



ÁREA TEMÁTICA: Reciclagem

USO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS PARA A LIXIVIAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS PRESENTE EM IMÃS DE APARELHOS CELULARES OBSOLETOS

Ronei Tiago Stein¹ (ronei.tiago@yahoo.com.br), José Cristiano Mengue Model¹ (jose.model.jc@gmail.com), Hugo Marcelo Veit¹ (hugo.veit@ufrgs.br)
1 Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RESUMO

Entre os equipamentos eletroeletrônicos, os telefones celulares são um dos mais complexos e os que empregam maior quantidade de elementos químicos diferentes. Logo, é fundamental encontrar alternativas que visam minimizar o impacto ambiental na produção dos insumos utilizados neste setor. Dentre estes insumos, podemos citar os Elementos Terras Raras (ETR). Localizar as Terras Raras (TR) com o grau de pureza e concentração necessárias é uma tarefa difícil, por isso são tidos como raros. Além do mais, sua extração provoca diversos impactos ambientais, e o reaproveitamento destes materiais ainda é pouco, frente a quantidade utilizada. Desta forma, o presente artigo apresenta uma caracterização da quantidade de TR presentes em aparelhos celulares obsoletos, para um eventual reaproveitamento. Além disso, estudou-se a eficiência na lixiviação destes ETRs com auxílio de ácidos orgânicos (acético, nítrico e oxálico) obtendo taxas de lixiviação de 52 % para o elemento Nd, 53 % para o elemento Pr.

Palavras-chave: Aparelhos Celulares; Elementos Terras Raras; Lixiviação.

USE OF ORGANIC ACIDS FOR LEACHING RARE EARTH ELEMENTS PRESENT IN OBSOLETE CELL PHONE MAGNETS

ABSTRACT

Among the electronic equipment, cell phones are one of the most complex and those that employ the greatest amount of different chemical elements. Therefore, it is essential to find alternatives that aim to minimize the environmental impact in the production of inputs used in this sector. Among these inputs, we can mention the Rare Earth Elements (REE). Extract the Rare Earths Elements (RE) with the required degree of purity and concentration is a difficult task, so they are considered rare. Furthermore, their extraction causes several environmental impacts, and the reuse of these materials is still little, compared to the amount used. Thus, this article presents a characterization of the amount of REE present in obsolete cell phones, for possible reuse. Furthermore, the efficiency in leaching of REE was studied with the use of organic acids (acetic, nitric and oxalic) obtaining rates of 52% to Nd and 53% to Pr.

Keywords: Cell phones; Rare Earth Elements; Leaching.

1. INTRODUÇÃO

A oferta de equipamentos eletroeletrônicos aumentou significativamente na última década, principalmente devido ao apelo comercial das empresas fabricantes para troca por produtos mais modernos. A obsolescência gerada, conseqüentemente, está resultando em um volume de sucata eletrônica difícil de ser mensurado. Estimativas mostram que, globalmente, entre 30 e 50 milhões de toneladas de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) são descartadas anualmente, com taxa de crescimento de 3 a 5% por ano (CUCCHIELLA et al., 2015).



