

BIO-EXTRAÇÃO DE METAIS DE BASE A PARTIR DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

BIANCA GOURLAT DA SILVEIRA

Aluna de Graduação em Engenharia Química, 6º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: outubro de 2012 a julho de 2013,
b.goularts@gmail.com

LUIS. G. S. SOBRAL

Orientador, Engenheiro Químico, PhD
lsobral@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

A bio-extração de metais de base a partir de placas de circuito impresso tem sido alvo de inúmeros estudos realizados nos últimos anos. Esse processo é uma alternativa promissora, pois não requer elevado consumo energético e possui baixo custo de implementação e de operação, pois os micro-organismos são os responsáveis pela geração de agente oxidante no sistema reacional (Fe^{3+}) a partir da oxidação de Fe^{2+} que pode ser adicionado no sistema tanto na forma solúvel ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ou insolúvel (FeS_2). Brandl *et al.* (2001), Choi *et al.* (2004), Ilyas *et al.* (2007), e Yang *et al.* (2009) demonstraram, em estudos nos quais foram empregados micro-organismos acidófilos mesofílicos e termofílicos, que metais podem ser recuperados de placas de circuitos impressos através da lixiviação microbiana. O mecanismo de dissolução dos metais contidos em sucatas eletrônicas é muito semelhante ao mecanismo de dissolução de sulfetos minerais, a exemplo da oxidação do cobre (Equação 1) na qual o Fe^{3+} , produzido biologicamente, oxida o cobre metálico a Cu^{2+} . O papel do micro-organismo, nesse caso, é oxidar o Fe^{2+} produzido a Fe^{3+} estabelecendo, dessa forma, um ciclo de reação.



Os micro-organismos capazes de promover a oxidação de Fe^{2+} são acidófilos, quimiotróficos (obtem energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos), autotróficos (executam a biossíntese de todos os constituintes celulares utilizando o dióxido de carbono (CO_2) como única fonte de carbono) e são classificados de acordo com a temperatura em que se desenvolvem, distinguindo-se em: mesófilos (até $\sim 40^\circ C$), termófilos moderados ($\sim 40 - \sim 55^\circ C$) e termófilos extremos ($\sim 55 - \sim 80^\circ C$) (SHIPPERS, 2007).

2. OBJETIVO

Extrair cobre e níquel a partir de placas de circuitos impressos utilizando as bactérias *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* e *Acidimicrobium ferrooxidans*.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostra de sucata

As placas de circuito utilizadas são oriundas de computadores inservíveis do CETEM. As placas foram fragmentadas em moinho de facas e, em seguida, cominuídas em moinho de anéis. Uma amostra representativa deste material foi digerida em água régia e a lixívia resultante submetida à análise dos constituintes metálicos por espectrometria de absorção atômica, tendo sido encontrados: Ag 0,070%, Au 0,090%, Al 3,623%, Cd 0,014%, Cu 35,667%, Fe 7,217%, Ni 3,440%, Pb 7,053%, Sn 13,000%

3.2. Adaptação dos micro-organismos

A adaptação de um consórcio constituído pelos micro-organismos termófilos moderados *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* e *Acidimicrobium ferrooxidans* ao substrato foi realizada em frascos *Erlenmeyers*, incubados a 48°C e sob uma agitação orbital de 150 rpm. Foi utilizado o meio de cultura 9K [(NH₄)₂SO₄: 3,0 g.L⁻¹; K₂HPO₄: 0,5 g.L⁻¹; MgSO₄.7H₂O: 0,5 g.L⁻¹; KCl: 0,1 g.L⁻¹; Ca(NO₃)₂.7H₂O: 0,014 g.L⁻¹; FeSO₄.7H₂O: 1,5 g.L⁻¹] e o pH foi mantido entre 1,7 e 1,8 adicionando-se a quantidade necessária de uma solução de H₂SO₄ 5M. A relação sólido/líquido (sucata eletrônica/meio 9K) foi sendo aumentada, gradativamente, a cada propagação, isto é, a cada nova subcultura, alcançando-se uma relação sólido/líquido de 2% m/v. O crescimento da população microbiana era observado através de um microscópio óptico e a contagem era realizada através da utilização da câmara de *Thoma*. Uma nova propagação era realizada quando a contagem celular atingia a ordem de 10⁶ células por mililitro de cultivo, o que ocorria a cada 6 ou 7 dias. A cada propagação, era adicionado 10% v/v de inóculo (cultivo anterior) ao meio fresco com uma relação sólido/líquido superior ao cultivo anterior.

