

EXTRAÇÃO DE OURO POR CIANETAÇÃO INTENSIVA E BIO-EXTRAÇÃO DE METAIS DE BASE A PARTIR DE SUCATA ELETRÔNICA- UMA EXPERIÊNCIA EM ESCALA SEMIPILOTO

SOBRAL, L. G. S¹., DE OLIVEIRA, A. D. N.¹, DE MIRANDA, A. G. T.¹ N BELLO¹,
A.L.C, CUNHA², C.R. WISNIEWSKI³

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais.

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.

³CEO da Euro Metal Brasil Mining Company Limited.

E-mail para contato: sobrallui@gmail.com, andriela.norberto7@gmail.com

*RESUMO – O crescimento acelerado de novas tecnologias e considerando o consumo sempre crescente de novos dispositivos eletrônicos acarretam o descarte desordenado de sucatas eletrônicas. Os resíduos eletrônicos, nos dias de hoje, podem alcançar um número significativo de elementos diferentes, com distintas características físico-químicas, variando entre metais de base, metais preciosos, elementos das terras raras e elementos recalcitrantes. Neste estudo, foi utilizada a cianetação intensiva para a recuperação de metais preciosos, contidos especificamente em placas de circuito impresso. Por outro lado, os metais de base, mais especificamente o cobre e o níquel, elementos majoritários nessas placas, foram extraídos por uma abordagem biotecnológica, na escala semipiloto. Utilizou-se as bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans-LR* e *Leptospirillum ferrooxidans-ATCC53992* cuja função, nesse processo, foi oxidar os íons ferrosos, adicionados ao meio lixiviante, a íons férricos num ciclo de reação, pois os íons férricos atuam como agente oxidante e são reduzidos aos íons ferrosos após a oxidação dos metais contidos na sucata eletrônica.*

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, o surgimento de novas tecnologias tem acarretado uma crescente variedade de novos dispositivos eletrônicos, com conseqüente aumento do consumo deles, encurtando suas vidas úteis e gerando grandes quantidades de lixo eletrônico, conhecidos como resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (*i.e.*, REEE).

Entretanto, a geração desse tipo de resíduo, associada ao estímulo exacerbado pelo consumo, revela uma problemática que se configura num aumento da geração desse tipo de

resíduo. Devido a fatores culturais, os consumidores têm preferido descartar a consertar equipamentos com mau funcionamento ou danificados. Ao mesmo tempo os constantes lançamentos de novastecnologias e modernização de equipamentos antigos também contribuem para a manutenção deste fenômeno (PUCKETT & SMITH, 2002). Devido à previsão dos equipamentos eletrônicos se tornarem obsoletos, quer pela redução da vida útil ou devido aos eventos de falhas e problemas em seus funcionamentos, são classificados como resíduos. Esses resíduos carregam um número elevado de elementos metálicos, provenientes de fontes primárias não renováveis (*i.e.*, minérios, petróleo etc.) que necessitam, eventualmente, serem recuperados para a produção de novos dispositivos eletrônicos lançando mão de novas tecnologias para o uso sustentável desses bens minerais.

Esses rejeitos eletrônicos são originários do descarte de dispositivos eletroeletrônicos em desuso, tais como celulares, computadores etc., que contêm em suas estruturas placas de circuito impresso, baterias, LCD etc., bem como diversos elementos e substâncias químicas (BHUTTA, OMAR, YANG, 2011 *apud* JIANZHI *et al.*, 2004; YAMANE *et al.*, 2012)(GUO *et al.*, 2009; VEIT *et al.*, 2006). Os referidos rejeitos eletrônicos contêm em suas estruturas, prioritariamente, materiais poliméricos e metálicos. O conhecido *e-waste* (*electronic waste*) abrange os seguintes equipamentos: rádios, televisores, computadores e seus periféricos, celulares etc.