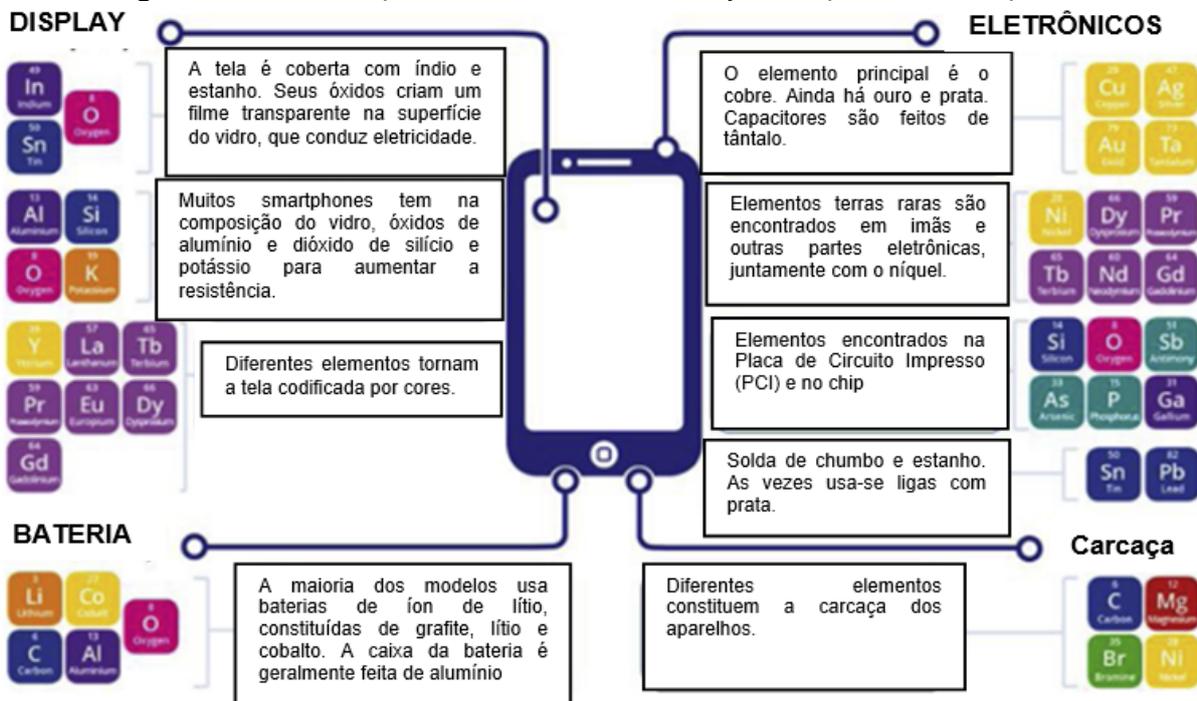
Dentre os REEE, estão os aparelhos celulares, que passaram por enormes mudanças com o avanço da tecnologia. O número de aparelhos celulares aumentou de 738 milhões em 2000, para 7,1 bilhões de linhas móveis em 2016. Dentre os fatores que levaram a este crescimento global, estão a urbanização, a expansão da cobertura da rede de telefonia móvel e o custo cada vez menor da compra de um aparelho (GREENLEAF et al., 2019).

1.1 Elementos Terras Raras

Popularmente conhecidos como “o ouro do século XXI”, as Terras Raras (TR), ou também denominadas de Elementos de Terras Raras (ETR), são metais que servem de matéria-prima essencial para itens de alta tecnologia, como por exemplo os celulares. Localizar estes metais com o grau de pureza e concentração necessárias, é uma tarefa difícil, por isso são tidos como raros. Entre as características de maior destaque estão a condução de calor e eletricidade, além do fato de se tratarem de estruturas que são altamente magnetizáveis (CHEN, 2011; WÜBBEKE, 2013). Algumas pesquisas apontam que uma tonelada de celulares (o equivalente a cerca de 6 mil celulares) renderia, aproximadamente, 3,5 kg de prata, 130 kg e cobre, 340 gramas de ouro e 140 gramas de paládio (UNEP, 2009).

Além desses metais, os elementos Terras Raras (ETR) também compõem estes aparelhos, que acabam proporcionando alterações nas características físicas, químicas e mecânicas, independentemente da quantidade utilizada (ESKINA et al.; 2020). A Figura 1 apresentada um resumo dos principais elementos químicos encontrados em aparelhos smartphones. Estes resultados são essenciais para desenvolver estratégias de concentração adequadas no processo de recuperação subsequente (WANSI et al, 2018).

Figura 1. Elementos químicos utilizados na fabricação de aparelhos Smartphones.



Fonte: Eskina et al. (2020)

A extração e produção primária de terras raras altera as condições ambientais originais, gerando sérios problemas ambientais, como por exemplo destruição ecológica (perda da fauna e da flora), poluição (do solo, da água e do ar), erosão do solo e desastres geológicos (WÜBBEKE, 2013, WANG et al., 2017). Isso tudo incentiva novos estudos para o reaproveitamento/reciclagem destes elementos a partir de fontes secundárias.



1.2 Lixiviação

A hidrometalurgia, visando recuperar ETRs, é a técnica mais indicada, onde os metais são dissolvidos por meio da lixiviação, e posterior separação. Visando recuperar o metal de interesse, coloca-se em contato o sólido (metal) com uma fase líquida, à qual é denominada de solvente. Para lixiviar ETR, na grande maioria dos casos, faz-se uso de ácidos inorgânicos como ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico e água régia (TSYDENOVA e BENGTTSSON, 2011). Após o contato do ácido com o sólido, os metais passam para a fase líquida.

