

ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO DO PÓ DE REVESTIMENTO DE MONITORES DE COMPUTADORES SUCATEADOS COM ENFASE NA RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS

Luciene V. Resende & Carlos A. Morais

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 30123 – 970 Belo Horizonte, MG, Brazil.
E-mail: lvr@cdtn.br - cmorais@cdtn.br

RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo da lixiviação ácida do pó proveniente de monitores de computadores com o intuito de se obter um licor passível de futuros tratamentos por técnicas hidrometalúrgicas para purificação e concentração dos metais. Os tubos de televisores e monitores de computadores apresentam como revestimento um composto contendo vários elementos terras raras, com destaque para o Eu e Y além de metais tóxicos como Zn, Zr, Sr, Cd e Pb. A recuperação desses metais presentes nos aparelhos sucateados é de extrema importância do ponto de vista econômico, uma vez que a separação destes possibilita a sua utilização em outras aplicações e do ponto de vista ambiental; visto que esta propicia a recuperação também dos metais tóxicos além de possibilitar a recuperação do vidro e outras partes dos equipamentos que podem contaminar o solo no qual o descarte é feito. Os resultados indicaram a viabilidade técnica na recuperação dos metais. Após a otimização das variáveis de processo, a recuperação de Európio e Ítrio foi superior a 98% p/p quando os experimentos foram conduzidos a 60° C e de 96% p/p quando estes foram conduzidos a temperatura ambiente (25° C).

PALAVRAS-CHAVE: Terras Raras, Európio, Ítrio, lixiviação, sucata eletrônica.

ABSTRACT

This paper describes the study of the coating powder leaching from computer monitors scraps with the view to obtain a liquor which allows its treatment through hydrometallurgical techniques which prove able to purify the metals studied. The technological development observed in recent years has stimulated the application of rare earth (RE) elements. TV and computer monitor screens present as coating a powder containing some rare earth elements, mainly europium and yttrium. The recovery of the RE elements from electronics scraps is extremely important as the economic and environmental issues are concerned since they lead to the recovery of other toxic metals, e.g. Zn, Zr, Sr, Cd and Pb, which are also present in the monitor and TV screen coating powder. The results indicated the technical viability of the recovery of the metals. After the optimization of the process, the europium and yttrium recovery was over 98 wt% when the experiments were carried out at 60°C and 96wt% when they were carried out at room temperature (25°C).

KEY WORDS: Rare earth, Europium, Yttrium, Electronic scraps.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) constituem um grupo moderadamente abundante de 17 elementos compostos pelos lantanídeos, escândio e ítrio. Sua abundância na crosta terrestre varia do cério (Ce) ao túlio (Tm), sendo que o promécio (Pm) é extremamente raro, contudo, vários ETR não são tão raros, como o nome sugere, e ocorrem dispersos em uma variedade de formas (Greenwood and Earnshaw, 1984; Tyler, 2004).

As inumeráveis aplicações dos ETR são devidas as suas propriedades espectroscópicas e magnéticas (Martins e Isolani, 2005). Eles têm sido usados em aparelhos eletrônicos, supercondutores, medicina nuclear, indústria automobilística, tintas especiais – usadas em aviões invisíveis a radares, cintiladores de nêutrons, detectores de partículas carregadas, na agricultura, dentre outros (Maestro e Huguenin, 1995; Nagaosa e Binghua, 1997, Sánchez et al.: 1999).

A inserção de monitores de computadores LCD e dos televisores com sistema digital, também LCD, tem incrementado a substituição dos modelos convencionais, aumentando assim a geração de lixo eletrônico. A crescente introdução de novas tecnologias no mercado mundial tem aumentado a utilização de metais nobres nos componentes eletrônicos. Desta forma a reciclagem de materiais eletrônicos sucateados tem recebido um impulso crescente, principalmente quando estes materiais apresentam altos valores agregados, como é o caso dos elementos európio (Eu) e ítrio (Y).

Os tubos de televisores e monitores de computadores apresentam como revestimento um composto contendo vários ETR, com destaque para o Eu e Y além de metais tóxicos como Zn, Cd, Zr, Sr e Pb. A recuperação desses metais presentes nos aparelhos sucateados é de extrema importância do ponto de vista econômico, visto que a separação destes possibilita a sua utilização em outras aplicações e também do ponto de vista ambiental uma vez que esta pode também propiciar a recuperação dos metais tóxicos e de outros componentes, como vidro, plástico e outras partes dos equipamentos que podem contaminar o solo no qual o descarte é feito.

