

BIO-EXTRAÇÃO DE METAIS DE BASE A PARTIR DE SUCATA ELETRO-ELETRÔNICA

BIO-EXTRACTION OF BASE METALS OUT OF ELECTRO-ELECTRONIC SCRAP

Andriela Dutra Norberto de Oliveira

Aluno de Graduação em Ciências Biológicas pela
Universidade Estadual da Zona Oeste do Rio de Janeiro
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: estágio
andriela.norberto7@gmail.com

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.
Lsobral@cetem.gov.br

RESUMO

O avanço da tecnologia somado aos hábitos de consumo da sociedade e o curto tempo de vida de equipamentos eletrônicos modernos promove, gradativamente, um aumento da geração de sucata eletrônica. Atualmente, os resíduos eletrônicos podem alcançar, consideravelmente, um número superior a 60 elementos diferentes, com inerentes características físico-químicas, variando entre metais de base, metais preciosos, elementos das terras raras e elementos recalcitrantes. Existem várias rotas tecnológicas de processamento de sucatas eletrônicas para extração de metais preciosos e de base. Neste estudo, foi feita uma abordagem biotecnológica para a extração de metais contidos, especificamente, em placas de circuitos impressos. Utilizou-se as bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans-LR* e *Leptospirillum ferrooxidans-ATCC53992* cuja função, nesse processo, é re-oxidar o Fe^{2+} produzido à Fe^{3+} estabelecendo, dessa forma, um ciclo de reação pois o íon férrico (Fe^{3+}) atua como agente oxidante e é reduzido ao íon ferroso (Fe^{2+}) após a oxidação dos metais contidos na sucata eletrônica.

Palavras chave: sucata eletrônica, biolixiviação, micro-organismo.

ABSTRACT

The advancement of technology coupled with society's consumption habits and the short lifespan of modern electronic equipment gradually promotes an increase in the generation of electronic scraps. Nowadays, electronic waste can reach considerably more than 60 different elements with inherent physicochemical characteristics, ranging from base metals, precious metals, rare earth elements and recalcitrant elements. There are several technological routes for electronic scrap processing for precious and base metal extraction. In this study, a biotechnological approach was taken for the extraction of metals contained specifically in printed circuit boards. *Acidithiobacillus ferrooxidans-LR* and *Leptospirillum ferrooxidans-ATCC53992* bacteria, whose function, in this process, is to re-oxidize the Fe^{2+} produced to Fe^{3+} , thus establishing a reaction cycle since the ferric ion (Fe^{3+}) acts as an oxidizing agent and is reduced to ferrous ions (Fe^{2+}) after the oxidation of the metals contained in the electronic scrap.

Keywords: Electronic scrap, bioleaching, microorganism.

1. INTRODUÇÃO

A sucata eletroeletrônica é gerada pelo descarte de equipamentos obsoletos como celulares, computadores, entre outros. Tal material é composto por diferentes componentes (*i.e.*, placas de circuito impresso, baterias, LCD etc.) e também inúmeros elementos e substâncias químicas (*i.e.*, metais como Pb, Cu, Zn, cerâmicos e polímeros) (BHUTTA, OMAR, YANG, 2011 *apud* JIANZHI *et al.*, 2004; SCHLUEP *et al.*, 2009; YAMANE *et al.*, 2011). Intensificado pelas inovações tecnológicas, esse descarte vem sofrendo um aumento gradual a cada ano, resultando numa problemática ambiental decorrente do montante de materiais que vem sendo acumulado. No entanto tais materiais podem ser considerados como fontes alternativas na extração de metais valiosos, como metais-base e metais preciosos (GUO *et al.*, 2009; VEIT *et al.*, 2006).

