

EFEITO DA DENSIDADE DE POLPA E DO VOLUME DE INÓCULO SOBRE A BIOLIXIVIAÇÃO DE METAIS PRESENTES NAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO¹

Luciana Harue Yamane²
Denise Croce Romano Espinosa³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴

Resumo

Dentre os resíduos eletrônicos, as placas de circuito impresso, que são encontradas em todos os equipamentos eletro-eletrônicos, despertam maior interesse no que diz respeito a reciclagem, devido a presença de metais. Os métodos convencionais de reciclagem de placas de circuito impresso envolvem rotas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas, porém a biometalurgia pode ser uma rota alternativa na recuperação dos metais de interesse econômico. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da densidade de polpa e do volume de inóculo sobre a biolixiviação dos metais presentes nas placas de circuito impresso de computador. Para tanto foi realizado um estudo de frascos agitados contendo 200 mL de solução lixiviante (Meio T&K) a 180 rpm de velocidade de rotação inoculado com a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR adaptada. No ensaio sobre o efeito da densidade de polpa foram avaliadas seis condições, sendo: 15 gL⁻¹; 22,5 gL⁻¹; 30 gL⁻¹; 45 gL⁻¹; 60 gL⁻¹; 75 gL⁻¹ e respectivos controles abióticos. No ensaio sobre a influência do volume de inóculo foram inoculados diferentes volumes, sendo (%v/v): 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e controle abiótico. Os resultados demonstraram que nas condições ótimas determinadas no estudo (15gL⁻¹; 10%v/v inóculo) foi biolixiviado 99% do cobre e 50% do alumínio. O zinco foi 100% lixiviado, porém a extração ocorreu somente pela lixiviação promovido pelo meio ácido, assim como o chumbo (extração inferior a 50%) e estanho (extração inferior a 20%).

Palavras-chave: Metais; Biolixiviação; Densidade de polpa; Inóculo; *A. ferrooxidans*-LR.

EFFECT OF PULP DENSITY AND INOCULUMS VOLUME ON METALS BIOLEACHING FROM PRINTED CIRCUIT BOARDS

Abstract

Among the e-waste, printed circuit boards, which are found in all electrical and electronic equipment, are more interesting with regard to recycling, due to presence of metals. Conventional methods for recycling of printed circuit boards involve hydrometallurgical and pyrometallurgical routes, but biometallurgy can be an alternative route in the recovery of metals of economic interest. The aim of this study was to evaluate the effect of pulp density and inoculums volume on metals bioleaching from printed circuit board of computers. For this, shake flasks studies containing 200 mL of leaching solution (medium T&K) at 180 rpm rotation speed, inoculated with adapted bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR were performed. In the study of effect of pulp density, 6 conditions were evaluated: 15 gL⁻¹, 22.5 gL⁻¹; 30 gL⁻¹; 45 gL⁻¹; 60 gL⁻¹; 75 gL⁻¹ and respective abiotic controls. In the study of effect of the inoculum volume, different volumes were inoculated (%v/v): 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 and abiotic control run in parallel. The results showed that optimum conditions determined in the studies (15gL⁻¹, 10%v/v inoculums) leach out 99% of copper and 50% of aluminum. Zinc was 100% leached, but only by the extraction promoted by acid leaching, and the lead (less than 50% extraction) and Tin (less than 20% extraction).

Keywords: Metals; Bioleaching; Pulp density; Inoculums; *A.ferrooxidans*-LR.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutoranda em Engenharia Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica da USP.

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

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

1 INTRODUÇÃO

O consumo de produtos eletroeletrônicos, em especial de computadores pessoais, aliado ao rápido avanço tecnológico, diminui a vida útil dos equipamentos a cada nova geração e o intenso marketing gera um rápido processo de substituição.^(1,2) Este fenômeno resulta no acúmulo de toneladas de resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos, como computadores, televisores, aparelhos de som, celulares, entre outros produtos eletrônicos.

Segundo Ribeiro,⁽³⁾ a geração atual (2011) de REEE no Brasil (celulares, televisores, computadores, rádios, máquinas de lavar roupa, geladeira e *freezer*) é de 678.960 t/ano, e estima-se que o acúmulo entre 2001 a 2030 será de 22,4 milhões de toneladas.

