

Estudo do potencial de reaproveitamento de metais de valor econômico a partir de resíduos eletrônicos

Lucas Nunes Francisco¹ · Nadja Zim Alexandre²

Resumo Resíduos são assuntos recorrentes no planejamento ambiental e empresarial sustentável. Resíduos de equipamentos elétricos e vêm sendo remetidos à necessidade de destinação e tratamento, por serem materiais com substâncias perigosas presentes. Entretanto, metais de valor econômico também são encontrados nesses descartes. Amostras aleatórias de placas de circuito impresso (PCI) advindas da região sul de Santa Catarina foram coletadas, desmontadas e submetidas ao processo de lixiviação ácida para identificar e quantificar os possíveis metais de valor econômico. De quatro rotas experimentais, verificou-se a presença de metais preciosos, via espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), como ouro e prata; além de metais como cobre, estanho, níquel, zinco e alumínio em quantidades maiores. As melhores extrações foram resultantes da solução de água régia, com um proporção de solução para grama de placa lixiviada, na faixa de 1 g para 7,51 mL. Entretanto, também foi verificada a presença de metais cuja presença atribui periculosidade ao resíduo segundo a NBR 10.004. Observou-se ainda, a necessidade de um moinho no processo de desmantelamento das PCIs, para uma maior recuperação de metais. O potencial foi avaliado em 32 municípios do sul de Santa Catarina cujo número de habitantes se aproxima de 800 mil. Estimou-se um potencial de recolhimento de 54 Toneladas de placas eletrônicas por ano nesta região. Em conjunto com dados experimentais quantificados do ouro (34,07 ppm) e da prata (1676,15 ppm), obtidas a partir da lixiviação ácida das PCIs, estimou-se a quantidade de 1,86 kg de ouro ao ano e 91,54 kg de prata. Com o preço do dólar, R\$ 3,16, no dia 20 de abril de 2017, o potencial estimado somente da lixiviação desses metais seria de aproximadamente 380 mil reais ao ano.

Palavras-chave Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos · Caracterização de PCI · Recuperação de Metais, Lixiviação Ácida

✉ ¹ lucas_nunes13@hotmail.com

✉ ² nza@unescc.net

1 Introdução

O aumento populacional e o constante avanço tecnológico trouxeram um significativo aumento no consumo de artigos eletroeletrônicos. Na mesma proporção, aumentou-se a quantidade de resíduo eletrônico gerado por essa população. (TORRES; BORGER, 2014).

Somente no Brasil a produção de lixo eletrônico por habitante aproxima-se em média de 3,4 kg ao ano, fato que remete uma necessidade cada vez maior de gestão e tratamento desse rejeito (FEAM, 2009 apud PINHEIRO et al, 2009). A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010) marca um avanço no cenário nacional, por apresentar instrumentos importantes no manejo dos resíduos e rejeitos. Esta lei dispõe o reconhecimento da responsabilidade compartilhada e institui a logística reversa. Além disso, estimula a integração e criação de cooperativas de catadores como prestadores de serviço (BRASIL, 2010).

Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) são quimicamente e fisicamente distintos de outras formas de resíduos, sejam estes municipais ou industriais. Os REEE contêm materiais, tanto valiosos, quanto perigosos que requerem um manuseio especial (ROBINSON, 2009). De acordo com a normativa ABNT NBR 10004/2004, esses resíduos especiais ou diferenciados, podem ser classificados como resíduos perigosos classe I, devido a sua toxicidade.

Dentre os diversos materiais encontrados nos REEE, os de base metálica, são os de maior interesse na reciclagem (GOUVEIA, 2014). Por haver metais nobres ou preciosos, uma gestão de recuperação e reciclagem desses resíduos agregam benefícios econômicos e ambientais (GOUVEIA, 2014; OLIVEIRA, 2012).

As placas de circuito impresso (PCI), apresentam interesse para a recuperação, pois possuem componentes essenciais da maioria dos equipamentos elétricos e eletrônicos (RIBEIRO, 2014). Alguns dos elementos encontrados na composição das placas podem ser observados na Tabela 1. Além dos metais apresentados, encontram-se presentes em quantidades menores, traços de platina e paládio.

Tabela 1. Composição de metais segundo a literatura

Metais Comuns					
Elemento	Concentração (%) / Ref. Bibliográfica				
Fe	7,9 (Huisman et al, 2008)	7,0 (Hagelüken, 2006)	12,0 (Cui; Zhang, 2008)		
Cu	18,0 (Huisman et al, 2008)	20,0 (Hagelüken, 2006)	10,0 (Cui; Zhang, 2008)		
Al	7,8 (Huisman et al, 2008)	5,0 (Hagelüken, 2006)	7,0 (Cui; Zhang, 2008)		
Ni	0,31 (Huisman et al, 2008)	1,0 (Hagelüken, 2006)	0,85 (Cui; Zhang, 2008)		
Sn	1,2 (Huisman et al, 2008)	2,9 (Hagelüken, 2006)	1,0 (Cui; Zhang, 2008)		
Zn	1,4 (Huisman et al, 2008)	0,4 (Hagelüken, 2006)	1,5 (Cui; Zhang, 2008)		
Metais Nobres					
Elemento	Concentração (ppm) / Ref. Bibliográfica				
Ag	630 (Huisman et al, 2008)	1000 (Hagelüken, 2006)	280 (Cui; Zhang, 2008)		
Au	100 (Huisman et al, 2008)	250 (Hagelüken, 2006)	110 (Cui; Zhang, 2008)		

Adaptado de Oliveira (2012).

Contudo, materiais perigosos; segundo a NBR 10.004 como cádmio, antimônio, cromo, também estão inclusos nesses materiais (CUI; ZHANG, 2008; OLIVEIRA, 2012).

As placas de circuito impresso são moldadas com uma resina epóxi e possuem internamente uma fina camada de fibras de vidro, tornando-as extremamente difíceis de serem cortadas e furadas. (OLIVEIRA, 2012). Essa composição, excessivamente heterogênea, acaba dificultando o processo de reciclagem (SAITO, 1994). Para agregar valor aos REEE necessita-se de três etapas fundamentais, representadas pela triagem e desmantelamento, processos metalúrgicos e por último refinação (CUI; FORSSBERG, 2003).

