOEWEN, 1989). A Figura 29 registra o ouro recuperado da amostra D após sua fundição.

Figura 29 – Ouro recuperado da amostra D fundido



Fonte: Autoria própria

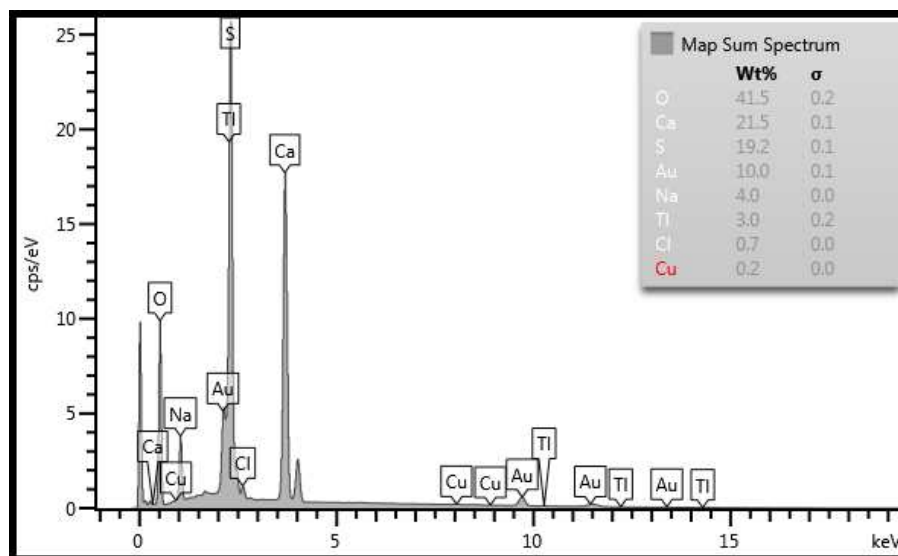
5.3 Recuperação de ouro por solvente orgânico acidificado

5.3.1 Resultados da amostra A

O filtrado da lixiviação obtido foi um líquido cristalino de cor amarela brilhante, que tornou-se completamente transparente com a adição da solução redutora, surgindo, também, um precipitado esbranquiçado ao fundo do béquer, cuja cor alterou-se para marrom avermelhado após calcinação, como registram os Apêndices 36 a 38.

A massa de sólido obtida foi de 0,683 g, quase cinco vezes a massa registrada na Tabela 6, o que indica que o precipitado não é composto apenas por metais removidos na lixiviação, mas também por substâncias oriundas da própria solução de solvente. Os resultados de EDS apontaram um teor de 10% de ouro no material, com os contaminantes principais sendo oxigênio, 41,5%, cálcio, 21,5% e enxofre, 19,2%. Ainda foram identificados o sódio, o cobre, o cloro e o tálio, em teores abaixo de 5%. Considerando-se a representatividade da amostra analisada em EDS, é possível estimar a massa obtida de ouro como, aproximadamente, 0,068 g. A Figura 30 ilustra o descrito.

Figura 30 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra A



Fonte: Autoria própria

Quase todos os contaminantes têm sua presença justificável, com o cálcio, cloro e oxigênio sendo abundantes na solução de solvente orgânico acidificado, o sódio, enxofre e oxigênio estando presentes na solução de metabissulfito e o cobre, costumeiramente, estando ligado ao ouro. Apenas o tálio pode ser dito como uma aparição inesperada, já que não é um metal comum em ligas ou resíduos com ouro (JÚNIOR *et al*, 2013; ROJAS, 2009; POTGIETER *et al*, 2004), sendo Salimi (2017) o único autor que relata a presença desse metal, nas ligas de placas de circuito, além de apontar que a solução de solvente orgânico acidificado não deveria dissolver o tálio.

Comparando-se com a análise EDS do resíduo sólido da lixiviação, é possível sugerir que, ao menos quanto à remoção de ouro, a técnica apresentou eficiência, já que o metal não foi detectado no resíduo final, nem mesmo em análises pontuais, o que implica na sua remoção quase que total. É válido destacar que houve certa seletividade por parte da solução de solvente, já que a prata e o alumínio estavam presentes na amostra, mas não foram identificados no precipitado com ouro.

O cobre, por sua vez, estava presente tanto no resíduo final, quanto no produto, sugerindo que a solução lixiviante foi capaz de dissolvê-lo, o que condiz com o apresentado no estudo que desenvolveu a solução. Nesse estudo apenas o ouro, o cobre e o níquel foram removidos pelo método, sendo que o ouro teve uma extração de 99,7% e massa extraída estava muito acima da massa de cobre, em uma proporção de mais de 12:1 respectivamente

(SALIMI, 2017). Um comportamento semelhante pode ser observado com a lixiviação da amostra A, já que a porcentagem de ouro no produto é bem maior do que a de cobre.

O empecilho principal foi a aparente não adequação do agente redutor à solução lixivante, de modo que não fosse precipitado apenas o ouro dissolvido, mas também grande quantidade de outras substâncias, o que compromete o intuito do processo e sua eficiência. Salimi (2017) em seu trabalho testou redutores inorgânicos como o pó de ferro, pó de zinco e o metabissulfito de sódio, citando que os pós metálicos apresentaram maior eficiência, mas sem mencionar qualquer “ponto negativo” ou reação adversa no uso de metabissulfito de sódio.

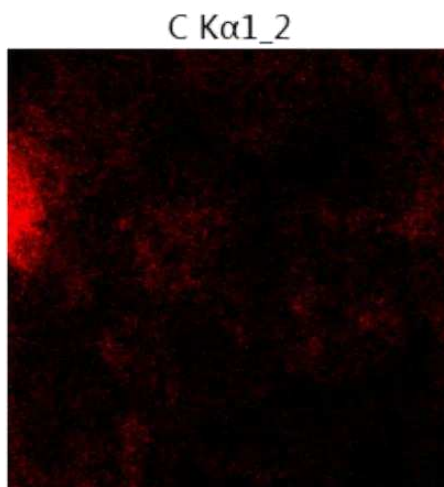
Cabe observar que, em uma etapa de purificação adicional, o autor ressolubiliza o ouro recuperado em solução aquosa de ácido clorídrico e hipoclorito de cálcio e reprecipita o metal com metabissulfito de sódio. Os motivos da troca do solvente, de ácido acético para água, e do uso específico do metabissulfito nesse caso não foram citados, o que pode sugerir que esse agente redutor não é conveniente à precipitação de ouro na solução à base de ácido acético.

5.3.2 Resultados da amostra B

Visualmente, os produtos da recuperação da amostra B assemelharam-se muito aos citados da amostra A, com a solução lixivante sendo amarelada e o sólido precipitados dessa, branco, alterando sua cor, após a calcinação, para um tom acinzentado (Apêndice 39).

A massa de produto sólido obtida foi de 0,294 g, que é mais de três vezes a diferença de massa medida entre o início e o fim do processo, como indicado na Tabela 6, um comportamento que se assemelha ao visto na amostra A.

A análise EDS do precipitado indicou um teor de 1,0% de ouro na amostra, com os contaminantes principais sendo os mesmos da amostra A, ou seja, oxigênio, 53,5 %, cálcio, 18,2% e enxofre, 13,2% (porcentagens em base livre de carbono). O carbono apresentou um percentual de 13,7%, o que, naturalmente, não é muito condizente com uma amostra calcinada, observando-se as imagens da análise é possível notar que a fração de carbono é muito concentrada em um ponto, como mostrado na Figura 31, o que justificaria sua presença como sendo uma interferência da fita de suporte do equipamento.

Figura 31 – Distribuição do carbono na amostra B segundo EDS

Fonte: Autoria própria

Os outros elementos presentes eram o sódio, o cloro, o cobre e o antimônio. Novamente, o cobre participa do produto em uma quantidade muito pequena, de 0,2%, embora, nessa amostra, esse percentual, em relação à quantidade de ouro, seja maior do que o observado na amostra A.

A análise EDS do resíduo final não mostrou qualquer porção de ouro restante, sugerindo que a solução de solvente orgânico o extraiu quase totalmente, mas apontou a presença de prata e cobre, com esse último tendo um valor discreto, de 0,3%, muito próximo dos percentuais dos metais de base encontrados, o zinco e o ferro.