A placa de circuito impresso, plataforma no quais componentes como chips semicondutores e capacitores são montados, fornece as interconexões elétricas entre os componentes.⁽⁴⁾ Os metais preciosos nas placas de circuito impresso representam mais de 80% do valor intrínseco total mesmo comparado a quantidade que é menos de 1% em massa, e a concentração dos metais preciosos nas placas de circuito impresso podem ser até 10 vezes maior que em minerais ricos.⁽⁵⁾ Outro metal que também atrai atenção nas placas de circuito impresso é o cobre, que apesar de possuir menor valor comparado ao ouro, chega a representar 27% em peso da placa de circuito impresso.⁽⁶⁾

As opções no tratamento do resíduo eletrônico geralmente envolvem o reuso, remanufatura ou remodelação, reciclagem, além da incineração e aterros sanitários,⁽⁷⁾ porém, muito resíduo eletroeletrônico é disposto junto com o resíduo urbano, com exceção de eletrodomésticos como geladeiras e fogões cujos materiais são reutilizados pela indústria de produção secundária de metais,⁽⁸⁾ e geralmente seu destino final é a queima ou o aterro.⁽⁹⁾

Os processos de reciclagem de sucata eletrônica geralmente envolvem processos mecânicos, hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos, eletrometalúrgicos e mais recentemente, biometalúrgicos, podendo haver uma combinação de diferentes processos dependendo de quais e quantos materiais serão recuperados.⁽⁷⁾

A utilização de microorganismos para promover a solubilização de metais (lixiviação bacteriana ou bio-hidrometalurgia como é atualmente denominada) apresenta-se como uma alternativa na recuperação de metais de interesse econômico.⁽¹⁰⁾

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da densidade de polpa e do volume de inoculo sobre biolixiviação dos metais presentes na fração não-magnética de placas de circuito impresso de computadores obsoletos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparação das Amostras de Placa de Circuito Impresso

Placas de circuito impresso foram removidas de computadores obsoletos e trituradas (< 2 mm) em um moinho de martelos. O material triturado foi submetido à separação magnética obtendo-se duas frações: magnética e não-magnética. Amostras da fração não-magnética foram utilizadas nos experimentos de biolixiviação. A determinação da concentração de metais foi realizada pela técnica de espectrometria de absorção atômica.

A caracterização da fração não-magnética demonstrou que 28,1% (em peso) correspondem ao cobre. Além disso: 7,8% de estanho; 4,9% de chumbo; 4,5% de alumínio e 3,9% de zinco.

2.2 Estudos de Biolixiviação de Metais Presentes em Placas de Circuito Impresso

Os estudos de biolixiviação foram conduzidos com a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* – LR⁽¹¹⁾ crescida em meio de cultura T&K⁽¹²⁾ que inicialmente foi adaptada através de repicagens seqüenciais. Os experimentos de frascos agitados foram realizados com frascos *erlenmeyer* (esterilizados em autoclave) contendo 200 mL de meio de cultura T&K. Amostras de placas de circuitos impressos foram adicionadas em cada frasco sobre condições assépticas e incubados a 185 rpm e 30°C ± 2°C. O pH foi diariamente ajustado para 1,8-2,0.

2.2.1 Estudo sobre o efeito da densidade de polpa

Este experimento teve como objetivo avaliar a influência da densidade de polpa sobre a biolixiviação de placas de circuito impresso.

Diferentes densidades de polpa foram avaliadas em seis condições, sendo: 15 gL⁻¹; 22,5 gL⁻¹; 30 gL⁻¹; 45 gL⁻¹; 60 gL⁻¹; 75 gL⁻¹ e respectivos controles abióticos.