Conforme Oliveira (2012), a etapa de triagem consiste em selecionar e retirar de forma manual as PCIs, além da desmontagem e separação de componentes inseridos nelas. Processos mecânicos seriam inviáveis de se adaptar a esse procedimento devido às diversas formas e tipos de peças contidas nas placas. Ainda nessa etapa, pode haver o desmantelamento, no qual então são utilizados procedimentos mecânicos, que visam a redução de tamanho dos materiais, para posterior separação granulométrica e magnética (GUO et al., 2011; RAMACHANDRA RAO, 2006). A reciclagem mecânica é comumente aplicada como um pré-tratamento visando separar as partes onde se concentram os componentes metálicos para posterior recuperação (TUNCUK et al., 2012).

A segunda etapa, consiste dos processos metalúrgicos. Eles são constituídos por 3 diferentes tipos de processos: hidrometalurgia, pirometalurgia e biometalurgia.

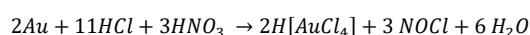
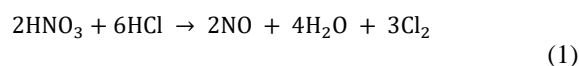
A hidrometalurgia, basicamente consiste em uma série de lixiviações em meio ácido, ou seja, uma dissolução de um ou mais componentes de uma mistura

sólida, o qual está em contato com um solvente no estado líquido para separar o soluto desejado ou eliminar um soluto indesejável da fase sólida (GEANKOPLIS, 1998).

O método pirometalúrgico envolve processos a altas temperaturas para então recuperar os metais a partir das cinzas residuais. A queima dos REEE volatiliza os materiais poliméricos e disponibiliza escórias ricas em metais, as quais posteriormente podem ser refinadas e separadas (GERBASE; OLIVEIRA, 2012; VEIT, 2005). Quando se comparam os processos pirometalúrgicos, com a hidrometalurgia, a segunda oferece um custo de processo relativamente menor, além de reduzir o impacto ambiental pela não emissão de gases provenientes da combustão ocorrida na primeira, como dioxinas, furanos e demais poluentes orgânicos, tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente. Ainda, a hidrometalurgia garante uma alta recuperação de metais, garantindo uma escolha mais simples para a reciclagem (GERBASE; OLIVEIRA, 2012; TUNCUK et al., 2012).

Processos biometalúrgicos surgem da ação metabólica de microorganismos e materiais minerais. Bactérias como a *Acidithiobacillus ferrooxidans*, lixiviam o cobre presente nos PCIs sob a influência de uma concentração de ferro em meio ácido. A vantagem desse processo é o baixo custo e a simplicidade, todavia o longo período para que as bactérias ajam, além de uma necessidade de os metais estarem expostos dificultam a utilização da mesma (VEIT, 2005; YANG et al., 2009).

Um dos tradicionais métodos para lixiviação de metais é a água régia, solução preparada através da mistura de três partes de ácido clorídrico para uma parte de ácido nítrico. Seu poder dissociativo consegue solubilizar o ouro, o qual forma complexos com o cloreto (SHENG; ETSSELL, 2007). As Equações (1) (2) mostram as reações com água régia



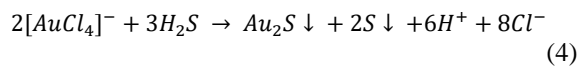
(2)

Na etapa de refinação, a purificação das soluções lixiviadas pode ser feita por uma variedade de métodos, tais como: extração com solvente, adsorção com carvão ativado, permuta iônica, cementação, precipitação e extração eletrolítica (TUNCUK et al., 2012) apud Habashi,1999). Segundo Vogel (1981), prata pertencente ao grupo I da classificação dos cátions, reage com ácido clorídrico diluído para formação de um precipitado de cloreto de prata, conforme a Equação (3):



O ouro dissolvido na solução de água régia, encontrado na forma de tetracloroaurato (III) de hidrogênio também pode ser precipitado, através da uma

adição de sulfeto de hidrogênio, resultando em um precipitado de sulfeto de ouro (I) (VOGEL, 1981). A reação do íon tetracloroaurato pode ser vista na Equação (4):



Com base nos conceitos e informações apresentadas, planejou-se avaliar o potencial de recuperação de metais com valor econômico a partir de resíduos elétrico eletrônicos. Para tanto, se fez necessário traçar algumas metas intermediárias, tais como: estimar o potencial de geração de PCIs descartadas na região sul de Santa Catarina; descrever a situação atual da disposição deste resíduo confrontando com a legislação pertinente; identificar e quantificar os metais presentes nas PCIs; descrever rotas de recuperação de metais valiosos.

