

# BIOLIXIVIAÇÃO DO ZINCO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE COMPUTADOR <sup>1</sup>

Luciana Harue Yamane<sup>2</sup>  
 Denise Croce Romano Espinosa<sup>3</sup>  
 Jorge Alberto Soares Tenório<sup>4</sup>

## Resumo

As placas de circuito impresso são encontradas em quase todos os equipamentos eletro-eletrônicos sendo compostas por polímeros, cerâmicos e metais. Os metais base podem chegar a aproximadamente 35%. O zinco é utilizado pela indústria eletrônica em baterias e soldas, podendo ser um substituto potencial para o estanho e o chumbo. A biolixiviação pode ser aplicada na recuperação de metais base, como o zinco, presente no resíduo eletrônico. O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de lixiviação bacteriana do zinco presente na fração não-magnética de placas de circuito impresso. A parte experimental foi realizada através da cominuição das placas de circuito impresso em moinho de martelos com grelha de 2 mm, seguida de separação magnética. Amostras da fração não-magnética foram utilizadas na etapa de biolixiviação. Para tanto, foram realizados experimentos em frascos agitados utilizando-se a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR sob condições ácidas (pH=1,8), 185 rpm e 30°C. Os parâmetros avaliados foram: concentrações de Zn (ICP-OES), análise da concentração de Fe<sup>2+</sup> (dicromatometria) e medidas de pH. Os resultados mostraram que as bactérias biolixiviaram (55%) do zinco da fração não-magnética após 40 dias.

**Palavras-chave:** Biolixiviação; Zinco; Placas de circuito impresso; Bactérias.

## ZINC BIOLEACHING FROM PRINTED CIRCUIT BOARDS OF COMPUTERS

### Abstract

The printed circuit boards are found in almost all electrical and electronic equipment being composed by polymers, ceramics and metals. The base metals can reach approximately 35%. Zinc is used by the electronics industry in solder and batteries may be a potential substitute for tin and lead. Bioleaching can be applied in the recovery of base metals such as zinc, present in electronic waste. The objective of this work was to evaluate the bacterial leaching process of zinc present in the fraction of non-magnetic of printed circuit boards. The experimental part was performed by comminution of printed circuit boards in hammer mill with 2mm grid, followed by magnetic separation. Samples of non-magnetic fraction were used in experiments bioleaching. For this purpose, experiments were conducted in shake flasks using the bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR under acidic conditions (pH=1.8), 185rpm and 30 °C. The parameters evaluated were: concentration of Zn (ICP-OES), concentration of Fe<sup>2+</sup> (titration) and pH. The results showed that bacteria leach out (55%) of zinc in non-magnetic fraction after 40 days.

**Keywords:** Bioleaching; Zinc; Printed circuit boards; Bacteria.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Doutoranda em Engenharia Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica da USP.

<sup>3</sup> Professora Associada do Dept. Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP.

<sup>4</sup> Professor Titular do Dept. Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP.

## 1 INTRODUÇÃO

A diversidade de materiais encontrados nos resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos dificulta a generalização da sua composição, no entanto, são definidas cinco categorias de materiais: metais ferrosos, metais não-ferrosos, vidro, plásticos e outros materiais.<sup>(1)</sup>

Dentre os metais não-ferrosos, o zinco pode ser encontrado nas placas de circuito em barreiras térmicas (revestimentos de zinco que previnem a degradação térmica), na composição das soldas duras, podendo ser um substituto potencial para o estanho e o chumbo, e em baterias. Também podem fazer parte da composição de retardantes de chama livres de halogênio (borato de zinco).<sup>(2,3)</sup>

Aproximadamente 90% do total de zinco no mundo, no qual estima ser mais de 7 milhões de toneladas, é extraído a partir da esfalerita, ZnS, através de lixiviação eletrolítica e hidrometalurgia.<sup>(4)</sup>

A reciclagem de zinco tornou-se economicamente atrativa no final do século 18 quando o preço do metal foi relativamente alto para a época (350/ton), e desde então o latão reciclado, resíduos de galvanização e placas de impressão passaram a ser fonte zinco secundária.<sup>(5)</sup>

A aplicação da biolixiviação, no qual envolve o uso de microorganismos para solubilização de metais, pode ser uma alternativa aos métodos convencionais na recuperação de metais de interesse.

