

# Bioextração de Metais de Base a partir de Sucatas Eletrônicas

## Base Metals bio-extraction out of Electronic Scrap

**Naiara Soares Bello**

Bolsista Capacitação Institucional, Bióloga

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Supervisor, Engenheiro Químico, D.Sc.

### Resumo

No presente estudo utilizou-se micro-organismos mesofílicos e micro-organismos termofílicos moderados, oxidantes de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) na bio-extração do cobre e do níquel constituintes de Placas de Circuito Impresso. Nesse processo, extraiu-se 94,70% de níquel e 63,50% de cobre em ensaios que tiveram seis horas de duração. A solubilização dos metais ocorreu a partir da sua oxidação pelo íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) presente na solução que, ao oxidar o metal, era reduzido a íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Os micro-organismos atuaram tanto na produção do íon férrico para dar início ao processo, quanto na regeneração desse agente oxidante.

### Palavras-chave

Sucata eletrônica; Reciclagem; Biolixiviação; Cobre; Níquel.

### Abstract

In the present study mesophilic and moderate thermophilic microorganisms were used for oxidizing ferrous ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ) during the bio-extraction of copper and nickel constituents of Printed Circuit Boards. In this procedure, 94.70% of nickel and 63.50% copper were extracted within six hours of leaching test. The solubilisation of those metals took place by the ferric ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ) present in the solution, which are reduced to ferrous ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ) in such oxidation processes. The microorganisms acted for producing the ferric ions, to start the bioleaching process, and in the regeneration of this oxidizing agent as such.

**Key words:** Electronic scraps; Recycling; bioleaching; copper; nickel.

## 1. Introdução

Lixo eletrônico, sucata ou resíduo eletrônico são os termos comumente utilizados para equipamentos eletrônicos quando estes se tornam obsoletos e são, posteriormente, descartados no meio ambiente (SANTOS *et al.*, 2011).

Devido à acelerada obsolescência dos equipamentos eletrônicos, tanto nos países desenvolvidos quanto nos em desenvolvimento, o descarte desses resíduos sólidos tem sido o que mais cresce no mundo, fazendo com que isso se torne um problema cada vez mais expressivo.

Os resíduos de equipamentos eletrônicos são constituídos, basicamente, por materiais metálicos e poliméricos, onde apresentam em sua constituição um número significativo de 60 elementos diferentes, com distintas características físico-químicas, variando entre metais preciosos até elementos recalcitrantes, a exemplo de cádmio, chumbo, selênio etc., que, se dispostos no meio ambiente, se configuram como uma grande ameaça à saúde humana. As placas de circuito impresso, basicamente contêm 28% de metal, 23% de plástico e 49% de materiais cerâmicos (ZHOU, *et al.*, 2010). Quando este resíduo eletrônico é descartado em aterros, existe grande possibilidade desses metais, presentes na sucata eletrônica, sofrerem lixiviação para o solo e lençóis freáticos.

Reciclar o resíduo eletrônico significa contribuir para a preservação do meio ambiente, além de reduzir a extração de recursos naturais não renováveis como, por exemplo, o cobre e o níquel que podem ser recuperados a partir de processos piro ou hidrometalúrgicos.

Neste estudo será abordado somente o tratamento das placas de circuito impresso (PCI) pelo uso do processo biohidrometalúrgico que consiste na utilização de micro-organismos na extração de metais de base. Essa rota tem sido alvo de inúmeros estudos realizados nos últimos anos. Esse processo é uma alternativa promissora, pois não requer elevado consumo energético (quando comparado ao processo pirometalúrgico) 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 re-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 ~40° C), termófilos moderados (~40 - ~55° C) e termófilos extremos (~55 - ~80°C) (SCHIPPERS, 2007).

De acordo com Crundwell (2003) e Watling (2006), o processo de bio-extrativo consiste de uma série de reações químicas e bioquímicas que solubilizam o metal. Durante a oxidação química do metal, o íon férrico é transformado em íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ). A função do micro-organismo, neste caso, é oxidar o íon ferroso a íon férrico, regenerando, desta forma, esse agente oxidante. Esse processo, amplamente estudado e aplicado no setor mineral tem sido alvo de estudos para aplicação na extração de metais a partir de sucata eletrônica.