Existem estudos que comprovam a eficácia de ácidos orgânicos (muito mais amigáveis ambientalmente) na lixiviação de ETR de fontes secundários, conforme citado por Behera e Parhi (2016), Behera et al. (2019) e Liu et al. (2020). Logo, este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência de ácidos orgânicos (acético, oxálico e cítrico) na lixiviação de ETRs (neodímio, praseodímio e disprósio) presentes em ímãs de celulares obsoletos, através da técnica de micro-ondas.

2. OBJETIVO

Estabelecer fatores de processo ótimo para lixiviação e posterior precipitação de elementos terras raras (ETR) contidos em ímãs de celulares obsoletos e/ou defeituosos.

3. METODOLOGIA

A caracterização inicial dos ímãs presentes nos aparelhos celulares foi realizada em trabalho anterior (SCHMIDT *et al.* 2019). Nesta etapa prévia de caracterização, os aparelhos foram divididos por ano de fabricação: 2001-2005, 2006-2010, 2011-2015, 2016-2018 e 2019-2020. A fim de facilitar a comparação e discussão, estes resultados estão apresentados na Figura 1.

No trabalho atual, iniciou-se a lixiviação, adotando-se o ácido nítrico (HNO₃) como sendo o ideal para a lixiviação dos ETR, conforme metodologia 3051A da USEPA (United States Environmental Protect Agency). Esta metodologia basicamente consiste na lixiviação de 0,5 g de amostra com 10 mL de ácido nítrico (HNO₃) P.A. por 20 minutos, sob temperatura e pressão de 175 °C e 20 bar. Analisou-se a eficiência de lixiviação para o Disprósio (Dy), Ferro (Fe), Neodímio e Praseodímio (Pr).

Como o objetivo do presente trabalho é analisar a eficiência de ácidos orgânicos na lixiviação de ETR, existem alguns fatores que podem influenciar nas lixiviações. Além do HNO₃ na relação s/l e molaridade indicada pela USEPA 3051A, variou-se:

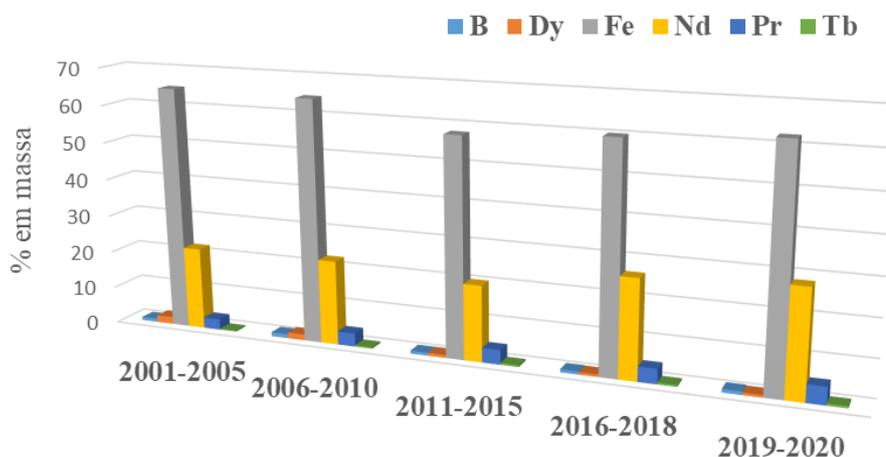
- Ácidos: acético (CH₃COOH, P.M. 60,05), oxálico (C₂H₂O₄. 2H₂O, P.M. 126,07) e cítrico (C₆H₈O₇.H₂O, P.M. 210,14), em comparação ao ácido nítrico (HNO₃) P.A.
- Razão ímã-ácido (g.mL⁻¹): 1/100 – 1/50 – 1/10;
- Concentração do ácido (mol.L⁻¹): 1.0 e 0,5 mol.
- Tempo (min) de lixiviação: 60 min. – 30 min. - 15 min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização inicial dos ímãs (obtida em trabalho anterior, conforme citado na Metodologia) está demonstrada na Figura 1. Através da análise da Figura 2, percebe-se que o teor de neodímio (Nd) e Praseodímio (Pr) não apresenta grandes variações com o passar dos anos, ficando entre 23%, em média, para o neodímio e 3,6% para o praseodímio. Já o teor de disprósio vem diminuindo, fato explicado devido ao seu custo benéfico. A caracterização dos ímãs de celulares indicou a presença de ETR, em teores mais elevados em comparação aos encontrados nos minérios, e assim, sua recuperação se torna financeiramente e ambientalmente muito atraente.



