

SEPARAÇÃO DE EU E Y PRESENTES EM LICOR SULFÚRICO GERADO DA LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUO ELETRÔNICO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO – EXPERIMENTOS CONTÍNUOS

Luciene V. Resende, Carlos A. Morais

Serviço de Tecnologia Mineral, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear -
CDTN/CNEN
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Pampulha - 30.123-970 - Belo Horizonte, MG - Brasil
lvr@cdtn.br - cmorais@cdtn.br

RESUMO

Os resíduos ou lixos eletrônicos são considerados como aqueles aparelhos/materiais que são dados por inúteis e ou sem valor, gerado pela atividade humana. São formados por aparelhos eletrônicos como, por exemplo, monitores de computadores que chegaram ao final da sua vida útil. Na constituição destes há a presença de metais com alto valor agregado como é o caso de Eu e Y. A recuperação desses metais é vantajosa tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. Neste trabalho é apresentado o estudo da separação de európio e ítrio, presentes em um licor sulfúrico gerado no processamento químico do pó de revestimento de monitores de computadores sucateados, pela técnica de extração por solventes (extração líquido-líquido). Após definidas as melhores condições na etapa descontínua (testes de bancada), realizou-se quatro ensaios contínuos de extração por solventes em escala micro piloto. A melhor separação foi alcançada quando o circuito operou com três estágios de extração, sete estágios de lavagem e quinze de reextração. Ao final do processo obteve-se um refinado com 0,55 g.L⁻¹ de Eu e 16,7 g.L⁻¹ de Zn e um reextrato com 41,4 g.L⁻¹ de Y e 0,06 g.L⁻¹ de Eu a partir de um licor contendo 11,9 g.L⁻¹ de Y, 0,72 g.L⁻¹ de Eu e ainda 21,8 g.L⁻¹ de Zn. Todo o Zn permaneceu no refinado juntamente com o Eu e demais espécies presentes no licor.

PALAVRAS CHAVE: európio, ítrio, terras raras, resíduo eletrônico; e-lixos; extração por solventes.

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos ou lixos eletrônicos (e-lixos) são considerados como aqueles aparelhos/materiais que são dados por inúteis, supérfluos e ou sem valor, gerados pela atividade humana. São formados por aparelhos eletrônicos como baterias recarregáveis ou não, celulares, placas de circuito impresso (placa mãe, de rede, de modem e de vídeo) presentes em computadores, além de monitores, impressoras, aparelhos de áudio e vídeo portáteis, dentre outros, que chegaram ao final da sua vida útil por falhas no funcionamento ou por obsolescência tecnológica, os quais se transformam em sucata numa velocidade assustadora (Kasper *et al.*, 2009).

Vários trabalhos têm reportado a recuperação de metais de e-lixos por meio de processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, principalmente de metais preciosos, como o ouro, prata e platina. Estes são amplamente aplicados na produção de eletroeletrônicos devido à suas estabilidades químicas e propriedades condutoras. Do ponto de vista econômico, a recuperação de metais preciosos de e-lixos é muito atrativa e tem sido amplamente estudada. (Cui & Zhang, 2008; Zhang & Forssberg, 1999; Araújo *et al.*, 2007; Hall & Williams, 2007; Brandl *et al.*, 2001; Sheng & Etsell, 2007, Cui & Forssberg, 2003).

Porém, das partes que constituem um computador, a que menos atrai interesse para a reciclagem é o monitor devido a sua grande quantidade de componentes, dentre eles substâncias consideradas perigosas como, por exemplo, o chumbo e o bário presentes nos tubos de raios catódicos (Menad, 1999; Andreola *et al.*, 2007; Poon, 2008, Gregory *et al.*, 2009). Além da presença de metais pesados, no revestimento interno das telas de monitores de computadores, há quantidades significativas de oxi-sulfeto de ítrio e quantidades menores de európio (Resende & Morais, 2010; 2011).

Recuperar európio (Eu) e ítrio (Y) desses aparelhos, além de apresentar um benefício econômico, uma vez que esses elementos possuem alto valor agregado, é também vantajoso do ponto de vista ambiental, visto que a sua recuperação pode propiciar também a recuperação dos metais tóxicos, bem como o reaproveitamento dos vidros para fabricação desde fibras de vidros, cristais, até a utilização como vitrificantes para fabricação de materiais cerâmicos entre outras aplicações.