Morais et al.(2001) estudaram a recuperação de európio e ítrio de tubos de televisores em cores usando como agente lixiviante ácido sulfúrico. A solubilização de Eu e Y foi de 90% e 95% p/p respectivamente, quando realizada à 90° C, 2 horas de lixiviação, 1000 Kg/t relação ácido/amostra e 40% de sólido. Para a temperatura de 70° C, 40% de sólido e relação ácido/amostra de 1500 Kg/t, a solubilização de ambos os metais foi de 80% p/p. Rabah (2008) estudou a recuperação de Eu e Y presentes nos tubos de lâmpadas fluorescentes. Neste estudo foi utilizada a mistura de ácidos sulfúrico e nítrico como agente lixiviante. Para se obter um rendimento de 90% p/p de solubilização de Eu e de 95% p/p para Y foram utilizadas condições bastante drásticas, ou seja: Temperatura de 120°C, 8 horas de lixiviação e 4 mol/L da mistura dos ácidos.

O presente trabalho apresenta o estudo da lixiviação ácida do pó, proveniente de monitores de computadores, com o intuito de se obter um licor passível de futuros tratamentos por técnicas hidrometalúrgicas para purificação e concentração dos metais. Os parâmetros investigados foram: (i) agente lixiviante, (ii) relação ácido/ amostra, (iii) tempo de reação, (iv) porcentagem de sólido e (v) temperatura de reação.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e soluções

O pó (mistura de óxidos e sulfetos) usado neste estudo foi retirado manualmente de monitores através da raspagem dos mesmos. Os ácidos, sulfúrico e clorídrico, usados nos experimentos de lixiviação foram de grau analítico. As soluções foram preparadas usando água destilada.

2.2 Procedimento experimental

A caracterização química da amostra, mostrada na tabela I, foi obtida por espectrometria de energia de Raios-X (Sistema KEVEX) (Morais e Ciminelli, 1998). Os experimentos de lixiviação foram realizados em béqueres de 150 mL, sob agitação mecânica e temperatura controlada em banho-maria. Investigou-se como agente lixiviante os ácidos sulfúrico (H₂SO₄) e clorídrico (HCl). Primeiramente foi adicionado ácido concentrado à amostra e posteriormente água destilada de forma a se obter a porcentagem de sólidos desejada.

Tabela I: Composição química do pó proveniente de tubos de monitores de computadores (p/p %)

Y	In	Ce	Nd	Sm	Eu	Al	Si	S	k
17,0	0,49	0,02	0,01	0,02	0,76	4,55	10,44	17,38	2,36
Ca	Mn	Fe	Zn	Sr	Zr	Ir	Pd	Ba	Pb
0,80	0,39	0,54	31,42	0,82	0,15	0,42	0,07	2,15	7,53

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mostrado na tabela I, quantidades significantes de Eu e Y podem ser observadas, especialmente se comparadas à concentração desses elementos na matriz mineral como a Monazita a qual apresenta aproximadamente 0,15% de Eu_2O_3 e 1,5% de Y_2O_3 . Quantidades significantes de outros metais como zinco, alumínio, estrôncio, zircônio, índio e chumbo também estão presentes na amostra investigada. O estudo de lixiviação nesta etapa focou principalmente a recuperação dos ETR. Dentre os ETR constituintes da amostra, Eu e Y estão presentes em maior quantidade e, como os ETR apresentam propriedades químicas muito semelhantes, o estudo da lixiviação dos ETR foi baseado nestes elementos. A dissolução de Eu e Y apresentou-se similaridade em todos os parâmetros investigados, sendo assim, os resultados foram discutidos juntamente para os dois metais.

3.1 Agente Lixivante

Ensaio preliminares foram feitos com dois agentes de lixiviação: ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Nestes testes variou-se a relação ácido/amostra mantendo-se constante as demais condições de processo. O ácido sulfúrico foi bem mais eficiente e seletivo na lixiviação de Eu e Y, sendo, portanto selecionado como o agente de lixiviação nos ensaios seguintes. O ácido clorídrico deverá ser utilizado na solubilização dos elementos remanescentes no resíduo da lixiviação sulfúrica para a recuperação de outros metais presentes no resíduo.

