



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



**BIOLIXIVIAÇÃO DE METAIS CONTIDOS EM RESÍDUOS DE
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE COMPUTADORES POR
Acidithiobacillus ferrooxidans e POR CULTURA MISTA SUBMETIDA
A CAMPO MAGNÉTICO.**

JESSICA GATTI SILVA



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**BIOLIXIVIAÇÃO DE METAIS CONTIDOS EM RESÍDUOS DE
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE COMPUTADORES POR
Acidithiobacillus ferrooxidans E POR CULTURA MISTA
SUBMETIDA A CAMPO MAGNÉTICO.**

Jessica Gatti Silva

Orientadores: Profa. Dra. Miriam Maria de Resende
Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586b Silva, Jessica Gatti, 1994-
2021 Biolixiviação de metais contidos em resíduos de placas de circuito impresso de computadores por *Acidithiobacillus ferrooxidans* e por cultura mista submetida a campo magnético [recurso eletrônico] / Jessica Gatti Silva. - 2021.

Orientadora: Miriam Maria de Resende.
Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.5576>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

I. Engenharia química. I. Resende, Miriam Maria de, 1971-, (Orient.).
II. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Glória Aparecida
Bibliotecária - CRB-6/2047



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 03/2021, PPGEQ				
Data:	10 de fevereiro 2021	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:30
Matrícula do Discente:	11912EQU005				
Nome do Discente:	Jéssica Gatti Silva				
Título do Trabalho:	Bioliqüificação de metais contido em placas de circuito impresso de computadores por <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> e por cultura mista submetida a campo magnético				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Ambiental				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Tratamento de efluentes empregando processos oxidativos e processos biológicos				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Bruna Vieira Cabral - ICTE/UFTM; Ruy de Sousa Júnior - DEQ/UFSCar; Thamayne Valadares de Oliveira - FEQUI/UFU; Juliana de Souza Ferreira - PPGEQ/UFU; Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, coordenadora e Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miriam Maria de Resende apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimeada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/02/2021, às 17:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/02/2021, às 17:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juliana de Souza Ferreira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/02/2021, às 17:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thamayne Valadares de Oliveira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/02/2021, às 17:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruna Vieira Cabral, Usuário Externo**, em 10/02/2021, às 17:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ruy de Sousa Júnior, Usuário Externo**, em 10/02/2021, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2552039** e o código CRC **7C0B97EF**.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde, força e por sempre ter estado ao meu lado me dando amparo e proteção.

Aos meus pais Gustavo e Priscila por todo amor, incentivo e apoio. Aos meus irmãos Iasmim, Pedro, Pietra e Valentina por todo o amor e carinho.

As minhas orientadoras, Miriam Resende e Vicelma Cardoso, pela intensa dedicação, orientações, paciência, apoio, conhecimentos compartilhados e amizade ao longo da pesquisa.

As minhas avós Ângela e Vera e aos meus avôs Gilberto e Guilherme (*in memoriam*) por todo incentivo e carinho. Aos meus tios Fabiana e Fernando, meu padrao Fabrício e a toda minha família que tanto me apoia.

Ao Rodrigo pelo carinho, momentos de companheirismo, compreensão e incentivo no decorrer desta etapa.

Aos meus amigos, pela amizade e por me proporcionarem momentos de descontração.

Aos colegas e amigos do NUCBIO/UFU, por cada conhecimento compartilhado.

À CNPq pela bolsa de estudo concedida e pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade e instalações oferecidas

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa.

*“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é
preciso buscar o que só pode ser*

alcançado por meio dos maiores esforços.”

Albert

Einstein

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Resíduos de Equipamentos Elétrico e Eletrônicos (REEE)	5
2.1.1 Geração de resíduos eletrônicos	7
2.1.2 Composição dos REEE	9
2.1.3 Placas de Circuito Impresso (PCIs)	12
2.2. Legislação dos REE	21
2.3 Tratamento dos REEE	25
2.3.1 Separação mecânica	27
2.3.2 Pirometalurgia (Fundição)	29
2.3.3 Hidrometalurgia (Lixiviação)	32
2.3.4 Fluidos supercríticos	35
2.3.5 Biohidrometalurgia (Biolixiviação)	35
2.4 Biorremocão de metais	38
2.5 Campos Magnéticos	39
CAPÍTULO 3	43
MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1 Local e estrutura de realização dos experimentos	43
3.2 Microrganismos	45
3.3 Manutenção das linhagens microbianas	45
3.3.1 Consórcio Microbiano de Cultura Mista	45
3.3.2 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	46
3.5 Placas de circuito impresso (PCIs)	46
3.5.1 Moagem das PCIs	47
3.5.2 Remoção de ferro	48
3.6 Caracterização das amostras do pó das PCIs	48
3.6.1 Digestões	48
3.7 Procedimento Experimental	51
3.7.1 Ensaio em biorreatores com e sem campo magnético	56
3.7.2 Biolixiviação com cultura mista com e sem a aplicação de campo magnético	58
3.7.3 Biolixiviação <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	59