Basicamente, as amostras A e B apresentaram comportamentos muito semelhantes, seja quanto aos resultados dos metais ou quanto às suas interações com o método do solvente orgânico acidificado, de modo que os pontos levantados na discussão da sessão 5.3.1 em relação a tais aspectos valem para a amostra B.

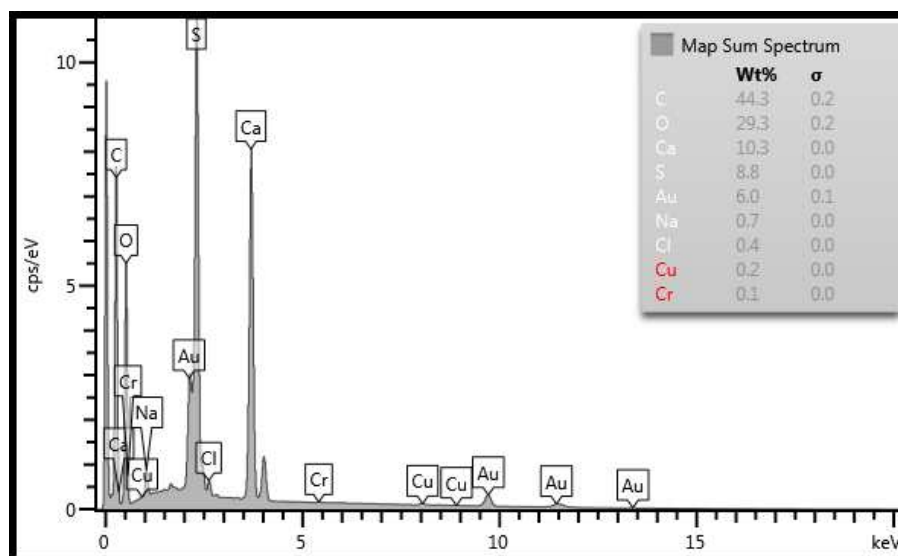
Partindo da Tabela 6 e considerando a representatividade da amostra analisada, calcula-se que a massa de ouro obtida nessa etapa foi de, aproximadamente, 0,003 g, que contrasta, fortemente, com o resultado apresentado pela amostra A e corrobora com a ideia de que a amostra B seria a mais “pobre” em questão de metais nobres.

5.3.3 Resultados da amostra C

A solução de lixiviação da amostra C possuía coloração amarelada brilhante, alterando-se para uma transparência incolor ao ser adicionada solução de metabissulfito de sódio. O precipitado constituía de um sólido marrom avermelhado que pareceu não mudar após a calcinação, representado no Apêndice 40, cuja massa era de 0,404 g, também excedendo o valor de 0,15 g registrado na Tabela 6.

A análise de EDS do produto sólido apontou 10,8% (base livre de carbono), aproximadamente, de ouro e os mesmos contaminantes majoritários das amostras anteriores: oxigênio, cálcio e enxofre. Os outros elementos identificados também são comuns às amostras A e B, sendo eles o sódio, o cloro e o cobre, com exceção do cromo. A interferência do carbono da fita de suporte se faz notável, como mostra a Figura 32.

Figura 32 – Análise percentual mássica do sólido obtido da amostra C



Fonte: Autoria própria

Novamente, observa-se que o cobre está presente em pequena quantidade em relação ao ouro, o que condiz com o estudo de Salimi (2017), e que a redução da solução lixivante precipitou muito mais substâncias indesejáveis do que o ouro em si.

O EDS do resíduo final da amostra C evidencia que a remoção de ouro não foi completa, já que o metal apresenta um teor de 2,6%, assim como a prata e o cobre também estão presentes nesse resíduo, com porcentagens de 4,7% e 2,0% respectivamente. É válido ressaltar que o teor de cromo apontado nessa análise foi de 5,6%. Admitindo a representatividade da amostra, a quantidade de ouro extraído seria de 0,04 g e a de ouro retido

no resíduo final, de 0,12 g, ou seja, um índice de recuperação de 25,0%, que figura muito abaixo do apontado por Salimi (2017).

A principal possibilidade para explicar uma taxa de recuperação tão diferente para a amostra C é o fato de ela ser a mais abundante em liga de ouro. As outras amostras apresentaram uma boa recuperação, mas, em contrapartida, quantidades muito pequenas de ouro, enquanto a amostra C, sendo, aparentemente, a com maior porcentagem de ouro, acabou por ser a que apresentou menor taxa de recuperação. Ou seja, para recuperar uma maior quantidade de ouro, o volume de solução de solvente orgânico a ser utilizado no processo teria de aumentar.

5.4 Comparação dos métodos de recuperação de ouro

A Tabela 8 reúne os principais dados e informações dos resultados da recuperação de ouro nas amostras A, B, C e D por ambos os métodos estudados

Tabela 8 – Contaminantes principais, teores de ouro e taxas de recuperação dos métodos estudados

	Água régia				Solvente orgânico acidificado		
	A	B	C	D	A	B	C
Cobre	< L. D.*	1,3%**	< L. D.	< L. D.	0,2%	0,2%	0,4%
Alumínio	0,5%	0,2%	< L. D.	< L. D.	< L. D.	< L. D.	< L. D.
Sódio	24,9%	23,3%	0,4%	0,6%	4,0%	11,7%	1,3%
Cálcio	< L. D.	0,1%	< L. D.	< L. D.	21,5%	18,2%	18,5%
Silício	< L. D.	0,7%	0,4%	< L. D.	< L. D.	0,1%	< L. D.
Oxigênio	40,7%	31,9%	4,0%	4,3%	41,5%	53,5%	52,6%
Enxofre	16,3%	5,0%	< L. D.	< L. D.	19,2%	13,2%	15,8%
Cloro	2,2%	15,5%	< L. D.	< L. D.	0,7%	0,7%	0,7%
Ouro	14,7%	21,60%	95,2%	95,1%	10,0%	1,0%	10,8%
Ouro	0,035 g	0,008 g	0,70 g	0,27 g	0,068 g	0,003 g	0,04 g
Ouro R¹	< L. D.	< L. D.	0,02 g	0,19 g	< L. D.	< L. D.	0,12 g
T. R. ²	≈100%	≈100%	96,7%	58,7%	≈100%	≈100%	25,0%

Fonte: Autoria própria

*Limite de detecção de 0,1%

**Porcentagem em base livre de carbono

¹Ouro residual/não recuperado

²Taxa de recuperação

Os dados reunidos na Tabela 2 e na Tabela 8 permitem calcular que o teor de ouro total na amostra A inicial seria de 0,43% aproximadamente, um valor abaixo do mínimo registrado na bibliografia, que é de 0,50% (CORTI, 2002; DELFINI et al, 2000; LOEWEN, 1989). Entretanto, cabe lembrar a discussão da sessão 5.2.1 e que há a possibilidade de que uma contaminação superficial no ouro recuperado pela água régia tenha interferido na coerência do resultado. Nesse caso, o teor de ouro seria maior do que o apontado pela análise e assim, estaria mais próximo do correspondente na literatura. Talvez, uma lavagem ácida do ouro recuperado pudesse ter evitado ou minimizado as chances de contaminação, removendo possíveis impurezas ainda presentes (NETO, 2019).

O teor de ouro na amostra B, inicialmente, seria de 0,035%, segundo as Tabelas 2 e 8, figurando muito abaixo do descrito na literatura, bem como o teor de prata citado na seção 5.1.2, indicando que, realmente, tal amostra possuía uma quantidade muito pequena de metais a serem recuperados. Isso pode se dever ao processo particular realizado na joalheria, caso o estabelecimento possua etapas ou uma divisão de etapas diferentes para o polimento, como a própria aparência das amostras coletadas parece indicar na Figura 11. É válido notar que, dentre as amostras testadas os dois métodos, a amostra B foi a que apresentou resultados mais próximos entre a recuperação com água régia e com solvente orgânico. Apesar de não serem valores satisfatórios ainda mostram que ambas as soluções são capazes de extrair o ouro, mesmo que em pequena quantidade.

