

ESTUDO DE SEPARAÇÃO DE ÍNDIO E ZINCO POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTES A PARTIR DE LICOR SULFÚRICO PROVENIENTE DA LIXIVIAÇÃO DO MATERIAL DE REVESTIMENTO DAS TELAS DE MONITORES DE COMPUTADORES

ZUCCHERATTE, A.C.V.¹, MORAIS, C.A.²

¹Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. acvz@cdtn.br

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. cmorais@cdtn.br

RESUMO

Os monitores de computadores apresentam como revestimento interno um composto constituído de oxi-sulfetos, que apresenta uma concentração considerável de índio e de zinco, além de outros metais. Neste trabalho é apresentado o estudo de separação dos metais In e Zn por extração por solventes presentes em um licor sulfúrico gerado a partir da lixiviação do pó de revestimento das telas de monitores de computadores sucateados. Os parâmetros investigados foram: tipo e concentração do extratante e do reextratante, acidez da fase aquosa e tempo de contato entre as fases aquosa e orgânica. Os melhores resultados foram obtidos com os extratantes DEHPA e IONQUEST[®]801, sendo que no caso do IONQUEST[®]801 foi necessário fazer uma redução da acidez de 2,2 mol/L H⁺ para 1,0 mol/L H⁺. O experimento contínuo foi realizado com DEHPA 1,0 mol/L. Foi obtido um orgânico carregado contendo 7,5 g/L de In e 0,003 g/L de Zn e um refinado contendo 9,4 g/L de Zn, com teor de In menor que 0,001 g/L. O teor dos metais no reextrato foi de 26,7 g/L de In e 0,001 g/L de zinco. Este processo contribui para a redução e recuperação de materiais descartados ao longo dos anos, minimizando impactos ambientais, econômicos e sociais.

PALAVRAS-CHAVE: extração por solventes; índio; zinco, separação de In/Zn.

ABSTRACT

The computer monitors have as internal coating a compound consisting of oxy-sulfides, with considerable concentration of indium and zinc, and other metals. This paper describes the study of separation of the metals In and Zn, by solvent extraction, from a sulfuric liquor generated from the leaching of the coating dust of the scrapped computer screens. The parameters investigated were: type and concentration of reagents, acidity of the aqueous phase and the contact time between the aqueous and organic phases. The best results were obtained with DEHPA and IONQUEST[®]801, whereas in the case of IONQUEST[®]801 was necessary to make a reduction in acidity from 2.2 mol/L H⁺ to 1.0 mol/L H⁺. The continuous experiment was conducted with DEHPA 1.0 mol/L. It was obtained a loaded organic solution containing 7.5 g/L of In and 0.003 g/L of Zn and a raffinate containing 9.4 g/L of Zn, with an In content lower than 0.001 g/L. The metals content in stripped solution was 26.7 g/L of In and 0.001 g/L of zinc. This process contributes to the reduction and recovery of discarded materials, minimizing the environmental impact, with economic and social return.

KEYWORDS: solvent extraction; indium; zinc; separation of In/Zn.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento no consumo de equipamentos eletroeletrônicos em todo o Brasil vêm evidenciado problemas com relação ao descarte desses dispositivos. Os resíduos eletroeletrônicos contêm materiais que podem vir a ser reciclados e recuperados, porém possuem várias substâncias tóxicas e poluentes, tais como os metais pesados. O manuseio e/ou descarte incorreto desses materiais podem causar problemas à saúde humana e ao meio ambiente por meio da contaminação, principalmente, do solo e das águas subterrâneas (FEAM, 2009).

De acordo com a FEAM (2009) a média estimada para o período de 2001 a 2030, considerando apenas resíduos gerados a partir de telefones celular e fixo, televisores e computadores os valores são de 1,0 kg/hab para Minas Gerais e 1,1 kg/hab para Belo Horizonte. Foi previsto um acúmulo de resíduos eletroeletrônicos gerados para 2030 de aproximadamente 6,6 milhões de toneladas para o Brasil, sendo 677 mil toneladas em Minas Gerais. Embora a composição dos resíduos eletroeletrônicos dependa de cada equipamento que o compõe, ela pode ser dividida em seis categorias, ferro e aço; metais não-ferrosos; vidros; plásticos. No caso do vidro, a maior quantidade é composta de tubos de raio catódicos (CRT) presentes em monitores de computador e televisão, que contêm chumbo, cádmio, európio, selênio, zinco e ítrio (FEAM, 2009).