3.7.4 -Biolixiviação com <i>A. ferrooxidans</i> seguida por biorremocão por cultura mista em biorreatores com e sem aplicação de campo magnético	62
3.7.5.1 Biolixiviação sem ajuste de pH	62
3.8 Análises	63
3.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	63
3.8.2 Espectrometria de raios-x de Dispersão de Energia (EDS).....	64
3.8.3 Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X (FRX).....	64
3.8.4 Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT).....	66
3.8.5 Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV).....	66
3.8.6 Quantificação das células viáveis – Consórcio microbiano	67
3.8.7 Contagem de células – Bactéria acidófila	67
3.8.8 Espectrometria de absorção atômica	68
3.8.9 Remoções de Metais	69
CAPÍTULO 4	70
RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1 Caracterização preliminar da cultura mista coletada.....	70
4.2 Preparo das PCIs	71
4.3 Caracterização do pó das Placas de Circuito Impresso	78
4.3.1 Digestões – Avaliação da utilização dos Aparatos A e B	78
4.4 Análises das PCI's.....	72
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	72
4.4.2 Espectrometria de raios-x de dispersão de energia (EDS).....	76
4.4.3 Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X (FRX).....	82
4.5 Procedimentos experimentais.....	84
4.5.1 Biolixiviação com cultura mista com e sem aplicação de campo magnético	84
4.5.2 Biolixiviação <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	87
4.5.3 Biolixiviação com <i>A. ferrooxidans</i> seguida por biorremocão por cultura mista em biorreatores com e sem aplicação de campo magnético.....	92
CAPÍTULO 5	99
CONCLUSÕES E PROPOSTAS TECNOLÓGICAS	99
CAPÍTULO 6	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
APÊNDICE A	121
APÊNDICE B	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1: Porcentagem de domicílios que possuem dispositivos de tecnologias de informação e comunicação (tic). Fonte: nic.br (2019). Pesquisa sobre o uso das tecnologias de informação e comunicação nos domicílios brasileiros – tic domicílios 2018.....	6
Figura 2. 2: Geração de resíduos eletrônicos no brasil a partir de 2015 a 2019. Fonte: alves, 2020.....	8
Figura 2. 3: Variação do conteúdo de um reee. Fonte: adaptado de ongondo et al. (2011).	11
Figura 2. 4: Placas de circuito impresso. Fonte: xavier e lins (2018).	13
Figura 2. 5: Classificação das placas de circuito impresso - fonte: moraes (2011).	14
Figura 3. 1: Fluxograma com a sequência das atividades realizadas na pesquisa. Fonte: Autora, 2019.....	44
Figura 3.2: Cultura mista utilizada nos ensaios deste trabalho. Autora: 2019.....	46
Figura 3.3: Placas de circuito impresso coletadas. Fonte: Autora, 2019.	47
Figura 3.4: Moinho de martelo utilizado para cominuição. Fonte: Autora, 2019.....	47
Figura 3.5: Aparelhagem utilizada no processo de digestão com o Aparato A. Fonte: Autora, 2019.....	50
Figura 3.6: Aparelhagem utilizada no processo de digestão com o Aparato B. Fonte: Autora, 2019.....	51
Figura 3.7:Ensaio realizados no decorrer do trabalho. Fonte: Autora, 2020.	53
Figura 3.8: Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 170 ímãs, (b) biorreator sem ímãs. Fonte: Dias, 2018.	56
Figura 3.9: Esquema simplificado da disposição dos ímãs, distância entre eles e frequência de campo magnético para frequência de 5 Hz. Fonte: Dias, 2018.....	57
Figura 3.10:Fluxograma do ensaio 3.7.3.....	61
Figura 3.11: Equipamento de microscopia eletrônica de varredura, situado na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Fonte: Autora, 2019.....	63
Figura 3.12: Equipamento de espectrômetro de fluorescência de raios-x da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Fonte: Autora, 2019.	65

Figura 4. 1: Pó resultante da cominuição e peneiramento das placas de circuito impresso em cadinho de porcelana (amostra i). Fonte: autora, 2019. 71

Figura 4. 2: Imagens realizadas pelo mev da amostra i em aumentos de 50, 200 e 1000 vezes respectivamente. 74

Figura 4. 3: Imagens realizadas pelo mev da amostra ii em aumentos de 54, 200 e 1000 vezes respectivamente. 75

Figura 4. 4: Valores de concentração e remoção de chumbo com e sem a aplicação de campo magnético para 72 horas de operação dos biorreatores com cultura mista. 85

Figura 4. 5: Valores de concentração e remoção de chumbo com e sem a aplicação de campo magnético para 26 horas de operação dos biorreatores com cultura mista, junto com o ensaio controle (c) realizado sem a inserção dos microrganismos. 87

Figura 4. 6:Concentrações e remoções de cobre para o experimento com ajuste do ph no experimento de biolixiviação. 93

Figura 4. 7: Concentrações e remoções de chumbo para o experimento de biolixiviação com ajuste inicial do ph..... 94

Figura 4. 8: Concentração e remoções de chumbo nos biorreatores com e sem campo magnético no decorrer de 24 horas. 97

Figura 4. 9: Concentração e remoções de cobre nos biorreatores com e sem campo magnético no decorrer de 24 horas. 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Componentes perigosos no REE.	9
Tabela 2.2: Composição do material selecionado de resíduo de PCIs.	14
Tabela 2.3: Distribuições de valores de metais contidos em resíduos de PCIs (%).	15
Tabela 3.1: Composição meio T&K para manutenção do A. Ferrooxidans.	46
Tabela 3.2: Digestões realizadas no Aparato A.	50
Tabela 3.3: Digestões realizadas no Aparato B.	51
Tabela 4.1: Processos analíticos feitos para caracterização inicial da cultura mista.	70
Tabela 4.2: Proporções de metais lidas na amostra I pelo FRX.	82
Tabela 4.3: Proporções de metais lidas na amostra II pelo FRX.	83
Tabela 4.4: Dados referentes ao teste da diluição da amostra II em água e em meio de cultura das A. ferrooxidans.	88
Tabela 4.5: Dados referentes ao teste de biolixiviação da amostra II pelas A. ferrooxidans após 5 dias de incubação.	89
Tabela 4.6: Biolixiviação da amostra II colocada no primeiro dia de incubação pelas A. ferrooxidans.	89
Tabela 4.7: Biolixiviação da amostra II pelas A. ferrooxidans com amostra II colocada após 5 dias de incubação das bactérias.	90
Tabela 4.8: Biolixiviação da amostra II colocada no primeiro dia de incubação.	90
Tabela 4.9: Biolixiviação da amostra II pelas A. ferrooxidans com meio com levedura da amostra II colocada após 5 dias de incubação das bactérias.	91
Tabela 4.10: Concentrações esperadas e encontradas dos metais alumínio, cobre e chumbo relacionados com a eficiência da biolixiviação.	92
Tabela 4.11: Condições de experimento para biolixiviação seguida por remoção – com ajuste de pH na biolixiviação.	92
Tabela 4.12: Valores de pH, sólidos voláteis e de número de células para o experimento de biorremoção de cobre e chumbo sem ajuste de pH no processo de biolixiviação.	96

