

## **BIOLIXIVIAÇÃO DE COBRE CONTIDO EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO (PCI) COM MICRO-ORGANISMOS MESÓFILOS**

**RODRIGUES, M.L.M.<sup>1</sup>, GAYDARDZHIEV, S.<sup>2</sup>, LOPES, K.C.S.<sup>3</sup>, LEÃO, V.A.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Ouro Preto. mitchel.marques@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade de Liège. S.Gaydardzhiev@ulg.ac.be

<sup>3</sup>Universidade Federal de Ouro Preto. klingervas@hotmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Ouro Preto. versiane@demet.em.ufop.br

### **RESUMO**

Este trabalho investigou a biolixiviação de sucata eletrônica, especificamente placa de circuito impresso (PCB). A lixiviação bio-assistida foi realizado com a *At. ferrooxidans* em frascos de agitação, para avaliar a influência da presença de microrganismos no processo de dissolução de cobre metálico. Os efeitos da concentração inicial de Fe<sup>2+</sup> e da presença de pirita, como uma fonte de ferro na dissolução de cobre foram analisados. Os experimentos foram realizados em um agitador orbital nas seguintes condições: 34°C, velocidade de agitação de 150min<sup>-1</sup>, o tamanho de partícula abaixo de 420µm e 0,5% de sólidos (w/v). Os resultados indicaram alta extração, cerca de 100% e mostraram a viabilidade de recuperar cobre a partir de PCB, através de biolixiviação.

**PALAVRAS-CHAVE:** biolixiviação; cobre; placas de circuito impresso (PCI); *At. ferrooxidans*.

### **ABSTRACT**

This work investigated the bioleaching of electronic waste, specifically printed circuit board (PCB). The bio-assisted leaching was carried out with *At. ferrooxidans* in shake flasks in order to evaluate the influence of presence of microorganisms on the dissolution of metallic copper. The effects of the initial Fe<sup>2+</sup> concentration and the presence of pyrite, as a source of iron, on copper dissolution were analyzed. The experiments were performed in an orbital shaker under the following conditions: 34°C, stirring speed of 150 min<sup>-1</sup>, particle size below 420µm and 0.5% solids percent (w/v). The results indicated high extraction, around 100%, and proved the feasibility of copper recovering from PCB through bioleaching.

**KEYWORDS:** bioleaching; copper; printed circuit boards (PCBs); *At. ferrooxidans*.

## 1. INTRODUÇÃO

A questão do lixo eletrônico torna-se cada vez mais importante nos países em desenvolvimento, especialmente para os BRIC's. Estima-se que no mundo sejam gerados anualmente 40 milhões de toneladas de sucata eletrônica sendo que a Europa responde por 25% desse total. Segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, Brasil, México, Índia e China serão os países mais afetados pela geração de sucata eletrônica enfrentando problemas ambientais e de saúde pública (CHADE, 2010).

Recentes pesquisas sugerem impactos negativos ao meio ambiente, relacionados aos descartes inapropriados de resíduos eletrônicos (BRANDL *et al.*, 2001; YANG *et al.*, 2009). No entanto, tais materiais podem ser considerados uma fonte alternativa na extração de materiais valiosos como metais base e metais preciosos.

De maneira geral, equipamentos eletrônicos possuem cerca de 60 diferentes tipos de elementos químicos na sua constituição e, dentre estes, vários perigosos, como os metais tóxicos. A mais complexa destas sucatas é a placa de circuito integrado (PCI), grande consumidora de metais na indústria eletrônica. Particularmente, estes componentes são constituídos de uma grande variedade de polímeros (PVC, PER, etc.) bem como metais de interesse como o cobre. Como ainda não há uma política de reciclagem estabelecida para estes materiais, os metais contidos são descartados, o que eleva a demanda pelos mesmos, gerando impactos ambientais extras relacionados à mineração (ILYAS *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2009).

Segundo Zhu *et al.* (2011), tanto as rotas pirometalúrgicas quanto as hidrometalúrgicas são utilizadas no tratamento de resíduos eletrônicos. Às operações pirometalúrgicas, normalmente estão associados impactos ambientais importantes como a geração de gases do efeito estufa (derivados da combustão de combustíveis fósseis) e a formação de dioxinas e gases ácidos gerados pela combustão de material plástico. Nesse sentido, a hidrometalurgia é uma alternativa importante, pois além não gerar efluentes gasosos, permite a recuperação dos diversos metais presentes no *e-waste*.