Figura 2. Composição média dos ETRs encontrados nos imãs através da caracterização química por ICP-OES divididos de acordo com o ano de fabricação do aparelho celular e com o respectivo desvio padrão.



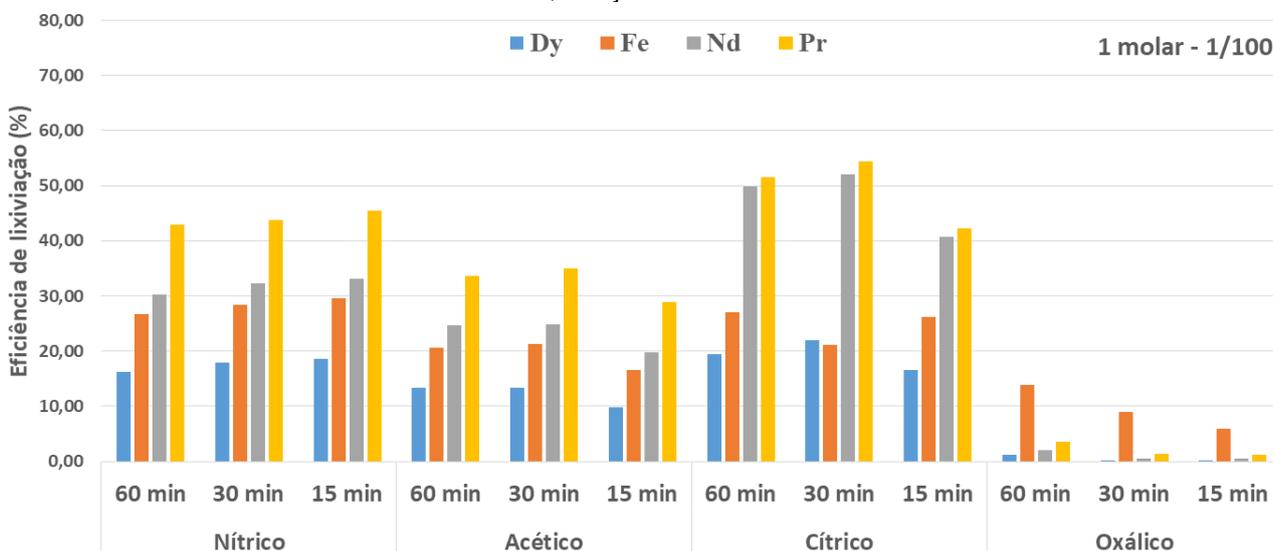
	2001-2005	2006-2010	2011-2015	2016-2018	2019-2020
B	0,9	1,1	0,8	0,8	0,91
Dy	1,9	1,6	0,8	0,7	0,68
Fe	64,9	64,6	57,9	60	62,34
Nd	22	22,5	20,2	26,3	28,34
Pr	2,9	3,6	3,9	4	4,7
Tb	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6

Os teores de ETRs encontrados, vão ao encontro de outros estudos, que também analisaram a viabilidade de reciclagem de imãs de NdFeB. München e Veit (2017), ao caracterizar imãs encontrados em HDs de Laptos e Dektop, encontraram teores de 21,48% para o Nd, 3,31% de Pr e 1,27% de Dy.

Os resultados específicos deste trabalho começam a ser apresentados na Figura 3. Esta Figura apresenta os resultados obtidos para os ácidos orgânicos analisados, em comparação ao ácido nítrico (adotado como padrão), para os diferentes tempos e relação sólido/líquido (s/l) de 1/100. O ácido cítrico apresentou grande eficiência de lixiviação (inclusive superior ao ácido nítrico), lixiviando: 50% Nd e 52% de Pr (em 60 minutos de testes). Em 30 minutos de ensaio, o ácido cítrico lixiviou 52% Nd e 54% Pr. O ácido acético apresentou eficiência de lixiviação muito similar ao ácido nítrico. Já o ácido oxálico apresentou baixa eficiência na lixiviação, em todos os tempos analisados.