Os monitores de computadores metálico possuem como revestimento da tela uma mistura de óxidos que contem quantidade significativa de zinco (~39%) e índio (~1,2%), além de outros elementos (RESENDE e MORAIS, 2011, 2010, 2009). O índio metálico é uma importante matéria-prima em equipamentos eletrônicos e no desenvolvimento de novos materiais (HABASHI, 1997). O zinco metálico é usado na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. Pode ainda ser utilizado como eletrodo nas pilhas secas e como nutriente essencial para os organismos vivos. O óxido de zinco é responsável pelo controle dos sistemas imunológico, digestivo, e nervoso; diminui o risco de hemorragias; ajuda no crescimento; controla diabetes, além de ser um importante constituinte das enzimas; na agricultura, o zinco é usado como suplemento nutritivo para promover o crescimento das plantas (AZEVEDO e CHASIN, 2003; DNPM, 2001).

Antecedendo-se a este trabalho, o estudo de dissolução dos metais pela técnica de digestão ácida, trabalho este apresentado no XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios – XXIV ENTMMME (Rocha *et al.*, 2011). O licor utilizado nesse trabalho foi obtido pelo estudo de lixiviação do pó de revestimento das telas de monitores de computadores CRTs, continha 9,8 g/L de zinco, 1,49 g/L de índio e 102 g/L de sulfato, contendo como impureza 0,016 g/L de ferro, e acidez de 2,2 mol/L (ROCHA *et al.*, 2011, ZUCCHERATTE e MORAIS, 2012).

Nos ensaios de extração em batelada foram investigados tipo do agente extratante, a acidez da fase aquosa e o tempo de contato entre as fases. A concentração dos extratantes utilizados neste trabalho foi de 1,0 mol/L e a relação volumétrica entre as fases foi de 1/1. Os ensaios de lavagem do orgânico carregado obtido na etapa de extração foram realizados com solução de ácido sulfúrico no intervalo de concentrações de 0,5 a 3,0 mol/L. Os ensaios de reextração foram realizados com solução aquosa de ácido clorídrico (HCl). A influência da concentração do ácido foi investigada com 1 a 5 mol/L.

Após a definição das melhores condições do processo realizou-se um experimento contínuo em escala piloto com operação em sistema de contracorrente e constou das etapas de extração e de lavagem objetivando a geração de um orgânico carregado em índio e isento de impurezas. A etapa de reextração não foi realizada em escala contínua devido a pequena quantidade de amostra.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O licor sulfúrico utilizado neste trabalho foi obtido a partir da lixiviação do pó de revestimento de tela de monitores de computador. Os extratantes utilizados foram: ácido di-2-etil-hexil fosfórico), 98% p/p (DEHPA) e ácido 2-etilhexilfosfônico mono-2-etilhexil Ester, 98% p/p (IONQUEST®801) da marca Albright & Wilson – Americas, fornecidos pela Pecos Brasil Ltda e O ácido bis-2,4,4-trimetilpentil-fosfínico, 99% p/p (CYANEX®272) da marca Cytec Canada Ing, fornecido pela Cytec do Brasil Ltda. As soluções dos extratantes foram preparadas em dodecano. Os ácidos, sulfúrico e clorídrico foram de grau analítico e as respectivas solução preparadas com água destilada.

Os experimentos descontínuos foram realizados em béquer de 150 mL à temperatura ambiente (25°C), com agitação mecânica, utilizando-se hélices de vidro e rotação aproximada de 800 rpm. A separação das fases aquosa e orgânica foi feita por meio de funil de separação de 60 mL. Para os experimentos realizados na relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica igual a 1, utilizou-se 20 mL de cada fase, em caso contrário, os volumes de aquoso e orgânico variaram de acordo com a relação pretendida. O tempo de contato entre as fases foi de 10 minutos.