Avanços no conhecimento sobre a biolixiviação como um processo economicamente viável também podem ser atribuídos a diminuição de minérios de alto teor.<sup>(6)</sup> A possibilidade de recuperar outros metais base, como cobre, alumínio, estanho e chumbo, tornam o resíduo eletrônico um fonte secundária atrativa para recuperar metais base, dentre eles, o zinco.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da adaptação bacteriana e da suplementação de  $Fe^{+2}$  sobre biolixiviação do zinco presente na fração não-magnética de placas de circuito impresso de computadores obsoletos e comparar com a lixiviação química.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Amostras de Placas de Circuito Impresso

As placas de circuito impresso de computadores obsoletos foram cominuídas (<2mm) em moinho de martelos e separadas magneticamente num separador magnético de correias cruzadas, obtendo-se duas frações: magnética e não-magnética.

Amostras obtidas através do quarteamento da fração não-magnética foram utilizadas nos experimentos de biolixiviação por terem concentrado os metais não-ferrosos, como o zinco.

A caracterização da fração não-magnética demonstrou que 3,92% (em peso) correspondem ao zinco.

### 2.2 Microorganismos e Condições de Cultivo

A bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, linhagem LR, foi isolada de licor de lixiviação ácida de minério de urânio.<sup>(7)</sup> Para o crescimento do inóculo microbiano foi empregado o meio de cultura T&K.<sup>(8)</sup>

## 2.3 Processo de Adaptação Bacteriana

O processo de adaptação bacteriana a placa de circuito impresso foi realizado com o aumento gradual de  $2,5\text{g L}^{-1}$  da concentração de placas de circuito impresso (fração não-magnética) a cada repique por um período de 2 meses.

## 2.4 Estudo de Frascos Agitados

Foram utilizados 200 mL de solução lixiviante, densidade de polpa de  $15\text{g L}^{-1}$  e inóculo de 5% (v/v) da solução oxidada de cultivo. A água de evaporação foi repostada a cada amostragem e o pH do meio foi ajustado diariamente durante os ensaios para a faixa 1,8-2,0.

### 2.4.1 Influência da adaptação bacteriana

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adaptação bacteriana sobre a biolixiviação de zinco da fração não-magnética das placas de circuito impresso. Foram utilizados como inóculo bactérias adaptadas e não-adaptadas, e um controle abiótico (sem inóculo bacteriano).

### 2.4.2 Influência da suplementação de $\text{Fe}^{+2}$

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da suplementação de íon ferroso sobre a biolixiviação de zinco da fração não-magnética das placas de circuito impresso.

Foram utilizadas como solução de cultivo apenas a Solução A do meio T&K como condição sem suplementação de  $\text{Fe}^{+2}$  e o meio T&K (composto pela Solução A e B) como condição suplementada com  $\text{Fe}^{+2}$ .

## 2.5 Lixiviação química

O objetivo deste estudo foi comparar a lixiviação química com solução de ácido sulfúrico (pH 1,8) com a biolixiviação.

## 2.6 Parâmetros Analisados

As alíquotas da lixívia foram centrifugadas durante 20 min a 5.000 rpm e o sobrenadante retirado, sendo que 10ml da alíquota foram utilizados na titulometria do ferro e nos 5 ml restantes foram adicionadas 2 gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado e preservado em frasco âmbar a  $4^\circ\text{C}$  até a realização da análise de metais. A concentração de  $\text{Fe}^{+2}$  foi determinada através de titulação com dicromato de potássio.