3.2 Relação ácido/amostra

A influência da relação ácido/amostra foi investigada no intervalo entre 700 a 2000 g/kg nas seguintes condições: temperatura de 90°C, 3 horas de lixiviação e 10% de sólido. A figura 1 mostra que a solubilização de Eu e Y aumentou significativamente com o aumento da relação ácido/amostra aproximando-se de um máximo de solubilização de 97% p/p, para ambos os metais, com a relação ácido/amostra de 1500g/Kg. A partir de 1500g/Kg o subsequente aumento da relação ácido/amostra não provocou alteração na solubilização dos metais. Os ensaios seguintes foram conduzidos com 1500g/Kg ácido/amostra.

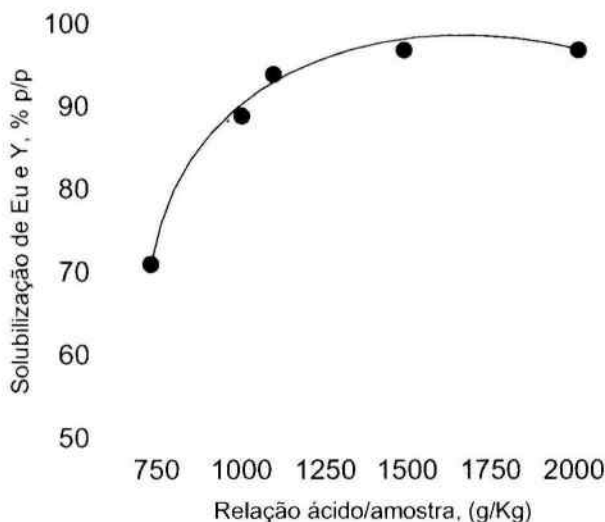


Figura 1. Efeito da relação ácido/amostra na lixiviação da amostra à 90°C, 3h de reação e 10% de sólido.

3.3 Tempo de lixiviação

A influência do tempo de lixiviação na solubilização dos metais Eu e Y foi investigado no intervalo de 0.5 a 3.0 horas em duas diferentes condições: (i) na temperatura de 90°C usando uma porcentagem de sólido de 10% e (ii) na temperatura de 60°C usando uma porcentagem de sólido de 30%. Os resultados estão apresentados na tabela II.

Na temperatura de 90°C, no intervalo estudado, o tempo de reação não apresentou efeito significativo na dissolução de Eu e Y a qual ficou em torno de 97% p/p para ambos os metais. Na temperatura de 60°C a extensão da lixiviação aumentou gradualmente com o aumento do tempo alcançando um máximo de dissolução de Eu e Y de 98% p/p em 1.5 horas de lixiviação. Os experimentos subsequentes foram realizados com 1,5 h de lixiviação.

Tabela II: Extensão da lixiviação de Eu e Y em diferentes tempos, temperatura e porcentagem de sólido.

Tempo de lixiviação (h)	Extensão da lixiviação de Eu e Y (% p/p) 60 °C – 30% sólido.	Extensão da lixiviação de Eu e Y (% p/p) 90 °C – 10% sólido.
0,5	87	
1,0	90	97
1,5	98	96
2,0		96
3,0		97

3.4 Temperatura de lixiviação

A influência da temperatura na dissolução de Eu e Y foi investigada no intervalo de 25°C (temperatura ambiente) à 90°C em duas diferentes porcentagens de sólido – 20% e 30% (figuras 2a e 2b).

Na figura 2a é apresentada a influência da temperatura na solubilização de Eu e Y utilizando-se 30% de sólido, 1,5 h de lixiviação e 1.500g/Kg ácido/amostra. Nestas condições, observou-se que a temperatura de 60°C é suficiente para se atingir o máximo de lixiviação dos metais; aproximadamente 98%.