Dentre as rotas hidrometalúrgicas mais comuns, a biolixiviação aparece como uma tecnologia viável, pois, além do aspecto econômico, visto que o processo requer menor gasto energético para a recuperação de metais em fontes de baixo teor e alta carga de compostos orgânicos, tal processo é ambientalmente mais amigável (LEWIS *et al.*, 2011). Os processos bio-hidrometalúrgicos colaboram para a ampliação das reservas de metais disponíveis, uma vez que podem ser aplicados em operações de pequeno porte, como é o caso das operações de reciclagem (POULIN e LAWRENCE, 1996).

Os processos de biolixiviação são desenvolvidos com a utilização de micro-organismos isolados ou de consórcios microbianos. A biolixiviação de cobre metálico pode ser realizada na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  (equação 01) (CHOI *et al.*, 2005), e, nesse caso, a utilização de micro-organismos capazes de oxidá-lo a íons  $\text{Fe}^{3+}$  (principal agente oxidante na dissolução do cobre) se faz necessária (WATLING, 2006). A reação que representa o fenômeno é:



Dessa forma, o presente trabalho aborda a biolixiviação de PCI's. Estudos de biolixiviação de cobre, em escala de bancada, com microrganismos mesófilos (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) foram realizados e os efeitos da suplementação de  $\text{Fe}^{2+}$  avaliada. O projeto se justifica pelo fato de ser um passo importante para a avaliação da utilização de resíduos como fontes alternativas de metais base.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Fonte e descrição do resíduo

Utilizaram-se placas de circuito impresso oriundas de computadores considerados obsoletos, a partir das quais componentes como capacitores e resistores foram retirados manualmente. As placas de circuito desmontadas tiveram então suas dimensões reduzidas em guilhotina manual e posteriormente cominuídas em um pulverizador de painéis a uma granulometria inferior 420µm (35# Tyler).

### 2.2. Análise química do resíduo

Para a determinação dos teores das espécies metálicas presentes, a amostra cominuída foi submetida a uma abertura química com água régia. Uma alíquota de 500mg da amostra foi então atacada e em seguida transferida para um balão volumétrico (100mL), para posterior análise dos metais dissolvidos via ICP-OES.

### 2.3. Micro-organismos e condições de cultivo

As culturas de micro-organismos foram mantidas separadamente e de forma ininterrupta em shakers termostatizados (New Brunswick Scientific) sob temperatura e agitação constantes. As seguintes condições de manutenção dos microorganismos foram adotadas: uma cultura composta basicamente por *Acidithiobacillus ferrooxidans*, foi isolada de uma mina de sulfetos, cultivada em meio seletivo e vem sendo mantida no laboratório por cerca de 8 anos a uma temperatura de 35°C e sob agitação de 150min<sup>-1</sup>. Para o crescimento das bactérias foi empregado uma solução 1,0g/L de íons Fe<sup>2+</sup> como substrato e o meio de cultura Norris contendo as seguintes concentrações de sais: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,4g/L; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: 0,8g/L e K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0,4g/L.

Previamente aos ensaios de biolixiviação, foi realizada a adaptação dos micro-organismos à pirita e/ou ao resíduo (PCI) de acordo com as respectivas condições adotadas durante a manutenção da cepa (parágrafo anterior). Para tal, uma amostra da cepa, obtida durante a fase lag de crescimento de uma cultura estoque (crescida apenas na presença de Fe<sup>2+</sup>), foi colocada em contato com massas crescentes do resíduo sólido e/ou da pirita, começando com uma concentração de 1,25g/L de PCI, chegando a 5g/L. Repiques com teores crescentes foram realizados até que cada cultura promovesse um potencial de oxidação acima de 600mV, com uma concentração de células superior a 10<sup>7</sup>cel/mL. Após este período de adaptação, os micro-organismos foram filtrados em membranas de celulose (Millipore 0,22µm) e, em seguida, utilizadas como inóculo nos experimentos de biolixiviação.