A determinação da concentração de zinco foi realizada com a fração lixiviada pela técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Os resultados da análise do Zn foram utilizados para determinar a percentual de extração do zinco através da diferença entre a concentração inicial de zinco na fração não-magnética e a concentração na lixívia.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

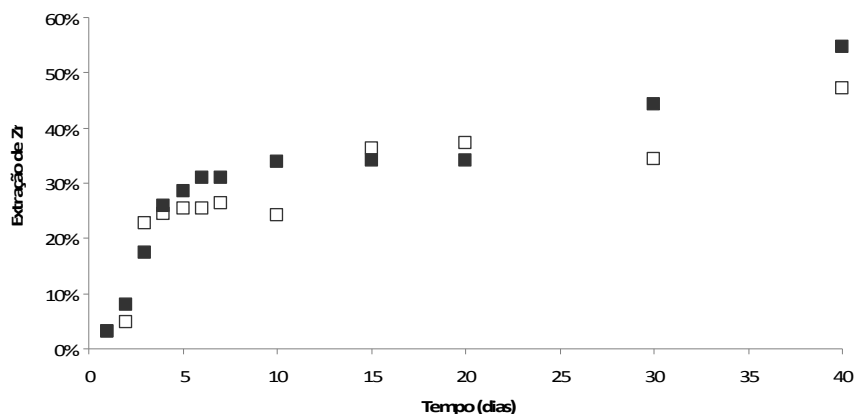
#### 3.1 Influência da Adaptação Bacteriana

Os resultados obtidos na extração de zinco (Fig.1) com bactérias adaptadas mostraram que após 40 dias, a taxa de biolixiviação de zinco obtida foi de 55%.

Estudos de biolixiviação<sup>(9-13)</sup> usando adaptação dos microorganismos são reportados e os resultados mostram que as taxas de recuperação de metais pelas bactérias adaptadas são superiores quando comparadas com as taxas de extração alcançadas com bactérias não-adaptadas. Ilyas et al.<sup>(11)</sup> reportam 83% de biolixiviação de zinco com uma cultura mista adaptada.

Xia et al.<sup>(13)</sup> sugerem que existem diferenças significantes no ataque bacteriano e tolerância ao estresse de ruptura de células bacterianas adaptadas e não adaptadas devido a mudanças nos componentes e estrutura da parede celular.

Os resultados obtidos na extração de zinco são apresentados na Figura 1.

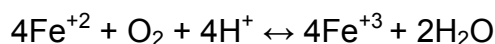


**Figura 1** – Influência da adaptação bacteriana na extração de zinco (■) *A. ferrooxidans*-LR adaptada crescendo com 15g/L de placas de circuito impresso; (□) *A. ferrooxidans*-LR não-adaptada crescendo com 15g/L de placas de circuito impresso.

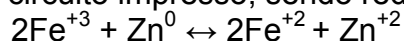
A adaptação bacteriana diminuiu a sensibilidade de *A. ferrooxidans*-LR aos íons zinco gerados o que aumenta a taxa de biolixiviação de zinco, porém os resultados obtidos com bactérias adaptadas (55% de extração) foram inferiores aos reportados na literatura científica, provavelmente devido a concentração de íons metálicos (principalmente  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ) também presentes na placa de circuito impresso no meio, terem tido efeito inibitório sobre a atividade da bactéria. Isso ocorreu devido o processo de adaptação não ter conseguido diminuir a tolerância bacteriana acima das concentrações lixiviadas.