O ensaio contínuo constou das etapas de extração e de remoção de impurezas e foi realizado em sistema de contracorrente, utilizando células de misturador/decantador, construídas em acrílico, com capacidade de 70 mL no misturador e 250 mL no decantador. A alimentação das fases aquosas e orgânica foi realizada através de bombas peristálticas. A vazão dos fluxos de alimentação e o controle de processo foram monitorados a cada hora.

O controle analítico foi realizado por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva – EDXRF. As replicas de experimentos indicaram um erro experimental de aproximadamente 5%, com desvio padrão relativo de 95%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos descontínuos visaram à definição do extratante mais adequado e das melhores condições para a separação do In e Zn. Nesta fase do estudo, foram realizados testes de extração, lavagem e reextração. Foram construídas as isotermas de extração e reextração (curvas de equilíbrio) e desenhado o diagrama McCabe-Thiele de extração e reextração a fim de determinar o número de estágios teóricos necessários para a realização dos ensaios contínuos.

A caracterização química do licor sulfúrico utilizado nesse trabalho está apresentada na tabela I.

Tabela I. Principais constituintes do licor sulfúrico utilizado nos experimentos de extração por solventes.

Espécie	Zn	In ₃	SO ₄ ²⁻	Fe ₂ O ₃	H ⁺
Teor (g/L)	9,8	1,49	102	0,02	2,2

3.1. Experimentos descontínuos

3.1.1. Definição do agente extratante

Foram testados três extratantes da série dos extratantes catiônicos ácidos organofosforados; DEHPA, IONQUEST®801 e CYANEX®272. Os experimentos foram realizados na relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica de 1/1, com tempo de agitação de 10 minutos e na

acidez original do licor (2,2 mol/L H⁺), utilizando os extratantes na concentração de 1,0 mol/l. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela II.

Observa-se que nas condições em que os experimentos foram realizados, o melhor resultado foi obtido quando se usou o DEHPA como extratante, com uma extração de 99,8% de In e um fator de separação superior a 3.000. A menor porcentagem de extração obtida para os extratantes IONQUEST[®]801 e CYANEX[®]272 pode ser explicada pela elevada acidez da fase aquosa.

Tabela II. Influência do agente extratante em acidez de 2,19 mol/L.

Extratante (1,0 mol/L)	% de extração		Fator de separação
	In	Zn	In/Zn
DEHPA	99,8	5,2	>3.000
IONQUEST [®] 801	33,6	3,7	13
CYANEX [®] 272	13,3	2,4	6

Para ter se uma melhor avaliação dos extratantes, a acidez da solução foi ajustada para valores mais baixos e realizados novos experimentos.

3.1.2. Variação da acidez da fase aquosa

A influência da acidez da fase aquosa foi investigada nos valores de acidez de (2,2, 1,0 e 0,8) mol/L de H⁺ para os três extratantes, mantendo as demais condições utilizadas nos experimentos anteriores. O ajuste da acidez do licor foi realizado com adição de hidróxido de amônio (NH₄OH) 6 mol/L. Os resultados destes experimentos estão apresentados na Tabela III.

Tabela III. Influência da variação da acidez na extração do Índio e zinco.

Extratante	% de extração/Fator de separação (FS)								
	DEHPA			IONQUEST [®] 801			CYANEX [®] 272		
Acidez	In	Zn	FS	In	Zn	FS	In	Zn	FS
2,2	99,8	5,2	>3.000	33,6	3,7	13	13,3	2,4	6
1,0	99,9	7,1	>3.000	98,2	5,2	>1.000	21,9	3,9	7
0,8	99,9	11,2	>3.000	99,2	7,9	>1.000	25,6	4,2	8

Observa-se que com a diminuição da acidez da fase aquosa houve um aumento na extração dos metais, principalmente do In, com conseqüente aumento no fator de separação dos metais. A redução da acidez foi mais eficiente para o IONQUEST[®]801. Para o CYANEX[®]272 a redução de acidez promovida não foi suficiente para proporcionar um aumento significativo na extração do In e o fator de separação ainda permaneceu baixo.