Na amostra C, pode-se calcular o teor de ouro no resíduo inicial como sendo igual a 4,42%, estando de acordo com a bibliografia consultada (CORTI, 2002; DELFINI et al, 2000; LOEWEN, 1989) e sendo a amostra que mais se aproximou do teor máximo de ouro de 5,34%. Entretanto, o que mais chama a atenção é a discrepância existente entre a massa de ouro obtida pelo método da água régia e a obtida pelo método do solvente orgânico acidificado. Uma vez que a amostra foi moída e separada em duas frações, ao menos aparentemente, iguais, seus teores de ouro deveriam ser próximos, seja no teor de ouro recuperado ou no teor de ouro total, mas não foi isso o indicado pelas análises.

Pode-se sugerir que o fracionamento da amostra não foi correto e que quase a totalidade do ouro estava contida na fração exposta à água régia, embora isso pareça um pouco improvável. Outra hipótese é a de que a parcela analisada em MEV-EDS do resíduo final de lixiviação com solvente orgânico não foi representativa, por infortúnio, a quantidade analisada não possuía uma composição de ouro que correspondesse ao valor real. Ainda seria possível pensar que o ouro não precipitou totalmente e ficou retido em solução, mas isso

contrastaria com o fato da solução ter se tornado transparente, algo que foi comum em todas as outras experiências, e não justificaria totalmente a diferença entre as quantias de ouro recuperadas, já que a massa total removida na lixiviação com solvente orgânico foi de 0,15 g. Ou seja, caso toda essa massa fosse de ouro, somada aos 0,12 g de ouro não lixiviado, totalizaria 0,27 g, menos da metade dos 0,72 g presentes na metade exposta ao método da água régia.

De modo geral, é perceptível que as amostras lixiviadas com água régia tiveram resultados melhores em relação às submetidas ao solvente orgânico acidificado, seja na pureza do material obtido ou na quantidade, exceto quanto à amostra B.

6 ORÇAMENTO

As amostras foram doações, portanto, não tendo custo. Os reagentes (exceto o hipoclorito de cálcio) e equipamentos são estrutura cedida pela UTFPR de Pato Branco. Os custos totais utilizados englobariam desde os reagentes e equipamentos até todos os recursos humanos envolvidos com o trabalho (professores, técnicos de laboratório e outros), não sendo possível dizer de maneira breve qual o seu valor total. A fim de estimar os gastos com reagentes foram somadas todas as suas respectivas quantidades utilizadas ao longo do processo e calculados os valores como indicado na Tabela 9.

Tabela 9 – Orçamento calculado

Reagente	Quantidade	Preço	Gasto
Ácido clorídrico	672,9 mL	R\$ 40,76/L	R\$ 27,42
Ácido nítrico	261 mL	R\$ 84,89/L	R\$ 22,15
Ácido acético	100 mL	R\$ 81,18/L	R\$ 8,11
Cloreto de sódio	50 g	R\$ 33,08/kg	R\$ 1,65
Bórax	48 g	R\$ 61,84/kg	R\$ 2,98
Metabissulfito de sódio	21,9 g	R\$ 58,07/kg	R\$ 1,27
Hipoclorito de cálcio	4,09 g	R\$ 65,00/kg	R\$ 0,26
Hidróxido de sódio	400 g	R\$ 69,94/kg	R\$ 27,98
Total			R\$ 91,82

Fontes: Autoria própria; preços retirados dos sites: <https://www.biomedh.com.br/home/>, <https://www.acsreagentes.com.br>, <https://www.didaticasp.com.br>, acesso em: 27/04/2023, e obtidos nos registros dos documentos de compra da UTFPR.

Considerando apenas o ouro de mais alta pureza obtido, nas amostras C e D e a cotação de R\$ 312,43 por grama de ouro (GOLDPRICE, 2023) no dia 18 de novembro de 2023, tem-se um valor recuperado de R\$ 303,05, ou seja, um lucro de R\$ 211,23. Mesmo com a maioria dos experimentos de recuperação não resultando em metais nobres com grande pureza ou em quantias vastas de metais valiosos, ainda é possível dizer que o processo foi vantajoso, ao menos diante do custo dos reagentes, o que evidencia sua viabilidade econômica. A prata recuperada não foi incluída no cálculo pois seu valor é muito pequeno em relação ao do ouro, de modo que não faça quase nenhuma diferença.

7 CONCLUSÕES

Por fim, conclui-se que, as etapas prévias de tratamento com calcinação e lixiviação com ácido clorídrico, cumpriram as funções pré estabelecidas, reduzindo o teor de material orgânico nas amostras e evitando a contaminação do ouro e da prata obtidos, já que nenhum dos produtos obtidos das amostras apresentou grandes contaminações com metais de base.

A etapa de recuperação de prata teve a eficiência próxima da desejada apenas quanto a amostra D, que apresentou teor de 72,6% do metal desejado e uma taxa de recuperação de 61,3%, enquanto as outras mantiveram-se com teor de prata abaixo de 50% e uma recuperação abaixo de 15%. Todas apresentaram valores de prata condizentes com a literatura, sendo que a amostra D até ultrapassou a quantia prevista. A exceção foi a amostra B que nem sequer apresentou prata a ser recuperada. De todo modo, a metodologia aplicada foi capaz de recuperar prata na forma de cloreto, mas com limitações consideráveis em sua eficiência, tanto na quantidade extraída quanto na pureza do cloreto de prata precipitado.

As etapas de recuperação de ouro mostraram-se capazes, no mínimo, embora a maioria dos resultados não tenha sido satisfatória. Em vias gerais, o método da água régia foi capaz de extrair maior quantidade de ouro e com maior pureza do que o método de solvente orgânico acidificado, com destaque principal para o ouro obtido das amostras C e D, nos quais obteve-se uma pureza de 95,2% e 95,1% respectivamente. A técnica da água régia combinada à precipitação com metabissulfito também mostrou-se bastante seletiva nesses casos quanto a metais presentes em liga, apesar de também ter sido responsável por contaminantes como o enxofre e o sódio. É necessário também destacar como a solução de metabissulfito de sódio não parece ser adequada para o papel de solução redutora no método do solvente orgânico acidificado, já que a grande maioria da massa precipitada não se tratava de ouro, portanto, seria interessante utilizar outros agentes para extrair um ouro puro do meio líquido.

Apesar das dificuldades, a quantia de ouro puro recuperada ainda foi mais que suficiente para “pagar” os reagentes gastos em todas as etapas, indicando um lucro de 230%, o que demonstra certa viabilidade econômica na recuperação do ouro. O mesmo já não pode ser dito da prata, uma vez que é muito menos valiosa que ouro e o principal reagente de seu processo é o ácido nítrico, sendo bastante custoso.

REFERÊNCIAS

3MRECUPERADORA. **Informações**. Disponível em:

<https://www.3mrecuperadora.com.br/informacoes>. Acesso em: 1 abr. 2023.

AFONSO, J. C. *et al.* Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. **Química nova**, v. 26, n. 4, p. 602-611, 2003.

ATAMANCHEMICALS. **Silver oxide**. Disponível em:

https://www.atamanchemicals.com/silver-oxide_u24569/. Acesso em: 1 jun. 2023.

AUGUSTO, J. Uma breve visão sobre a determinação de metais em ligas metálicas e matrizes semelhantes: alguns métodos clássicos e espectroscópicos modernos. **Revista virtual de química**, v. 6, n. 4, p. 989-1009, mai. 2014.

AYOB, M. K.; HASSAN, O.; OTHMAN, M. A rapid method for detection of Aldehyde-based flavour compounds in *Polygonum minus* culture tissue. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**. v. 7, p. 29-33, 2001.

BANCROFT, W. D.; ROGERS, H. W. The colors of the copper salts. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 37, n. 8, p. 1061-1073, 1933.

BARBOSA, C. *et al.* Caracterização química por MEV/EDS de moedas do Brasil colonial. *In: 73º CONGRESSO ANUAL DA ABM-INTERNACIONAL*. 2018, São Paulo.

Contribuição técnica ao 73º Congresso Anual da ABM-Internacional. São Paulo: 2018.

BARRIENTOS, C. **Evaluación de dos Métodos de Recuperación y Refinación de los Metales Preciosos a Nivel Laboratorio a partir de los Desperdicios con Alto Contenido de Oro**. Monografía – Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala, 2003.

BULLION BY POST. **Gold 22k**. Disponível em:

<https://www.bullionbypost.co.uk/index/gold/22k-gold/>. Acesso em: 30 mar. 2023.