Em trabalho anterior, Resende & Morais, 2011, apresentaram o estudo da lixiviação ácida do pó de revestimento da superfície de monitores de computadores de tubo de raios catódicos sucateados onde foi obtido um licor sulfúrico contendo $0,72 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu e $11,9 \text{ g.L}^{-1}$ de Y dentro outros metais como, por exemplo, zinco ($21,8 \text{ g.L}^{-1}$). Neste trabalho é apresentado o estudo da separação de Eu e Y deste licor por meio de extração por solventes orgânicos em processo descontínuo e contínuo.

2. METODOLOGIA

Os experimentos de extração por solventes foram conduzidos em processo descontínuo e contínuo em sistema contracorrente. Foram testados três extratantes da série dos catiônicos ácidos: DEHPA (ácido di-2-etil-hexil fosfórico) 97% p/p e IONQUEST[®]801 (ácido 2-etilhexilfosfônico mono-2-etilhexil Ester) 99% p/p marca Albright & Wilson – Americas, fornecidos pela Pecos Brasil Ltda, CIANEX[®]272 (ácido

bis-2,4,4-trimetilpentil-fosfínico) 99% p/p marca Cytec Canada Ing., fornecido pela Cytec do Brasil Ltda e um extratante da classe dos aniônicos: PRIMENE[®]JM-T (amina primária) 98% p/p, fornecido por Hohm and Haas Company. As soluções orgânicas foram preparadas em EXXOL[®]D-100 (querosene purificada), fornecido pela Exxon Química. As soluções ácidas foram preparadas com ácido sulfúrico e clorídrico de grau analítico em água destilada.

2.1 Ensaios Descontínuos de Extração por Solventes

Os ensaios descontínuos de extração, lavagem e reextração foram realizados em béquer de 150 mL à temperatura ambiente (25 °C), com agitação mecânica (rotação 500 rpm). Em cada teste de extração, foram utilizados volumes iguais de fase aquosa e orgânica (20 mL). O pH da fase aquosa foi ajustado pela adição de hidróxido de amônio (NH₄OH 3 mol.L⁻¹) ou ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). Após o contato entre as fases a mistura orgânico/aquoso foi transferida para funil de separação de 60 mL e as mesmas foram coletadas separadamente. O teor de Eu e Y em cada fase foi determinado por espectrometria de energia dispersiva de raios X - KEVEX SIGMA X 9050 – e os demais metais foram determinados por espectrometria de absorção atômica - VARIAN AA240FS. A relação volumétrica entre as fases foi igual a 1. Os parâmetros investigados foram: agente extratante, pH do licor de alimentação, concentração do extratante, tempo de contato entre as fases, relação volumétrica entre as fases orgânica e aquosa O/A, concentração da solução ácida usada na etapa de lavagem do orgânico carregado e na etapa de reextração.

2.2 Ensaios Contínuos de Extração por Solventes

Os experimentos contínuos foram realizados em células de misturadores e decantadores fabricadas em acrílico, com capacidade de 70 mL no misturador e 250 mL no decantador. O circuito foi alimentado por bombas peristálticas acopladas com controladores de velocidade que fornecem vazões constantes. O controle da estabilidade do sistema foi feito pela determinação do teor de Eu e Y nos fluxos de saída das soluções a cada 2 horas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Experimentos Descontínuos

Etapa de extração: A composição do licor sulfúrico utilizado neste trabalho esta apresentada na Tabela I.

TABELA I. Composição química, em gramas por litro, do licor utilizado na extração por solventes.

Y	Eu	Fe	Zn	Mn	Al	SO ₄ ²⁻	pH
11,9	0,72	0,076	21,8	0,21	1,0	82	0,71

A separação dos elementos das terras raras no estado trivalente é baseada na diferença do caráter básico desses elementos, o qual decresce com o aumento do número atômico. No caso dos extratantes ácidos que extraem a partir de suas bases

conjugadas, a porcentagem de extração aumenta no sentido lantânio (La) – lutécio (Lu), de acordo com a diminuição da basicidade desses, devido à contração lantanídica. Com os extratantes básicos a sequência de extração é invertida (Morais & Ciminelli, 2003; 2007). Desta forma, na presença de extratantes ácidos, ítrio é extraído preferencialmente do que európio e com extratantes básicos európio é extraído preferencialmente. Diante disto, investigou-se a influência dos extratantes DEHPA, IONQUEST[®]801, CYANEX[®]272 e PRIMENE[®]JM-T na separação de Eu e Y. Na Tabela II são apresentados os resultados obtidos após contato das fases aquosas e orgânicas por 10 minutos utilizando agitação mecânica e relação volumetria aquoso/orgânico (A/O) igual a 1.