RESUMO

O avanço da tecnologia e o aumento na produção de placas de circuito impresso (PCIs) utilizadas em produtos elétricos e eletrônicos, como os computadores, aumentaram a quantidade de resíduos oriundos dessas placas e tornou-se uma fonte de preocupação devida a sua nocividade e pela possibilidade de recursos na reciclagem. O destino destes equipamentos é a incineração, porém, quando dispostos em aterros, metais como o chumbo, cádmio e mercúrio podem ser lixiviados, contaminando o solo. A biolixiviação na recuperação de metais de PCIs possui como vantagens: a economia de insumos (ácidos e agentes oxidantes) utilizados em processo hidrometalúrgico convencional, a baixa necessidade energética, os baixos investimento iniciais de capital e de custo, além de evitar a emissão de poluentes gasosos quando comparados ao processo pirometalúrgico. A estimulação de processos celulares por campos magnéticos é de interesse considerável em processos biotecnológicos, por estabelecer os mecanismos básicos desta interação, incluindo proliferação celular, reações enzimáticas, síntese de biopolímeros e transporte de membrana que são alterações induzidas por energia eletromagnética. O presente trabalho visou o tratamento dos metais chumbo, cobre e alumínio de PCIs. As placas foram separadas em duas amostras (I e II), que foram caracterizadas em termos do conteúdo de metais por EDS, digestões ácidas (hidrometalurgia) e por Espectroscopia de Fluorescência de Raio-x. Após a caracterização trabalhou-se com as percentagens de metais obtidas por FRX de 0,12% de chumbo, 3,71% de cobre e 12,73 % de Alumínio nas PCIs. Em todos os experimentos estudados a quantidade de pó adicionada resultou em valores de referência de concentração dos metais de 273,0 mg/L para alumínio, 74,2 mg/L para cobre e 2,55 mg/L para chumbo. Experimentos de biolixiviação dos metais nas PCIs, na amostra II, foram realizadas utilizando a cultura mista em biorreatores com e sem a presença de campo magnético na frequência de 5 Hz. Este ensaio se mostrou ineficiente em realizar a biolixiviação dos metais, diante da variação do pH ao longo do experimento de 4,0 a 7,7, ocorrendo uma remoção de 10,28% do Pb sem campo magnético e 24,28% com campo magnético. Ao realizar a biolixiviação utilizando as bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* sem a presença de campo magnético com e sem ajuste de pH no inóculo, obteve-se valores de 94,67% para o Al, 78,63% para o Cu e 93,3 % para o Pb. Este estudo também abordou a biolixiviação sequencial com as *A. ferrooxidans* seguida da biorremoção dos metais biolixiviados pela cultura mista na presença e na ausência de campo magnético. Os experimentos sequenciais de biolixiviação das *A. ferrooxidans* com ajuste inicial de pH do inóculo e de remoção dos metais biolixiviados a partir da cultura mista sem aplicação de campo, tiveram 100 % de remoção de Al, 27,34% para o Cu e 96,43% para o Pb. Já os resultados para a mesma condição e com aplicação de campo indicaram 100% de remoção de Al, 83,82% para o Cu e 98,27% para o Pb. Os experimentos sequenciais de biolixiviação das *A. ferrooxidans* e de remoção dos metais biolixiviados a partir da cultura mista nos biorreatores sem ajuste de pH do inóculo das *A. ferrooxidans* e sem aplicação de campo tiveram 99,74 % de remoção para o Cu e 91,92% para o Pb. Já os resultados remoções na mesma condição e com aplicação de campo indicaram 100 % de remoção para o Cu e 95,76% para o Pb. Os experimentos nos biorreatores com a presença de campo magnético apresentaram melhores remoções para todos os metais analisados, em relação aos experimentos sem aplicação de campo.

Palavras-chave: Biolixiviação, chumbo, campo magnético, biorremediação.

ABSTRACT

The advancement of technology and the increase in the production of printed circuit boards (PCBs) used in electrical and electronic products, such as computers, increased the amount of waste from these boards and became a source of concern due to their harmfulness and the possibility of recycling resources. The purpose of this equipment is incineration, however, when disposed of in landfills, metals such as lead, cadmium and mercury can be leached, contaminating the soil. Bioleaching in the recovery of metals from PCBs has the following advantages: savings in inputs (acids and oxidizing agents) used in conventional hydrometallurgical processes, low energy requirements, low initial capital and cost investments, in addition to avoiding the emission of pollutants gaseous when compared to the pyrometallurgical process. Stimulation of cellular processes by magnetic fields is of considerable interest in biotechnological processes, as it establishes the basic mechanisms of this interaction, including cell proliferation, enzymatic reactions, biopolymers synthesis and membrane transport, which are changes induced by electromagnetic energy. The present work aimed at the treatment of lead, copper and aluminum metals from PCBs. The plates were separated into two samples (I and II)), which were characterized in terms of metal content by EDS, acid digestions (hydrometallurgy) and by X-ray Fluorescence Spectroscopy. After the characterization, the percentages of metals obtained by FRX were 0.12% lead, 3.71% copper and 12.73% aluminum in the PCBs. In all the experiments studied, the amount of powder added resulted in reference values of metal concentration of 273.0 mg / L for aluminum, 74.2 mg / L for copper and 2.55 mg / L for lead. Bioleaching experiments of metals in the PCBs, in sample II, were carried out using mixed culture in bioreactors with and without the presence of a magnetic field at the frequency of 5 Hz. pH throughout the experiment from 4.0 to 7.7, with a 10.28% removal of Pb without a magnetic field and 24.28% with a magnetic field. When performing bioleaching using the bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* without the presence of a magnetic field with and without pH adjustment in the inoculum, values of 94.67% for Al, 78.63% for Cu and 93.3% for Pb. This study also addressed sequential bioleaching with *A. ferrooxidans* followed by bioremoval of metals bioleached by mixed culture in the presence and absence of magnetic field. Sequential bioleaching experiments of *A. ferrooxidans* with initial pH adjustment of the inoculum and removal of bioleached metals from the mixed culture without field application, had 100% Al removal, 27.34% for Cu and 96.43% for Pb. The results for the same condition and with application Field tests indicated 100% removal of Al, 83.82% for Cu and 98.27% for Pb. The sequential experiments on the bioleaching of *A. ferrooxidans* and removal of bioleached metals from mixed culture in bioreactors without adjustment of the inoculum pH of *A. ferrooxidans* ns and without field application had 99.74% removal for Cu and 91.92% for Pb. Removal results in the same condition and with field application indicated 100% removal for Cu and 95.76% for Pb. The experiments in bioreactors with the presence of magnetic field showed better removals for all metals analyzed, compared to experiments without field application.