Esse lixo é composto, principalmente, de plástico, ferro, metais não ferrosos, vidro e madeira. 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, 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 resíduo eletrônico é o aterro ou a incineração; entretanto, quando o lixo eletrônico é descartado de forma incorreta, acomete uma série de problemas ambientais, já que podem ser naturalmente lixiviados, produzindo chorume, tendo como consequência a poluição de lençóis freáticos e corpos d'água. Além disso, quando há a queima desses resíduos gases tóxicos são emanados (*i.e.*, dioxinas e furanos) resultado de reações químicas, devido à presença de retardantes de chama (GUO *et al.*, 2010; JIE *et al.*, 2008; KANG, SCHOENUNG, 2005).

Os processos convencionais de reciclagem envolvem rotas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas; no entanto, a biolixiviação se apresenta como uma rota alternativa na extração de metais de base (CHOI *et al.*, 2004) e de metais preciosos a partir de sucatas eletrônicas (BRANDL & FARAMARZI, 2006). Dessa forma, diversas técnicas utilizadas no processamento de sucatas eletrônicas foram desenvolvidas com o intuito de reduzir o grande volume característico das mesmas. A Figura 1, a seguir, dá uma ideia rápida de como o equipamento eletrônico é gerado, consumido e posteriormente reciclado para recuperação do conteúdo metálico.

Figura 1: Produção de dispositivos eletroeletrônicos a partir de diferentes recursos naturais e sua descarga pós-consumo e reciclagem sob a ótica da economia circular. (Fonte: os autores)



Esta figura mostra a combinação de matérias-primas de diferentes setores industriais (*i.e.*, mineração, indústria de petróleo etc.) na fabricação de consumíveis. Uma vez produzidos, esses bens atingem a obsolescência, em um curto período de tempo, e são descartados indevidamente. Porém, estamos tratando de bens que carregam em sua constituição elementos metálicos oriundos de recursos naturais não renováveis. Na economia circular, esses equipamentos obsoletos podem ser reparados durante a manutenção ou podem ser remanufaturados, ou seja, os componentes eletrônicos não danificados podem ser reaproveitados e, por fim, pode ser feita a reciclagem das partes metálicas, devidamente extraídas em suas formas solúveis para posterior separação e obtenção de metais puros.

Os processos hidrometalúrgicos, utilizados na extração dos metais preciosos, fazem uso de reagentes específicos, ao exemplo do cianeto, água-régia, tiouréia, halogenetos, entre outros (CUI & ZHANG, 2008). Dentre os processos hidrometalúrgicos, a cianetação é, tradicionalmente, usada na extração dos metais preciosos devido à sua efetividade como agente complexante em ação conjunta com o oxigênio, que atua como agente oxidante. O cianeto é usado na forma de sais, como o cianeto de sódio (NaCN), de potássio (KCN) e de cálcio, (Ca(CN)₂), sendo os dois primeiros que apresentam maior solubilidade em água. 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. Entretanto, o ajuste do pH, para um valor entre 10 e 11, é fundamental para que os íons cianeto (CN⁻), quando da dissolução do cianeto de sódio em água, não sofram hidrólise, com formação de ácido cianídrico (*i.e.*, HCN), como mostrado na Reação 3, gás tóxico, preservando, assim, esses íons cianeto, em sua forma livre, na solução (CIMINELI, 2009).



Por outro lado, o processo de biolixiviação é uma alternativa promissora, pois não requer elevado consumo energético e possui baixo custo de implantação e de operação. No processo de bio-extração de metais, os micro-organismos são os responsáveis pela geração do agente oxidante no sistema reacional (*i.e.*, os íons Fe³⁺) a partir da oxidação de íons ferrosos (*i.e.*, Fe²⁺)