BURAT, F. *et al.* Gold and silver recovery from jewelry waste with combination of physical and physicochemical methods. **Waste Management**, v. 89, p. 10-20, abr. 2019.

CAMBRIDGE DICTIONARY. **Base metal**. Disponível em: <https://dictionary.cambridge.org/dictionary/english/base-metal>. Acesso em: 02 abr. 2023.

CHEMDEMOS UNIVERSITY OF OREGON. **Le Chatelier's principle- Copper ion**.

Disponível em: <https://chemdemos.uoregon.edu/demos/Le-Chateliers-Principle-Copper-Ion#>. Acesso em: 12 nov. 2023.

CHEMEUROPE. **Encyclopedia, silver hydroxide**. Disponível em:

https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silver_hydroxide.html#_note-0/. Acesso em: 1 jun. 2023.

CHEMGUIDE. **Copper**. Disponível em:

<https://www.chemguide.co.uk/inorganic/transition/copper.html>. Acesso em: 12 nov. 2023.

COMPOUND INTEREST. 13- **Periodic Table of Elements in Earth's Crust**. Disponível em: <https://www.compoundchem.com/13-periodic-table-of-elements-in-earths-crust/>. Acesso em: 25 mai. 2023.

CORTI, C. W. **Recovery and Refining of Gold Jewellery Scraps and Wastes**. The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology. United States of America, 2002.

CRISAGUA. **Hipocloro-Hipoclorito de cálcio**. Disponível em: <https://crisagua.ind.br/hipocloro-hipoclorito-de-calcio-65>. Acesso em: 20 out. 2023.

DELFINI, M.; MANNI, A.; MASSACCI, P. Gold recovery from jewelry waste. **Minerals engineering**, v. 13, n. 6, p. 663-666, fev. 2000.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Balanço Mineral Brasileiro 2001**. Brasília: DNPM, 2001.

De REPENTIGNY, C.; COURCELLES, B.; ZAGURY, G. (2018). Spent MgO-carbon refractory bricks as a material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 23, 2018.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparação de amostra: materiais poliméricos, metálico e semicondutores**. Rio Grande do Sul, Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

De VREESE, P. *et al.* Speciation of copper(II) complexes in an ionic liquid based on choline chloride and in choline chloride/water mixtures. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 4972-4981, abr. 2012.

DURMAZEL, S. *et al.* Silver nanoparticle formation-based colorimetric determination of reducing sugars in food extracts via Tollens' reagent. **ACS Omega**, n. 4, p. 7596-7604, abr. 2019.

FERRINI, M.; MANNI, A.; MASSACCI, P. Characterization and sampling of jewellery waste in Italy. *In*: SECOND BIENNIAL INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL MEASUREMENT AND MONITORING OF THE ENVIRONMENT. 1998, Ottawa, Canada.

FISPQ HIPOCLORO (HIPOCLORITO DE CÁLCIO), Brasil, jan. 2020. Disponível em: <https://www.crisagua.ind.br/wp-content/uploads/2021/03/Fisqp-Hipocloro-Cloro-Granulado.pdf>. Acesso em: 20 out. 2023

FILHO, J. G. **Extração hidro e pirometalúrgica de metais preciosos dos resíduos da indústria de joias**. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Graduação em Tecnologia em Processos metalúrgicos, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2015.

GOLDNSCRAP. **Gold price historyScrap silver refining – The chloride method**. Disponível em: <https://www.goldnscrap.com/post/scrap-silver-refining-the-chloride-method> . Acesso em: 1 jun. 2023.

GOLD PRICE. **Gold price history**. Disponível em: <https://goldprice.org/gold-price-history.html>. Acesso em: 3 mai. 2023.

GRANATO, M. **Metalurgia extrativa do ouro**. Brasília: Departamento Nacional da Produção Mineral, 1986.

IBGM (Instituto Brasileiro de Gemas e Preciosos). **O setor em grandes números 2015**. São Paulo: IBGM, 2015

IBGM (Instituto Brasileiro de Gemas e Preciosos). **O setor em grandes números 2018**. São Paulo: IBGM, 2018

JÚNIOR, S. S. H. *et al.* Processamento de placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos de pequeno porte. **Química nova**, v. 36, n. 4, p. 570-576, fev. 2013.

JUNQUEIRA, J. S. S. SILVA, P. P.; GUERRA, W. Ouro. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 1, p. 45-46, fev. 2012.

KATZIN, L. I. Ionization differences between coordination states of a cation. Octahedral-tetrahedral equilibrium of transition elements chlorides in dimethylformamide. **The Journal of Chemical Physics**. v. 36, n. 11, p. 3034-3041, jun. 1962.

KLIAUGA, A. M.; FERRANTE, M. **Metalurgia básica para ourives e designers – do metal à joia**. São Paulo: Blucher, 2009.

LENNARTSON, A. The colours of chromium. **Nature chemistry**. v. 6, p. 462, out. 2014.

LEWIS, A. E. Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy**. v. 104, p. 222-234, jul. 2010.

LOEWEN, R. **Refining Jewelers Wastes**. The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology. United States of America, 2002.

MARCHIORETTO, M. M.; BRUNING, H.; RULKENS, W. Heavy metals precipitation in sewage sludge. **Separation Science and Technology**. v. 40, p. 3393-3405, out. 2005.

McCREIGHT, T. **The complete metalsmith an illustrated handbook**. Massachusetts: Davis publications, 1982.

MOHAMMED, M. **Gold recovery from PCBs by acetic acid and hydrogen peroxide**. Major qualifying project (Degree of Bachelor of Science) – Worcester Polytechnic Institute, Ghana, 2021.

NERY, G. P. *et al.* Caracterização de ouro por análise de imagem automatizada por feixe de elétrons. **Holos**. v. 3, ano 30, ed. especial, 2014. Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1786>. Acesso em: 25 out. 2023.

NETO, V. C. **Purificação e recuperação de metais preciosos em uma oficina de joias**. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia Química, Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, 2019.

OXFORDREFERENCE. **Overview copper(II) chloride**. Disponível em: <https://www.oxfordreference.com/display/10.1093/oi/authority.20110803095637983>. Acesso em: 12 out. 2023.

PETTER, P. M. H.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. Leaching of gold and silver from printed circuit board of mobile phones. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 68, n. 1, p. 61-68, mar. 2015.

POTGIETER, J. H.; POTGIETER, S. S.; MBAYA, R. K. K.; TEODOROVIC, A. Small-scale recovery of noble metals from jewellery wastes. **The journal of the South African Institute of mining and metallurgy**, p. 563-572, nov. 2004.

PUBCHEM. Tetrakis(pyridine)silver (II) compound summary. **Gold demand trends National Library of Medicine**. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tetrakis_pyridine_silver_II. Acesso em: 20 mai. 2023.

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

ROSE, A. F.; CIRINO, A. B. S. **Jewelry making and design an illustrated text book for teachers, students of design and craft workers in jewelry**. Providence: Metal crafts publishing, 1917.

SADRNEZHAAD, S. K.; AHMADI, E.; MOZAMMEL, M. Kinetics of Silver Dissolution in Nitric Acid from Ag-Au_{0.04}-Cu_{0.10} and Ag-Cu_{0.23} Scraps. **Journal of mechanical science and technology**. v. 22, n. 5, p. 696-700, 2006.

SALIMI, H. **Extraction and Recovery of Gold from both Primary and Secondary Sources by Employing A Simultaneous Leaching and Solvent Extraction Technique and Gold Leaching In Acidified Organic Solvents**. Thesis (Degree of Doctor of Philosophy) - College of Graduate and Postdoctoral Studies, Department of Chemistry University of Saskatchewan Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 2017.

SANTIAGO, C. S.; MIRANDA, B. R. SCHNELLRATH, J. Gestão do conhecimento de um laboratório de pesquisa: uma abordagem prática Otimização de um método de fluorescência de raios-X para análise de ouro em joias. *In*: I SIMPÓSIO NACIONAL DE OURIVESARIA E DESIGN DE JOIAS. 2017, Belo Horizonte. **Anais do I Simpósio Nacional de ourivesaria e design de joias**. Belo Horizonte: 2017. p. 173-185.

SANTOS, R. **Joias: fundamentos processos e técnicas**. São Paulo: Senac, 2019.

SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial). Cartilha empresarial do SENAI. **Processos e boas práticas do setor de joias**. Rio de Janeiro: SENAI, 2015.

SILVA, C. S. M. et al. Processing of a metal concentrate from ground waste printed circuit boards in acidic media using hydrogen peroxide as oxidant. **Química nova**, v. 43, n. 7, p. 914-922, jun. 2020.

SILVER PRICE. **Silver price chart**. Disponível em: <https://silverprice.org/silver-price-chart.html>. Acesso em: 3 mai. 2023.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. 6 ed. USA: Thomson Brooks/Cole, 2007.

SOUSA, A. C. C. **Ourivesaria estampada e lavrada uma técnica milenar numa oficina de Gondomar**. Dissertação (Mestrado em História da arte) – Faculdade de letras da Universidade do Porto, Porto, 1997.

SOUZA, G. D.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Prata: Breve histórico, propriedades e aplicações. **Educación Química**, México, v. 24, n. 1, p. 14-16, jan. 2013.

SYED, S. Recovery of gold from secondary sources – A review. **Hydrometallurgy**, v. 115-116, p. 30-51, dez. 2011.

VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WORLD GOLD CONCIL. Gold demand trends full year 2022. **Gold demand trends**. 31 jan. 2023. Disponível em: <https://www.gold.org/goldhub/research/gold-demand-trends/gold-demand-trends-full-year-2022/jewellery>. Acesso em: 24 mar. 2023.

YALEUNIVERSITY. **West campus materials characterization core-XRF principle**. Disponível em: <https://ywcmatsci.yale.edu/gallery/xrf/principle#:~:text=XRF%20and%20EDS%20are%20very,is%20greater%20than%20SEM-EDS>. Acesso em: 12 nov. 2023.

ZAINUDDIN, N. A. *et al.* Removal of Nickel, Zinc and Copper from Plating Process Industrial Raw Effluent Via Hydroxide Precipitation Versus Sulphide Precipitation. **Materials science and engineering**, v. 551, 2019.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Amostra A após calcinação

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 2 – Amostra B após calcinação

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 3 – Amostra C após calcinação e trituração

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 4 – Amostra D após calcinação e trituração

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 5 – Amostra A filtrada após lixiviação com água régia

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 6 – Pó de ouro agarrado ao cadinho após calcinação da amostra A

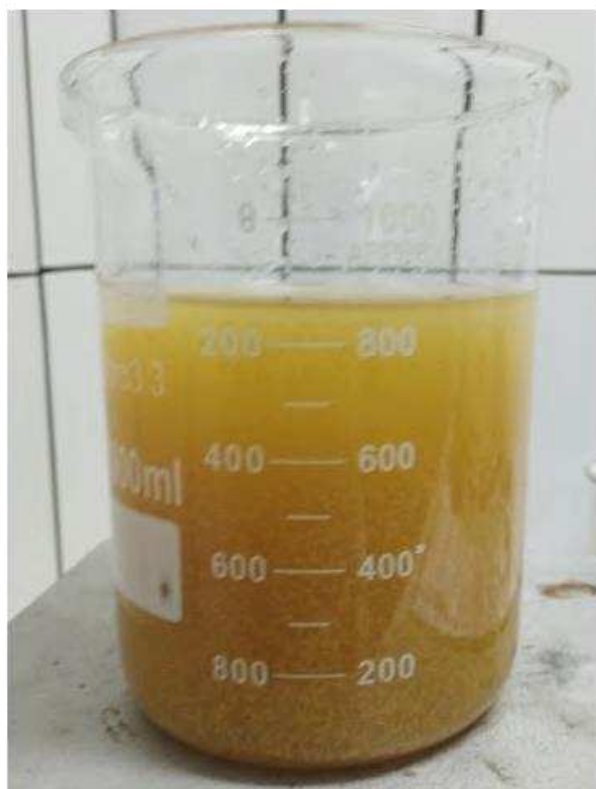
Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE 7 – Precipitado da primeira filtração do resíduo de HCl

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 8 – Solução pós-filtração do resíduo de HCl

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 9 – Solução pós-filtração ao atingir pH 10

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE 10 – Sólido calcinado da primeira filtração do resíduo de HCl

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 11 – Sólido calcinado da segunda filtração do resíduo de HCl

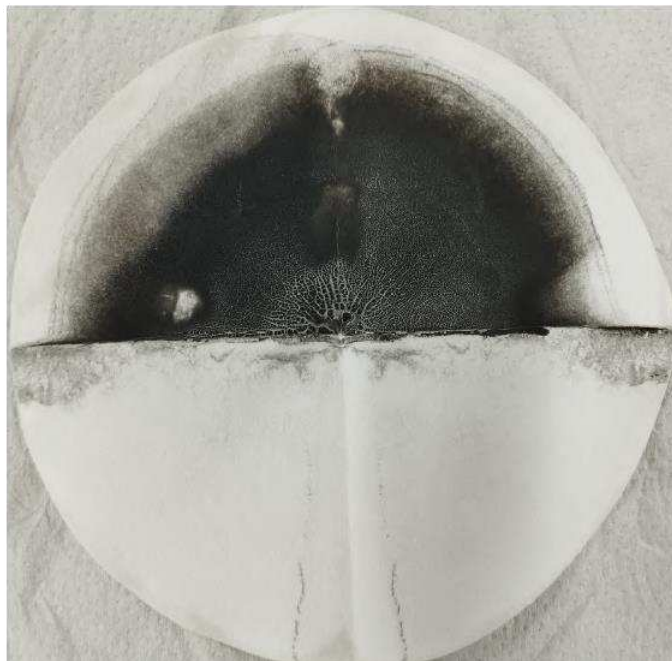
Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 12 – Sólido filtrado do resíduo de água régia

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 13 – Sólido calcinado do resíduo de água régia

Fonte: Aatoria própria

APÊNDICE 14 – Sólido filtrado do resíduo de HNO_3 

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 15 – Sólido calcinado do resíduo de HNO_3 

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 16 – Precipitado da primeira filtração do resíduo de solvente orgânico

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 17 – Solução pós-filtração do resíduo de solvente orgânico acidificado

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 18 – Solução pós-filtração ao atingir pH 13

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 19 – Sólido calcinado do resíduo de solvente orgânico acidificado

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 20 – Solução residual da recuperação de prata da amostra A

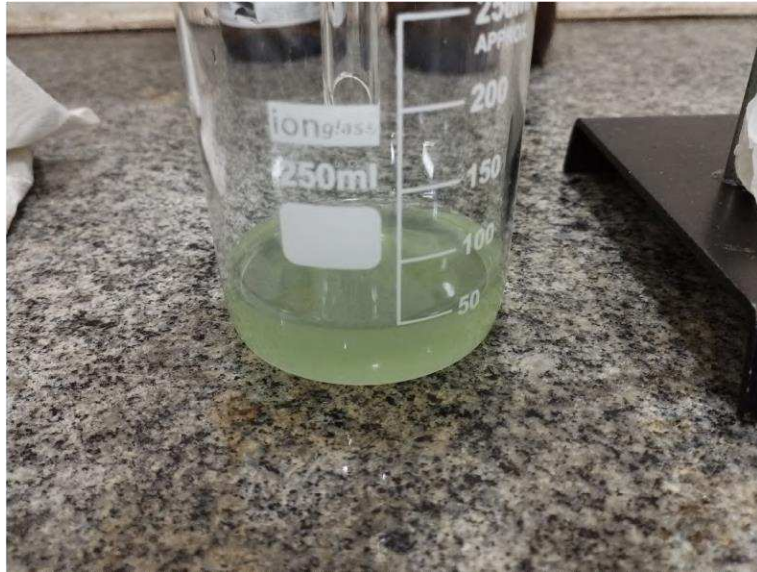
Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 21 – Solução de HNO₃ da lixiviação da amostra B

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 22 – Precipitação do AgCl na solução da amostra C

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 23 – Solução residual da recuperação de prata da amostra C