Keywords: Bioleaching, lead, magnetic field, bioremoval.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A consciência ambiental em que o mundo se encontra hoje pode ser apresentada por vertentes básicas: crescimento populacional, aumento do consumo dos recursos naturais e geração de resíduos, todas ligadas entre si e fruto do desenvolvimento. Os desenvolvimentos tecnológicos introduziram novos padrões de geração de resíduos, que surgem em quantidades excessivamente maiores do que a capacidade de absorção da natureza e de tal maneira que esta não é capaz de reciclar. Os equipamentos eletroeletrônicos são exemplos perfeitos de resíduos produzidos na era moderna (GRECO, 2012).

O avanço da tecnologia e o aumento na produção de placas de circuito impresso (PCI) utilizadas na montagem de computadores e outros produtos elétricos e eletrônicos, aumentou a quantidade de resíduos oriundos dessas placas e tornou-se uma fonte de preocupação devida sua nocividade e possibilidade de recursos na reciclagem (WANG et al., 2018).

O resíduo de equipamentos eletroeletrônicos, também conhecido como resíduo eletroeletrônico ou sucata eletrônica, contempla todo tipo de equipamento eletroeletrônico danificado, obsoleto ou que tenha chegado ao fim de sua vida útil, podendo ser citados, computadores, celulares, eletrodomésticos, televisores e parte desses equipamentos, como as PCIs. O consumo desenfreado de equipamentos eletrônicos juntamente com a rápida imersão de novas tecnologias no mercado impulsiona o crescimento acelerado de resíduos eletroeletrônicos (MARQUES et al., 2013).

Em 2019, o mundo gerou 53,6 milhões de toneladas de resíduo eletrônico, e apenas 17,40 % disso foi oficialmente documentado como devidamente coletado e reciclado. A coleta e reciclagem cresceu 1,80 Mt desde 2014, mas a geração total de lixo eletrônico aumentou em 9,20 Mt. Isso indica que as atividades de reciclagem não estão acompanhando o crescimento global do lixo eletrônico (FORTI et al., 2020).

Com o desenvolvimento das tecnologias, as mudanças na composição dessas placas tornam-nas obsoletas em curto período, gerando assim, grande quantidade de resíduos (FLANDINET et al., 2012). Com isso a poluição eletrônica causada pelas PCIs

tornou-se um problema ambiental (WANG et al., 2018), contribuindo também com a redução da vida útil dos aterros sanitários. Sendo assim, a reciclagem dos metais, em especial os metais pesados, é de alta relevância para a redução de impactos ambientais.

Os equipamentos eletrônicos são compostos de diversos materiais com características de toxicidade e periculosidade. Seus resíduos geralmente são tratados e dispostos de forma inadequada o que prejudica o meio ambiente contaminando solos, água e ar. Dentre os metais contidos nas PCIs, o chumbo contribui com 2%, tornando-se importante a sua reciclagem (CHEN et al., 2015).

O chumbo raramente é encontrado no seu estado natural, mas sim, em combinações com outros elementos, sendo os mais importantes minérios a galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocoíta e a wulfenita. As reservas do Brasil alcançaram 35,3 milhões de toneladas, em 2008, com o teor médio de 1,90%. Em termos de metal contido, atingiram 671,2 mil toneladas. Porém, o Brasil não possui jazimento de chumbo com teor, quantidade e qualidade do minério para direcionar a exploração da mina, informação de extrema relevância quando falada a respeito da importância da reciclagem deste metal (Agência Nacional de Mineração, 2008).

O destino de equipamentos eletrônicos é a incineração, porém, quando dispostos em aterros, metais como o chumbo, cádmio e mercúrio podem ser lixiviados, contaminando o solo. A queima de equipamentos eletroeletrônicos libera gases tóxicos (dioxinas e furanos) devido à presença de compostos bromados, clorados, fosfatos e ésteres (GUO et al. 2010, JIE et al. 2008). Sob esta perspectiva, a reciclagem do resíduo de equipamentos eletrônicos contribui para o aumento da vida útil dos aterros sanitários e a conservação dos recursos naturais.

As soluções para tais pontos abordados são a reciclagem, o reaproveitamento e a reutilização desses materiais, que podem se tornar uma fonte secundária poupando os recursos naturais, que apresentam quantidade limitada. Assim, tornar os resíduos uma matéria-prima para novos utensílios, dando utilidade a materiais que seriam descartados e se transformariam em agentes poluidores. Além da atenção necessária nas etapas do processo de reciclagem como coleta, tratamento e destinação adequada, há também a possibilidade do desenvolvimento de produtos sustentáveis projetados para reduzirem impactos ambientais (MARQUES et al., 2013).

Para a reciclagem dos metais de PCIs as técnicas mais usuais são a separação mecânica, a pirometalurgia, a hidrometalurgia e a biohidrometalurgia (BIRLOAGA et al., 2013). No caso da biohidrometalurgia, também conhecida como biolixiviação, pode ser

um método alternativo na extração de metais-base (CHOI et al., 2004; ILYAS et al. 2007; YANG et al., 2009) e de extração de metais preciosos da sucata eletrônica (BRANDL & FARAMARZI, 2006).

A biohidrometalurgia (biolixiviação) consiste no uso de microrganismos ou de seus metabólitos na oxidação, redução, dissolução e absorção de certos minerais e elementos durante o processo de dissolução do metal (WANG et al., 2018).

A biolixiviação na recuperação de metais de placas de circuitos de computadores possui como vantagens: a economia de insumos (ácidos e agentes oxidantes) utilizados em processo hidrometalúrgico convencional, a baixa necessidade energética além de evitar a emissão de poluentes gasosos quando comparados ao processo pirometalúrgico e os baixos investimento iniciais de capital e de custo.