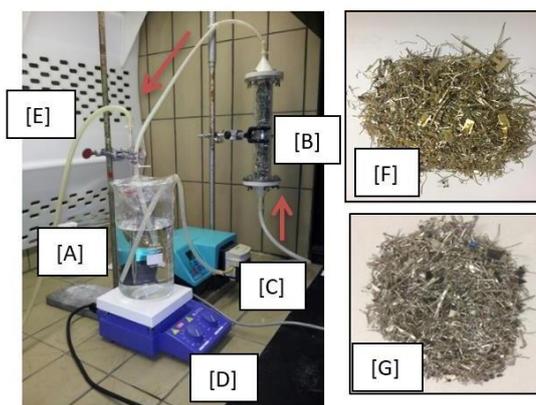
que podem ser adicionados ao sistema tanto na forma solúvel ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou insolúvel (FeS_2 - pirita). Brandl e colaboradores (2001), demonstraram, em estudos nos quais foram empregados micro-organismos acidófilos mesofílicos e termofílicos, mais especificamente *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* etc. (BRIERLEY, 2010; RODRIGUES, 2015; TAO & DONGWEI, 2014; WATLING, 2006), que metais podem ser recuperados de placas de circuitos impressos através da lixiviação microbiana. O método dedissolução dos metais contidos em sucatas eletrônicas é similar ao mecanismo de dissolução desulfetos 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.



2 METODOLOGIA

Inicialmente, foram coletadas partes da sucata, visivelmente ricas em metais preciosos, por meios físicos, a partir de placas de circuitos impressos. Para o processo extrativo dos metais preciosos, uma amostra do material selecionado foi colocada em uma coluna de acrílico por onde passava um fluxo ascendente de solução cianídrica aerada, em distintas concentrações de cianeto livre (*i.e.*, essa concentração pode variar em função da massa de sucata a ser tratada, variando, normalmente, de 3 a 10 g.L^{-1}), proveniente de um reator de vidro, com volume útil de 1 litro (Figura 2 – sistema reacional utilizado nos testes de cianetação, bem como amostras de sucata original e após cianetação dos metais preciosos na escala de bancada).

Figura 2: Sistema reacional, constituído por: [A] reator de vidro pirex, [B] coluna em acrílico preenchida com sucata eletrônica, [C] bomba peristáltica, [D] agitador magnético, [E] tubulação para injeção de ar e, adicionalmente, [F] e [G] amostras de sucata antes e após realização dos testes de cianetação, respectivamente.



Cessada a cianetação, as partes isentas de metais preciosos, agora com aparente exposição dos metais de base, foram lavadas para remoção da lixívia cianídrica. Com a recirculação da solução lixivante, a camada de metais preciosos, de coloração amarelada, desaparece em, aproximadamente, 10 minutos indicando a total remoção dos mesmos. Uma amostra representativa da fase sólida remanescente foi digerida em água-régia e a lixívia resultante

submetida à análise dos constituintes metálicos por Espectrometria de Absorção Atômica, cujos valores foram: Cu 64,9%, Zn 27,0%, Sn 1,8%, Al 1,4%, Ni 1,3%, Fe 1,2%, Si 1,1%, Pb 0,56%, Ba 0,34%, Ti 0,12% e W 0,11%.

Os experimentos de bio-extração de metais de base foram conduzidos em nossa unidade semi piloto, mostrada na Figura 3, com capacidade para 20 litros de solução, contendo um tambor sextavado, construído em polipropileno, dotado de orifícios (*i.e.*, $d < 1\text{mm}$) para um melhor transporte de massa entre a solução lixiviante e o substrato metálico, onde foi introduzida um amostra de 100g de sucata. O volume de solução lixiviante foi de 13 litros constituído de meio de cultivo MKM (*i.e.*, *Modified Kelly Medium* - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,08 g.L⁻¹; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,08 g.L⁻¹ ; K_2HPO_4 : 0,008 g.L⁻¹), juntamente com uma solução contendo 33,3 g.L⁻¹ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, epH em 1,8, ajustado com a adição de solução de ácido sulfúrico 5M, com a temperatura da solução controlada em 30°C, mais 750ml de cultivo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e 750ml de cultivo de *Leptospirillum ferrooxidans* em uma concentração de 10⁷ células/mL de cada cultivo.