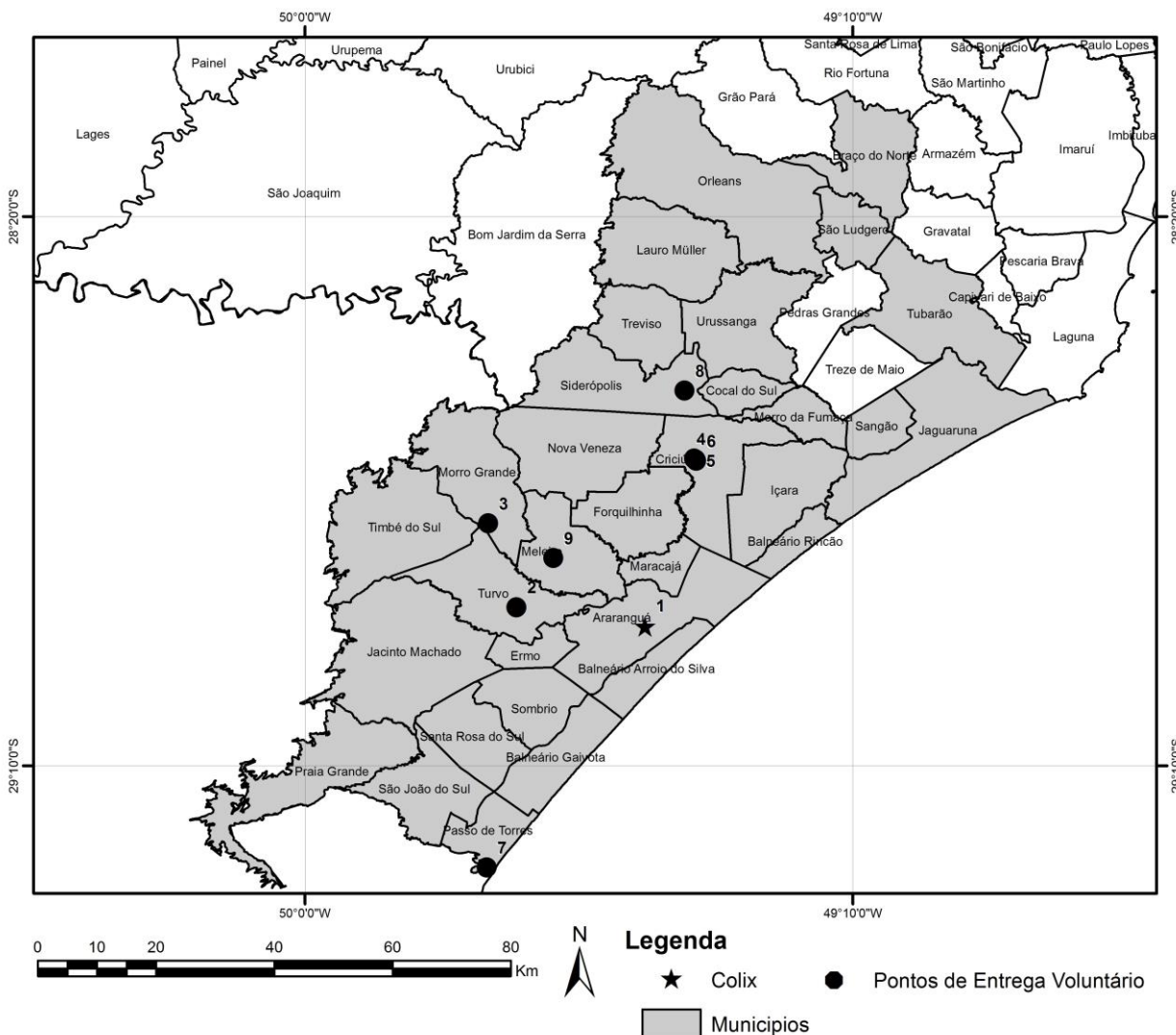


Figura 1. Mapa da área de estudo de caso

2 Materiais e Métodos

2.1 Identificação da Área do Estudo de Caso

Para fins de estimar o potencial de geração dos resíduos, determinou-se a região sul de Santa Catarina como a área de estudo de caso. Com a parceria da empresa Colix Soluções para Resíduos localizada no município de Araranguá, especializada em coleta de resíduos na região. O estudo foi delimitado pela área de abrangência da empresa, conforme a Figura 1:

2.2 Coleta, Triagem e Desmantelamento dos REEE

Para a caracterização e quantificação dos metais com valor agregado, as placas de circuito impresso foram coletadas na empresa Colix Soluções para Resíduos. A empresa recebe os resíduos por meio de campanhas, parcerias e leilões de toda região demarcada, coletando-os principalmente nos pontos de entrega voluntária (PEV) representado na Figura 1. Os REEE são encaminhados para uma central de triagem, no caso a Colix, onde passam por uma separação de materiais reciclados. As placas de circuito impresso são um dos componentes disponibilizados por esse processo. Para o estudo foram removidas das PCIs as partes plásticas, baterias e outros componentes sem interesse para o procedimento. Os capacitores eletrolíticos, além das baterias retiradas nessa etapa são separados e destinados a tratamento ou descarte controlado de acordo com a ABNT NBR 10.004.

Cerca de 10 PCIs foram coletadas aleatoriamente dessa central no dia 03 de março de 2017. Elas foram cortadas em pedaços de aproximadamente 6 ou 8 cm. Por quarteamento, obteve-se 328,09 gramas de resíduo (PCI) utilizados no estudo.

2.3 Planejamento de Rotas de Processo

Conforme o propósito descrito, 4 rotas foram consideradas para a finalidade da extração e concentração dos metais. Nas 3 primeiras foram utilizados a água régia como processo lixiviador das placas, variando-se a massa de PCI por volume de solução a cada rota. Na rota número 4, utilizou-se somente do ácido nítrico para a extração dos metais

2.4 Rota 1 - Hidrometalurgia com Água Régia à Temperatura Ambiente

2.4.1 Preparação dos Químicos para Lixiviação

Na preparação da solução de água régia utilizou-se os reagentes de ácido nítrico HNO_3 (65%, Fmaia) e ácido clorídrico HCl (37%, Química Moderna). Eles foram utilizados em uma proporção de 1:3, com uma quantidade total produzida de 700 mL (175 mL de HNO_3 e 525 mL de HCl). Esta solução precisa ser rapidamente utilizada após seu preparo para não perder seu poder oxidante.

2.4.2 Banho Químico das PCIs

Cerca de 93,20 g de PCIs inteiras foram colocadas imersas em um béquer com 700 mL da solução de água-régia (seguindo uma proporção de 1 g de PCI, para 7,51 mL de solução). Deixou-se em repouso, com temperatura ambiente (22 ± 1 °C), por aproximadamente 24 h. Após o tempo de espera retirou-se as placas da solução e armazenou-se a solução com os metais dissolvidos em um frasco de vidro. Todo o procedimento ocorreu em uma capela para exaustão de gases.

2.5 Rota 2 - Hidrometalurgia com Água Régia, e Aquecimento

2.5.1 Preparação dos Químicos para Lixiviação

Para essa rota, utilizou-se os mesmos reagentes anteriores, ácido nítrico HNO_3 (65%, Fmaia) e ácido clorídrico HCl (37%, Química Moderna). O volume total produzido nessa rota foi de 1 L (300 mL de HNO_3 e 700 mL de HCl).

2.5.2 Banho Químico das PCIs

Cerca de 169,3 g de PCIs, previamente quebradas, foram colocadas imersas em um béquer com 1 L da solução de água-régia (obtendo-se uma proporção de 5,9 mL a cada 1 g de PCI). A primeira hora do experimento ocorreu com aquecimento da solução em 60 °C. Passado o tempo, desligou-se o aquecimento e manteve-se o material em banho por aproximadamente 24 h. Após o tempo de espera retirou-se as placas da solução e armazenou-se a solução com os metais dissolvidos em um frasco de vidro. Todo o procedimento ocorreu em uma capela para exaustão de gases.