2.2.2 Estudo sobre o efeito do volume de inoculo

Com o intuito de avaliar a influência do volume de inoculo, um estudo utilizando diferentes volumes de solução oxidada de cultivo de bactérias adaptadas foi realizado, sendo (%v/v): 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60. Um controle abiótico também foi estudado em paralelo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência da Densidade de Polpa Sobre a Biolixiviação de Metais de Placas de Circuito Impresso

Os resultados demonstraram que a maior extração de cobre (97,2%) foi obtida utilizando densidade de polpa de 15 gL⁻¹ após 15 dias. Os resultados obtidos na extração de cobre utilizando diferentes densidades de polpa são apresentados na Figura 1.

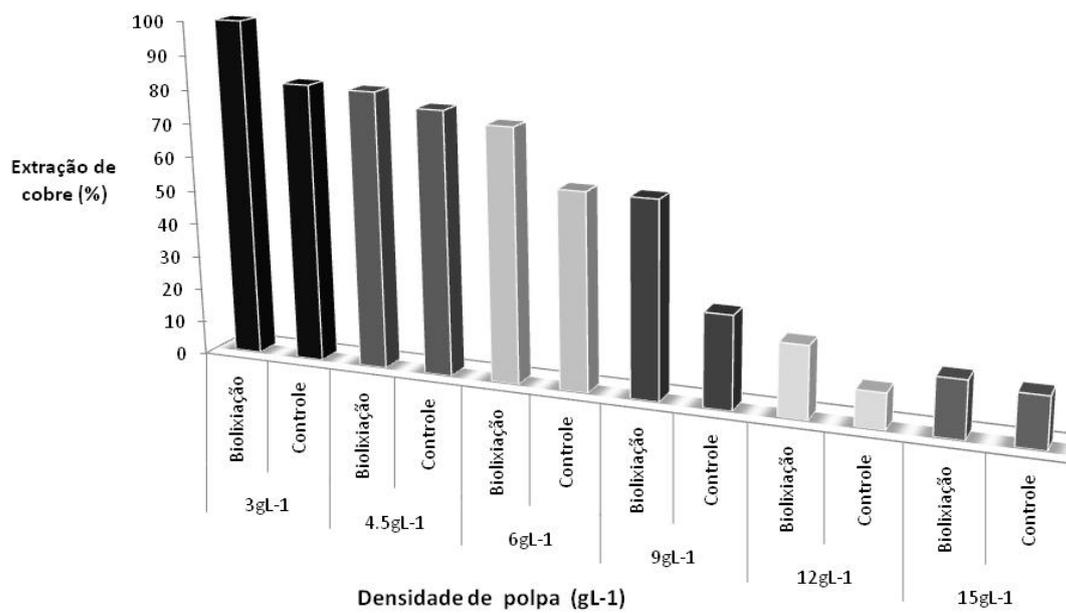


Figura 1. Extração de cobre (%) obtida utilizando densidade de polpa de: 15 gL⁻¹, 22,5 gL⁻¹, 30 gL⁻¹, 45 gL⁻¹, 60 gL⁻¹ e 75 gL⁻¹ após 15 dias.

Como pode ser visto na Figura 1, os resultados demonstraram que o aumento na densidade de polpa acarretou na diminuição da extração de cobre, isso porque quanto menor a densidade de polpa, maior é o volume de solução lixiviante por massa de concentrado, o que aumenta a solubilização metálica.⁽¹³⁾ Além disso, a atividade bacteriana pode ser inibida por concentrações maiores que variam entre 0,45 gL⁻¹ e 4,45 gL⁻¹, sendo assim o aumento na densidade de polpa pode inibir significativamente a atividade dos microorganismos.^(13,14) Guo, Guo e Xu⁽⁶⁾ descrevem efeito similar da densidade de polpa sobre a biolixiviação de escória fundida Pb/Zn.

Nas densidades de polpa de 15 gL⁻¹ e 22,5 gL⁻¹ foi biolixiviado mais de 70% do cobre devido a adaptação bacteriana ter aumentado a tolerância das bactérias aos íons gerados na oxidação dos metais contidos nas placas de circuito impresso. Resultados similares foram obtidos por Ilyas et al.⁽¹⁵⁾ e Yang et al.⁽¹⁶⁾ que estudaram a recuperação de cobre de placas de circuito impresso em frascos agitados obtendo taxas de extração de cobre maiores que 70%.