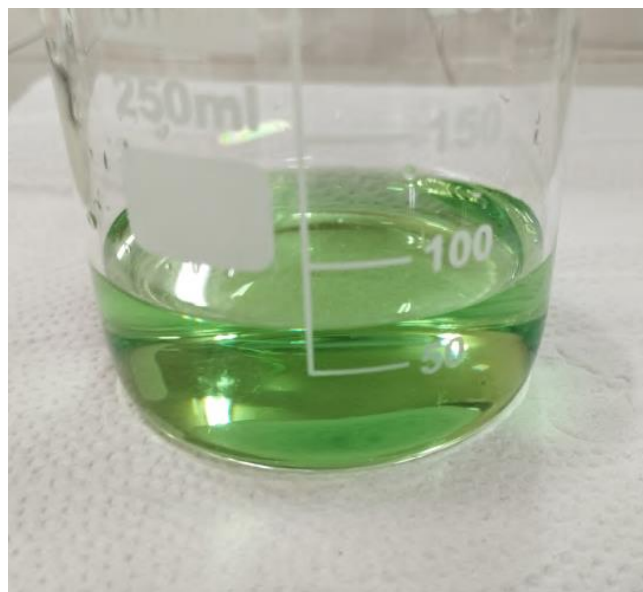
Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 24 – Liberação de NO_2 durante a lixiviação da amostra D

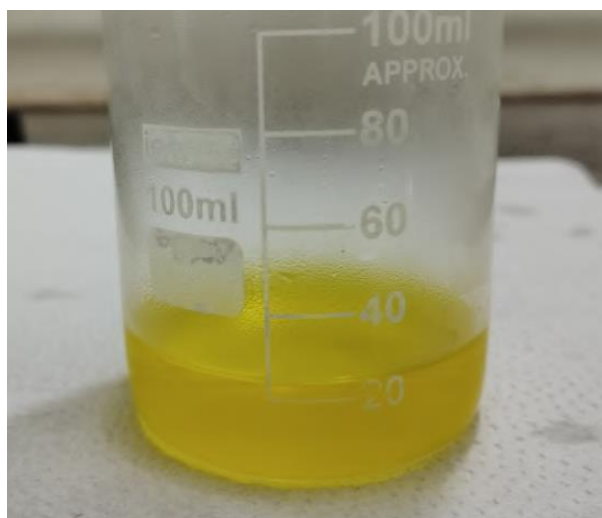
Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 25 – Solução de HNO_3 da lixiviação da amostra D

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 26 – Solução de residual da recuperação de prata da amostra D

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 27 – Solução de água régia após lixiviação da amostra A

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 28 – Tentativa de precipitação de ouro em água régia na amostra A

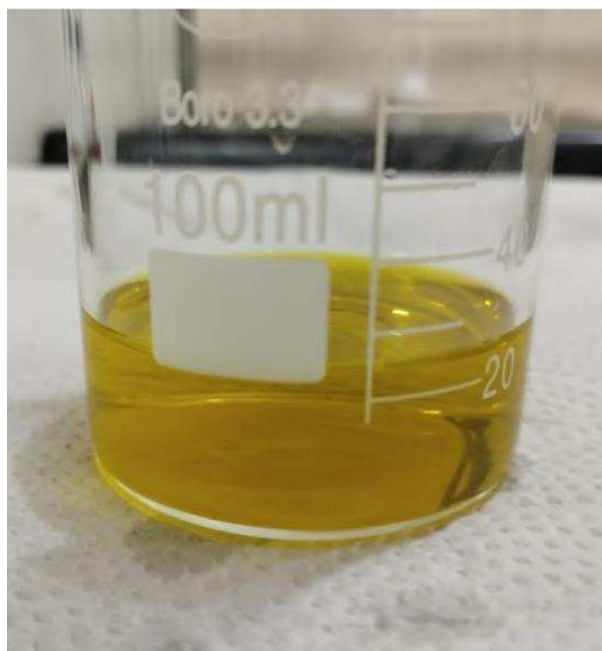
Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 29 – Ouro precipitado em água régia na amostra A

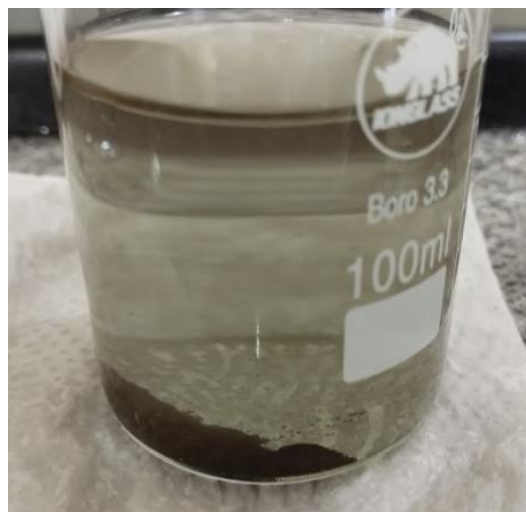
Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 30 – Solução de água régia após lixiviação da amostra B

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 31 – Solução de água régia após lixiviação da amostra C

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 32 – Ouro precipitado em água régia na amostra C

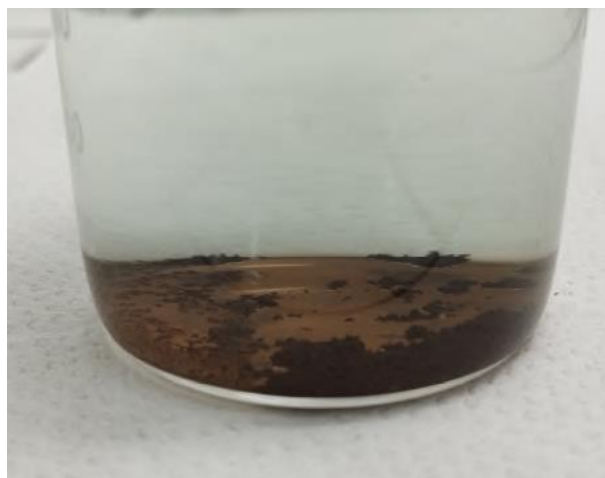
Fonte: A autoria própria

APÊNDICE 33 – Ouro calcinado extraído por água régia da amostra C

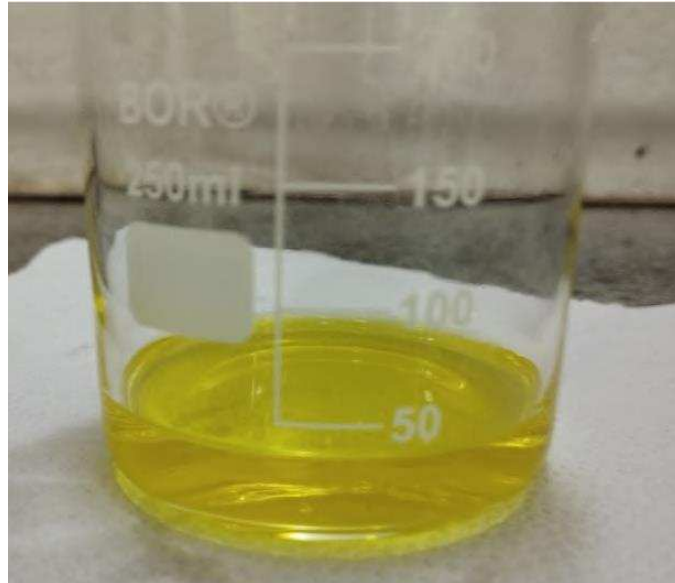
Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 34 – Solução de água régia após lixiviação da amostra D

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 35 – Ouro precipitado em água régia na amostra D

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 36 – Solução de solvente orgânico após lixiviação da amostra A

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 37 – Solução de solvente orgânico da amostra A após precipitação

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 38 – Produto da recuperação de ouro da amostra A após calcinação