### 2.4. Ensaios de biolixiviação

Os ensaios de biolixiviação foram conduzidos sempre à temperatura de 34°C, em erlenmeyers de 250mL e agitados em agitadores orbitais (“shakers”), a 150min<sup>-1</sup> (órbita de 5,08cm). O volume de solução utilizado foi de 100mL com uma porcentagem de sólidos de 0,5% p/v, sendo as perdas por evaporação repostas com água destiladas. Sendo assim, foram avaliados os efeitos da concentração inicial de Fe<sup>2+</sup> (0,0g/L, 0,5 g/L, 1,5g/L e 2,5g/L) e a utilização de pirita (50g/L) como fonte de ferro, sobre a biolixiviação dos resíduos. Aos ensaios realizados com pirita, a presença de ferro foi devida somente pela dissolução desse mineral. O Eh e o pH das soluções foram monitorados diariamente sendo o último ajustado, quando necessário, para 1,7±0,1 através da adição de uma solução de ácido sulfúrico, de concentração 1mol/L. Também foi feito um controle abiótico sob as mesmas condições dos ensaios bióticos, sem adição de Fe<sup>2+</sup> e utilizando-se Timol como bactericida.

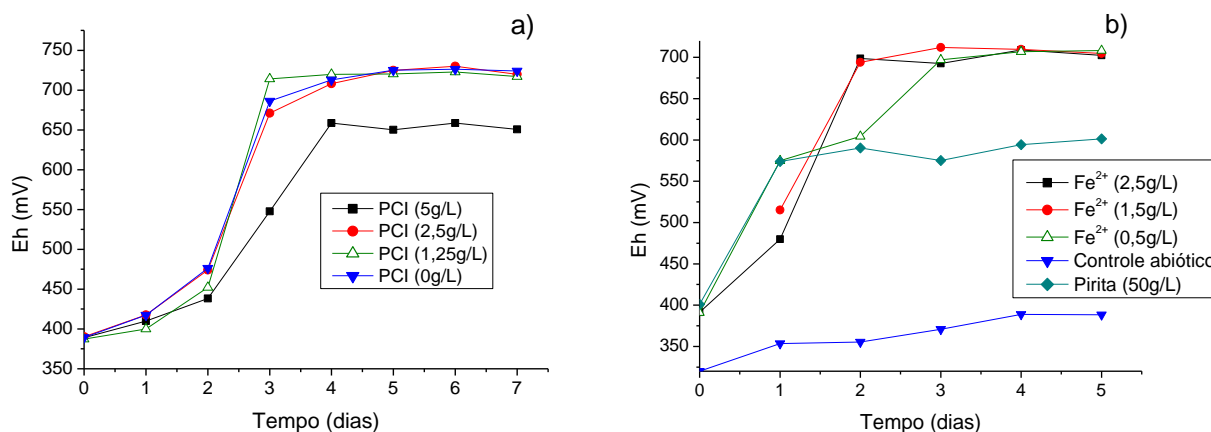
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela i apresenta os resultados da análise química por ICP-OES referentes à abertura química da amostra cominuída. Os resultados mostraram que o cobre foi o metal com maior concentração na amostra, e em função disto, focou-se o trabalho na sua recuperação.

**Tabela I. Percentual de metais presentes nas placas de circuito impresso cominuídas.**

Metais	Cu	Al	Fe	Ni	Zn	Mg
Teor (%)	16,38	0,40	0,75	0,70	0,04	0,36

Os efeitos deletérios da fração não metálica presente nas placas de circuito impresso (PCI) frente ao crescimento bacteriano puderam ser observados durante a fase de adaptação da cultura mesófila. Como observado na figura 1(a), na ausência de PCI o potencial de oxidação atingiu 700mV em três dias de experimento. Para concentrações de PCI de até 2,5g/L, a toxicidade referente à amostra em questão não afetou a bio-oxidação do  $Fe^{2+}$ , entretanto o crescimento do Eh foi afetado para 5g/L de PCI. Visando a realização de ensaios com maiores porcentagens de sólidos, subsequentes repiques do sistema contendo 5g/L foram realizados e permitiram a adaptação da cultura ao meio sólido, possibilitando que valores de Eh acima de 700mV também fossem alcançados.