2.6 Rota 3 - Hidrometalurgia com Água Régia, Aquecimento e Maior Proporção Massa por Volume

2.6.1 Preparação dos Químicos para Lixiviação

O volume total produzido nessa terceira rota foi de 400 mL (100 mL de HNO_3 , 65%, Fmaia e 300 mL de HCl , 37%, Química Moderna).

2.6.2 Banho Químico das PCIs

Cerca de 20,24 g de PCIs, previamente cortadas em pedaços, foram colocadas imersas em um béquer com 400 mL da solução de água-régia, seguindo a proporção de 20 mL de ácido para 1 g de PCI conforme recomendado por de Park e Frey (2009). A primeira hora do experimento ocorreu com aquecimento da solução em 60 °C. Passado o tempo, desligou-se o aquecimento e manteve-se o material em banho por aproximadamente 24 h. Após o tempo de espera retirou-se as placas da solução e armazenou-se a solução com os metais dissolvidos em um recipiente de vidro. Todo o procedimento ocorreu em uma capela para exaustão de gases.

2.7 Rota 4 - Hidrometalurgia com Ácido Nítrico

2.7.1 Preparação dos Químicos para Lixiviação

Para essa procedimento, utilizou-se somente o ácido nítrico HNO_3 (65%, Fmaia), a um volume de 400 mL.

2.7.2 Banho Químico das PCIs

Cerca de 46,13 g de PCIs inteiras foram colocadas imersas em um béquer com 400 mL de ácido nítrico concentrado, (seguiu-se uma proporção de 8,67 mL a cada 1 g de PCI). A primeira hora do experimento foi realizada com aquecimento de 60°C. Ao todo o material ficou em banho por aproximadamente 24 h. Após o tempo de espera retirou-se as placas da solução e armazenou-se a solução com os metais dissolvidos em um frasco de vidro. Todo o procedimento ocorreu em uma capela para exaustão de gases.

2.8 Determinação Analítica dos Metais Presentes na Solução

Os extratos lixiviados, obtidas em cada uma das rotas, foram encaminhados para determinação de metais através da técnica de ICP OES (espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado). O equipamento utilizado para os testes foi o modelo Agilent 720 ICP-OES da marca Agilent Technologies.

A calibração do equipamento foi realizada através do preparo de padrão monoelementar para a prata e multielementares para os demais. Para a quantificação, utilizou-se a técnica de calibração externa aplicando o

modelo de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados e determinação da melhor reta segundo a equação do tipo $y = a \cdot x + b$. Os elementos analisados, suas faixas de trabalho e os comprimentos de onda para a detecção encontram-se descritos nas Tabela 2:

Tabela 2. Faixa de trabalho e comprimento de onda dos elementos analisados

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Faixa de Trabalho (mg/L)
Au	242.794	0,01 - 10,0
	208.207	
	267.594	
Ag	328.068	0,01 - 5,0
	338.289	
Cu	327.395	0,01 - 10,0
	324.754	
	219.959	
Sn	189.925	0,01 - 10,0
	283.998	
Fe	238.204	0,01 - 10,0
	259.940	
Al	396.152	0,01 - 10,0
Ni	221.648	0,01 - 10,0
	231.604	
Zn	206.200	0,01 - 10,0

2.9 Cálculo do Potencial

A concentração de metais lida em cada extrato lixiviado em mg/L foi transformada em ppm ou parte do metal de interesse por um milhão de partes de PCI, conforme, Equação 5:

$$\frac{Cx_m \cdot V}{m_p} = Cx_{ppm} \quad (5)$$

Onde Cx_m é a concentração da espécie metálica medida em mg/L; V é volume da solução em L; m_p é massa de placas lixiviadas em kg; Cx_{ppm} é a concentração metálica medida em ppm.

Com os dados previamente obtidos, buscou-se determinar o potencial econômico relativo à região sul de Santa Catarina. Para tal, calculou-se, primeiramente, a quantidade em kg de PCIs por município ao ano, conforme descreve a Equação 6:

$$N^{\circ}Hab \cdot D \cdot \%PCI = QPCI \quad (6)$$

No qual, $N^{\circ}Hab$ é o número de habitantes residentes de cada município; D são os REEE descartados por habitante ao ano de acordo com FEAM (2009, apud PINHEIRO et al, 2009); $\%PCI$ é a porcentagem média de PCI por REEE descartada, segundo Ongondo et al (2011); $QPCI$ é a quantidade em kg de PCI por município ao ano.

O potencial da espécie metálica extraída ao ano (Px) pode ser determinado através da Equação 7:

$$Cx_{ppm} \cdot QPCI = Px \quad (7)$$

Para tal, considerou-se o rendimento na extração dos metais em solução de 100%.

Por fim, determinou-se o potencial econômico total ao ano (Pet), segundo a equação 8:

$$\sum (\text{Preço dos Metais} \cdot Px) = Pet \quad (8)$$

Onde, Preço dos Metais refere-se ao preço relativo a cada metal específico em reais. Px é o potencial da espécie metálica extraída ao ano.

3. Resultados e Discussões

3.1 Análise e Caracterização das Rotas Extrativas

3.1.1 Perda de Massa

Após a realização das lixiviações por banho ácido nas PCIs, uma perda de massa pode ser constatada conforme a Tabela 3:

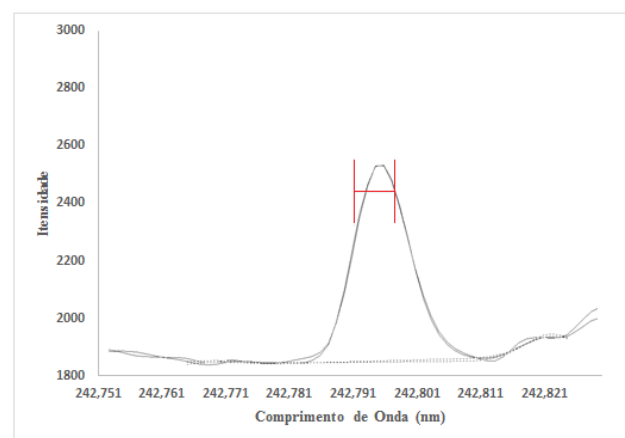
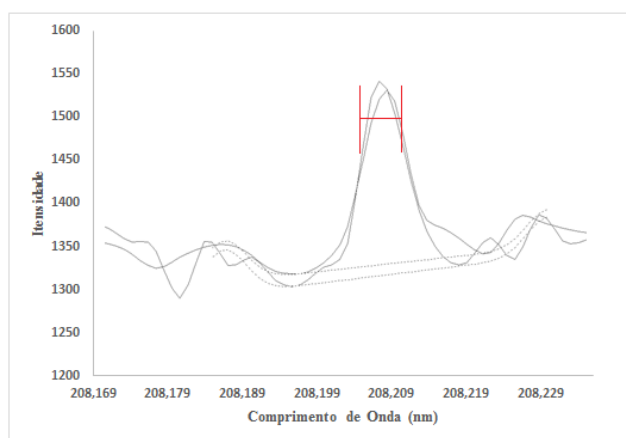
Tabela 3. Perda de massa nas placas por procedimento experimental

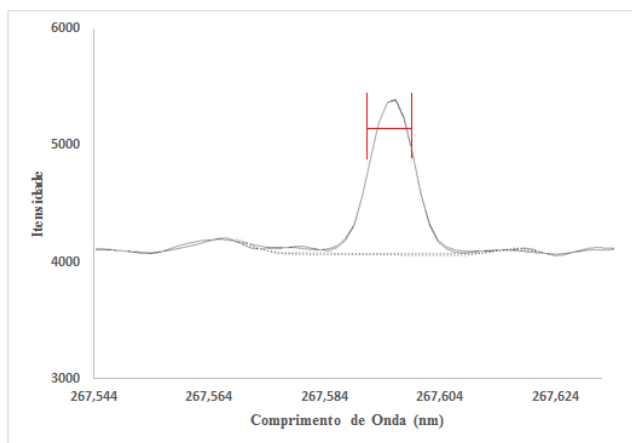
	Rota 1	Rota 2	Rota 3	Rota 4
Massa Inicial (g)	92,42	169,30	20,24	46,13
Massa Final (g)	73,30	130,07	15,38	49,99
% de Perda	20,69%	23,17%	24,01%	-

Devido à rota 4 ter sido lixiviada com ácido nítrico, é provável que o mesmo reagiu com os polímeros da placa, o qual através de uma absorção aumentou sua massa final.

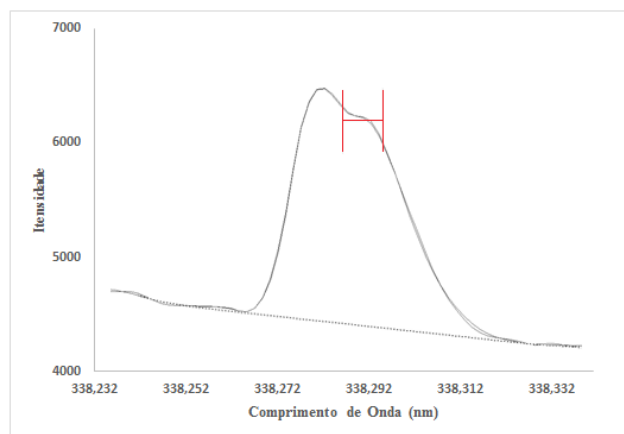
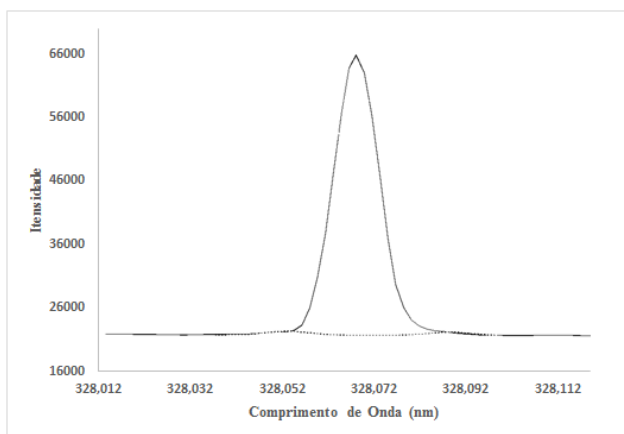
3.1.2 Caracterização e Quantificação dos Metais

A solução extraída foi caracterizada e quantificada através da espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os espectrogramas formados através da interação da faixa de comprimento de onda nas amostras mostrou a presença dos metais citados pela literatura. Os espectros do ouro e da prata encontram-se demonstrados pelas Figuras 2a e 2b, respectivamente.





(a)



(b)

Figura 2. Espectrograma do ouro (a) e espectrograma da prata (b)

Pela ausência de outros elementos interferentes nos variados comprimentos de onda analisados, pode-se ter certeza que as substâncias dissolvidas eram de fato os metais esperados verificados pela literatura de Huisman et al, (2008), Hagelüken (2006) e Cui; Zhang (2008). Os demais metais foram caracterizados pelo mesmo método. Observou-se ainda a presença de materiais

perigosos conforme Oliveira (2012), o que justifica as PCIs como resíduos perigosos. A quantificação dos metais de maior importância foi realizada para cada rota extrativa experimental através do mesmo sistema. Os resultados dos principais elementos obtidos pelo procedimento das rotas extrativas podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4. Concentração de metais extraídos em solução.