#### 3.2 Influência da Suplementação de Íon Ferroso

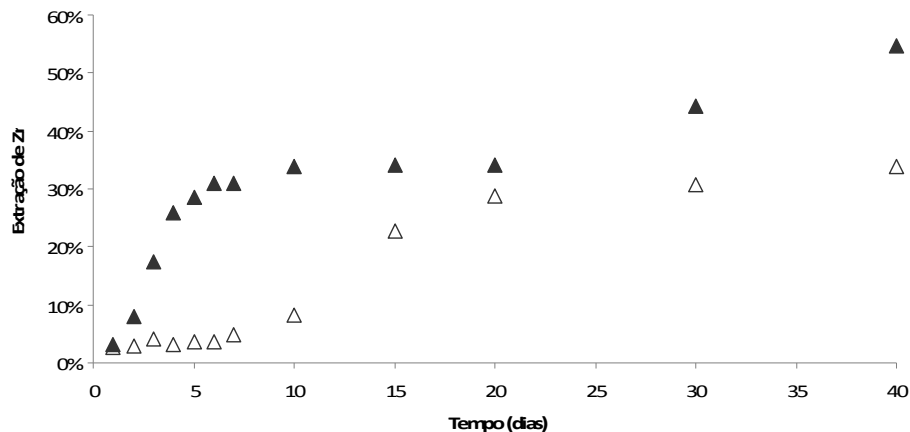
No processo de biolixiviação, a bactéria *A. ferrooxidans* oxida o  $\text{Fe}^{+2}$  em  $\text{Fe}^{+3}$  consumindo  $\text{H}^{+}$ ,<sup>(14)</sup> como mostra a equação abaixo.



O íon férrico produzido oxida o zinco presente na fração não-magnética da placa de circuito impresso, sendo reduzido em  $\text{Fe}^{+2}$  como mostra a equação abaixo:



A Figura 2 mostra os resultados da influência da suplementação de ferro na extração de zinco.



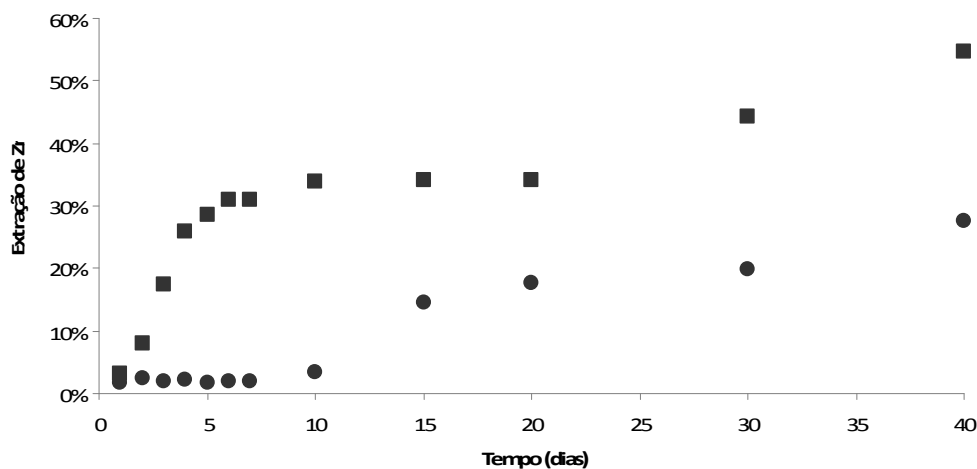
**Figura 2** – Influência da suplementação de íon ferroso na extração de zinco (▲) *A. ferrooxidans*-LR adaptada crescendo com 15g/L de placas de circuito impresso em meio T&K (suplementado com íon ferroso); (△) *A. ferrooxidans*-LR adaptada crescendo com 15g/L de placas de circuito impresso em meio sem suplementação de íon ferroso (Solução A do meio T&k).

Os resultados (Figura 2) mostram que a bioextração de zinco com meio T&K (suplementado com íon ferroso) foi 21% maior comparado com o meio inoculado sem Fe<sup>+2</sup>, devido ao fato do mecanismo direto bacteriano ser baseado na oxidação do íon ferroso.<sup>(15)</sup>

Resultados similares foram obtidos em estudos sem suplementação de Fe<sup>+2</sup> no processo de biolixiviação usando frascos agitados.<sup>(13,16,17)</sup>

### 3.3 Lixiviação Química

O ensaio de lixiviação química foi realizado visando avaliar a influência do meio ácido sobre a biolixiviação, sendo o controle abiótico. O resultado obtido na extração de zinco através da lixiviação química com ácido sulfúrico (pH 1,8) comparada com a biolixiviação é apresentada na Figura 3.