**Figura 1. Influência da concentração de placas de circuito impresso (PCI) (a), da utilização de pirita e da concentração inicial de  $Fe^{2+}$  (b) sob o potencial de oxidação.**

O íon  $Fe^{3+}$  gerado pela bio-oxidação do  $Fe^{2+}$  promoveu um aumento nos valores de Eh nas condições onde houve a adição de sulfato ferroso, em 2 dias de ensaio, independente da concentração inicial do íon ferroso (figura 1b). Já os ensaios com pirita ( $FeS_2$ ) promoveram potenciais de oxidação de, no máximo, 600mV devido à solubilização de ferro no sistema. A reposição do íon  $Fe^{3+}$  consumido na dissolução das amostras, por sua vez, é catalizada entre  $10^5$  e  $10^6$  vezes por micro-organismos tais como *At. ferrooxidans* (BESTAMIN *et al.*, 2007). Sendo assim, a presença de micro-organismos mesófilos capazes de oxidar íons  $Fe^{2+}$  como os dos gêneros *Acidithiobacillus* são importantes para a dissolução de cobre presente em PCI (BREED e HANSFORD, 1999; DEMPERS *et al.*, 2003), como mostra a equação 01.

#### 3.1. Efeito da concentração inicial de $Fe^{2+}$

Como mostra a equação 01, a solubilização do cobre metálico ocorre em meio ácido e requer um ambiente oxidante, sendo afetada pela concentração do  $Fe^{3+}$  no sistema (BRANDL *et al.*, 2001). Por

sua vez, o pH é o principal parâmetro que afeta a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  em solução e valores entre 1,5 a 2,0 são considerados ótimos para evitar a precipitação do íon férrico na forma de jarosita, favorecendo assim a manutenção de valores de Eh favoráveis (acima de 550mV). Como mostra a figura 2, a bio-oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  promoveu inicialmente um aumento nos valores de pH (equação 02), o que não é desejado, pois a atividade microbiana é, em geral, afetada de forma negativa em valores de pH superiores a 2 (PETERSEN e DIXON, 2007). Além disto, quando o micro-organismo oxida o  $\text{Fe}^{2+}$  rapidamente, a formação de jarosita, que ocorre em valores de pH acima de 2,0, em condições de crescimento de bactérias mesófilas, também deve ser evitada. Dessa forma, foi definido o valor de pH  $1,7 \pm 0,1$ , para realização dos ensaios (DOPSON *et al.*, 2008; DOPSON *et al.*, 2009; TARIQ *et al.*, 2012). Deve-se destacar também o menor pH final, observado no ensaio realizado com pirita, devido à formação de ácido sulfúrico durante a oxidação do mineral.

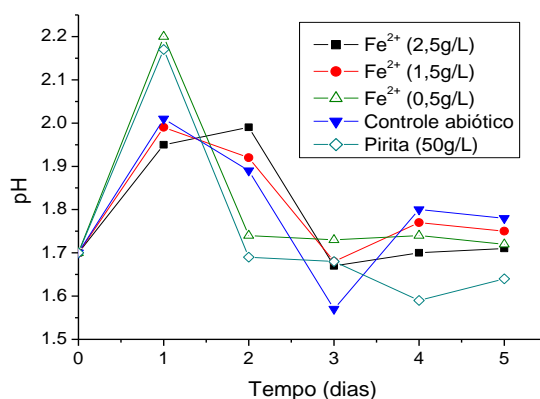
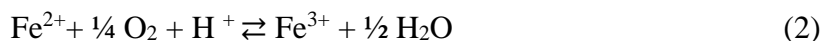


Figura 2. Valores de pH para os ensaios de biolixiviação de placas de circuito impresso.



Os efeitos da suplementação de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a biolixiviação da fração metálica do resíduo podem ser observados na figura 3, onde se tornou clara a contribuição da concentração inicial do substrato sobre a extração do cobre, até o primeiro dia de ensaios. Um aumento na concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  promoveu pequenos aumentos na velocidade de dissolução do cobre, indicando uma possível biolixiviação via mecanismo indireto de não-contato (WATLING, 2006). Extrações máximas de 100% foram alcançadas, independentemente das concentrações iniciais de íons ferrosos, em até 2 dias de ensaio. Tal fato está de acordo com estudos de biolixiviação realizados por Lewis *et al.* (2011) com um concentrado polimetálico contendo 10,34% de cobre, utilizando um consórcio de micro-organismos mesófilos (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*). Segundo os autores, a utilização de diferentes concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$  (1g/L-15g/L) não teve influência significativa na cinética de solubilização do cobre, a qual alcançou valores da ordem de 95%, em 80 horas, independentemente da condição adotada. Extrações da ordem 95% de cobre oriundo de placas de circuito impresso também foram observadas por Zhu *et al.* (2011), para um período de 40 horas e utilizando 12g/L de  $\text{Fe}^{2+}$ .