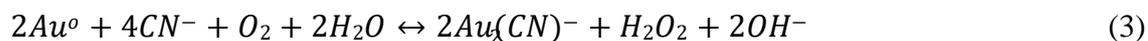
Figura 3: Sistema reacional utilizado na bio-extração de metais de base de sucata eletrônica.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cianetação Intensiva

As reações como mostrado equação 3 e na equação 4, a seguir, traduzem o processo de dissolução dos metais preciosos, ouro em particular, pela ação conjunta de cianeto, agente complexante, e oxigênio, agente oxidante.

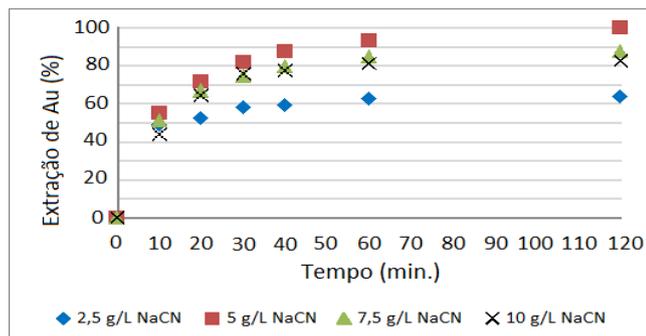


Como pode ser visto, analisando as reações acima (equação 3; equação 4), ocorre, num primeiro estágio, o início do processo de dissolução desses metais com geração de peróxido como intermediário da reação e, com a continuidade da cianetação, esse peróxido, juntamente com o cianeto livre, seencarregam de dar seguimento ao referido processo de dissolução. Essas mesmas reações ocorrem, igualmente, quando da dissolução dos demais metais preciosos. A Figura 4 mostra a influência do aumento da concentração de cianeto no

processo de dissolução de ouro em testes de cianetação com duração de 2 horas.

Convém ressaltar que a determinação do percentual de extração de ouro foi realizada levando em consideração a massa de metal solubilizada ao longo do experimento (determinada por ICP-OES) e o teor de cada um dos metais contidos na sucata eletrônica utilizada nesse estudo.

Figura 4: Gráfico de extração de ouro durante o teste de cianetação para diferentes concentrações de cianeto utilizando apenas injeção de ar.

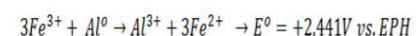
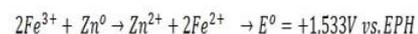
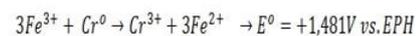
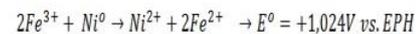
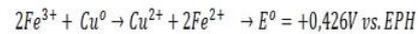
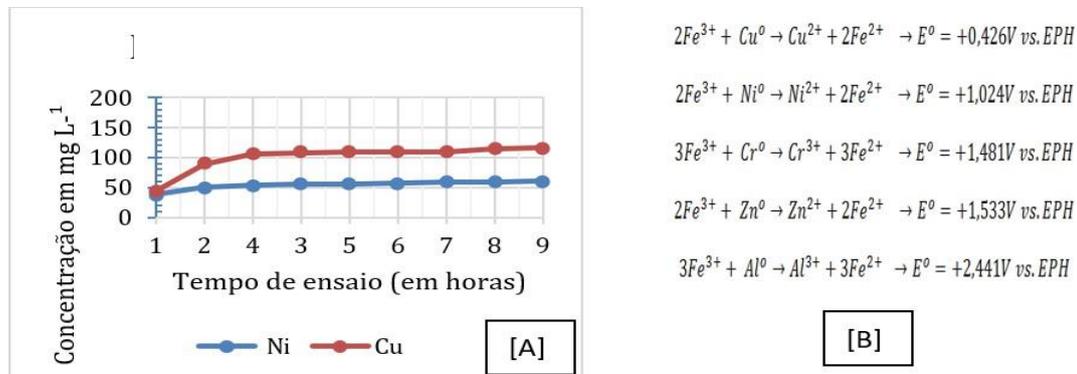


Como pode ser observado na figura 4, ocorre uma intensificação na extração de ouro à medida que se aumenta a concentração inicial de cianeto. Entretanto, com o aumento continuado dessa concentração o processo extrativo diminui, sensivelmente, a sua efetividade visto que ocorre uma diminuição da solubilidade do oxigênio, agente oxidante, em função do aumento da salinidade do meio. Dessa forma, ficou claro que não é vantajoso ultrapassar a concentração inicial de 5g.L^{-1} em cianeto visto que o benefício alcançado em concentrações mais elevadas, em termos de extração de ouro, não compensa os gastos com esse aumento de concentração.