Na maior densidade de polpa (75 gL⁻¹) a extração de cobre foi inferior a 20%, a mesma obtida no controle abiótico, como pode ser observado na Figura 2f, demonstrando que nesta densidade de polpa a extração de cobre não sofreu influência da atividade bacteriana, tendo ocorrido apenas a lixiviação química do cobre.

Na Figura 2 são apresentadas as extrações de zinco, alumínio, chumbo e estanho, obtidas em cada densidade de polpa estudada com os respectivos controles abióticos.

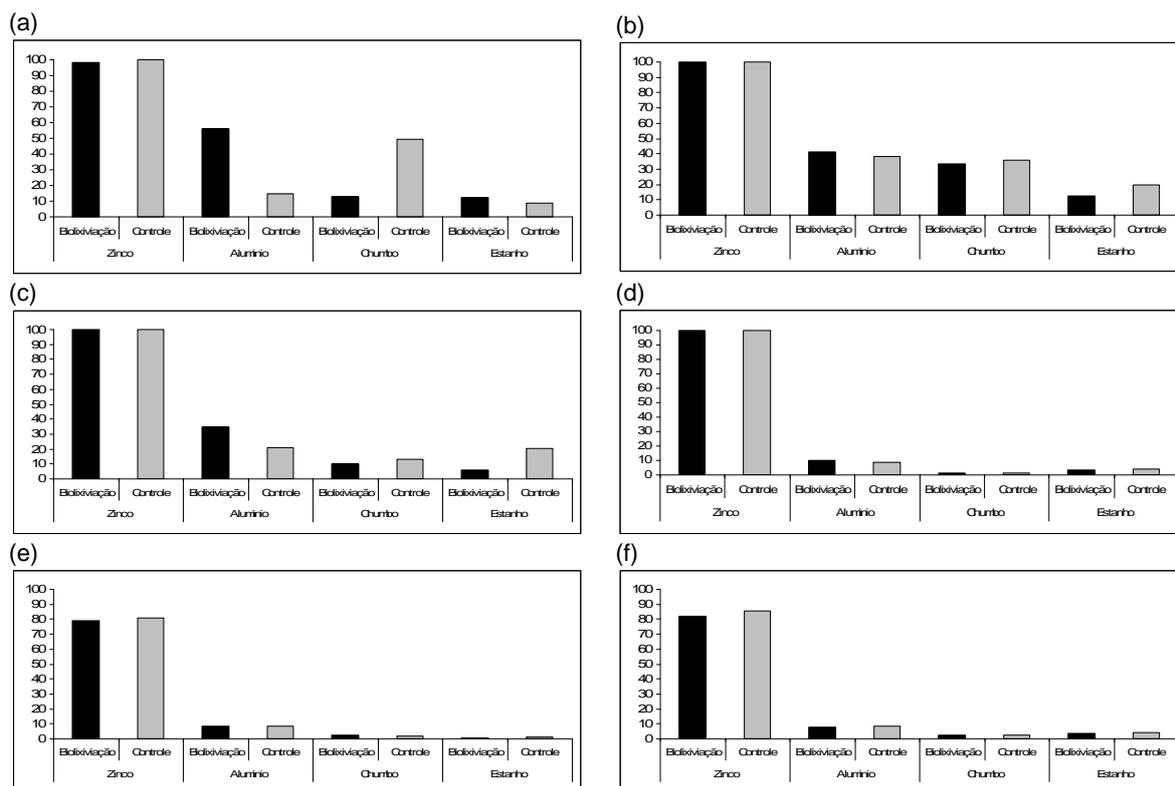


Figura 2. Extração de zinco, alumínio, chumbo e zinco nas densidades de polpa: (a) 15 gL⁻¹; (b) 22,5 gL⁻¹; (c) 30 gL⁻¹; (d) 45 gL⁻¹; (e) 60 gL⁻¹; e (f) 75 gL⁻¹ após 15 dias.