3.3. Experimento de bio-extração *in vitro*

Os experimentos de bio-extração foram conduzidos, em escala de bancada, em frascos *Erlenmeyers* de 250 mL de capacidade, contendo 90 mL de meio 9K contendo 9 g.L⁻¹ de Fe²⁺, com o pH ajustado para 2,2, o substrato em estudo numa concentração de 2% m/v e o inóculo numa proporção de 10% v/v. Os frascos foram incubados sob temperatura de 48° C e 150 rpm. Os ensaios foram realizados em triplicata e com duração de 6 horas. Nas primeiras duas horas retirou-se amostra e realizou-se a medição de pH e Eh de 30 em 30 minutos. Em seguida, de uma em uma hora até que concluisse o período de 6 horas de experimento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após 6 horas de experimento, extraíram-se 94,74% de cobre e 63,55% de níquel contidos nas placas dos circuitos impressos. A Figura 1 apresenta os dados de extração desses metais.

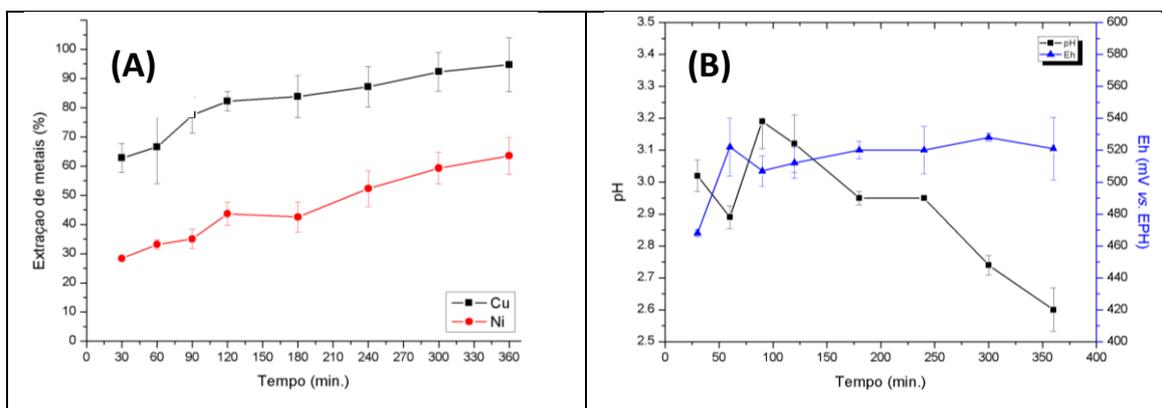


Figura 1. (A) Extração de cobre e níquel a partir das placas de circuito impresso; e (B) Variação de pH e Eh nos experimentos.

Outro parâmetro observado foi a variação do potencial de oxi-redução, que é indicativo da ocorrência de processo oxidativo. Ainda na Figura 1 pode ser observado a variação desse potencial comparado à variação de pH. Nota-se que a variação do potencial de oxi-redução está relacionada diretamente ao aumento da extração e ao decréscimo do pH. Houve uma elevação do potencial de 468 mV vs. EPH para valores acima de 520 mV vs. EPH. Isso ocorreu devido ao aumento da relação Fe³⁺/Fe²⁺ (dados não mostrados), e esse fenômeno promoveu a lixiviação

química dos constituintes metálicos cuja reação, com o Fe^{3+} é termodinamicamente favorável.