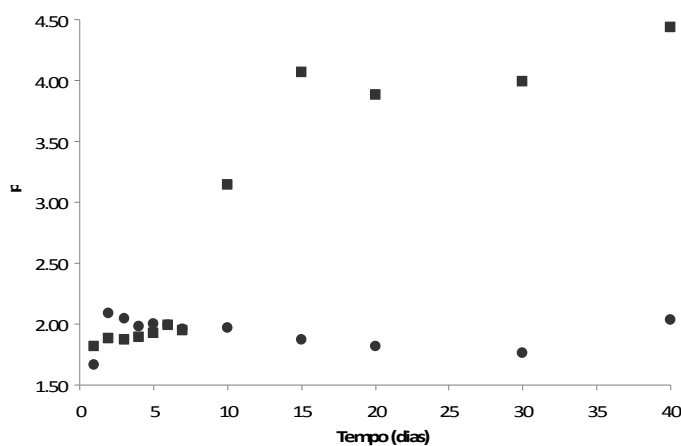


**Figura 3** – Biolixiviação versus Lixiviação química na extração de zinco (■) *A. ferrooxidans*-LR adaptada crescendo com 15g/L de placas de circuito impresso em meio T&K (suplementado com íon ferroso); (●) Lixiviação química de 15g/L de placas de circuito impresso com solução de ácido sulfúrico pH 1,8 (controle abiótico).

Na Figura 3 pode ser observado que a lixiviação química do zinco apresentou um valor final de extração de 28%, indicando menor taxa quando comparada ao resultado obtido com a biolixiviação (55%). Também pode ser observado na Figura 3 que a solubilização do zinco na lixiviação química ocorre de forma acentuada apenas após o 10<sup>o</sup> dia do ensaio, indicando que a solubilização de zinco promovida pela atividade bacteriana também acelera o processo.

A solubilização do zinco na lixiviação química decorreu principalmente devido o pH baixo (1,8-2,0, Figura 4), porém a inoculação de bactérias proporcionaram aumento da solubilização do zinco no processo de biolixiviação.

Esse resultado demonstra que o meio ácido é um fator contribuinte na extração do zinco. Segundo Chartier e Couillard,<sup>(18)</sup> o pH é o principal fator que controla a solubilização do zinco.



**Figura 4** – Variação de pH da biolixiviação versus lixiviação química (■) *A. ferrooxidans*-LR adaptada crescendo com 15g/L de placas de circuito impresso em meio T&K (suplementado com íon ferroso); (●) Lixiviação química de 15g/L de placas de circuito impresso com solução de ácido sulfúrico pH 1,8 (controle abiótico).

Resultados similares de extração de zinco foram obtidos por Xiu e Zhang<sup>(19)</sup> em estudo comparativo de recuperação eletrocinética de metais a partir de placas de circuito impresso reportando 32% de recuperação de zinco.

## 4 CONCLUSÃO

A adaptação bacteriana aumenta a taxa de extração de zinco, pois aumenta a tolerância bacteriana aos íons metálicos gerados durante o processo de biolixiviação das placas de circuito impresso.

A suplementação do meio biolixivante com íon ferroso promove aumento da taxa de solubilização do zinco, reforçando a importância do mecanismo de oxidação metálica promovido pelo íon férrico produzido.

A lixiviação química do zinco promovida pelo meio em ácido sulfúrico é um fator contribuinte na extração do zinco, porém a taxa de extração é inferior a biolixiviação.



## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pela concessão da bolsa de doutorado (processo n° 08/53254-1) e auxílio à pesquisa (processo n° 10/51009-0).