Segundo Oliveira e Sobral (2012), os aparelhos eletrônicos modernos podem englobar uma grande quantidade de elementos, dentre eles estão os plásticos, os metais preciosos (Ag, Au, Pd e Pt), os metais ferrosos (V, Cr, Fe, Mn, Ni, Nb, Mo), os metais não ferrosos (Mg, Al, Ti, Co, Cu, Zn, Sn, Pb), e os metais de aplicações especiais (Li, Be, B, Ga, As, Se, Sr, Y, Zr, Cd, In, Sb, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Hg, Tl, Bi).

O destino final de um REEE é aterro ou incineração; porém, quando o lixo eletrônico é descartado de maneira incorreta, causa uma série de problemas ambientais, pois pode ser lixiviado naturalmente, produzindo lixiviado, resultando na poluição de lençóis freáticos e corpos d'água. Além disso, quando esses resíduos são queimados, geram gases tóxicos (ou seja, dioxinas e furanos) como resultado de reações químicas, devido à presença de retardadores de chama (GUO *et al.*, 2010; JIE *et al.*, 2008; KANG *et al.*, 2005).

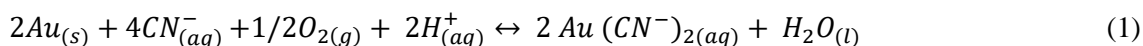
Dessa forma, um dos caminhos alternativos para o descarte de lixo eletrônico é a reciclagem. Segundo Cui e Zhang (2008), a reciclagem de resíduos eletrônicos é uma questão relevante não só do ponto de vista do tratamento de resíduos, mas também pela recuperação de metais com altos valores intrínsecos, como ouro, prata, platina e paládio. Portanto, esse processo de reciclagem é entendido como um processo em que ocorre a transformação dos resíduos sólidos, que seriam descartados, com mudanças no seu estado físico, físico-químico ou biológico, a fim de atribuir características para que se tornem, novamente, matérias-primas ou produtos.

Os métodos convencionais de reciclagem envolvem rotas hidrometalúrgicas e pirometalúrgias; no entanto, a biolixiviação pode ser uma rota alternativa na extração de metais de base (CHOI *et al.*, 2004; ILYAS *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2009) e de metais preciosos a partir de sucatas eletrônicas (BRANDL & FARAMARZI, 2006). Dessa forma, diversas técnicas utilizadas no tratamento de sucatas eletrônicas foram desenvolvidas com o intuito de reduzir o grande volume característico das mesmas (HUANG, K. *et al.*, 2009).

O processo pirometalúrgico é uma rota de concentração de metais em fase metálica, a partir de sucatas eletrônicas, e se caracteriza pelo uso de elevadas temperaturas nesse processamento (HOFFMANN, 1992; CAPONERO, 2002). Os processos pirometalúrgicos podem ser associados, posteriormente, a processos hidrometalúrgicos e eletroquímicos, na recuperação de metais (MENETTI *et al.*, 1996)

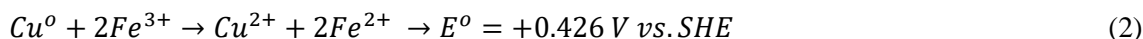
De acordo com Moraes (2011), na hidrometalurgia a extração de metais se dá pelo contato de soluções com fases sólidas. Posteriormente, as lixívias resultantes são tratadas por processos de precipitação, extração por solventes, cementação e troca iônica para separar e concentrar os metais de interesse. Uma vez de posse de soluções concentradas e purificadas, os metais em solução são eletrorrecuperados ou reduzidos quimicamente, para obtê-los em suas formas metálicas, ou por cristalização para recuperá-los em suas formas de sais. (CUI e ZHANG, 2008; VIVAS, *et al.*, 2013). Dentre os processos hidrometalúrgicos, a cianetação é tradicionalmente usada na extração dos metais preciosos. Entretanto, considerando a toxicidade do cianeto e o fato do uso ou transporte de cianeto ser proibido em alguns países, se faz necessário investir em novas rotas alternativas que não contemplem a utilização desse reagente.