3.2 Bio-extração de metais de base

Com relação à bio-extração dos metais de base, a partir do material sólido remanescente após cianetação dos metais preciosos, o que pode ser observado é que a ação dos íons férricos se mostra efetiva na dissolução desses metais, via mecanismo indireto, ou seja, eles são gerados pela bio-oxidação dos íons ferrosos adicionados ao meio de cultivo. O gráfico da Figura 5 destaca a evolução do processo bio-extrativo de cobre e níquel, metais mais abundantes na amostra ensaiada. Esse tipo de tendência pode ser corroborado observando os valores de potencial das reações dos íons férricos com esses metais, também mostrados na Figura 5, que são valores positivos, fato que evidencia a espontaneidade das reações de dissolução dos referidos metais.

Figura 5: [A] Bio-extração de Ni e Cu a partir de sucata eletrônica, [B] Valores de potencial para as reações de dissolução dos metais de base pelos íons férricos.



O que pode ser observado no gráfico (figura 5) é que ocorre uma extração bem expressiva nas quatro primeiras horas de processo, seguida de uma estagnação dela, possivelmente pelo impacto da crescente carga iônica no metabolismo dos micro-organismos utilizados, devido ao fato desses micro-organismos não ter sido adaptado, previamente, às crescentes concentrações desses metais.

4 CONCLUSÃO

Durante a cianetação intensiva do ouro contido na amostra de sucata eletrônica, observou-se que o aumento da concentração de cianeto se mostrou efetivo até o comprometimento da solubilidade do oxigênio dissolvido, agente oxidante, que ocorreu após a adição de quantidades superiores aos 5g.L⁻¹.

A bio-extração dos metais de base pelos íons férricos, gerados a partir da oxidação dos íons ferrosos, por ação dos micro-organismos utilizados, se mostrou bastante espontânea e, certamente, ocorrerá na íntegra com a continuidade desse processo bio-extrativo.

5 REFERÊNCIAS

- BHUTTA M, KHURRUM S, OMAR A, YANG X. Electronic Waste: A Growing Concern in Today's Environment. *Economics Research International*, p.5, 2011.
- BRANDL H, FARAMARZI M, Microbe-metal-interaction for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste. *China Particuology*, v. 4, p.93-97, 2006.
- BRIERLEY, CL. Biohydrometallurgical prospects. *Hydrometallurgy*, v.104, p.324-8., 2010.
- CHOI M, et al., Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 39, p. 2973-2982, 2004.
- CIMINELLI T D, Princípios da cianetação, 2002.

CUI J, ZHANG L, Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 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.

GUO Q et al., Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed. *Powder Technology*, vol 198, p.422-428, 2010.

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

OLIVEIRA D, SOBRAL L, Mineração Urbana. A Saída para a Reciclagem de Valores Metálicos de Fontes Não-renováveis. *Centro de Tecnologia Mineral*, 2012.

PUCKETT J, et al., Exporting harm, the high-tech trashing of Asia. *The Basel Action Network (BAN) and Silicon Valley Toxics Coalition (SVTC)*, p. 1-54, 2002.

TAO, H; DONGWEI, L. Presentation on Mechanisms and Applications of Chalcopyrite and Pyrite Bioleaching in biohydrometallurgy-A Presentation. *Biotechnology Reports*, 2014.

RODRIGUES M, Biolixiviação de cobre com micro-organismos mesófilos e termófilos moderados: sulfetos secundários contendo flúor e placas de circuito impresso, 2015.

VEIT H, et al., Recovery of Copper from Printed Circuit Boards Scraps by Mechanical Processing and Electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p.1704-1709, 2006.

YAMANE L, Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo, 2012.

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