Os experimentos visando a escolha do extratante indicaram a elevada afinidade entre o extratante DEHPA e o cátion In³⁺. Este fato pode ser um fator desfavorável na etapa de reextração do metal. Desta forma, o trabalho seguiu com as duas vertentes: a primeira utilizando o DEHPA como extratante com licor original com acidez de 2,2 mol/L de H⁺ e a segunda com o IONQUEST[®]801 e acidez de 0,8 mol/L.

3.1.3. Isotermas de extração do índio – diagramas de McCabe-Thiele

Para a determinação do número de estágios teóricos e da relação volumétrica entre as fases A/O utilizada nos ensaios contínuos construiu-se as isotermas de extração (curva de equilíbrio) para o In e desenhado o diagrama de McCabe-Thiele para o DEHPA e para o IONQUEST®801. A concentração dos extratantes foi de 1,0 mol/L e a acidez do licor de 2,2 mol/L quando se utilizou o DEHPA e 0,8 mol/L H⁺ para o IONQUEST®801. As isotermas foram construídas mediante contatos sucessivos de esgotamento do aquoso, utilizando fase orgânica nova e mantendo a fase aquosa e contatos sucessivos de carregamento do orgânico, utilizando fase aquosa nova e mantendo a fase orgânica. Os diagramas estão apresentados nas Figuras 1 e 2.

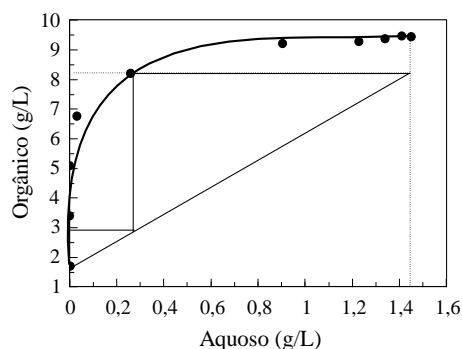


Figura 1. Isoterma de extração do In - Diagrama McCabe-Thiele para o DEHPA 1,0 mol/L.

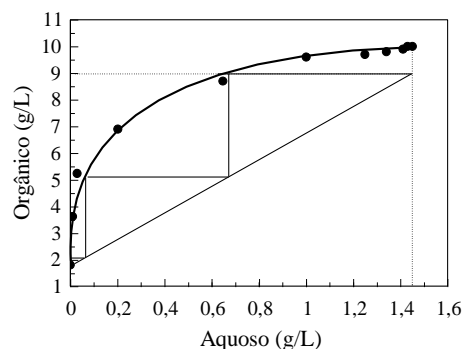


Figura 2. Isoterma de extração do In - Diagrama McCabe-Thiele para o IONQUEST®801 1,0 mol/L.

Considerando uma margem de segurança de 10% para os dois casos, os diagramas mostram que para o carregamento do DEHPA em 8,3 g/L, são necessários 2 estágios e para o carregamento do IONQUEST®801 com 9,0 g/L com 3 estágios e uma relação entre as fases aquosa e orgânica de 5,7 e 6,1 respectivamente.

3.1.4. Remoção de impurezas e reextração do índio

Tanto o DEHPA quanto o IONQUEST®801 extraem preferencialmente o índio, porém, conforme apresentado na Tabela II, ambos extraem um pouco do Zn presente no licor. Os experimentos de reextração do Zn coextraído e do In foi realizado a partir de uma solução de DEHPA carregada com 12,0 g/L de índio e 0,02 g/L de zinco e de IONQUEST®801 com 7,2 g/L de In e 0,02 g/L de Zn. O carregamento dos solventes foi realizado mediante contato com o licor na relação A/O de 3/1. Investigou-se a eficiência dos ácidos sulfúrico e clorídrico.