Metais Comuns				
	Rota 1	Rota 2	Rota 3	Rota 4
Elemento	Concentração (ppm)			
Fe	1734,84	1585,94	785,20	2143,06
Cu	115101,34	468275,25	328038,00	670366,35
Al	1589,57	2655,04	1626,00	292,64
Ni	2464,23	2752,38	2637,73	1898,11
Sn	62410,73	200826,93	68266,50	1252,97
Zn	19995,67	51801,53	6613,6	9330,15
Metais Nobres				
	Rota 1	Rota 2	Rota 3	Rota 4
Elemento	Concentração (ppm)			
Ag	1676,15	1138,80	1138,8	90,17
Au	34,07	31,84	18,00	1,82

Observaram-se que em todas as extrações, o metal de maior presença foi o cobre (Cu), fato esperado por ser um material muito utilizado em instalações elétricas e áreas da tecnologia, por conta de seu potencial elétrico e preço (BARNES, 1980 apud ARAÚJO, 2006). Verificou-se ainda maior concentração extraída de estanho (Sn) e zinco (Zn), principalmente em rotas de uso de água régia, sendo insignificante no uso de ácido nítrico. Porém, o ácido nítrico foi extremamente eficiente na extração de cobre, assim como dados de Oliveira (2012). Os principais metais e com maiores valores econômicos também foram encontrados. O ouro e a prata apresentaram concentrações mais baixas quando comparados à literatura de Huisman et al (2008), Hagelüken (2006) e de Cui; Zhang (2008), entretanto ainda apresentam um caráter importante na análise econômica do estudo. Observando-se as rotas, denota-se que a água régia é eficiente no processo de dissolução do ouro (Au). Contudo, a proporcionalidade de massa de PCIs lixiviadas por solução de água régia utilizada é um dos pontos chaves na eficiência do processo de extração. De acordo com PARK; FRAY (2009); RHEE et al (1995) a utilização de 20 mL de solução por grama de PCI resulta uma maior extração, conseqüentemente maior eficiência. Entretanto, a rota 1 apresentou maior efetividade na extração, com uma proporção de 1 g de PCI para cada 7,51 mL de solução. Essa variação possivelmente se deve à variação dos componentes contendo os metais na PCI. Como a placa não foi triturada e moída conforme recomendado pela literatura, não foi possível se obter amostras homogêneas para serem submetidas às diferentes rotas. A opção de não utilizar maiores volumes de água régia para outros testes, deve-se ao fato da obtenção dos reagentes para a formulação da mesma. No Brasil o ácido nítrico é

controlado pelo exército, enquanto o clorídrico é controlado pela polícia federal e por essa razão, a experimentação com menores proporções foi incrementada como um ponto a ser testado (BRASIL, 2000, BRASIL, 2003). Segundo Oliveira (2012), o ácido nítrico é um dos agentes lixiviadores mais adequados para obter rendimentos de lixiviação, entretanto no processo da rota 4, o resultado desse ácido não foi tão significativo comparado ao da água régia, para a maioria dos metais. Entretanto, metais como níquel, ferro, zinco e principalmente cobre foram obtidos com um alto rendimento de extração. Oliveira (2012) ainda comenta a utilização de calor e agitação como outro ponto para melhorar o procedimento. Temperaturas de 50° à 90°C são importantes para se elevar o rendimento do processo. Entretanto, quando são comparadas as rotas 1 e 2, sendo a segunda com aquecimento, observa-se que o tamanho dos fragmentos de PCI submetidos à lixiviação é mais significativo do que a lixiviação a quente. Não se pode descartar também a aleatoriedade das amostras e pelas PCIs serem extremamente heterogêneas. A moagem no processo de desmantelamento, tem como objetivo diminuir o tamanho e granulometria a fim de aumentar a área de exposição dos materiais onde se encontram impregnados os metais de interesse, o que proporcionaria maior eficiência na etapa de lixiviação ácida. Oliveira (2012) ainda descreve que a granulometria tem influência na eficiência do processo. Medidas granulométricas menores do que 4 mm, mas principalmente a de 0,6 mm, são as melhores condições de trabalho nesse procedimento. Para isso, são necessários fragmentadores e moinhos de facas com alta potência para quebrar as resinas epóxi e camadas de fibra de vidro.

3.2 Estimativa de Potencial Econômico

Por meio da estimativa de geração de resíduos por habitante na região sul de Santa Catarina, estipulada pelo estudo de caso e os dados quantitativos obtidos na caracterização, por ICP-OES, dos componentes extraídos das PCIs pôde-se determinar um potencial econômico inicial de viabilidade (Tabela 5). Com base na população (número de habitantes) na região de estudo e conhecendo-se que no Brasil a média de resíduos eletrônicos descartados por ano é de 3,4 kg/ano, segundo dados da FEAM (2009), a projeção nos municípios pode

ser determinada. Para tal, usou-se a porcentagem de placas eletrônicas descartadas por porcentagem de resíduos eletrônicos gerais, os quais representam 2% (ONGONDO et al, 2011). A Tabela 5 apresenta esses dados observados.

Através da geração média de PCIs descartadas e a composição química analisada pela Tabela 4, pôde-se determinar o potencial de metais extraídos por ano na região, conforme Tabela 6. Para o cálculo do potencial de metais extraídos (kg), utilizou-se os valores de composição e caracterização da rota de maior rendimento, ou seja, a rota 1.

Tabela 5. Estimativa de geração de PCIs na região sul de Santa Catarina, base de dados de 2017.

Municípios	Nº de Habitantes	PCI's por Município ao Ano (kg)
Criciúma	209.153 (Fonte: Amrec)	14.222,40
Araranguá	66.442 (Fonte: Amesc)	4.518,06
Tubarão	103.674 (Fonte: Amurel)	7.049,83
Içara	53.998 (Fonte: Amrec)	3.671,86
Forquilha	25.560 (Fonte: Amrec)	1.738,08
Sombrio	29.340 (Fonte: Amesc)	1.995,12
Jacinto Machado	10.573 (Fonte: Amesc)	718,96
Turvo	12.649 (Fonte: Amesc)	860,13
Meleiro	7.056 (Fonte: Amesc)	479,81
Morro Grande	2.918 (Fonte: Amesc)	198,42
Maracajá	7.051 (Fonte: Amesc)	479,47
Santa Rosa do Sul	8.333 (Fonte: Amesc)	566,64
São João do Sul	7.247 (Fonte: Amesc)	492,80
Timbé do Sul	5.379 (Fonte: Amesc)	365,77
Passo de Torres	8.142 (Fonte: Amesc)	553,66
Praia Grande	7.367 (Fonte: Amesc)	500,96
Ermo	2.077 (Fonte: Amesc)	141,24
Baln. Arroio do Silva	11.982 (Fonte: Amesc)	814,78
Baln. Gaivota	10.128 (Fonte: Amesc)	688,70
Baln. Rincão	12.212 (Fonte: Amrec)	830,42
Nova Veneza	14.654 (Fonte: Amrec)	996,47
Siderópolis	13.778 (Fonte: Amrec)	936,90
São Ludgero	12.688 (Fonte: Amurel)	862,78
Jaguaruna	19.254 (Fonte: Amurel)	1.309,27
Braço do Norte	33.209 (Fonte: Amurel)	2.258,21
Sangão	12.001 (Fonte: Amurel)	816,07
Morro da Fumaça	17.373 (Fonte: Amrec)	1.181,36
Cocal do Sul	16.301 (Fonte: Amrec)	1.108,47
Lauro Muller	15.073 (Fonte: Amrec)	1.024,96
Orleans	22.587 (Fonte: Amrec)	1.535,92
Urussanga	21.090 (Fonte: Amrec)	1.434,12
Treviso	3.824 (Fonte: Amrec)	260,03
Total (32 Municípios)	803.113	54.611,68