TABELA II. Influência do agente extratante na extração de Eu e Y do licor sulfúrico - pH 0,71

Extratante (1,0 mol/L)	Coeficiente de distribuição		Fator de Separação		% Extração	
	Y	Eu	Y/Eu	Eu/Y	Y	Eu
DEHPA	18	0,16	111	-	95	14
IONQUEST [®] 801	1,3	0,03	36	-	56	3,5
CYANEX [®] 272	0	0	0	-	0	0
PRIMENE JM-T	0,66	2,2	-	3,3	40	69

Observa-se que DEHPA e IONQUEST[®]801 extraem preferencialmente ítrio, enquanto que PRIMENE[®]JM-T é mais eficiente na extração de európio, CYANEX[®]272 não extraiu Y nem Eu nas condições estudadas (baixa acidez do licor). O melhor resultado de extração, ou seja, maior fator de separação Y/Eu (111) e maior porcentagem de extração (94,7% Y e 13,7% de Eu), foi obtido quando se utilizou o extratante DEHPA.

Investigou-se, ainda, a influência do pH do licor na porcentagem de extração de Y e Eu com DEHPA E IONQUEST[®]801 (Figura 1) e observou-se que o aumento do pH da fase aquosa favorece tanto a extração de Y quanto de Eu; contudo, para se obter a separação dos elementos de interesse, é desejável que se tenha maior extração de Y em detrimento ao Eu. Em pH 0,71, pH da solução de alimentação, a porcentagem de extração de Y com DEHPA foi de 92% e 13,8% de Eu, enquanto que com o extratante IONQUEST[®]801, nesta mesma condição, a porcentagem de extração de Y foi de 66% e de 8% para Eu. Desta forma optou-se por trabalhar com DEHPA no pH da solução de alimentação (pH 0,71).

A influência da concentração de DEHPA na porcentagem de extração de Eu e Y foi investigada no intervalo de 0,5 mol.L⁻¹ a 1,5 mol.L⁻¹ (Figura 2) e observou-se que a porcentagem de extração de Y aumenta de 62% para 99% e a de Eu aumenta de 5% para 43% no intervalo investigado. O objetivo do processo é separar esses elementos; contudo, não é desejável uma alta extração de Eu. A melhor condição alcançada foi obtida usando DEHPA 1,0 mol.L⁻¹ (94% de extração de Y e 17% de Eu).

O aumento da relação de fases aquosa/orgânico diminui tanto a porcentagem de extração de Eu quanto de Y (Figura 3). O melhor fator de separação Y/Eu foi obtido com a relação de fases A/O igual a 1.

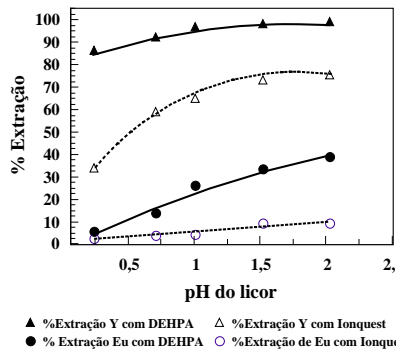


FIGURA 1. Influência do pH do licor na porcentagem de extração de Eu e Y para DEHPA e IONQUEST® 801

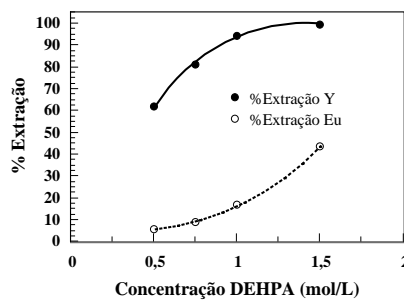


FIGURA 2. Influência da concentração de DEHPA na extração de Eu e Y, em 10 minutos de contato entre as fases na relação A/O = 1/1.