Os métodos mais usuais de reciclagem das PCIs necessitam de alto investimento, uso de produtos químicos e geram poluição secundária. O uso da biohidrometalurgia traz vantagens de operação simples, baixo custo e sem poluição, entre outras vantagens, quando comparado aos métodos metalúrgicos tradicionais (ARSHADI e MOUSAVI, 2015; BRYAN et al., 2015; CHI et al., 2011; YANG et al., 2014, WANG et al., 2018, XIA et al., 2018). A biolixiviação apresenta benefícios ambientais e econômicos significativos, tornando-se uma tecnologia que visa ao aperfeiçoamento e melhoria em relação aos impactos ambientais causados pela representativa geração mundial de lixo eletrônico (WANG et al., 2018).

Uma alternativa para aperfeiçoar a ação de microrganismos em processos de remoção de metais é a estimulação ou inibição de processos celulares por campos magnéticos é de interesse considerável na biologia celular e na biotecnologia, não só por estabelecer os mecanismos básicos desta interação, mas também por suas aplicações potenciais práticas. Diferentes alvos incluindo proliferação celular, reações enzimáticas, síntese de biopolímeros e transporte de membrana têm sido investigados com respeito às alterações induzidas por energia eletromagnética (LEI e BERG, 1998).

A aplicação de campos magnéticos em cultura mista para estudos de remoção de cromo hexavalente vem sendo estudada em pesquisas na Faculdade de Engenharia Química (DIAS et al. 2016, DIAS et al. 2020a, DIAS et al. 2020b, e MOURA et al. 2015). Os bons resultados obtidos até o momento com a aplicação de campo magnético em cultura mista para remoção de cromo, incentivaram aplicar o campo magnético aos microrganismos desta cultura mista para a remoção de metais oriundos de placas de computadores obsoletos.

Assim, neste trabalho se propõe o estudo de uma rota para a remoção de metais presentes em placas de circuito de computadores obsoletos por meio de biolixiviação com *Acidithiobacillus ferrooxidans* e por cultura mista submetida a campo magnético.

Os objetivos específicos são:

- ✓ Caracterizar o pó de resíduo das placas de circuito impresso.
- ✓ Avaliar o comportamento da cultura mista no processo de biolixiviação de metais.
- ✓ Biolixiviar os metais contidos nas PCIs utilizando *Acidithiobacillus ferrooxidans*
- ✓ Estudar o efeito do campo magnético estático na cultura mista na bioremoção dos metais.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos de Equipamentos Elétrico e Eletrônicos (REEE)

Os equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) referem-se a uma ampla gama de produtos que possuem circuitos ou componentes elétricos com fonte de alimentação ou bateria (STEP INITIATIVE, 2014). Presente na maioria dos lares e das empresas, esse tipo de equipamento inclui desde utensílios básicos de cozinha até dispositivos de tecnologias de informação e comunicação (TIC). Os itens elétricos e eletrônicos podem ser categorizados de acordo com uma classificação internacional presente nas diretrizes para estatísticas sobre lixo eletrônico (FORTI, BALDÉ & KUEHR, 2018). No geral, os EEE são classificados em 54 produtos que, por sua vez, são agrupados em seis categorias: Equipamento de troca de temperatura - conhecido como equipamento de refrigeração e congelamento como geladeiras, freezers, condicionadores; Telas- inclui televisores, monitores, laptops, notebooks e tablets; Lâmpadas - lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de descarga de alta intensidade e lâmpadas LED (light emitting diode – diodo emissor de luz); equipamento de grande porte - máquinas de lavar roupas, secadoras de roupas, máquinas de lavar louça, fogões elétrico, grandes máquinas de impressão, copiadoras e painéis fotovoltaicos; Equipamento de pequeno porte - aspiradores de pó, micro-ondas, torradeiras, barbeadores elétricos, calculadoras, aparelhos de rádio, câmeras de vídeo, brinquedos elétricos e eletrônicos, pequenas ferramentas elétricas e eletrônicas e pequenos dispositivos médicos; Pequenos equipamentos de tecnologia da informação (TI) e de telecomunicações - telefones celulares, sistemas de posicionamento global (GPS), calculadoras de bolso, roteadores, computadores pessoais, impressoras e telefones (FORTI, 2019).

O resíduo eletrônico em 2019 era composto principalmente de equipamentos pequenos (17,4 Mt), equipamentos grandes (13,1 Mt) e equipamentos de troca de temperatura (10,8 Mt). Telas e monitores, pequenos equipamentos de TI e telecomunicações e lâmpadas representaram 6,7 Mt, 4,7 Mt e 0,9 Mt, respectivamente (FORTI et al., 2020).

As estimativas da Universidade das Nações Unidas (UNU) (BALDÉ et al., 2017) mostram que o consumo de EEE aumentou rapidamente nos últimos anos. Tal aumento acontece com mais velocidade (taxa de crescimento de até 23,00 % ao ano) nos países de baixa e média renda, em contraste com o crescimento nos países de alta renda. Esse rápido aumento é explicado pelo fato de que a sociedade destes países em desenvolvimento demanda por produtos para melhoria da qualidade de vida, como geladeiras e máquinas de lavar, sendo que, em países mais ricos, os indivíduos já possuem tais produtos, e portanto, a geração de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) ocorre em um intervalo menor de tempo. A Figura 2.1 mostra um Panorama dos Equipamentos TIC no Brasil.

Os EEE se tornaram uma parte essencial da vida cotidiana. Sua disponibilidade e uso generalizado permitiram que grande parte da população global se beneficiasse de padrões de vida mais elevados. No entanto, a forma como produzimos, consumimos e descartamos o lixo eletrônico é insustentável. Devido à lenta adoção da coleta e da reciclagem, as externalidades - como o consumo de recursos, a emissão de gases de efeito estufa e a liberação de substâncias tóxicas durante os procedimentos informais de reciclagem - ilustram o problema de se manter dentro de limites sustentáveis. Conseqüentemente, muitos países são desafiados pelos consideráveis riscos ambientais e para a saúde humana decorrentes do gerenciamento inadequado dos REEE, amplamente conhecidos como lixo eletrônico. Mesmo os países com um sistema formal de gestão de lixo eletrônico em vigor são confrontados com taxas de coleta e reciclagem relativamente baixas (FORTI et al. 2020).