Segundo Guzman (1999), a cianetação é realizada, de forma efetiva, considerando a utilização apropriada de diferentes variáveis de processo, tais como concentração de cianeto e de oxigênio dissolvido, pH, temperatura e velocidade de agitação. O processo de cianetação baseia-se na capacidade do cianeto em formar um complexo estável com o ouro, como ilustrado na reação 1 (CIMINELLI, 2002):



Segundo Pombo (2006), a desvantagem da cianetação é devido à sua alta toxicidade quando disponibilizado no meio ambiente, quer sob a forma de cianeto livre ou de gás cianídrico, esse último é um gás letal para quem o mauseia.

A biolixiviação é uma alternativa promissora, pois não requer elevado consumo energético e possui baixo custo de implementação e de operação. No processo de bio-extração de metais, os micro-organismos são os responsáveis pela geração do agente oxidante no sistema reacional (Fe^{3+}) a partir da oxidação de Fe^{2+} que pode ser adicionado ao sistema tanto na forma solúvel ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ou insolúvel (FeS_2). Brandl *et al.*, 2001, 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 método de dissolução dos metais contidos em sucatas eletrônicas é similar ao mecanismo de dissolução de sulfetos minerais, a exemplo da oxidação do cobre (Equação 2) na qual o Fe^{3+} , liberado no sistema a partir da ação oxidante das bactérias, oxida o cobre metálico a Cu^{2+} . O papel dos micro-organismos, nesse caso, é reoxidar 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 (*i.e.*, obtêm energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos), autotróficos (*i.e.*, 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 $40^\circ C$), termófilos moderados ($40^\circ - 55^\circ C$) e termófilos extremos ($55^\circ - 80^\circ C$) (SHIPPERS, 2007).

A biolixiviação é um processo biológico e, portanto, vários fatores (*i.e.*, pH, Eh, nutrientes, disponibilidade de O_2 e CO_2 e temperatura) influenciam no crescimento e atividade dos micro-organismos presentes no processo. Em função disso, eles atuam diretamente no processo de recuperação de metais de base e preciosos que estão presentes nas sucatas eletrônicas. De acordo com Yamane (2012), a influência de cada fator no processo bio-extrativo depende das condições operacionais que estão sendo utilizadas.

2. OBJETIVOS

Este estudo tem por objetivo informar a respeito dos procedimentos experimentais da biolixiviação de uma amostra de sucata eletro-eletrônica, visando à extração de metais de base pela utilização de íons férricos gerados biologicamente.

3. METODOLOGIA

Como primeira parte do trabalho, apresentada na XXVII Jornada de Iniciação Científica e III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, foram coletadas partes, visivelmente, ricas em metais preciosos, por meios físicos, a partir de placas de circuitos impressos. Após cominuição 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: Cu 64,9%, Ni 1,3%, Zn 27,0%, Al 1,4%, Si 1,1%, Ti 0,12, Fe 1,2%, Sn 1,8%, Ba 0,34%, Pb 0,56% e W 0,11%.

O experimento de bio-extração de metais foi conduzido em 8 frascos Erlenmeyer com capacidade para 250 mL, contendo 5 g sucata finamente cominuída, $33,3 \text{ g.L}^{-1}$ de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,

90 mL de solução MKM [(NH₄)₂SO₄: 0,08 g.L⁻¹; MgSO₄.7H₂O: 0,08 g.L⁻¹; K₂HPO₄: 0,008 g.L⁻¹] pH 1,8, 5 mL de cultivo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e 5 mL de *Leptospirillum ferrooxidans*.

Os ensaios foram realizados em duplicatas, utilizando frascos de sacrifício e o controle foi feito em frascos nos quais não foram adicionados micro-organismos, contendo uma solução ácida de Fe₂(SO₄)₃ a 23,96 g.L⁻¹. Os frascos foram submetidos à agitação orbital de 150 rpm e temperatura de 30°C por um período de 48 horas, sendo a primeira duplicata retirada com 30 minutos de ensaio, a segunda duplicata com 60 minutos de ensaio, a terceira com 24 horas de ensaio e, por fim, a quarta duplicata com 48 horas.