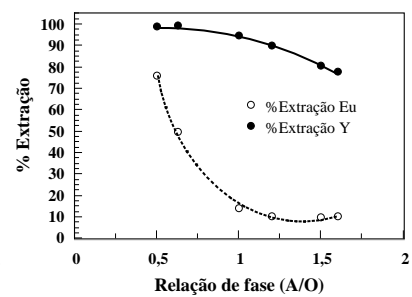


FIGURA 3. Influência da relação de fases A/O na extração de Eu e Y utilizando DEHPA 1 mol/L.

Experimentos variando o tempo de contato entre as fases aquosa (licor) e orgânica (DEHPA 1,0 mol.L⁻¹) no intervalo de 3 a 15 minutos, indicaram que 5 minutos de contato são suficientes para se atingir o equilíbrio de extração.

Curva de equilíbrio de extração: Após a determinação das melhores condições de processo para a etapa de extração, a saber: DEHPA 1,0 mol.L⁻¹ como agente de extração, 5 minutos de contato entre as fases, pH do licor 0,71, construiu-se a isoterma (curva de equilíbrio) do ítrio (íon extraído preferencialmente), variando a relação de fase A/O no intervalo de 0,5 a 1,75, traçou-se o diagrama de McCabe – Thiele, para a determinação do número teórico de estágios e da relação volumétrica de alimentação do licor e do extratante necessários à realização dos ensaios contínuos. O diagrama de McCabe – Thiele indicou que para uma relação de fases (A/O) de 1,2, dois estágios de extração são suficientes para extrair todo o ítrio do licor.

Etapa de lavagem: Nenhum extratante é inteiramente específico para um metal em particular; portanto, a coextração de outros metais, em alguma extensão, ocorrerá. Essa situação pode ser resolvida através da lavagem do solvente carregado com uma solução ácida em um determinado pH que seja suficiente para reextrair as espécies metálicas não desejadas enquanto o íon de interesse permanece na fase orgânica. O DEHPA extrai preferencialmente ítrio em detrimento ao európio e zinco presentes no licor. Apesar disso, európio e zinco são coextraídos em pequenas quantidades. Após o processo de extração nas condições preestabelecidas, obteve-se um novo orgânico carregado com 11,3 g.L⁻¹ de Y, 0,08 g.L⁻¹ de Eu e 0,37 g.L⁻¹ de Zn. Neste trabalho, empregou-se solução de ácido sulfúrico para atuar como agente de reextração de Eu e Zn presentes na fase orgânica. A melhor condição de lavagem foi alcançada com solução 0,75 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico, relação de fase O/A de 5/1, nesta condição houve 95% de extração de Zn, 93% de Eu e 10% de extração de Y.

Etapa de reextração: Investigou-se a influência da concentração de ácido clorídrico e sulfúrico na porcentagem de reextração de Y na relação de fase O/A = 1. Como observado na Tabela III, à medida que a concentração tanto de HCl quanto H₂SO₄ aumentam, a porcentagem de reextração de Y também aumenta. Contudo em

concentração de H_2SO_4 superiores a 3 mol.L^{-1} começa a haver formação de sulfato de ítrio ($\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$) insolúvel. Devido a este fato, o HCl foi escolhido como agente re-extratante.

TABELA III. Porcentagem de reextração de Y em função da concentração de HCl e H_2SO_4

Concentração de ácido (mol.L^{-1})	% Reextração Y com HCl	% Reextração Y com H_2SO_4
2	23	36
3	36	57
4	59	-
5	67	-
6	78	-

Curva de equilíbrio de reextração: A isoterma de reextração de Y foi construída a partir de contatos sucessivos entre as fases aquosa (solução de HCl $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$) e orgânica na relação volumétrica O/A igual a 1 (Figura 4). O esgotamento do orgânico foi realizado com 5 contatos sucessivos mantendo o mesmo orgânico e usando solução aquosa nova. O carregamento da solução aquosa foi feito com 16 contatos sucessivos entre o orgânico novo e mantendo a mesma solução aquosa. A partir da Figura 4 pode-se observar que a reextração de Y da fase orgânica requer muitos estágios de extração, isso devido à forte interação entre Y e DEHPA. Não foi possível desenhar o diagrama McCabe Thiele devido ao formato em “S” da isoterma de extração, contudo infere-se que são necessários números elevados de estágios de reextração; no mínimo 12 estágios a fim de que o ítrio presente na solução orgânica possa ser reextraído com solução $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. Pode-se observar a possibilidade de se obter um reextrato com teor de Y_2O_3 próximo de 70 g.L^{-1} , utilizando uma relação de fases (O/A) em torno de 5/1.