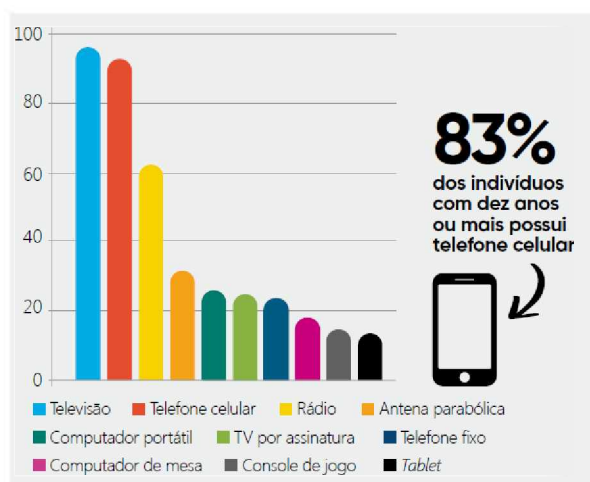


Figura 2.1: Porcentagem de domicílios que possuem dispositivos de tecnologias de informação e comunicação (TIC). Fonte: NIC.br (2019). Pesquisa sobre o Uso das

Tecnologias de Informação e Comunicação nos domicílios brasileiros – TIC Domicílios 2018.

2.1.1 Geração de resíduos eletrônicos

De acordo com Forti et al. (2020) em 2019, aproximadamente 53,60 milhões de toneladas de resíduo eletrônico (excluindo painéis fotovoltaicos) foram gerados, ou seja, 7,30 kg per capita. Estima-se que a quantidade de lixo eletrônico gerado excederá 74,00 Mt em 2030. Assim, a quantidade global de lixo eletrônico está aumentando a uma taxa alarmante de quase 2,00 Mt por ano. Em 2019, a coleta e a reciclagem formal documentada era de 9,30 Mt, ou seja, 17,40 % em relação ao lixo eletrônico gerado crescendo 1,80 Mt desde 2014, um crescimento anual de quase 0,40 Mt. No entanto, a geração total de lixo eletrônico aumentou em 9,20 Mt, com um crescimento anual de quase 2,00 Mt. Isso ilustra que as atividades de reciclagem não estão acompanhando o crescimento global da quantidade de lixo eletrônico gerada.

A grande maioria do resíduo eletrônico gerado (82,60 %) em 2019 provavelmente não foi coletado formalmente e não foi gerenciado de maneira ambientalmente correta. Esses fluxos geralmente não são documentados de maneira consistente ou sistemática. A falta de dados sobre o lixo eletrônico formalmente coletado e reciclado implica que a maior parte do lixo eletrônico gerado em 2019 (44,30 Mt) é gerenciado fora do sistema de coleta oficial e, em alguns casos, é enviado para países em desenvolvimento. Em residências de países de renda mais alta, eletrônicos de pequeno porte podem acabar em lixeiras normais e ser descartados com o lixo sólido municipal (FORTI et al. 2020). Estima-se que, nos países da União Europeia (EU), 0,60 Mt de lixo eletrônico acabam em lixeiras (ROTTER et al. 2016).

Segundo um estudo da Associação de empresas da indústria Móvel e da Universidade das Nações Unidas em 2014, o Brasil produzia 36,16 % do lixo eletrônico da América Latina. Nos últimos 11 anos, o aumento da geração de lixo no país foi muito maior do que o crescimento populacional. De 2003 a 2014, a geração de lixo cresceu 29,00 %, enquanto a taxa de crescimento populacional foi de 6,00 %. A parcela deste lixo depositado em locais considerados inadequados (lixões e aterros controlados), em 2014, era de 41,60 % (LENHARO, 2015). Em 2019, o Brasil gerou aproximadamente 2,14 milhões de toneladas de resíduo eletrônico, um aumento de mais de 18 por cento em

comparação com 2015, respondendo por mais da metade do volume de geração de lixo eletrônico na América do Sul (ALVES 2020).

A Figura 2.2 mostra que a geração de resíduos eletrônicos no Brasil tem experimentado uma tendência de aumento contínuo nos últimos anos.

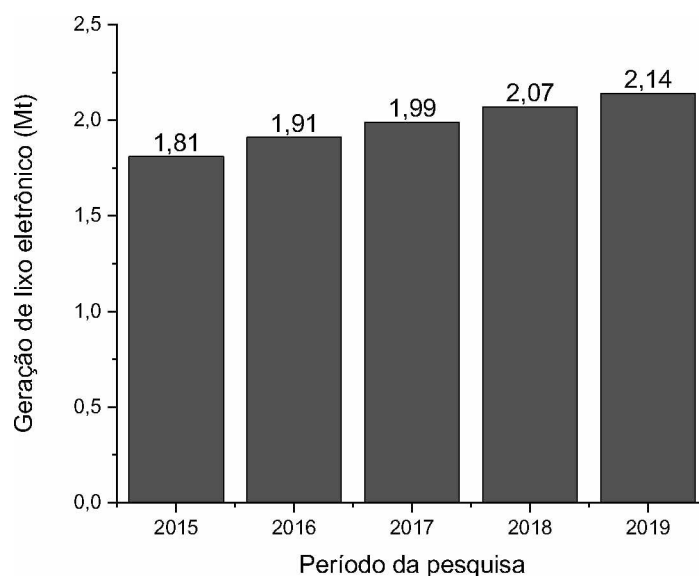


Figura 2.2: Geração de resíduos eletrônicos no Brasil a partir de 2015 a 2019.

Fonte: Alves, 2020.

A acelerada produção e o consumo demasiado de eletroeletrônicos e eletrodomésticos, faz com que o volume destes materiais descartados indevidamente cada vez mais rápido, o que diminui o espaço de armazenamento e aumenta o impacto ambiental (ANDRADE, 2002).

De acordo com um relatório divulgado pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015, até 90,00 % do resíduo eletrônico do mundo é comercializado ilegalmente ou jogado no lixo a cada ano, um valor estimado em 19 bilhões de dólares. A estimativa é que o preço de uma tonelada de lixo eletrônico gira em torno de 500 dólares. Seguindo esse cálculo, estima-se que o valor do lixo eletrônico não registrado e informalmente manuseado, incluindo os que são comercializados ilegalmente e despejados, encontra-se entre 12,50 a 18,80 bilhões de dólares por ano (ONU, 2015).