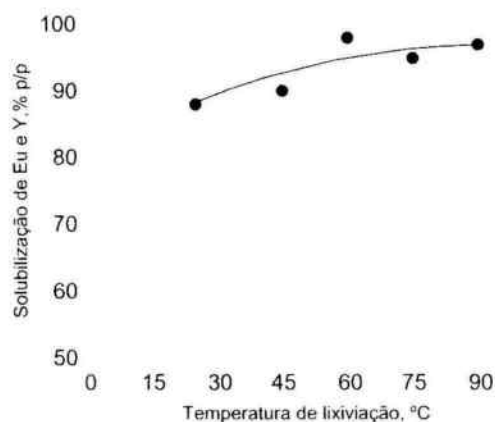


Figura 2a. Efeito da temperatura de lixiviação usando ácido sulfúrico, 1,5 h de lixiviação, relação ácido/amostra de 1500g/Kg e 30% de sólido.

Na figura 2b é apresentada a influência da temperatura na solubilização de Eu e Y utilizando-se 20% de sólido, 1,5 h de lixiviação e relação ácido/amostra de 1.500g/Kg. Na temperatura ambiente (25° C) a solubilização dos metais foi de 98,5 %, valor que não diferiu muito da solubilização em temperaturas maiores a qual se manteve em 99% para ambos os metais.

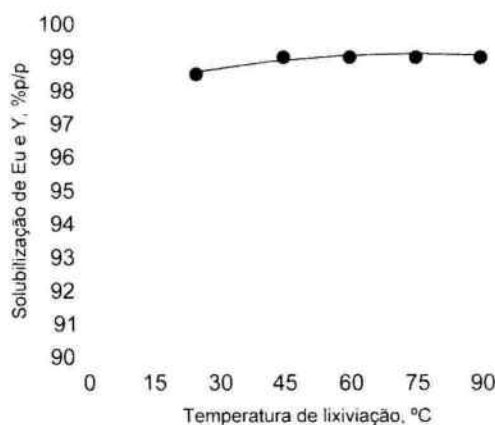


Figura 2b. Efeito da temperatura de lixiviação usando ácido sulfúrico, 1,5 h de lixiviação, relação ácido/amostra de 1500g/Kg e 20% de sólido.

3.5 Porcentagem de sólido

A influência da porcentagem de sólidos na solubilização de Eu e Y foi investigada no intervalo de 10% a 40% na temperatura de 90°C e no intervalo de 10% a 30% na temperatura de 25°C (ambiente).

A figura 3a mostra que mesmo a 90°C a porcentagem de sólidos não deve ser superior a 30%. Valores maiores de porcentagem de sólido diminuem a solubilização dos metais drasticamente.

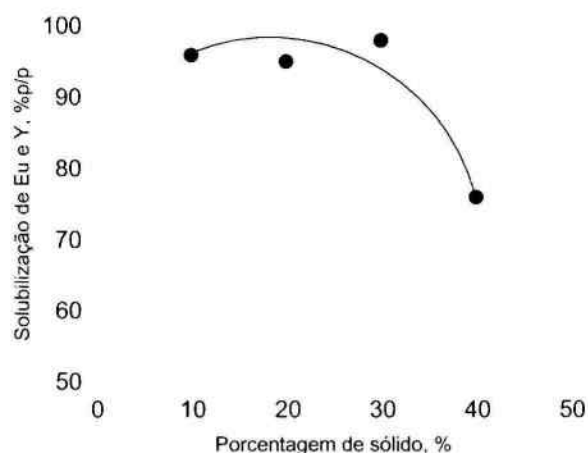


Figura 3a. Efeito da porcentagem de sólido na lixiviação usando ácido sulfúrico, 90 °C, 1,5 h de lixiviação e relação ácido/amostra de 1500g/Kg.

Para a temperatura de 25°C, nota-se a partir da figura 3b que a porcentagem de sólido não deve ser maior que 20%. Sob estas condições, a dissolução de Eu e Y foi de 96% p/p com a porcentagem de sólido de 10% e 20%, diminuindo para 88% p/p quando a porcentagem de sólido utilizada foi de 30%.