## REFERÊNCIAS

- 1 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. doi:10.1016/j.wasman.2010.10.02 (in press).
- 2 COOMBS Jr, C. F. Printed Circuit Handbook. McGraw-Hill Handbooks. Sixth edition. 2008. p.45-6.
- 3 ARANHA NETO, E.A.C. Solda Estanho-Chumbo – Aplicações na Eletrônica. Acesso em 01/02/2011. Disponível em: www.eletrica.ufpr.br
- 4 KAEWKANNETRA, P.; GARCIA-GARCIA, F.J.; CHIU, T.Y. Bioleaching of zinc from gold ores using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials Volume 16, Number 4, August 2009, p. 368.
- 5 GORDON, R.B.; GRAEDEL, T.E.; BERTRAM, M.; FUSE, K.; LIFSET, R.; RECHBERGER, H.; SPATARI, S. The characterization of technological zinc cycles. Resources, Conservation and Recycling 39 (2003) 107-135
- 6 VALDÍVIA, D. N. U.; CHAVES, A. P. Influence of flotation compounds on the bioleaching process using *Thiobacillus ferrooxidans*, in: CIMINELLI, V.; GARCIA Jr., O. (Eds.), Biohydrometallurgy: fundamentals, technology and sustainable development, first ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 159-166, 2001.
- 7 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.
- 8 TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans* - Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison CO<sub>2</sub> fixation and iron oxidation as measures of growth. Archives of Microbiology, v. 88, p. 285-298, 1973.
- 9 HAGHSHENAS, D.F.; ALAMDARI, E.K.; TORKMAHALLEH, M. A.; BONAKDARPOUR, B.; NASERNEJAD, B. Adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* to High Grade Sphalerite Concentrate. Minerals Engineering, vol.22, pages 1299-1306. 2009.
- 10 HORTA, D.G. Influência da Adição da Espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* e de Íons Cl<sup>-</sup> na Dissolução da Calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>). Dissertação de mestrado. Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista. 2008.
- 11 ILYAS, S.; ANWAR, M. A.; NIAZI, S. B.; GHOURI, M. A. Bioleaching of Metals from Electronic Scrap by Moderately Thermophilic Acidophilic Bacteria. Hidrometallurgy, vol. 88, issue 1-4, pages 180-188. 2007.
- 12 Li, H.M.; Ke, J.J. Influence of Ni<sup>+2</sup> and Mg<sup>+2</sup> on the growth and activity of Cu<sup>+2</sup>-adapted *Thiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy. 61, 151-156, 2001.
- 13 XIA, L.; XINXING, L.; ZENG, J.; YIN, C.; GAO, J.; LIU, J. QIU, G. Mechanism of Enhanced Bioleaching Efficiency of *Acidithiobacillus ferrooxidans* after Adaptation with Chalcopyrite. Hydrometallurgy. Vol. 92, pages 95-101. 2008.
- 14 YANG, T.; XU, Z.; WEN, J.; YANG, L. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy. 97 (1-2), 29-32. 2009.
- 15 SAND, W.; GEHRKE, T.; JOZSA, P. G.; SCHIPPERS, A. (Bio)chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. Hydrometallurgy, v. 59, p.159-175, 2001.
- 16 ROHWERDER, T.; GEHRKE, T.; KINZLER, K.; SAND, W. Bioleaching review part A - progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. Appl. Microbiol. Biotechnol, v. 63, p.239-248, 2003.



- 17 BEVILAQUA, D.; LEITE, A. L. L. C.; GARCIA JR., O.; TUOVINEN, O. H. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 587-592, 2002.
- 18 CHARTIER, M. & COUILLARD, D. Biological processes: the effects of initial pH, percentage inoculum and nutrient enrichment on the solubilization of sediment bound metals. *Water, air & soil pollution: an international journal of environmental pollution*, Dordrecht, v. 96, p. 249-267, 1997.
- 19 XIU, F-R. & ZHANG, F-S. Electrokinetic recovery of Cd, Cr, As, Ni, Zn and Mn from waste printed circuit boards: Effect of assisting agents. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 191–196.