## 2. Objetivo

Realizar a extração de cobre e níquel a partir de placas de circuito impresso de computadores inservíveis utilizando micro-organismos oxidantes de íons ferrosos na produção de agente oxidante.

### 2.1. Sucata Eletrônica

Neste estudo foi utilizada uma amostra de sucata eletrônica, mais precisamente, placas de circuito impresso (PCIs) de computadores inservíveis. Foram coletadas, manualmente, as partes metálicas da PCIs, que, após processo de cianetação (dados não mostrados, publicados por Bello *et al.*, 2015) para remoção do ouro contido, foram 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 emissão ótica c/ plasma induzido, tendo sido encontrados: 0,848% de Níquel, 62,5% de Cobre, além de Zinco (0,85%), Ferro (0,03%) e Alumínio (0,015%) que não estão contemplados nesse estudo.

### 2.2. Micro-organismos

Foram utilizadas duas culturas de microrganismos mesófilos (*Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*) e um cultivo misto composto pelos micro-organismos termófilos moderados *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* e *Acidimicrobium ferrooxidans*.

Previamente à realização dos ensaios de bio-extração, os micro-organismos foram submetidos ao processo de adaptação ao meio contendo sucata, que ocorreu através do crescimento dos micro-organismos, a partir de subcultivos sucessivos, nos quais a cada nova propagação aumentava-se a razão sólido/líquido (sucata/meio de cultivo) no cultivo, que iniciou com 1 g/L e alcançou-se 50 g/L. Utilizou-se o meio de cultura 9K (Garcia Jr, 1991), o qual apresenta a seguinte composição:  $(NH_4)_2SO_4$ : 3,0 g.L<sup>-1</sup>;  $K_2HPO_4$ : 0,5 g.L<sup>-1</sup>;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ : 0,5 g.L<sup>-1</sup>; KCl: 0,1 g.L<sup>-1</sup>;  $Ca(NO_3)_2$  0,01 g.L<sup>-1</sup>;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ : 25 g.L<sup>-1</sup>,  $S^0$  10 g.L<sup>-1</sup> e  $H_2SO_4$  para o ajuste de pH em 1,8. Os frascos

*Erlenmeyer* contendo os cultivos foram incubados sob agitação orbital de 150 rpm, numa temperatura de 35°C para os cultivos de mesófilos e de 50°C para os cultivos de termófilos moderados.

O crescimento da população microbiana era acompanhado a partir da observação em microscópio óptico e contagem em Câmara de Thoma. Uma nova propagação era realizada quando a contagem celular atingia a ordem de  $10^7$  células por mililitro de cultivo, o que ocorria a cada 3 ou 5 dias. Em cada novo subcultivo, era adicionado 10% v/v de inóculo (cultivo anterior) ao meio fresco com uma relação sólido/líquido superior ao cultivo anterior. Uma vez adaptados, os cultivos foram empregados nos ensaios de bio-extração de cobre e níquel.

### 2.3. Experimentos de bio-extração de cobre e níquel

Os ensaios de bio-extração de metais foram conduzidos, em escala de bancada, em frascos *Erlenmeyers* de 250 mL de capacidade, contendo 90 mL de meio 9K contendo  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , com o pH ajustado para 1,8; 5% m/v de sucata; e inóculo numa proporção de 10% v/v. Os frascos foram incubados sob temperatura apropriada para cada cultivo misto, isto é, 35°C para as mesófilas e 50°C para as termófilas moderadas e sob agitação de 150 rpm. Os ensaios foram realizados em triplicata e com duração de 6 horas.

## 3. Resultados e Discussão

Após 6 horas de experimento, extraiu-se 94,70% de níquel e 63,50% de cobre nos ensaios nos quais foram inoculados micro-organismos termofílicos moderados (incubados a 50°C) e 30,98% de níquel e 0,39% de cobre nos ensaios onde atuaram os micro-organismos mesofílicos (incubados a 50°C). A Figura 1 apresenta os dados de extração desses metais.