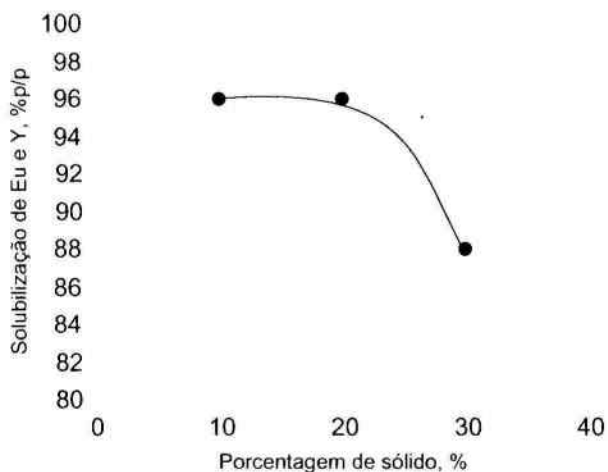


Figura 3b. Efeito da porcentagem de sólido na lixiviação usando ácido sulfúrico, 25 °C, 1,5 h de lixiviação e relação ácido/amostra de 1500g/Kg.

4. CONCLUSÃO

O pó metálico proveniente de tubos de computadores apresenta quantidades significativas de Európio e Ítrio justificando sua recuperação. É possível recuperar estes metais através da aplicação da lixiviação ácida usando ácido sulfúrico como agente lixiviante, em condições relativamente moderadas, onde é obtido um licor sulfúrico que possibilita a separação dos metais lixiviados sem prévio tratamento.

O estudo mostrou que a eficiência na dissolução de Eu e Y depende principalmente da relação ácido/amostra e da porcentagem de sólido. Mostrou também a dependência das variáveis temperatura e porcentagem de sólidos. Para uma porcentagem de sólido de 30%, a temperatura de 60°C é requerida. Na temperatura de 25°C a porcentagem de sólido não pode ser maior que 20%. O tempo de lixiviação de 1.5 h é suficiente para obter a máxima solubilização de Eu e Y.

Para a relação ácido/amostra de 1500g/Kg, 30% de sólido, 1,5h de lixiviação à temperatura de 90° C e 60° C a solubilização de ambos os metais foi de 98%. Para a temperatura ambiente, utilizando uma porcentagem de sólidos de 20% e mantendo as demais variáveis nos níveis dos ensaios realizados à 90° C e 60° C a solubilização de Eu e Y foi de 96%. Nessas condições obteve-se um licor passível de tratamento por técnicas hidrometalúrgicas para a purificação e concentração dos metais.

5. REFERÊNCIAS

- Abrão, A., Química e Tecnologia das Terras-Raras . CETEM/CNPQ, Rio de Janeiro, 1994.
- Amaral, J. C. B. S., Recuperação de tório e urânio a partir do licor gerado no processamento da monazita pela INB/ Caldas, MG, via extração por solventes. CDTN/CNEN, Belo Horizonte, 2006.
- Greenwood, N.M & Earnshaw, A; Chemistry of the elements, Pergamon Press: Great Britain, Oxford, 1984.
- Habashi, F. A textbook of Hydrometallurgy. Canada: Métallurgie Extractive Québec, Enr, 1993.
- Maestro, P., Huguenin, D., 1995. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century? *J Alloys Compd.* 225, p. 520-528, 2005.
- Martins, T. S. & Isolani, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química nova*, 28:1, p.111-117, 2005.
- Morais, C.A., Benedetto, J.D.S. & Ciminelli, V.S.T. Recovery of europium and yttrium from color TV tubes. Proc: 55th Congresso Anual Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Rio de Janeiro, Brasil, p. 2924-2933.
- Morais, C.A. & Ciminelli, V.S.T. Recovery of europium from a rare earth chloride solution. *Hydrometallurgy*, 49, p.167-177, 1998.
- Nagaosa, Y., Binghua, Y. Recovery and separation of lanthanum (III), aluminum (III), cobalt (II), and nickel (II) from mish metal by solvent extraction using bis(2-ethylhexyl) phosphinic acid. *Sci. Technol.*, 32:6, p.1053-1065, 1997.
- Rabah, Mahmoud A. Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. *Science Direct*, 28, p. 318-325, 2008.
- Sánchez, J.M., Hidalgo, M., Valiente, M. & Salvadó, V. Distribution of neodimium (III) between acidic aqueous nitrate solutions and organic solutions of di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid in kerosene at low metal concentration. *Society of Chemical Industry*, 2, p. 1121-1125, 2001.
- Tyler, G., 2004. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. *Plant and soil* , 267, p.191-204, 2004.