Como pode ser observada na Figura 2, em todas as densidades de polpa estudadas, a extração de zinco foi igual ou inferior ao controle abiótico, o que demonstra que a extração ocorreu somente pela lixiviação promovida pelo meio ácido. Comportamento similar também foi observado por Lewis et al.⁽¹⁷⁾ em estudo de biolixiviação de sucata eletrônica.

O metal puro de zinco dissolve-se lentamente em ácidos, mas a presença de impurezas ou contato com platina e cobre acelera a reação e este se dissolve facilmente em ácido sulfúrico diluído com liberação de H₂.⁽¹⁸⁾

A extração do alumínio, acima de 50%, promovida pela biolixiviação ficou evidenciada na densidade de polpa de 15 gL⁻¹ tendo o controle abiótico lixiviado menos de 20%. Segundo Mendham et al.,⁽¹⁸⁾ a dissolução do alumínio em ácido sulfúrico diluído é lenta.

A partir da densidade de polpa de 45 gL⁻¹, a lixiviação do alumínio não foi mais influenciada pela atividade bacteriana. Este resultado é coerente com o reportado por Brandl, Bosshard e Wegmann⁽¹⁹⁾ em estudo sobre a lixiviação de sucata eletrônica usando uma cultura mista de *T. ferrooxidans* e *T. thiooxidans*, onde obtiveram 100% de solubilização do alumínio na densidade de polpa de 10 gL⁻¹ e menos de 10% usando 50 gL⁻¹. Assim sendo, os resultados comprovam que densidades de polpa acima de 45 gL⁻¹ tiveram efeito inibitório sobre biolixiviação do alumínio.

A extração de chumbo foi superior nas condições controles em todas as densidades de polpa estudadas demonstrando não haver influência da oxidação biológica promovida pela *A. ferrooxidans*-LR, porém todos os resultados foram inferiores a 50%. O ácido sulfúrico tem pouco efeito na dissolução do chumbo devido à formação de sulfato de chumbo insolúvel na superfície.^(17,18)

A extração do estanho foi inferior a 20% em todas as densidades de polpa estudadas havendo discreta diferença observada apenas na biolixiviação na densidade de polpa de 15 gL⁻¹ com relação ao controle abiótico. O estanho dissolve-se lentamente em ácido sulfúrico diluído com formação de sais de estanho II.⁽¹⁸⁾ Também é observada a precipitação do estanho sob forma de SnO em meios biolixivantes.⁽¹⁷⁾

Brandl, Bosshard e Wegmann⁽¹⁹⁾ não detectaram Pb e Sn no lixiviado devido a precipitação do chumbo sob a forma de PbSO₄ e de estanho provavelmente como SnO.

3.2 Influência do Volume de Inoculo Sobre a Biolixiviação de Metais de Placas de Circuito Impresso

A solução oxidada de cultivo é utilizada para inocular bactérias que estão em fase exponencial de crescimento nos experimentos. A saber, o crescimento bacteriano possui quatro fases, sendo: fase *lag* (fase de adaptação), fase exponencial, fase estacionária e fase de morte.⁽²⁰⁾ Na fase exponencial, ocorre um aumento exponencial do número de células que acarreta num aumento da atividade metabólica bacteriana envolvendo a oxidação do íon ferroso a íon férrico e na conseqüente solubilização do cobre.⁽²¹⁾

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos na extração de cobre usando diferentes volumes de solução de cultivo oxidada como inoculo.