Fonte: Autoria própria

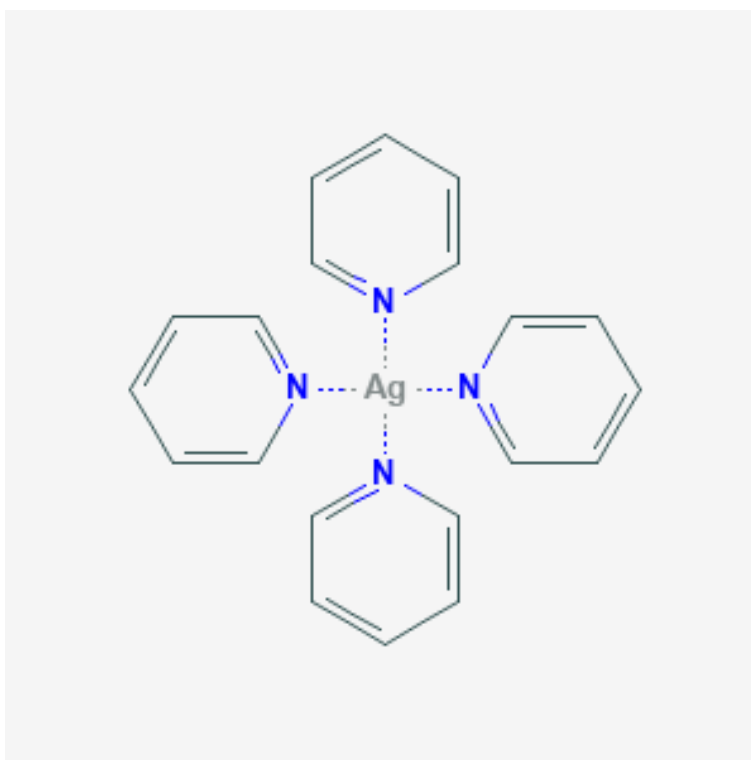
APÊNDICE 39 – Produto da recuperação de ouro da amostra B após calcinação

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE 40 – Produto da recuperação de ouro da amostra C após calcinação

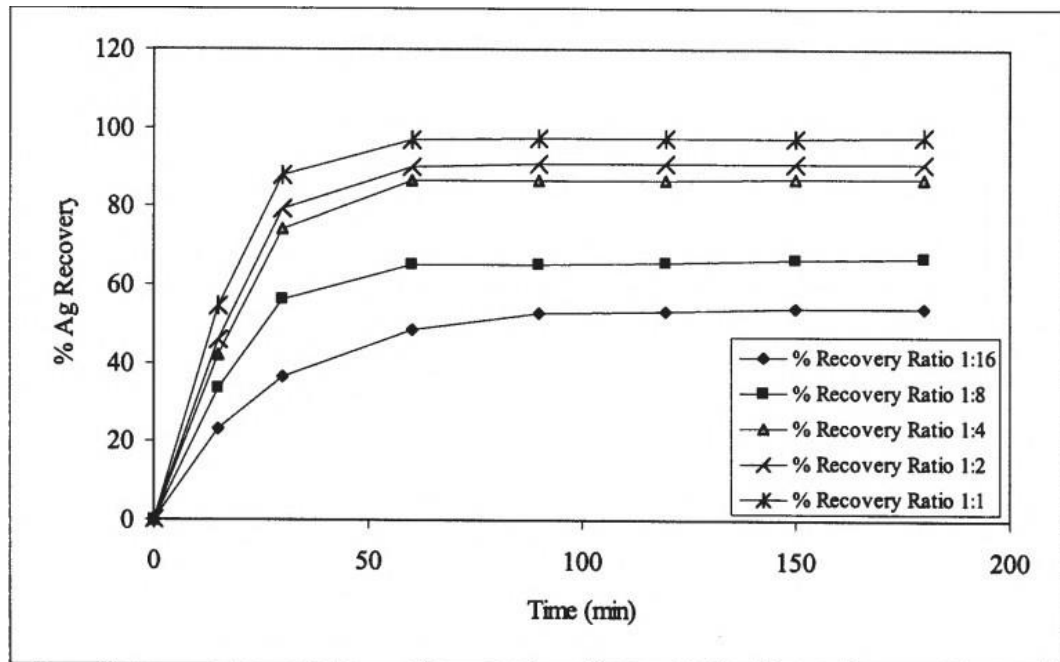
Fonte: Autoria própria

ANEXOS

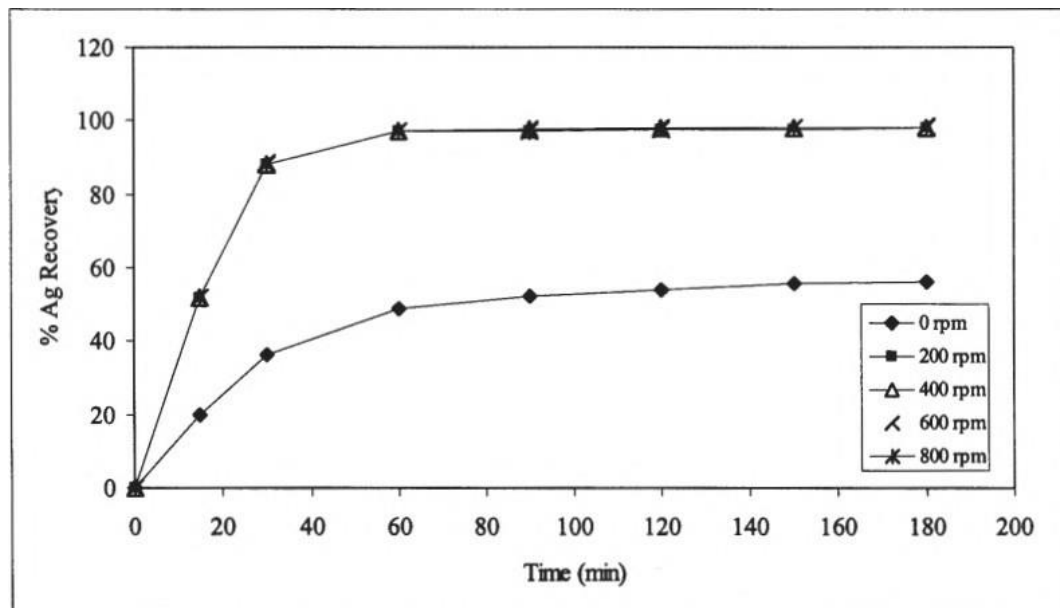
ANEXO A – Estrutura do complexo $[Ag(\text{piridina})_4]^{2+}$ 

Fonte: PubChem, National Library of Medicine (2023)

ANEXO B – Efeito da concentração da solução de ácido nítrico na recuperação de prata

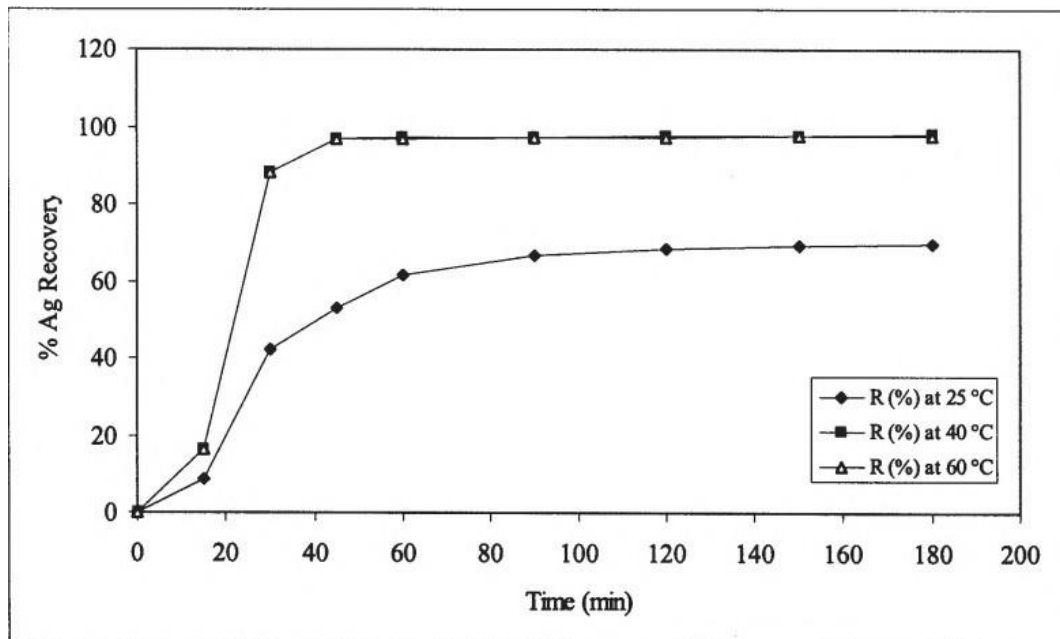


Fonte: Potgieter *et al* (2004)