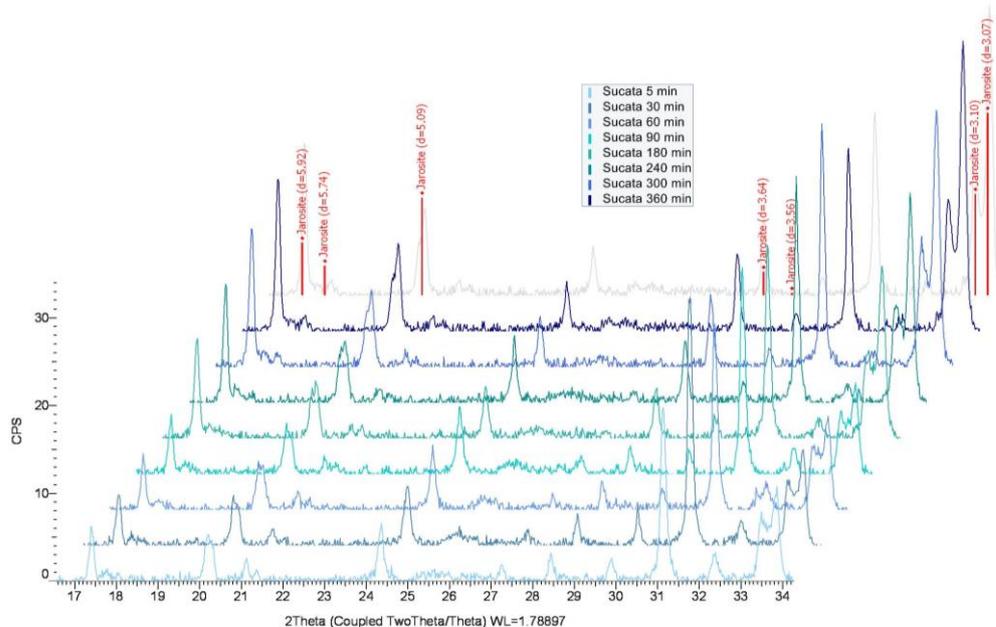


Figura 2. Espectros de Difração de Raios-X que ilustram a formação de jarosita com o aumento do tempo de lixiviação.

Nota-se que, com o passar do tempo de processo, ocorreu aumento da formação de jarosita, como mostrado na Figura 2, que, segundo Daoud e Karamanev (2006) e Leahy e Schawrz (2009), dentre os precipitados férricos formados durante a biolixiviação está a jarosita, um oxissulfato duplo de ferro, cuja formação, num sistema de biolixiviação, pode ocorrer conforme a Equação 2, onde M pode ser K^+ , Na^+ , NH_4^+ , NH^+ , Ag^+ ou H_3O^+ .



Além da elevação de pH para valores superiores a 3,0, o aumento da temperatura influencia, consideravelmente, a precipitação das espécies iônicas de ferro, isto é, à medida que a temperatura se eleva, ocorre aumento na taxa de formação de jarosita, que no estudo em questão formou-se a jarosita de potássio ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), conforme afirmam Kinnunen e Puhakka (2003).

Conclui-se, a partir dos resultados obtidos, que:

Foi possível adaptar as bactérias estudadas ao meio reacional contendo 2% de placas de circuitos impressos;

Extraiu-se 94,74% de cobre e 63,55% de níquel após 6 horas de processo;

Observou-se a formação de jarosita, fato que deve ser foco da continuidade do estudo visto que tal formação pode prejudicar o processo devido a diminuição da concentração de agente oxidante (Fe^{3+}) no sistema reacional.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela disponibilidade da infraestrutura laboratorial, à COAM pela realização das análises químicas, aos amigos do laboratório de biohidrometalurgia (CPMA/CETEM), aos

meus orientadores Luis Sobral, Débora Monteiro e Priscila Rocha pelo apoio e incentivo durante a iniciação à pesquisa científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRANDL, H., BOSSHARD, R., WEGMANN, M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy*, v. 59, p.319-326, 2001.

BRANDL, H., BOSSHARD, R., WEGMANN, M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy*, v. 59, p.319-326, 2001.

DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering* v. 19, p. 960–967, 2006;

ILYAS, S., ANWAR, M. A., NIAZI, S. B., GHOURI, M. A. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hidrometallurgy*, v. 88, n.1-4, p.180-188, 2007.

KINNUNEN, P.H.M.; PUHAKKA, J.A., High rate ferric sulfate generation by a *Leptospirillum ferriphilum*-dominated biofilm and the role of Jarosite in biomass retainment in a fluidised-bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 85, p. 697–705, 2003;

LEAHY M. J.; SCHWARZ M. P., Modelling jarosite precipitation in isothermal chalcopyrite bioleaching columns, *Hydrometallurgy*, v. 98, p. 181–191, 2009;

SCHIPPERS, A. Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acid-based molecular methods for their identification and quantification. Em: DONATI, E. R.; SAND, W. **Microbial processing of metal sulfides**. La Plata: Springer, Cap. 1, p. 3-33, 2007;

YANG, T., XU, Z., WEN, J., YANG, L. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, v. 97, n.1-2, p. 29-32, 2009.