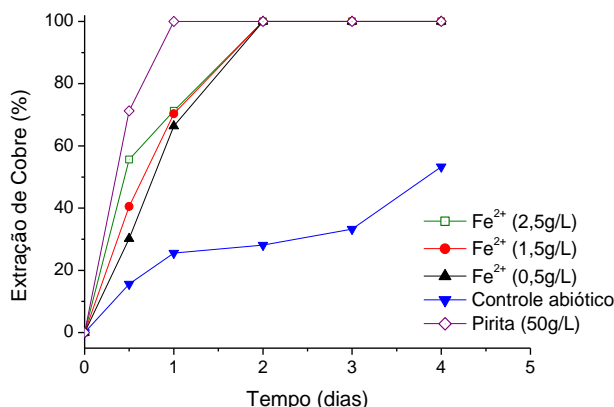


Figura 3. Influência da utilização de pirita e da concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  sob a extração de cobre elementar.

O mecanismo indireto de não-contato pode ser comprovado através do ensaio controle, onde nenhuma adição de ferro foi realizada. Extrações de cobre significativamente inferiores foram observadas em comparação ao sistema inoculado. Desta forma, pode-se presumir que a lixiviação do cobre é devida, nesse caso específico, à equação 03 (BRANDL *et al.*, 2001). O ensaio controle alcançou uma extração máxima igual a 50%, como observado no gráfico da figura 3.



### 3.2. Efeito da adição de pirita como fonte de $\text{Fe}^{2+}$

A utilização de pirita nos ensaios objetivou fornecer o ferro necessário aos processos de biolixiviação, por se tratar de produto mais barato que o sulfato ferroso. A figura 4 mostra que a dissolução da pirita (5% p/v) produziu uma concentração de ferro, em solução da ordem de 5g/L, após 4 dias de ensaio. Observou-se, novamente que o cobre metálico foi rapidamente lixiviado, alcançando-se valores de 100% de extração, em até 1 dia de ensaio (figura 3). A rápida dissolução de cobre na presença de pirita foi promovida pela rápida dissolução de ferro no sistema, sendo este bio-oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  o qual atacou o cobre metálico. Tal fato pode também estar associado a efeitos galvânicos. Segundo alguns autores, estas interações galvânicas desempenham um importante papel nos processos de lixiviação do cobre, aumentando consideravelmente a cinética de reação (Mehta e Murr, 1983; Ahmadi *et al.*, 2012).

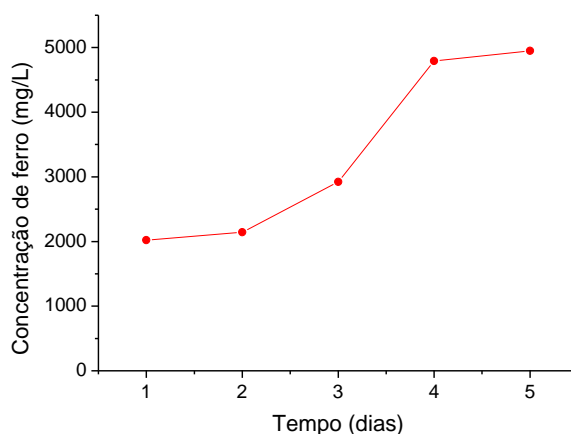


Figura 4. Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em solução proveniente da biolixiviação da pirita.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade do processo de biolixiviação de placas de circuito impresso, onde extrações de 100% foram alcançadas em todas as condições inoculadas estudadas. Com relação à suplementação de  $Fe^{2+}$ , observou-se que um aumento nesta variável aumentou a velocidade de dissolução do cobre, durante o primeiro dia de ensaio, alcançando 100% de extração em 48 horas de ensaio. A utilização de pirita proporcionou as maiores taxas de extração, alcançando 100% de extração do cobre em apenas 24 horas de ensaio, provavelmente devido ao maior teor de ferro em solução. Desta forma, estudos futuros serão realizados a fim de se avaliar os efeitos combinados da dissolução de ferro da pirita bem como possíveis efeitos galvânicos envolvidos. Nesse contexto, a biolixiviação surge como uma tecnologia promissora para o processamento de resíduos eletrônicos, por permitir o desenvolvimento de processos de reciclagem de cobre seguindo os preceitos do desenvolvimento sustentável.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq, à FAPEMIG, à FINEP e à WBI pelo apoio.