Primeiramente, os estudos foram realizados com solução de ácido sulfúrico, variando a concentração de H₂SO₄ no intervalo de 0,5 mol/L a 3,0 mol/L e relação volumétrica entre as fases de 1/1. Os resultados indicaram a dificuldade de reextrair o In a partir dos solventes carregados com o H₂SO₄, porém, observa-se que o Zn coextraído pode ser facilmente reextraído com este ácido. A reextração do Zn partir do DEHPA carregado foi de praticamente 100% em toda a faixa de acidez investigada. Para o IONQUEST®801 houve um aumento gradativo na reextração de ambos os metais, porém com um percentual de reextração bem mais elevado para o Zn. Desta forma, o H₂SO₄ pode ser usado para a remoção do Zn coextraído de ambos os extratantes.

Os resultados obtidos nos experimentos de reextração com H₂SO₄ estão apresentados nas Figuras 3 e 4.

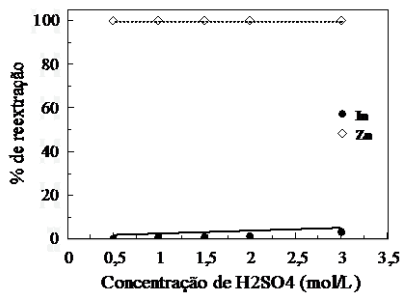


Figura 3. Influência da concentração de H_2SO_4 na reextração de In e Zn a partir do DEHPA carregado.

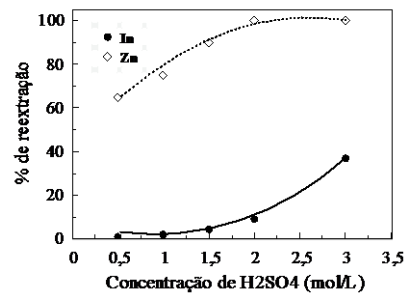


Figura 4. Influência da conc. de H_2SO_4 na reextração de In e Zn a partir do IONQUEST[®] 801 carregado.

Nos estudos de reextração do In com HCl, a concentração deste foi investigada no intervalo de 2,0 mol/L a 5,0 mol/L para o DEHPA e no intervalo de 1,0 mol/L a 3,0 mol/L para o IONQUEST[®] 801, na relação volumétrica entre as fases O/A foi de 1/1. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5 e 6 a seguir. Conforme apresentado nas Fig. 5 e 6, a reextração do In com HCl é bem mais eficiente quando comparada ao H_2SO_4 . Observa-se que a reextração a partir do DEHPA pode ser realizada com HCl 3,0 mol/L e a partir do IONQUEST[®] 801 com HCl 1,5 a 2,0 mol/L.

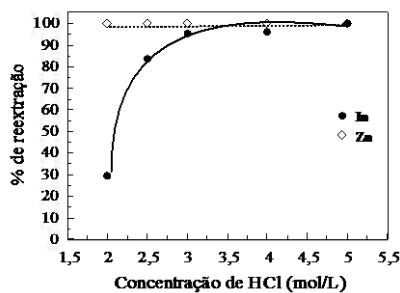


Figura 5. Influência da conc. de HCl na reextração de In a partir do DEHPA carregado.

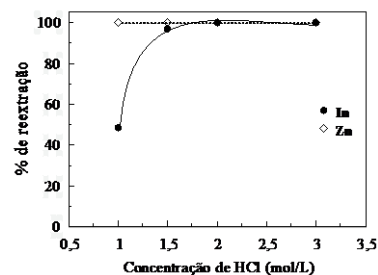


Figura 6. Influência da conc. de HCl na reextração de In a partir de IONQUEST[®] 801 carregado.

A sequência do estudo foi realizada utilizando o DEHPA como agente extratante e o HCl como agente de reextração.

3.1.5. Isoterma de reextração do índio – diagrama de McCabe-Thiele

A isoterma de reextração do índio (curva de equilíbrio) construída a partir do DEHPA carregado, mediante contatos sucessivos entre as fases aquosa e orgânica para esgotamento da fase orgânica e carregamento da fase aquosa na relação volumétrica A/O igual a 1, conforme descrito no item 3.1.3. A curva de equilíbrio e o diagrama McCabe-Thiele estão apresentados na Figura 7.