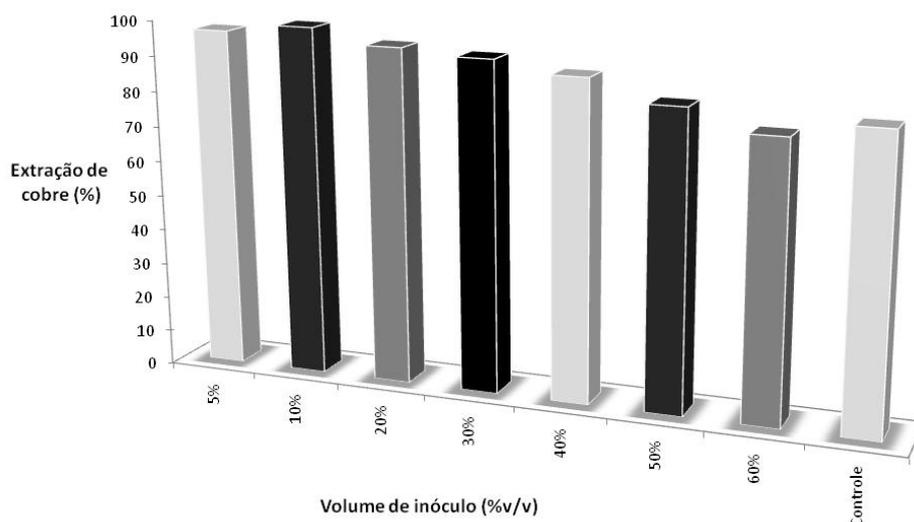


Figura 3. Extração de cobre utilizando como inoculo volumes de solução oxidada de cultivo de (%v/v): 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% e o controle abiótico.

Como pode ser observado na Figura 3, com 10% de inoculo foi alcançado 99,2% de extração do cobre, tendo sido este o melhor resultado obtido. A principal diferença observada com 10% de inoculo foi a fase exponencial de crescimento bacteriano ter ocorrido até o segundo dia, enquanto que com 5% de inoculo esta fase ocorreu até o 6° dia. Isto ocorreu, pois utilizando 10% de inoculo, foi introduzido ao meio um número maior de células do que com 5% de inoculo, e este incremento no número de células fez com que o Fe⁺² disponível fosse oxidado mais rapidamente, com conseqüente extração de 80% do cobre em cinco dias. A partir do quinto dia, o aumento na extração de cobre foi provavelmente devido à lixiviação do cobre

(promovido pelo meio ácido), podendo ser inferido que o crescimento bacteriano pode ter entrado na fase estacionária, onde o número de células permanece o mesmo ou quase não há replicação, já que o pH permaneceu em torno de 2,0 mostrando atividade biológica do ciclo Fe^{+2}/Fe^{+3} .

Com o aumento do volume da solução oxidada de cultivo sendo inoculada ao meio, conseqüentemente, a disponibilidade de Fe^{+2} é menor (no meio de cultivo), e como o crescimento bacteriano está estritamente ligado a oxidação biológica do íon ferroso para obtenção de energia, mesmo com a inoculação de um número maior de células, não foi observada um incremento significativo na extração de cobre, quando inoculado volumes acima de 30% de solução oxidada de cultivo. Além disso, a oxidação do Fe^{+2} pode ser inibida na presença de concentrações (10 gL^{-1}) de íon férrico.⁽²²⁾

Na solução oxidada de cultivo, o íon ferroso já foi completamente oxidado à íon férrico antes da inoculação ao meio, ou seja, quanto maior o volume inoculado, maior é a concentração inicial de Fe^{+3} , o que leva a uma extração inicial de cobre maior, como observado nas condições com 50% e 60% de volume de inoculo.