Com a continuidade dos testes em escala semipiloto de bio-extração dos metais de base, a fase sólida, após remoção dos metais preciosos (*i.e.*, Au, Pt, Pd e Ag), por cianetação intensiva, é colocada em um tambor sextavado rotatório, construído em polipropileno, cujas paredes são dotadas de orifícios (*i.e.*, d<1mm) para um melhor transporte de massas entre a solução lixiviante e o substrato metálico. Os demais procedimentos experimentais de acompanhamento do processo bio-extrativo, seguem os utilizados nos testes *in vitro*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o andamento dos ensaios, quer *in vitro* ou na escala semipiloto de bio-extração de metais, uma mudança de coloração nas lixívias dos frascos é evidente, considerando as condições experimentais pré-estabelecidas. Essa mudança de coloração ocorre devido aos processos de solubilização dos referidos metais, através da ação dos íons férricos, gerados via atuação dos micro-organismos oxidantes dos íons ferrosos, presentes na solução lixiviante.

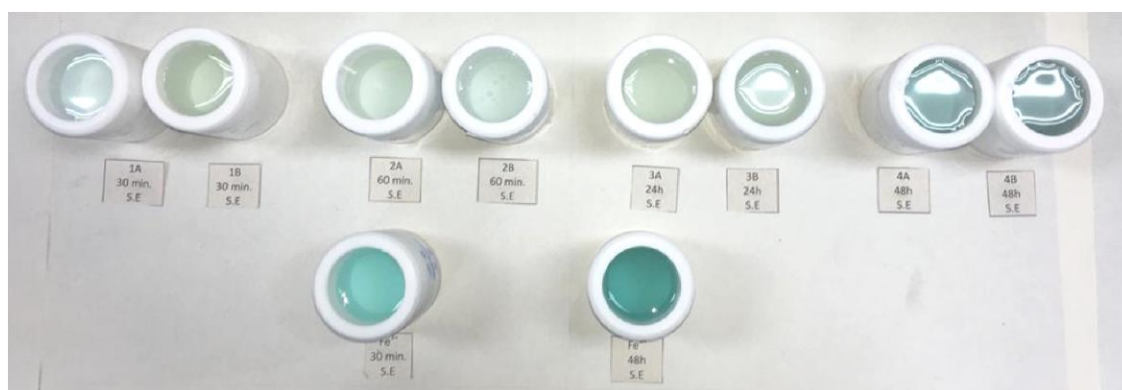


Figura 1. Da esquerda para a direita na parte superior, observa-se alíquotas de lixívia amostradas em função do avanço do tempo de processo. Na parte inferior da figura, nota-se duas alíquotas referentes à lixiviação férrica. A da esquerda foi amostrada após 30 minutos de ensaio e a da direita, após 48 horas.

Inicialmente, foi observada a intensificação da coloração azul, típica da dissolução de cobre metálico, com formação de sulfato cúprico (*i.e.*, CuSO₄), elemento majoritário nas sucatas eletrônicas. À exceção do níquel, presente em teor visivelmente menor, em comparação ao teor de cobre, os demais metais disponibilizados não agregam mudança de coloração na lixívia no decorrer do processo bio-extrativo.