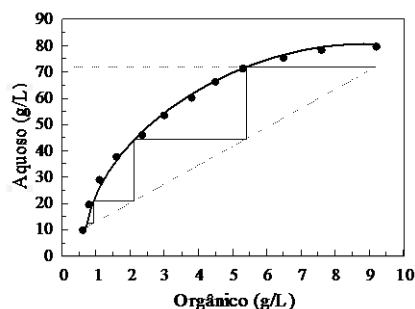


Figura 7. Isoterma de reextração do In - Diagrama McCabe-Thiele com HCl 3,0 mol/L.

Como mostra a Fig. 7, o carregamento da fase aquosa pode chegar a 70 g/L utilizando uma relação volumétrica entre as fases de 7,1 e 4 estágios de reextração.

3.2. Experimento contínuo

O ensaio contínuo constou apenas das etapas de extração e lavagem devido à pequena quantidade de licor e teve como objetivo, obter um orgânico carregado com índio e isento de zinco, sem perda de índio. O circuito foi composto de baterias de células misturador/decantador, com capacidade de 70 mL no misturador e 250 mL no decantador em sistema contracorrente, conforme apresentado na Figura 8.

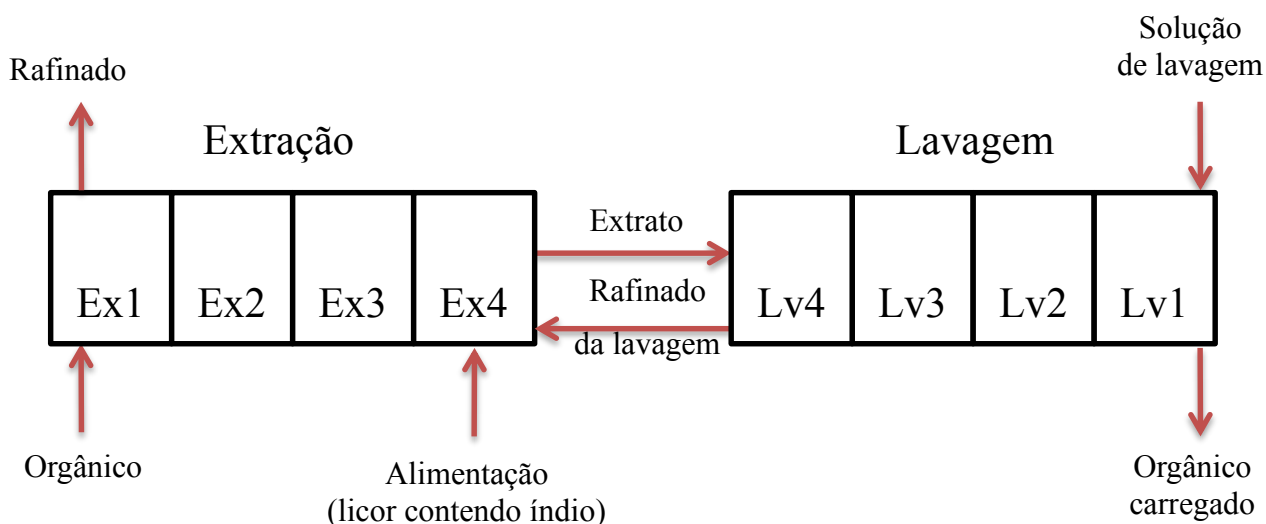


Figura 8. Fluxograma do circuito contínuo para separação do In/Zn.

Como no circuito montado, a solução de lavagem se junta com a alimentação, e parte do In extraído pode retornar para a fase aquosa, a etapa de extração foi composta de 4 estágios, 2 a mais que o previsto no de McCabe-Thiele (Fig.1). A extração foi realizada com DEHPA 1,0 mol/L na relação volumétrica A/O igual a 1. Na etapa de lavagem, utilizou-se solução de H₂SO₄ 1,0 mol/L e relação volumétrica O/A igual a 4.