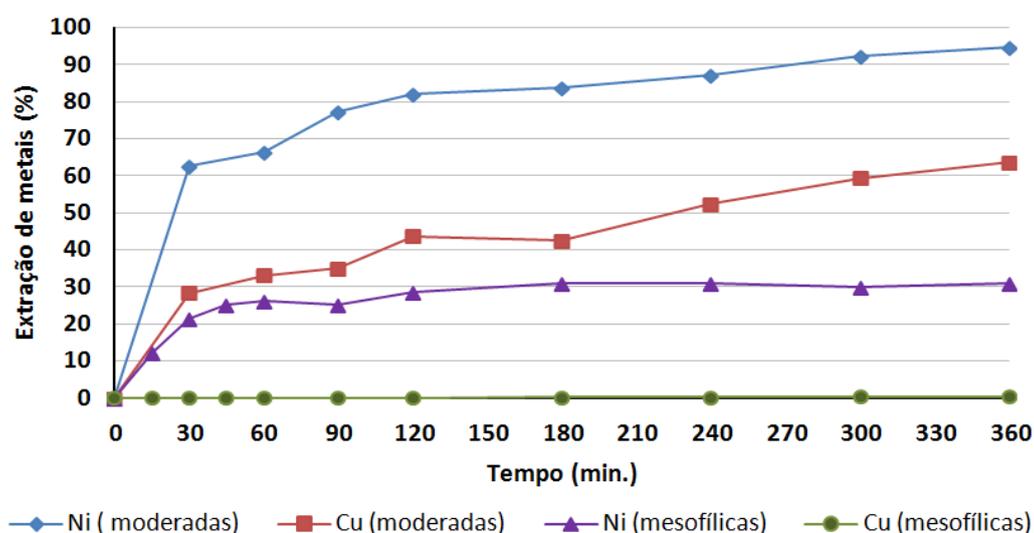


Figura 1. Extração de cobre e níquel a partir das placas de circuito impresso.

Nota-se, que para ambas as temperaturas empregadas nos ensaios, a extração de Níquel foi superior à extração de cobre. Isso ocorreu porque o níquel é mais facilmente oxidado pelo íon férrico. As Equações 2 e 3 mostram as reações envolvidas nesse processo.



Observa-se que o potencial da reação de oxidação de níquel é mais positivo, o que significa que ela é mais espontânea que a reação de oxidação de cobre pelo íon férrico.

Nos ensaios nos quais adicionou-se micro-organismos termofílicos moderados e empregou-se a temperatura de 50°C, ocorreu, a formação de um precipitado de coloração amarelada. A análise do sólido remanescente, feita por Difração de Raios-X (Figura 2) mostrou que tratava-se de jarosita e sua formação se intensificava com o passar do tempo de experimento.

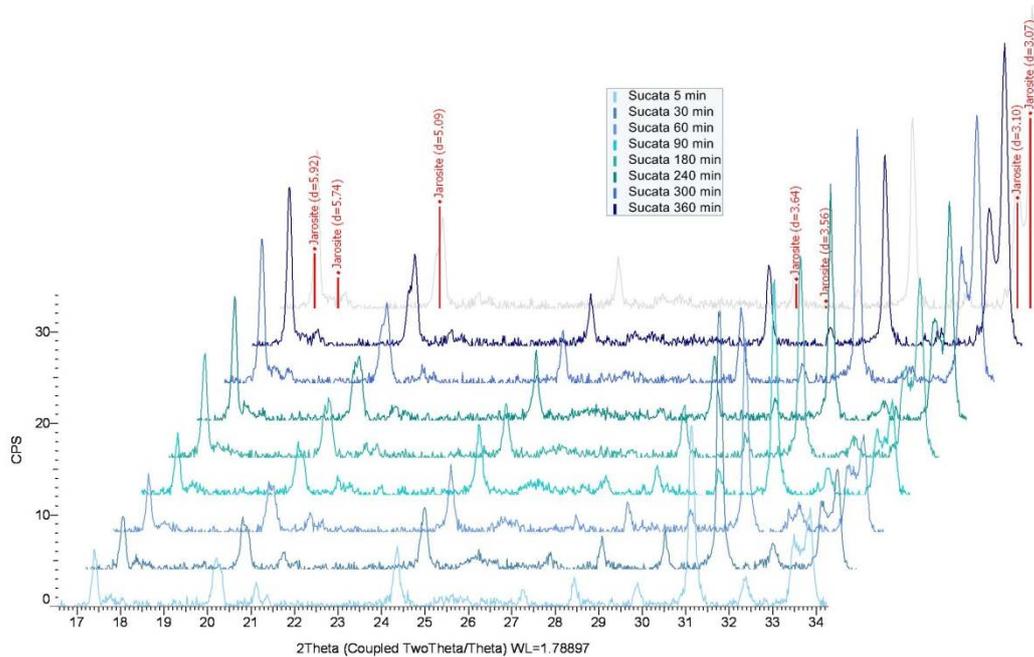
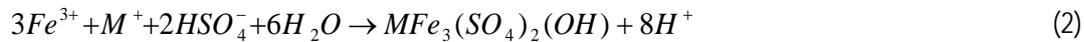