5. CONCLUSÕES

A partir dos ensaios que estão sendo realizados, nas escalas supramencionadas (*i.e.*, testes *in vitro* e em escala semipiloto) estima-se a total solubilização dos metais de base a partir da ação dos íon férricos que são, continuamente, mantidos no meio lixiviante pela ação dos micro-organismos. A coloração azulada observada na solução, que se intensifica no decorrer dos ensaios bio-extrativos, é um dado qualitativo que demonstra a solubilização do cobre, elemento

majoritário nas amostras metálicas de sucatas eletrônicas frequentemente disponibilizadas. Com a continuidade dos testes bio-extrativos, será possível avaliar, quantitativamente, a eficiência e a cinética de extração de todos os constituintes metálicos.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e ao Agiel/CIDE pela oportunidade, ao meu orientador Dr. Luis Sobral pelos conhecimentos transmitidos, e a todos que, direta ou indiretamente, vêm contribuindo para a realização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHUTTA, M. Khurram S.; OMAR, Adnan; YANG, Xiaozhe. Electronic Waste: A Growing Concern in Today's Environment. **Economics Research International**, USA, p. 1-5, abr. 2011. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/ecri/2011/474230/>>. Acesso em: 04 jun. 2019.

BRANDL, H., FARAMARZI, M. A. Microbe-metal-interaction for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste. **China Particuology**, v. 4, n.2, p.93-97, 2006.

CAPONERO, J. **Reciclagem de Pneus**. Tese de Doutorado- Escola Politécnica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, 2002.

CHOI, M-S., CHO, K-S., KIM, D-S., KIM, D-J. Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **J. Environ. Sci. Health, Part A, Environ. Sci. Eng. Toxic. Hazard**, v. A39, n.11, p. 1-10, 2004.

CIMINELLI, V.S.T.; GOMES A.D.G. **Princípios da Cianetação**. In: Extração do Ouro Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. TRINDADE R.B.E.; FILHO, O.B. (Editores). CETEM – Centro de Tecnologia Ambiental, p. 51-82, 2002, p.70

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 158,228–256, 2008.

GUO, J., GUO, J., XU, Z. Recycling of non-metallic fractions from waste printed boards: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, n.2-3, p.567-590, 2009.

GUZMAN, L.; SEGARRA, M.; CHIMENOS, J.M.; CABOT, P. L.; ESPIELL, F. Electrochemistry of Conventional Gold Cyanidation. **Electrochemical Acta**, vol.44, p.2625-2632, 1999.

HOFFMANN, J. E. Recovering Precious Metals from Electronic Scraps. **JOM**, July, 1992.

HUANG, K., GUO, J. & XU, Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 399-408, 2009.

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.

JIE, G.; YING-SHUN, L.; MAI-XI, L. Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis. **Journal of analytical and applied Pyrolysis**, vol. 83, p.185-189, 2008.

KANG, H.-Y. & SHOENUNG, J. M. Electronic waste recycling: A review of U. S. infrastructure and technology options. **Resources Conservation & Recycling**, v. 45, p.368-400, 2005.

MORAES, V. T. **Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos**. Tese (doutorado)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Dep de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

MENETTI, R. P.; CHAVES, A. P.; TENÓRIO, J. A. S. Obtenção de Concentrados Metálicos Não ferrosos a partir de Sucata Eletrônica. In: **Anais do 51º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, vol. 4. Porto Alegre, RS. 1996, P.75.

OLIVEIRA, D. M.; SOBRAL, L. G. S. Mineração Urbana. **A Saída para a Reciclagem de Valores Metálicos de Fontes Não-renováveis**. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, 09 de Agosto de 2012.

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;

VEIT, H. M., BERNARDES, A. M., FERREIRA, J. Z., TENÓRIO, J. A. S., MALFATTI, C. F. Recovery of Copper from Printed Circuit Boards Scraps by Mechanical Processing and Electrometallurgy. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p.1704-1709, 2006.

VIVAS, C. R.; COSTA, P. F. Tomada de Decisão na Escolha do Processo de Reciclagem e na Recuperação de Metais das Placas Eletrônicas através da Análise Hierárquica. **IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Salvador/BA**. Universidade Estadual de Santa Cruz- UESC, 25 a 28 de Novembro de 2013

YAMANI, Luciana Harue. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico**. 2012 p. 19. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.