#### 6. REFERÊNCIAS

- AHMADI, A.; RANJBAR, M. e SCHAFFIE, M. Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems. Minerals Engineering, v.34, n.0, p.11-18. 2012.
- BESTAMIN, O.; ERKAN, S.; PAULIINA, N. e ANNA, H. K. Iron oxidation and precipitation in a simulated heap leaching solution in a *Leptospirillum ferriphilum*, dominated biofilm reactor. Hydrometallurgy, v.88, p.67-74. 2007.
- BRANDL, H.; BOSSHARD, R. e WEGMANN, M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. Hydrometallurgy, v.59, n.2, p.319-326. 2001.
- BREED, A. W. e HANSFORD, G. S. Effect of pH on ferrous-iron oxidation kinetics of *Leptospirillum ferrooxidans*. Biochemical Engineering journal, v.3, p.193-201. 1999.
- CHADE, J. Brasil é o campeão do lixo eletrônico entre emergentes. O estado de São Paulo. São Paulo 2010.
- CHOI, M.-S.; CHO, K.-S.; KIM, D.-S. e KIM, D.-J. Microbial Recovery of Copper from Printed Circuit Boards of Waste Computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, v.39, n.11, p.2973 - 2982. 2005.
- DEMPERS, C. N. J.; BREED, A. W. e HANSFORD, G. S. The kinetics of ferrous-iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: effect of cell maintenance. Biochemical Engineering journal, v.16, n.337-346. 2003.
- DOPSON, M.; HALIEN, A.; RAHUNEN, N. e BOSTRÖM, D. Silicate Mineral Dissolution During Heap Bioleaching. Biotechnology and Bioengineering, v.99, n.4, March 1,2008, p.811-820. 2008.

DOPSON, M.; LÖVGREN, L. e BOSTRÖM, D. Silicate mineral dissolution in the presence of acidophilic microorganisms: Implications for heap bioleaching. Hydrometallurgy, v.96, n.4, p.288-293. 2009.

ILYAS, S.; ANWAR, M. A.; NIAZI, S. B. e AFZAL GHAURI, M. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. Hydrometallurgy, v.88, n.14, p.180-188. 2007.

LEWIS, G.; GAYDARDZHIEV, S.; BASTIN, D. e BAREEL, P.-F. O. Bio hydrometallurgical recovery of metals from Fine Shredder Residues. Minerals Engineering, v.24, n.11, p.1166-1171. 2011.

MEHTA, A. P. e MURR, L. E. Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. Hydrometallurgy, v.9, n.3, p.235-256. 1983.

PETERSEN, J. e DIXON, D. G. Principles, mechanisms and dynamics of chalcocite heap bioleaching. In: E. R. Donati e W. Sand (Ed.). Microbial Processing of Metal Sulfides. Dordrecht: Springer, 2007. Principles, mechanisms and dynamics of chalcocite heap bioleaching, p.193-218

POULIN, R. e LAWRENCE, R. W. Economic and environmental niches of biohydrometallurgy. Minerals Engineering, v.9, n.8, p.799-810. 1996.

TARIQ, M. B.; ANTTI, V. e OLLI, H. T. Dissolution of non-sulfide phases during the chemical and bacterial leaching of a sulfidic black schist. Hydrometallurgy, v.117, p.32-35. 2012.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. Hydrometallurgy, v.84, n.1-2, Oct, p.81-108. 2006.

YANG, T.; XU, Z.; WEN, J. e YANG, L. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy, v.97, n.12, p.29-32. 2009.

ZHU, N.; XIANG, Y.; ZHANG, T.; WU, P.; DANG, Z.; LI, P. e WU, J. Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria. Journal of Hazardous Materials, v.192, n.2, p.614-619. 2011.