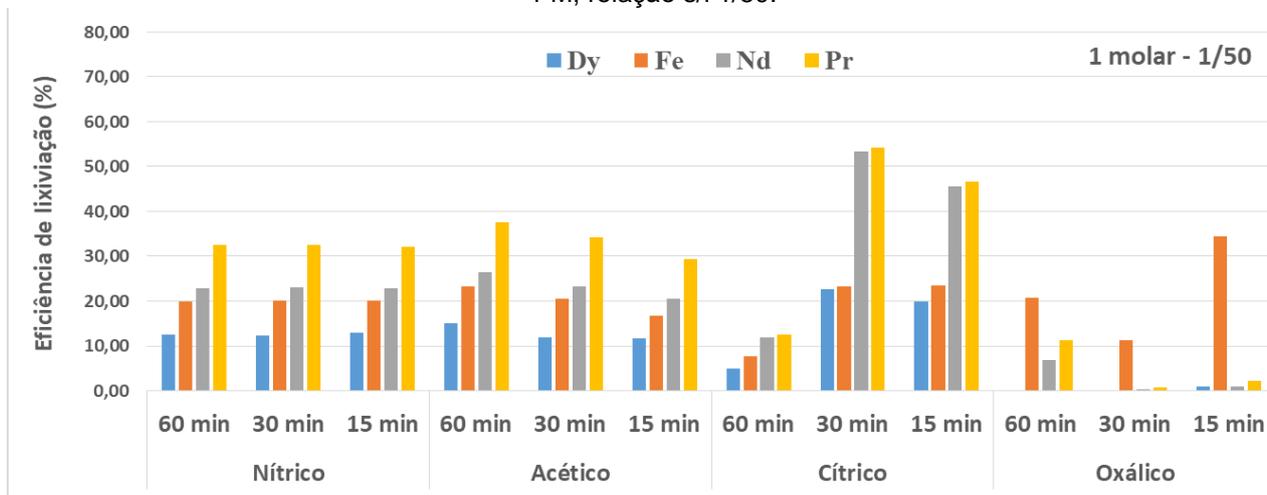


Figura 3. Eficiência de lixiviação de ímãs nos ácidos nítrico, acético, cítrico e oxálico, todos na concentração 1 M, relação s/l 1/100.



A Figura 4 apresenta a eficiência na lixiviação dos ácidos testados, com relação s/l 1/50. Novamente o ácido cítrico, no tempo de 30 min, apresentou melhor eficiência na lixiviação, removendo: 52% de Nd e 53% de Pr.

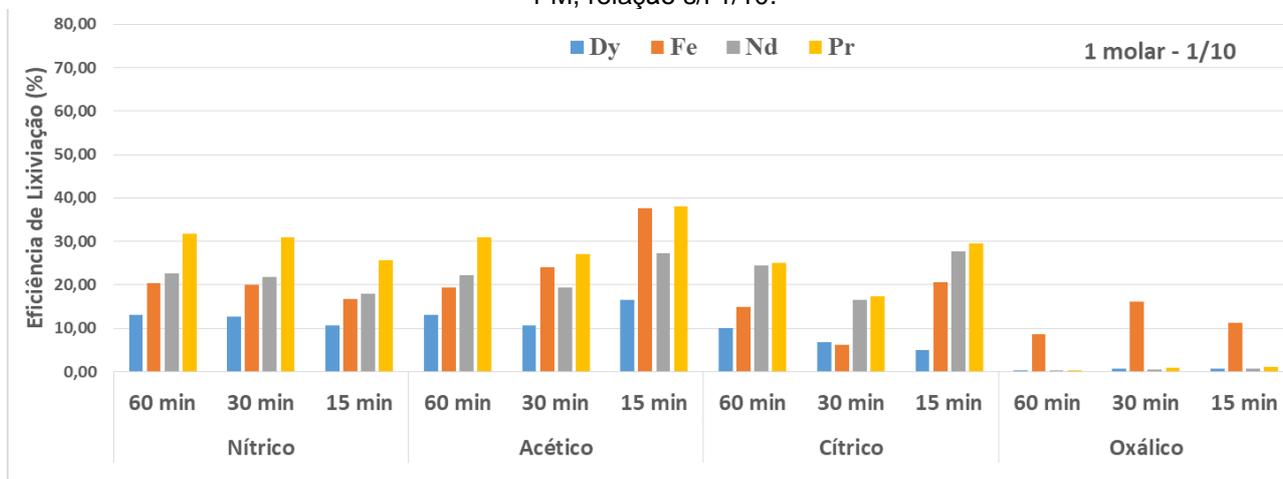
Figura 4. Eficiência de lixiviação de ímãs nos ácidos nítrico, acético, cítrico e oxálico, todos na concentração 1 M, relação s/l 1/50.