2.1.2 Composição dos REEE

Os REEE não mais utilizados, como televisores, telefones celulares, computadores e outros dispositivos são classificados como lixo eletrônico. Sua composição é bastante diversificada, dependendo do material analisado, mais comumente há cobre, alumínio, ferro, zinco, níquel, chumbo, cádmio e mercúrio, associados a vários tipos de materiais plásticos e cerâmicos (CUI E ZHANG, 2008; HOFFMANN 1992).

Os REEE podem conter mais de sessenta elementos em sua composição, sendo alguns perigosos, outros valiosos e alguns deles ambos. A Tabela 2.1 apresenta uma descrição básica dos componentes perigosos presentes nos REEE (YAMANE, 2012).

Tabela 2.1: Componentes perigosos no REE.

Materiais Componentes	Descrição
Baterias	Metais como chumbo, mercúrio e cádmio podem estar presentes nas baterias
Telas de tubos catódicos	Chumbo no cone de vidro e camada fluorescente que cobre o interior do painel de vidro
Componentes contendo mercúrio, por exemplo interruptores	Mercúrio é usado em termostatos, sensores, relés e interruptores, também é usado em equipamentos médicos, transmissores de dados, telecomunicações e celulares.
Cartuchos de tinta, líquida ou pastosa, assim como cartuchos coloridos	Toners e cartuchos de tinta têm que ser removidos e coletados separadamente devido à tinta residual que pode conter metais como chumbo
Placas de circuito impresso	Nas placas de circuito impresso, ocorre cádmio em certos componentes, por exemplo, chips, detetores e semicondutores e chumbo nas soldas.
Capacitores contendo bifenilas policloradas	Capacitores têm que ser removidos, pois caso venham a ser incinerados geram gases tóxicos.

Plásticos retardadores de chama halogenados	contendo retardadores de chama halogenados	Durante a incineração/combustão do plástico com retardadores de chama halogenados pode ocorrer a geração de gases tóxicos.
---	--	--

Equipamentos CRC HCFC ou HFCs	contendo CFC ou HCFC presentes na espuma e no circuito de refrigeração	deverem ser apropriadamente extraídos e destruídos e o mercúrio deve ser removido.
-------------------------------	--	--

(Fonte: Adaptado de YAMANE, 2012).

Os metais preciosos como, prata, ouro, platina, paládio e ródio são frequentemente incorporados a esta composição dos equipamentos eletrônicos. Essas misturas são invariavelmente heterogêneas, e os metais preciosos geralmente estão presentes como placas de várias espessuras, soldas e pequenas quantidades de várias composições de ligas. Eles são frequentemente associados a telefones, interruptores magnéticos e em uma variedade de circuitos impressos de computador (HOFFMAN, 1992).

O REEE normalmente contém materiais valiosos, bem como materiais potencialmente tóxicos. A composição do lixo eletrônico depende fortemente de fatores como o tipo de dispositivo eletrônico, o modelo, o fabricante, a data de fabricação e a idade da sucata. A sucata de sistemas de TI e telecomunicações contém uma quantidade maior de metais preciosos do que a sucata de eletrodomésticos (CHANCEREL et al., 2009a). Por exemplo, um telefone celular contém mais de 40 elementos, metais básicos como cobre (Cu) e estanho (Sn); metais especiais, como lítio (Li), cobalto (Co), índio (In) e antimônio (Sb); e metais preciosos como prata (Ag), ouro (Au) e paládio (Pd) (SHAO et al. 2008; LIU et al, 2009).

O tratamento especial do resíduo eletrônico deve ser considerado para evitar o desperdício de materiais valiosos e elementos raros. Materiais como ouro e paládio podem ser extraídos de forma mais eficaz a partir de resíduo eletrônico em comparação com a mineração de minério (CHANCEREL et al., 2009b). Por outro lado, o lixo eletrônico contém Éteres de difenila polibromados (PBDEs), que são retardadores de chama e que são misturados em plásticos e outros componentes. As placas de circuito encontradas na maioria dos dispositivos eletrônicos podem conter arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e outros produtos químicos tóxicos. As placas de circuito impresso típicas tratadas com solda de chumbo em dispositivos

eletrônicos contêm aproximadamente 50 g de solda de estanho-chumbo por metro quadrado de placa de circuito (WIDMER et al., 2005). Geladeiras, freezers e unidades de ar-condicionado obsoletos contêm clorofluorcarbonos (CFCs) que destroem a camada de ozônio. Os materiais proeminentes como bário, cádmio, cobre, chumbo, zinco e outros metais de terras raras estão contidos em tubos de raios catódicos (TRCs) em monitores de computador e televisores em fim de vida. Por exemplo, itens como vidro com chumbo fornecem proteção contra os raios X produzidos no processo de projeção de imagens em TRCs (CHANCEREL et al. 2009a) Assim, os Estados Unidos e outros países desenvolvidos da UE e do Japão proibiram o descarte de tubos de raios catódicos em aterros devido às suas características tóxicas. Um desafio crítico no projeto e desenvolvimento de estratégias para gerenciar o resíduo eletrônico é a mudança na composição de muitos constituintes devido ao avanço da tecnologia, particularmente nos componentes eletrônicos (ROBINSON, 2009). É neste contexto que os métodos de reciclagem e descarte de lixo eletrônico devem acompanhar a mudança na composição do lixo eletrônico. Vários fatores influenciam a composição do lixo eletrônico, incluindo condições econômicas, disponibilidade de um mercado de reutilização e infraestrutura da indústria de reciclagem, programas de segregação de resíduos e aplicação de regulamentos (MMEREKI et al. 2016). A Figura 2.3 ilustra os materiais distintos em um REEE.