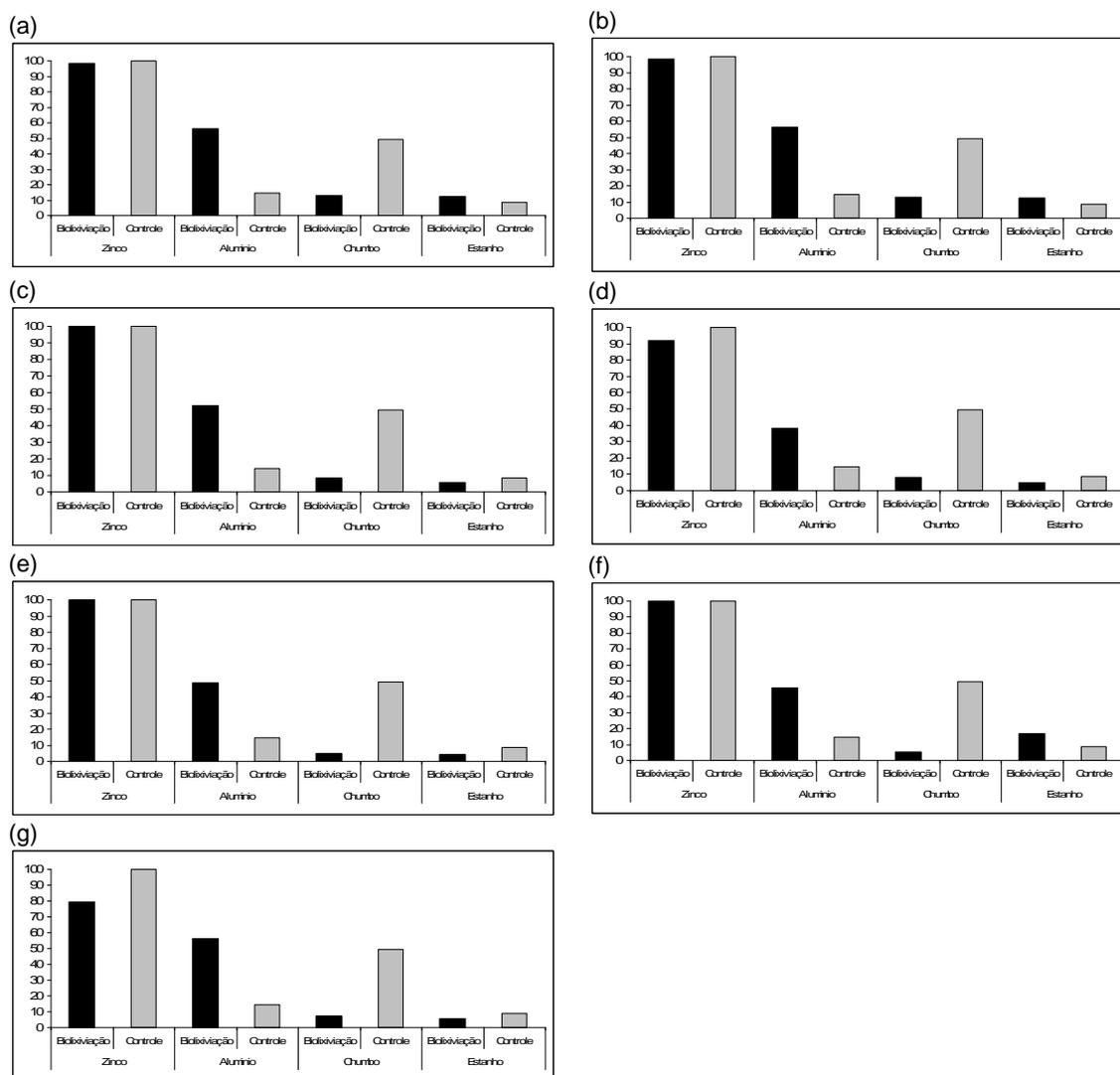


Figura 4. Extrações de zinco, alumínio, chumbo e zinco, obtidas utilizando como inoculo volumes de solução oxidada de cultivo de (v/v): (a) 5%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%, (f) 50% e (g) 60% comparadas ao controle abiótico após 15 dias.

Na Figura 4 pode-se observar que apenas a extração do alumínio apresentou significativo aumento com relação ao controle abiótico, para os outros metais (Pb, Sn e Zn) a lixiviação ácida obteve extração superior a biolixiviação, comportamento semelhante ao obtido no estudo da influência da densidade de polpa (Figura 2).

4 CONCLUSÃO

Os estudos de biolixiviação sobre a influência da densidade de polpa e volume de inóculo demonstraram que estes parâmetros influenciam fortemente a extração de cobre e alumínio através da biolixiviação das placas de circuito impresso (fração não-magnética) usando a bactéria *A. ferrooxidans*-LR.

A solubilização dos metais promovida pelo meio ácido (pH 1,8) é um fator contribuinte na extração dos metais.

Para a extração de cobre, zinco e alumínio, os resultados dos estudos permitiram a definição das condições ótimas: densidade de polpa de 15 gL⁻¹, volume de inóculo (bactérias adaptadas) de 10% (v/v).