Na Figura 5 são apresentados os resultados da lixiviação com relação s/l 1/10. A eficiência na lixiviação das ETR, de todos os ácidos orgânicos, ficou abaixo de 40%.



Figura 5. Eficiência de lixiviação de ímãs nos ácidos nítrico, acético, cítrico e oxálico, todos na concentração 1 M, relação s/l 1/10.



5. CONCLUSÃO

Com o aprimoramento da tecnologia dos aparelhos celulares, houve um aumento significativo da quantidade de ETR presentes nos ímãs, passando de 28,1% (modelos 2000-2005) para 34,3% (modelos 2019-2020). Os ímãs analisados apresentam em média 30% de Nd, valor superior a quantidade encontrada em minérios (em média 13%). Devido ao custo benéfico, a quantidade de Disprósio nos ímãs analisados, vem diminuindo, enquanto que para o Praseodímio verifica-se um aumento. Os ETR estão presentes nos ímãs dos celulares, majoritariamente, na forma de Nd₂Fe₁₄B.

Em relação a eficiência de lixiviação com ácidos orgânicos, percebe-se um grande potencial no uso dos mesmos. O ácido acético e cítrico apresentaram resultados satisfatórios na lixiviação de ETRs, principalmente Nd e Pr, terras raras classificadas como leves, com propriedades químicas similares. O ácido oxálico não apresentou eficiência na lixiviação de ETRs.

REFERÊNCIAS

- BEHERA, S. S.; PARHI, P. K. **Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid.** Separation and Purification Technology. Vol. 160, p. 59–66, 2016.
- BEHERA, S.S.; PANDA, S. K.; MANDAL, D.; PARHI, P. K. 2019. Ultrasound and Microwave assisted leaching of neodymium from waste magnet using organic solvent. Hydrometallurgy, vol. 185, p. 61–70, 2019.
- CUCCHIELLA, F.; D'ADAMO, I.; LENNY KOH, S. C.; ROSA, P. 2015. **Recycling of WEEEs: an economic assessment of present and future e-waste streams.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 51, pp. 263–272.
- ESKINA, V. S.; DALNOVA, O. A.; BARANOVSKAYA, V. B.; KARPOV, Y. A. **High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorptionspectrometry determination of ecotoxic and precious metals in printedcircuit boards of waste mobile phones after selective sorption.** Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 8, 2020.
- GREENLEAF, A. R.; AHMED, S.; MOREAU, C.; GUIELLA, G.; CHO, Y. 2019. **Cell phone ownership and modern contraceptive use in Burkina Faso: implications for research and interventions using mobile technology.** Contraception, vol. 99, pp 170-174.



LIU, Q.; TU, T.; GUO, H.; CHENG, H.; WANG, X. **High-efficiency simultaneous extraction of rare earth elements and iron from NdFeB waste by oxalic acid leaching.** Journal of Rare Earths. 2020.

MÜNCHEN, D. D.; VEIT, H. M. **Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs).** Waste Management. Vol. 61, p. 372-376. 2017.

SCHMIDT, L.M., Model, J.C.M., Stein, R.T., Veit, H.M. **Caracterização dos materiais presentes em baterias e ímãs de aparelhos celulares obsoletos.** 10º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, 2019, João Pessoa, PB, Brasil.

TSYDENOVA, O.; BENGTSSON, M. **Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment.** Waste Management. Vol. 31 (1), p. 45–58, 2011.

WANG, L., LIAO, C.; YANG, Y.; XU, H.; XIAO, Y.; YAN, C. **Effects of organic acids on the leaching process of ion-adsorption typerare earth ore.** Journal of Rare Earths. Vol. 35, 1233-1238, 2017.

WANSI, E.; ANS, D.; GONDA, L.; SEGATO, T.; DEGREG, M. **Waste management of discarded cell phones and proposal of material recovery techniques.** Procedia CIRP. Vol. 69, p. 974–979, 2018.

WÜBBEKE, J. **Rare earth elements in China: polices and narratives of reinventing and industry.** Resources Policy. Vol. 38, 384-394, 2013.