Após atingir o sistema entrar em equilíbrio foi obtido um orgânico carregado contendo 7,5 g/L de índio e 0,0003 g/L de zinco e um refinado contendo 9,4 g/L de Zn, com teor de In menor que 0,001 g/L. A reextração do In presente no orgânico carregado no experimento contínuo foi realizada em bancada, com solução de HCl de 3,0 mol/L na relação O/A igual a 5. A reextração foi feita simulando o contínuo. Para isto, o orgânico carregado foi dividido em 5 partes de 200 mL e contactado com 5 partes de aquoso de 40 mL cada. Ao final do experimento, foi obtido um reextrato contendo 26,7 g/L de índio e 0,001 g/l de zinco.

4. CONCLUSÕES

O pó do revestimento interno de telas de monitores de computadores apresenta quantidades significativas dos metais In e Zn - 1,2% e 39% respectivamente, podendo ser considerado uma fonte secundária desses metais. Os resultados obtidos nesse estudo indicaram a viabilidade técnica de se recuperar o índio e o zinco do material investigado. O processamento industrial desse tipo de material, além de economicamente viável, indica a possibilidade de se reciclar uma grande quantidade de materiais minimizando impactos ambientais, econômicos e sociais causados durante o descarte.

Dentre os extratantes investigados, DEHPA, IONQUEST®801 e CYANEX®272, o DEHPA apresentou-se mais eficiente na separação do par In/Zn. Para este extratante, o fator de separação foi superior a 3000 para as 3 acidez investigadas (2,2 mol/L H⁺, 0,8 mol/L H⁺ e 1,0 mol/L H⁺). Para o IONQUEST®801 também foi obtidos bons fatores de separação (>1.000) para as acidez de 0,8 mol/L H⁺ e 1,0 mol/L H⁺. Os experimentos de reextração mostraram que o HCl é bem mais eficiente na reextração do In quanto comparado com o H₂SO₄; 3,0 mol/l de HCl reextrai mais de 90% do In presente no DEHPA carregado enquanto a mesma concentração de H₂SO₄ reextrai apenas 5%. A remoção do Zn coextraído tanto pelo DEHPA como pelo IONQUEST®801 pode ser realizada com H₂SO₄ 1,0 mol/L. Utilizando o DEHPA 1,0 mol/L como agente extratante, o H₂SO₄ 1,0 mol/L como agente de lavagem e o HCl 3,0 mol/L como agente reextratante, foi obtido um orgânico carregado contendo 7,5 g/L de índio e 0,003 g/L de zinco; um refinado contendo 9,4 g/L de Zn, com um teor de In menor que 0,001 g/L e um reextrato contendo 26,7 g/L de In e 0,001 g/L de Zn. a partir de um licor contendo 1,49 g/L de In e 9,8 g/L de Zn.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro e também aos técnicos do CDTN que participaram da execução deste trabalho, em especial a José dos Santos Jorge Pereira, Luiz Carlos da Silva e Liliane Pacheco Tavares.

6. REFERÊNCIAS

Azevedo, F.A. & Chasin, A.A.M. Metais – Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo: Atheneu, p. 143- 182, 187-199, 263-296, 2003.

DNPM (2001) - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL. Sumário Mineral - Mineralnegócios: Guia do Investidor no Brasil. Brasília, 2001, p.118 - 120. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zinco.pdf>>. Acesso em: novembro/2010.

Habashi, F., Handbook of extractive metallurgy. New York: Wiley-VCH, 1997, v1, 488 pp.

ROCHA, A. S.; ZUCCHERATTE, A. C. V.; MORAIS, C. A. Estudo de recuperação de zinco e índio de monitores de computadores sucateados - Abertura química. XXIV ENTMME, Salvador/Bahia, 2011.

Zuccheratte, A.C.V., Morais, C. A. Study of leaching of indium from computer monitors scrapped In: XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales - JATRAMI 2012, Neuquén/Argentina, v.1, p.325 - 3302012.

RESENDE, L. V.; MORAIS, C. A. Estudo de lixiviação de pó de revestimento de monitores de computadores sucateados com ênfase na recuperação de elementos terras raras. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa, Gramado - RS, 2009. 623-628.

RESENDE, L. V.; MORAIS, C. A. Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps Leaching experiments. Minerals Engineering, 2010. 277-280.

RESENDE, L. V.; MORAIS, C. A. Metals recovery from computer monitor scraps. 9th International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, Santiago - Chile, 2011.