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 BERTUOL, D. A.; VEIT, H.; BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R; TENÓRIO, J. A. S. Resíduos Urbanos Tecnológicos – Desafios e Tendências. Revista Metalurgia e Metais, volume 61, 554, abril (2005). Pg. 167-170.
- 2 GUO, J., GUO, J. e XU, Z. Recycling of Non-metallic Fractions from Waste Printed Boards: A Review. Journal of Hazardous Materials. V.168, Issues 2-3, pages 567-590. 2009.
- 3 RIBEIRO, J. C. J. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. Belo Horizonte, Centro Mineiro de Referência em Resíduos – CMRR, 22 fev. 2011. Palestra proferida por ocasião do “Seminário Internacional sobre Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos”, Belo Horizonte.
- 4 LADOU, J. Printed Circuit Board Industry. International Journal of Hygiene and Environmental Health, Volume 209, Issue 3, 16 May 2006, Pages 211-219.
- 5 LI, J.; LU, H.; GUO, J.; XU, Z.; ZHOU, Y. Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards. Environmental Science Technology. V.41, pages 1995-2000. 2007.
- 6 GUO, J., GUO, J. e XU, Z. Recycling of Non-metallic Fractions from Waste Printed Boards: A Review. Journal of Hazardous Materials. V.168, Issues 2-3, pages 567-590. 2009.
- 7 CUI, J. e ZHANG, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review. Journal of Hazardous Materials. V.158, pages 228-256. 2008.
- 8 ANDRADE, R. Caracterização e classificação de placas de circuito impresso de computadores como resíduos sólidos. 2002. 125p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.
- 9 FERRAZ, M. C. C. & BASSO, H. C. Resíduos Sólidos Formados por Lixo Eletrônico – Riscos Ambientais e Política de Reaproveitamento. Anais do I Fórum das Universidades Públicas Paulistas – Ciência e Tecnologia em Resíduos. São Pedro, SP. 2003.

- 10 BRANDL, H., BOSSHARD, R. e WEGMANN, M. Computer-munching Microbes: Metal Leaching from Electronic Scrap by Bacteria and Fungi. *Hydrometallurgy*. v. 59, p. 319-326. 2001.
- 11 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.
- 12 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 CO₂ fixation and iron oxidation as measures of growth. *Archives of Microbiology*, v. 88, p. 285-298, 1973.
- 13 MOUSAVI, S. M.; YAGHMAEI, S.; SALIMI, F.; JAFARI, A. Influence of Process Variables on Biooxidation of Ferrous Sulfate by an Indigenous *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Part I: Flask Experiments. *Fuel*, v. 85, p. 2555-2560. 2006.
- 14 NEMATI, M.; HARRISON, S.T.L.; HANSFORD, G.S.; WEBB, C. Biological oxidation of ferrous sulfate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects. *Biochemical Engineering Journal* 1, 1998, p. 171-190.
- 15 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.
- 16 YANG, T.; XU, Z.; WEN, J.; YANG, L. Factors Influencing Bioleaching Copper from Waste Printed Circuit Boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, vol.97, Issue 1-2, pages 29-32. 2009.
- 17 LEWIS, G.; GAYDARDZHIEV, S.; BASTIN, D.; BARREL, P.F. Bio hydrometallurgical Recovery of Metals from Fine Shredder Residues. *Minerals Engineering. No prelo.*
- 18 MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. Longman, London. p.239, 1989.
- 19 BRANDL, H., BOSSHARD, R. e WEGMANN, M. Computer-munching Microbes: Metal Leaching from Electronic Scrap by Bacteria and Fungi. *Hydrometallurgy*. v. 59, p. 319-326. 2001.
- 20 BARRETT, J.; HUGHES, M.N.; KARAVAIKO, G.I.; SPENCER, P.A. *Metal Extraction by Bacterial Oxidation of Minerals*. 191pp. Ellis Horwood, New York. 1993.
- 21 GAYLARDE, C. *Bioextraction and Biodeterioration of Metals*. Cambridge University Press, 388p. 1995.
- 22 VALDÍVIA, D. N. U. Lixiviação Bacteriana de Minérios Refratários de Ouro. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Mineral. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.