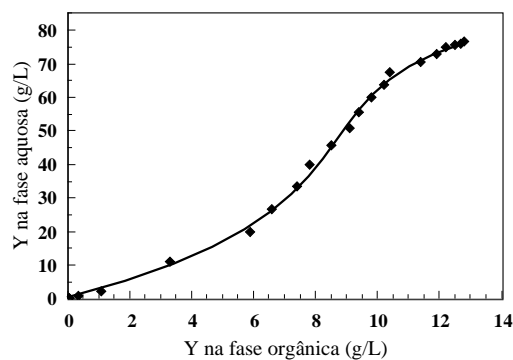


FIGURA 4. Isoterma de reextração de Y com HCl $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.2 Experimentos Contínuos

Foram realizados quatro experimentos contínuos até que a condição ótima de separação Eu e Y fosse alcançada. Os experimentos constaram de três etapas em um circuito contínuo de células misturadores/decantadores: extração, lavagem e reextração. A Figura 5 apresenta uma foto de parte do circuito de células de misturadores-decantadores utilizado no processo de separação dos metais.



FIGURA 5. Instalação micro piloto para a realização dos experimentos contínuos – células misturadores/decantadores.

O experimento 1 constou de quatro estágios de extração, quatro de lavagem e dez de reextração. Na etapa de extração utilizou DEHPA $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na relação de fase $A/O = 0,8$ e na etapa de lavagem utilizou-se solução de ácido sulfúrico $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ na relação $A/O = 0,2$ e na etapa de reextração HCl $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na relação $A/O = 0,17$. O tempo de residência nos misturadores foi de 4,4 minutos, 8,3 min e 7,5 min., respectivamente. A vazão média do licor e da solução de lavagem foram $6,2 \text{ mL.min}^{-1}$ e $1,6 \text{ mL.min}^{-1}$, respectivamente. Após 3 horas de operação, quando foram processados 1,1 litros de licor o reextrato apresentou um teor de $47,8 \text{ g.L}^{-1}$ de Y e $0,24 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu, indicando que a etapa de lavagem não estava otimizada para o Eu. O teor de Y no refinado foi menor que $0,001 \text{ g.L}^{-1}$.

Com o intuito de diminuir a concentração de Eu na solução orgânica carregada, o número de estágios de lavagem foi aumentado para seis e o número de estágios de reextração foi aumentado para quatorze (experimento 2). Após 14 horas de operação, obteve-se um reextrato com $41,9 \text{ g.L}^{-1}$ de Y e $0,19 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu indicando que as mudanças nos estágios de lavagem não foram suficientes para minimizar a presença de Eu na solução orgânica. No experimento contínuo 3 o número de estágios de lavagem foi aumentado para sete e a relação volumétrica A/O foi aumentada para 0,22. Após 18 horas de experimento obteve-se um reextrato com 41 g.L^{-1} de Y e $0,18 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu indicando que as alterações realizadas não diminuiram o teor de Eu no reextrato. No experimento 4 manteve-se o número de estágios de lavagem em 7 e aumentou a concentração da solução de ácido sulfúrico de $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ para $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Após 15 horas de experimentos o teor de Y no reextrato foi de $41,4 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,06 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu, indicando que o aumento da concentração da solução de lavagem contribuiu para a diminuição do teor de Eu no reextrato. A Tabela IV apresenta o teor de Eu e Y no licor, no refinado e no reextrato obtidas nos experimentos contínuos de 1 a 4.