Tabela 6. Potencial de metais extraídos na região de sul de Santa Catarina, dados em kg/ano.

Metais	Potencial de Metais Experimental	Potencial de Metais Teórico 1 ¹	Potencial de Metais Teórico 2 ²	Potencial de Metais Teórico 3 ³
Ouro	1,86	5,46	13,65	15,29
Prata	91,54	34,41	54,61	6,01
Cobre	6285,88	9830,10	10922,34	5461,17
Estanho	3408,36	655,34	1583,74	546,12
Alumínio	86,81	4259,71	2730,58	3822,82
Níquel	134,58	169,30	546,12	464,20
Zinco	1092,00	764,56	218,45	819,18
Total	11.101,01	15.718,88	16.069,49	11.134,78

¹Relativo aos dados de Huisman et al (2008).

²Relativo aos dados de Hagelüken (2006).

³Relativo aos dados de Cui; Zhang (2008).

Deve-se levar em consideração o rendimento de extração dos metais na solução lixiviada e a disposição de se retirar vários metais em conjunto. Por tais razões, o potencial econômico verificado avaliou os principais metais de alto valor, ou seja, o ouro e a prata. A fim de simplificar o estudo, usou-se a hipótese de que todo o metal possa ser extraído da solução lixiviada e possa estar disponível para os processos.

Por meio dos valores comerciais levantados pela Goldprice (2017) e London Metal Exchange (2017); considerando a cotação do dólar no Brasil, no dia 20 de abril de 2017, de 3,16 reais; obteve-se o potencial econômico anual através da extração de metais de placas de circuito impresso na região sul de Santa Catarina, conforme a Tabela 7:

Tabela 7. Potencial econômico de extração de metais de PCIs

Metal	Cotação em 20/04/2017 ¹	Potencial de Ganho por Ano Experimental	Potencial de Ganho por Ano - Média Teórica ²
Ouro	R\$ 123,67	R\$ 230.102,88	R\$ 1.418.303,66
Prata	R\$ 1.645,66	R\$ 150.639,40	R\$ 52.125,91
Total		R\$ 380.742,28	R\$ 1.470.429,57

¹Cotação em R\$ por grama de ouro e R\$ por quilograma de prata.

²Potencial obtido pela média dos dados de Huisman et al (2008), Hagelüken (2006) e Cui; Zhang (2008).

Através desses dados, nota-se um potencial econômico de ouro e prata anual interessante na região sul catarinense. Outros metais como cobre e estanho por se apresentarem em grandes quantidades, podem significar também um apreço na reciclagem desses materiais, contornando o problema das extrações na natureza. A diferença significativa do potencial experimental, quando comparado com o teórico deriva-se do fato de uma melhor extração do ouro referente à lixiviação em meio ácido com placas previamente moídas. Contudo, uma maior extração de prata obtida pelas rotas lixivadoras expressam o rendimento maior comparado com a média teórica.

Entretanto para se verificar a viabilidade dos processos deve-se levar em consideração que ao fim do processo, os resíduos sólidos restantes, ainda serão classificados como resíduos perigosos classe I segundo a ABNT NBR 10.004, devem ser destinado em aterro industrial controlado. Segundo dados da Colix Soluções para Resíduos, o custo de destinação para esse caso é na faixa de 840 reais a tonelada de resíduo. Considerando todo o material sólido restante do processo, o custo somente com as placas de circuito impresso lixiviadas é cerca de R\$ 36.550,00 anualmente. Além de gastos com transporte rodoviário para destinação dos resíduos finais, o qual aproximou-se também de R\$ 1.800,00. O custo dos resíduos líquidos, tal como a água régia, não

foi considerado nesse caso. Ainda de acordo com a empresa, os custos de operação para coleta, funcionários, EPIs e alguns equipamentos aproxima-se de 0,30 reais por kg de REEE coletados, gerando um custo cerca de R\$ 16.380,00. Contudo, mesmo com esses valores em mãos, ainda deve-se notar que para o processo ser viável, em uma escala industrial, um estudo completo de custos deve ser considerado. A determinação de custos operacionais, custos com equipamentos e reagentes são fatores determinantes para um futuro estudo. Porém a utilização desse reaproveitamento já demonstra um cenário promissor.

Observa-se ainda que segundo a literatura, esses resíduos eletro eletrônicos podem possuir paládio e platina em sua composição, portanto uma avaliação da presença e recuperação desses metais raros seria de alta valia para estudos futuros e na otimização de possíveis processos.

4. Conclusão

A verificação de rotas processuais através de lixiviações de água régia a fim de determinar o potencial econômico, apresentou uma grande gama de metais presente nos resíduos eletrônicos. Uns de maior importância como ouro e prata, como outros com menor valor econômico e até metais perigosos ou tóxicos. As maiores quantidades desses íons metálicos dissolvidos na solução de água régia, foram os íons de cobre e íons de estanho. Esses materiais podem ser reutilizados na indústria para produção de novos equipamentos eletro eletrônicos. Para os metais de alto valor econômico, a extração de ouro foi um pouco baixa quando comparada à literatura, provavelmente devido à falta de um moimho capaz de fragmentar e desmontar corretamente. Entretanto, a extração da prata foi muito satisfatória e demonstra a possibilidade de criação de processos específicos ou em conjunto com outros metais para a recuperação desses. Ainda assim, a necessidade de um estudo completo no caráter de viabilização de uma planta em grande escala para a extração de um ou de vários desses metais é necessária. O potencial econômico da região é existente, com aproximadamente 54 toneladas de placas ao ano; com a existência de pontos de coletas e empresas que realizam a coleta, recolhimento e triagem, a localidade possui estrutura para estudos mais aprofundados, além de um potencial para uma planta piloto de extração desses metais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UNESC, ao Iparque e a Empresa Colix Soluções para Resíduos pela

disponibilidade de material para a pesquisa, além ainda todos aqueles que de alguma forma ajudaram na realização deste.