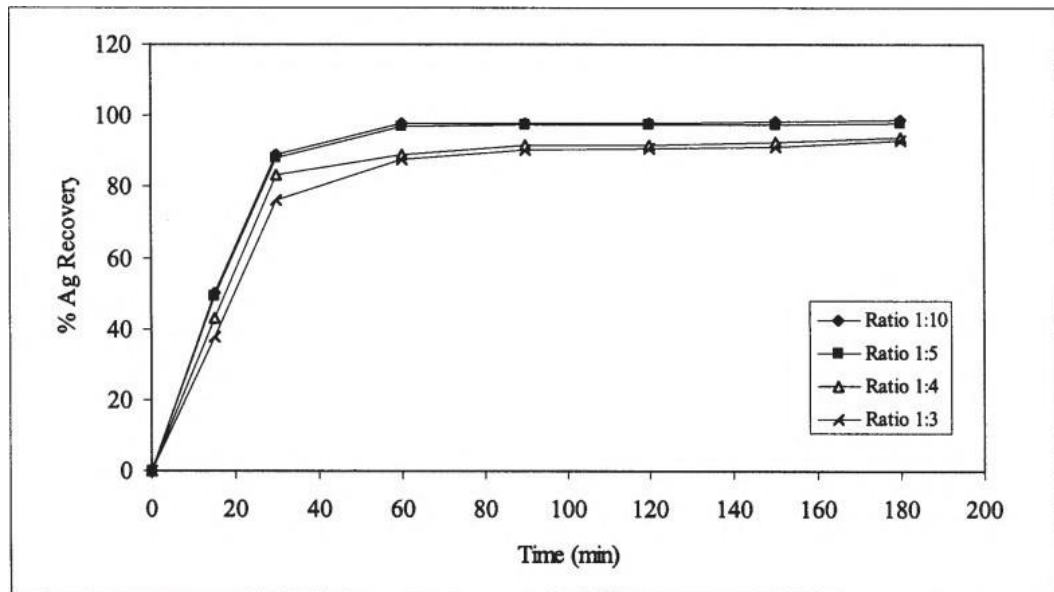
ANEXO C – Efeito da agitação da mistura de lixiviação na recuperação de prata

Fonte: Potgieter *et al* (2004)

ANEXO D – Efeito da temperatura da mistura de lixiviação na recuperação de prata



Fonte: Potgieter *et al* (2004)

ANEXO E – Efeito da proporção sólido:líquido na recuperação de prata

Fonte: Potgieter *et al* (2004)

ANEXO F – Condições testadas de lixiviação para recuperação de prata

Variáveis		A	B	C	Efeito	Au		Ag		Cu	
Amostra	Exp	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rel S/L (g/L)		R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)
A	1	25	60	12,5	i	2,63	2,87	85,82	93,58	48,78	73,47
	2	60	60	12,5	A	3,08	2,65	92,08	86,57	66,77	81,26
	3	25	120	12,5	B	2,81	2,91	91,69	95,28	51,64	75,55
	4	60	120	12,5	AB	2,73	2,53	89,47	82,76	72,88	77,73
	5	25	60	25	C	3,17	3,10	100,00	100,00	42,83	57,30
	6	60	60	25	AC	2,34	1,85	74,51	60,46	76,71	58,33
	7	25	120	25	BC	2,91	3,05	92,74	99,54	52,70	74,90
	8	60	120	25	ABC	2,32	2,08	75,20	68,14	66,11	74,55
B	1	25	60	12,5	i	0,60	0,62	88,70	87,94	51,92	72,51
	2	60	60	12,5	A	0,59	0,72	88,38	100,00	97,54	96,45
	3	25	120	12,5	B	0,69	0,59	90,98	88,22	81,55	93,05
	4	60	120	12,5	AB	0,69	0,68	100,00	100,00	93,63	97,36
	5	25	60	25	C	0,54	0,48	79,22	70,82	48,80	87,55
	6	60	60	25	AC	0,65	0,60	94,21	88,07	78,46	92,05
	7	25	120	25	BC	0,69	0,75	94,06	100,00	74,58	77,92
	8	60	120	25	ABC	0,63	0,59	91,24	86,25	88,18	93,42

Fonte: Rojas (2009)

ANEXO G – Condições testadas de lixiviação para recuperação de ouro

Amostra	Variável		C	Efeito	Au		Ag		Cu		
	Exp	Temp (°C)			Tempo (min)	Rel S/L (g/L)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)
A	1	25	20	2,5	i	70,58	83,27	0,90	0,80	4,05	4,39
	2	60	20	2,5	A	100,00	100,00	0,80	0,95	0,61	0,98
	3	25	60	2,5	B	100,00	100,00	1,29	1,35	4,15	3,96
	4	60	60	2,5	AB	100,00	100,00	0,84	1,28	0,48	2,58
	5	25	20	5	C	50,08	86,79	0,76	0,78	4,39	2,89
	6	60	20	5	AC	100,00	96,13	0,65	0,61	3,49	1,50
	7	25	60	5	BC	100,00	95,93	0,90	1,13	1,86	2,07
	8	60	60	5	ABC	99,86	94,29	0,61	0,48	1,23	0,59
B	1	25	20	2,5	i	100,00	97,92	1,41	0,62	4,57	3,06
	2	60	20	2,5	A	100,00	99,57	0,66	0,62	3,41	1,72
	3	25	60	2,5	B	100,00	99,93	0,60	0,53	1,85	1,53
	4	60	60	2,5	AB	100,00	98,37	0,58	0,58	1,95	1,55
	5	25	20	5	C	96,85	86,86	0,52	0,57	1,89	2,67
	6	60	20	5	AC	100,00	96,16	0,65	0,57	1,78	2,41
	7	25	60	5	BC	100,00	98,15	0,84	0,59	3,05	2,09
	8	60	60	5	ABC	100,00	94,37	0,45	0,54	1,78	2,61

Fonte: Rojas (2009)

ANEXO H – Gráfico da solubilidade de hidróxidos metálicos em relação ao pH

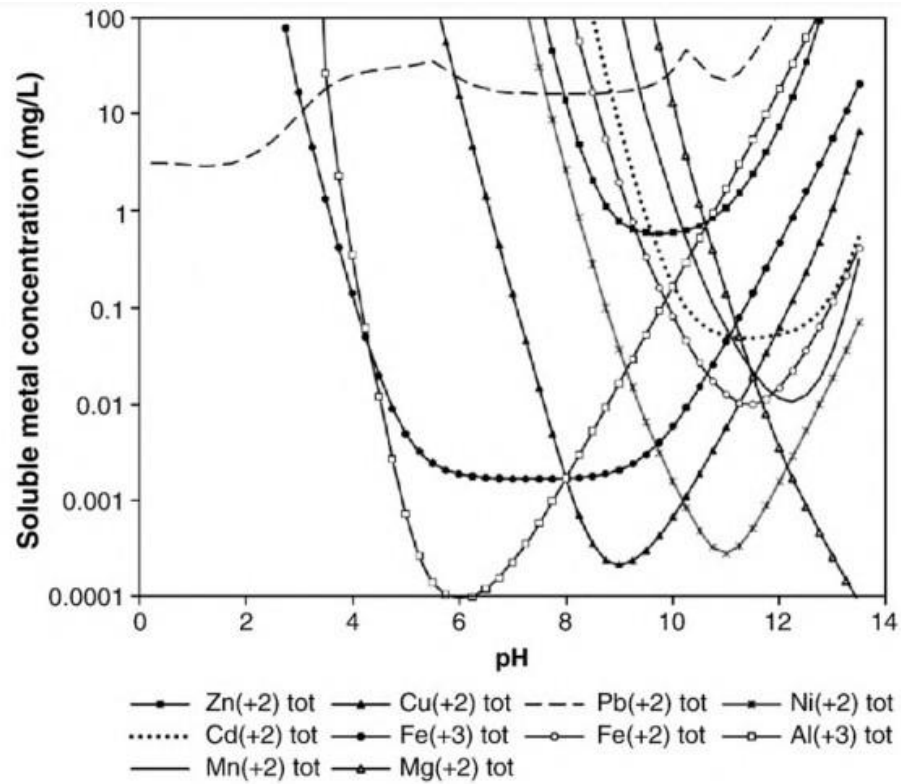


Fig. 3. pH dependence of metal hydroxide solubilities.

Fonte: Lewis (2010)