Figura 2. Espectros de Difração de Raios-X que ilustram a formação de jarosita com o aumento do tempo de lixiviação nos ensaios contendo micro-organismos termofílicos moderados (50°C).

De acordo com Daoud e Karamanev (2006) e Leahy e Schawrz (2009), dentre os precipitados férricos formados durante os processos biohidrometalúrgicos está a jarosita, um oxi-sulfato duplo de ferro, cuja, pode ocorrer conforme a Equação 4, onde M pode ser  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NH$ ,  $Ag^+$  ou  $H_3O^+$ .



O aumento da temperatura nos processos biohidrometalúrgicos, influencia, consideravelmente, na precipitação das espécies iônicas de ferro, isto é, à medida que a temperatura se eleva, ocorre aumento na taxa de formação de jarosita, que possui o inconveniente de aprisionar os metais de interesse em sua estrutura, além de diminuir drasticamente a concentração de agente oxidante no sistema reacional, reduzindo a eficiência do processo.

#### 4. Considerações finais

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

- ✓ Foi possível adaptar as bactérias estudadas ao meio reacional contendo 5% de PCIs;
- ✓ Extraíu-se 94,70% de níquel e 63,50% de cobre utilizando a ação de íons férricos gerados a partir da oxidação dos íons ferrosos pelos micro-organismos termofílicos moderados;
- ✓ Observou-se a formação de jarosita, fato que deve ser foco da continuidade do estudo visto que tal formação pode prejudicar o processo devido à diminuição da concentração de agente oxidante ( $Fe^{3+}$ ) no sistema reacional.

#### 5. Agradecimentos

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao CNPq pela concessão da bolsa de Capacitação Institucional, a COAM pela realização das análises químicas, ao Luis Sobral e a Débora Monteiro pela orientação e a todos os colaboradores do SPMB/CPMA que contribuíram para a realização deste trabalho.

#### 6. Referências Bibliográficas

BELLO N. S.; SANTOS A. L. A. M.; SOBRAL L. G. S.; OLIVEIRA D. M. Extração de Ouro a partir de Placas de Circuito Impresso por Cianetação Intensiva. **Série de Tecnologia Ambiental**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2015.

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.

CRUNDWELL, F.K., How do bacteria interact with minerals? *Hydrometallurgy* v. 71, p. 75–81, 2003;

DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe<sup>2+</sup> oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Minerals Engineering** v. 19, p. 960–967, 2006;

GARCIA JR., O. Isolation and purification of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* from some coal and uranium mines of Brazil. **Revista de Microbiologia**, v. 20, p.1- 6, 1991.

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.

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

SANTOS, F.H.S.; SOUZA, C.E.G. **Séria Tecnologia Ambiental – Resíduos de origem eletrônica**. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, n17, 55P. 2010.

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.

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.

WATLING, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. **Hidrometallurgy**, v. 84, p 81–108, 2006.

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

ZHOU, Y., WU, W., QIU, K., 2010. Recovery of materials from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis and vacuum centrifugal separation. **Waste Management** 30, 2299–2304.