Referências

ARAÚJO, M. C. P. B. DE. **Reciclagem de fios e cabos elétricos**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO DOS MUNICÍPIOS DA REGIÃO CARBONÍFERA. Municípios Associados. Disponível em:< <http://www.amrec.com.br/index/municipios-associados/codMapaItem/42512>>. Acesso em: 13 de abr. 2017.

ASSOCIAÇÃO DOS MUNICÍPIOS DA REGIÃO DE LAGUNA. Municípios Associados. Disponível em:< <http://www.amurel.org.br/index/municipios-associados/codMapaItem/41796>>. Acesso em: 13 de abr. 2017.

ASSOCIAÇÃO DOS MUNICÍPIOS DO EXTREMO SUL CATARINENSE. Municípios Associados. Disponível em:< <http://www.amesc.com.br/index/municipios-associados/codMapaItem/42454>>. Acesso em: 13 de abr. 2017.

BRASIL. Decreto nº 3.665, de 20 de novembro de 2010. Dá nova redação ao Regulamento para a Fiscalização de Produtos Controlados (R-105). Brasília, DF: Planalto, Casa Civil.

BRASIL. Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei n. 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, DF: Planalto, Casa Civil, DOU 3 ago. 2010a.

BRASIL. Ministério da Justiça. Portaria nº 1.274, de 25 de agosto de 2003. Lista dos produtos químicos controlados.

CUI, J.; FORSSBERG, E. **Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review**. Journal of Hazardous Materials, v. 99, n. 3, p. 243–263, 2003.

CUI, J.; ZHANG, L. **Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review**. Journal of Hazardous Materials, v. 158, n. 2–3, p. 228–256, 2008.

- GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias**. 3 ed ed. México: Compañía Editorial Continental, S.A de C.V, 1998.
- GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. DE. **Reciclagem do lixo de informática: Uma oportunidade para a química**. Química Nova, Volume 35, v. 35, p. 1486–1492, 2012.
- GOLDPRICE. Disponível em:<<http://goldprice.org/>>. Acesso em: 10 de maio 2017.
- GOUVEIA, A. R. **Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso por Via Hidrometalúrgica**. p. 20, 2014.
- GUO, C. et al. **Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB)**. Waste Management, v. 31, n. 9–10, p. 2161–2166, 2011.
- HAGELÜKEN, C. **Improved metal returns and eco-efficiency in electronics recycling: A holistic approach for interface optimization between pre-processing and integrated metals smelting and refining**. Electronics & the Environment – ISEE 2006 (Proc. Intern. Symp.), IEEE, p. 218-223, 2006.
- HUISMAN, J.; MAGALINI, F.; KUEHR, R.; MAURER, C.; DELGADO, C.; ARTIM, E.; SZLEZAK, J.; OGILVIE, S.; POLL, J.; STEVELS, A. **Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE): Final Report**, Contract N°: 07010401/2006/442493/ETU/G4 – ENV.G.4/etu/2006/0032, United Nations University (Bonn), 2007.
- LONDON METAL EXCHANGE. Non-ferrous metals prices. Disponível em:<<http://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/>>. Acesso em: 10 de maio 2017.
- MINAS GERAIS. Fundação Estadual do Meio Ambiente. Disponível em:<<http://www.feam.br/noticias/1/614/-feam-lanca-estudo-sobre-residuos-eletroeletronicos>>. Acesso em: 15 de maio de 2017.
- OLIVEIRA, P. C. F. DE. **Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia**. p. 290, 2012.
- ONGONDO, F. O.; WILLIAMS, I. D.; CHERRETT, T. J. **How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes**. Waste Management, v. 31, n. 4, p. 714–730, 2011.
- PARK, Y. J.; FRAY, D. J. **Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards**. Journal of Hazardous Materials, v. 164, n. 2–3, p. 1152–1158, 2009.
- PINHEIRO, E. L. et al. **PGIREEE - Plano de Gerenciamento Integrado de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos - 2009**. p. 40, 2009.
- RAMACHANDRA RAO, S. **Chapter 10 – Resource Recovery from Process Wastes**. Waste Management Series, v. 7, p. 375–457, 2006.
- RHEE, K-I.; LEE, J-C.; LEE, C-K.; SOHN, H-J. **A recovery of gold from electronic scrap by mechanical separation acid leaching and electrowinning**. In: Third International Symposium Recycling of Metals and Engineered Materials. Edited by QUENEAU, P.B & PETERSON, R.D. USA: TMS, 1995, P.503.
- RIBEIRO, P. P. M. **Concentração de Metais Contidos Em Placas De Circuito Impresso de Computadores Descartados**. Igarss 2014, n. 1, p. 1–5, 2014.
- ROBINSON, B. H. **E-waste: An assessment of global production and environmental impacts**. Science of the Total Environment, v. 408, n. 2, p. 183–191, 2009.
- SAITO, I. **Recovery of valuable metals from printed wiring board wastes**. Japan: National Institute Resources & Environment, 1994. v. 18A
- SHENG, P. P.; ETSSELL, T. H. **Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia**. Waste Management & Research, v. 25, n. 4, p. 380–383, 2007.
- TORRES, V.; BORGER, F. G. **PNRS e desafios do REEE: Estudo de Caso HP Brasil**. [s.l.] Elsevier Editora Ltda., 2014.
- TUNCUK, A. et al. **Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling**. Minerals Engineering, v. 25, n. 1, p. 28–37, 2012.
- VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso**. [s.l.: s.n.].
- VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5 ed. Mestre Jou, 1981.
- YANG, T. et al. **Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by Acidithiobacillus ferrooxidans**. Hydrometallurgy, v. 97, n. 1–2, p. 29–32, 2009.