Tabela IV: Teor de Y e Eu na solução alimentação, no refinado e no reextrato após nos experimentos contínuos de extração por solventes 1-4

EXPERIMENTO	RAFINADO (g.L ⁻¹)		REEXTRATO (g.L ⁻¹)	
	Y	Eu	Y	Eu
1	0,08	0,57	47,8	0,24
2	<0,001	0,59	41,9	0,19
3	<0,001	0,57	41,0	0,18
4	<0,001	0,55	41,4	0,06

Licor de alimentação: 11,9 g.L⁻¹ Y - 0,72 g.L⁻¹ Eu

Após a otimização dos experimentos contínuos; ao final do experimento 4 obteve-se um reextrato com 99,85% de Y e 0,15% de Eu e um refinado com 96,8% de Zn e 3,2% de Eu a partir de um licor alimentação que apresentava 34,6% de Y, 2,1% Eu e 63,3% de Zn.

4. CONCLUSÃO

A separação de Eu e Y do licor sulfúrico, gerado a partir de processamento químico do pó que reveste telas de monitores de computadores, foi investigada usando DEHPA, IONQUEST[®] 801, CYANEX[®]272 e PRIMENE[®]JM-T como extratantes. Os resultados indicaram que é possível separar Y de Eu da solução sulfúrica em um circuito de extração por solventes em sistema em contracorrente. O processo de extração por solventes contínuo foi otimizado após a realização de 4 corridas constando de 3 estágios de extração, 7 estágios de lavagem com solução 1,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 15 estágios de reextração com HCl 6,0 mol.L⁻¹. Foram obtidos uma solução aquosa (reextrato) com 41,4 g.L⁻¹ de Y e 0,06 g.L⁻¹ de Eu e outra solução aquosa (refinado) com 0,55 g.L⁻¹ de Eu e menos que 0,001 g.L⁻¹ de Y.

5. AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo apoio Financeiro e a todos os técnicos do CDTN que participaram da realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andreola, F.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I. CRT glass state of the art. A case study: Recycling in ceramic glazes. *Journal of the European ceramic society*, v. 27, p. 1623-1629, 2007
- Araújo, M. C. P. B., Chaves, A. P., Espinosa, D. C. R. & Tenório, J. A. S. Electronics scraps – Recovering of valuable materials from parallel wire cables. *Waste management*, v.28, p. 2177-2182, 2007.
- Brandl, H., Bosshard, R. & Wegmann, M. Computer – munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hidrometallurgy*, v.59, p. 319-326, 2001.
- Cui, J. & Zhang, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of hazardous materials*, v. 158, p. 228-256, 2008.

Gregory, J.R.; Nadeau, M. & Kirchain, R. E. Evaluating the economic viability of a material recovery system: The case of cathode ray tube glass. *Environmental science & technology*, v. 43, p. 9245-9251, 2009.

Hall, W. J. & Williams, P. T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resource, conservation, and recycling*, v. 51, p. 691-709, 2007.

Poon, C.S. Management of CRT glass from discarded computer monitors and TV sets, *Waste management*, v. 28, p. 1499, 2008.

Kasper, A.C.; Costa, R.C; Andrade, P.A.; VEIT, H.M. & Bernardes, A.M. Caracterização de sucatas eletrônicas provenientes de baterias recarregáveis de íons de lítio, telefones celulares e monitores de tubos de raios catódicos. *Revista brasileira de ciências ambientais*, v.12, p. 9-17, 2009.

Menad, N. Cathode Ray tube recycling. *Resources, conservation and recycling*, v.26, p. 143-154, 1999.

Morais, C.A. & Ciminelli, V.S.T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, v.73, p.237-244, 2003.

Morais, C.A. & Ciminelli, V.S.T. Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium (III) and gadolinium(III). *Minerals engineering*, v.20, p.742-752, 2007.

Resende, L. V. & Morais, A. C.) Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps – Leaching experiments. *Minerals engineering*, v.23, pp. 277-280, 2010.

Resende, L. V. & Morais, A. C. Metals recovery from computer monitor scraps. In.: M. Sánchez, Proc. IXth Int. Conf. on Clean Technologies for the Mining Industry. Metallurgical Engineering Department of Universidad de Concepción, Chile, 2011, CD-Rom.

Sheng, P. P. & Etsell, T. H. Recovery of gold from computer circuit board. *Waste management*, v. 25, pp. 380-383, 2007.

Zhang, S. & Forssbeng, E. Intelligent liberation and classification of electronic scrap. *Powder technology*, v.105), pp. 295-301, 1999.