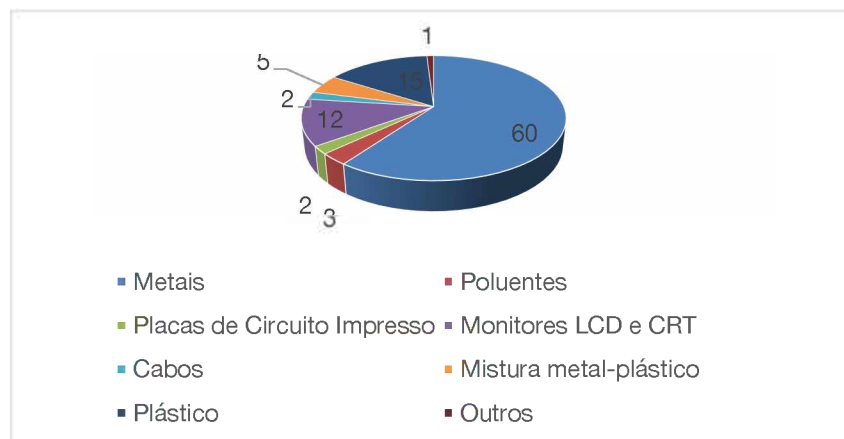


Figura 2.3: Variação do conteúdo de um REEE. Fonte: Adaptado de Ongondo et al. (2011).

2.1.3 Placas de Circuito Impresso (PCIs)

A placa de circuito impresso (PCI) é uma parte importante da indústria eletrônica de computadores pessoais, televisões, equipamentos de comunicação, brinquedos eletrônicos, uma vez que quase todos os produtos eletrônicos contêm placa de circuito. Tanto a inovação tecnológica quanto à expansão do mercado aceleram a substituição de EEE, o que leva a um aumento significativo de resíduos de PCIs. Eles têm chamado a atenção do público por seus materiais prejudiciais ao meio ambiente e muitos metais não ferrosos valiosos (YAO et al. 2018). Por outro lado, resíduos de PCIs têm grande valor residual devido à presença de metais preciosos de alto grau (~ 28% em peso), como Au, Ag, Cu, Pd, Ta e assim por diante. Além disso, o grau metálico dos PCIs é mais de cem vezes maior que o dos recursos minerais naturais (CUCCHIELLA et al., 2015; HE e XU, 2015). Portanto, a reciclagem de PCIs residuais desempenha um papel crítico na proteção ambiental e no desenvolvimento econômico (CHEN et al. 2019).

A extração de metais a partir de placas de circuito impresso de resíduos por cultura mista de fungos em reator de tanque agitado foi estudada por Xia et al. (2018) e demonstraram que os íons de matriz polimérica e metal dessas placas poderiam ser adsorvidos pelo micélio dos fungos. Os resíduos de PCIs são de difícil tratamento e representam cerca de 3-6 % em peso do total de resíduos eletrônicos, gerando grande preocupação ambiental (WANG et al. 2020b).

Em geral, os resíduos de PCIs contêm aproximadamente 30,00 % de metais e 70,00 % de não metais. Especialmente, os metais típicos em resíduos de PCIs consistem em cobre (20,00 %), ferro (8,00 %), estanho (4,00 %), níquel (2,00 %), chumbo (2,00 %), zinco (1,00 %), prata (0,20 %), ouro (0,10 %) e paládio (0,005 %) (HUANG et al., 2009). A primeira vez que os circuitos impressos foram usados de uma forma mais ampla foi por volta de 1943, quando foram empregados em equipamentos de rádio para uso militar, onde era essencial que o circuito funcionasse em situações extremamente adversas. Após a Segunda Guerra Mundial os circuitos impressos foram usados em outras aplicações e, com o advento dos transistores, tornou-se a forma mais comum de construção de circuitos transistorizados (MEHL, 2004).

Nas PCIs, os principais componentes dos dispositivos eletrônicos são, em sua forma mais simples, uma mistura de resina reforçada com vidro trançado e vários tipos de metal (Figura 2.4).

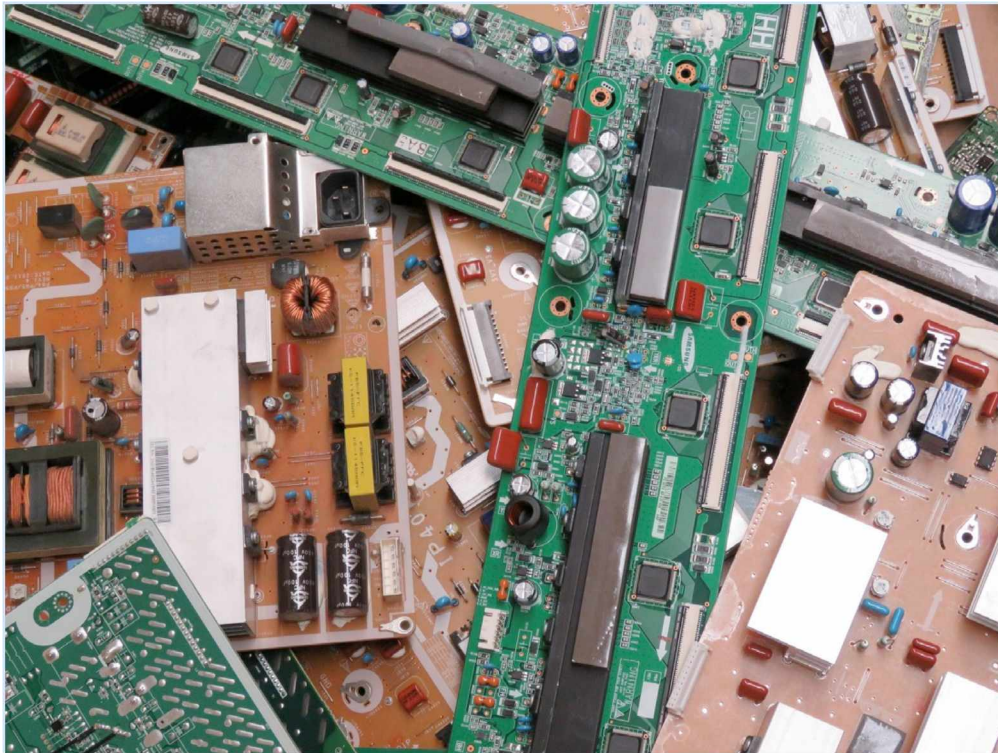


Figura 2.4: Placas de circuito impresso. Fonte: Xavier e Lins (2018).

As placas de circuito impresso podem também ser classificadas de acordo com a sua tecnologia, como mostra a Figura 2.5. Podem ser placas de face simples, nas quais somente um lado da placa é revestida com cobre; face dupla nas quais os dois lados são revestidos com cobre, ou, multicamadas, nas quais existem de 4 a 16 camadas de cobre entre as camadas de fibra de vidro (MORAES, 2011).

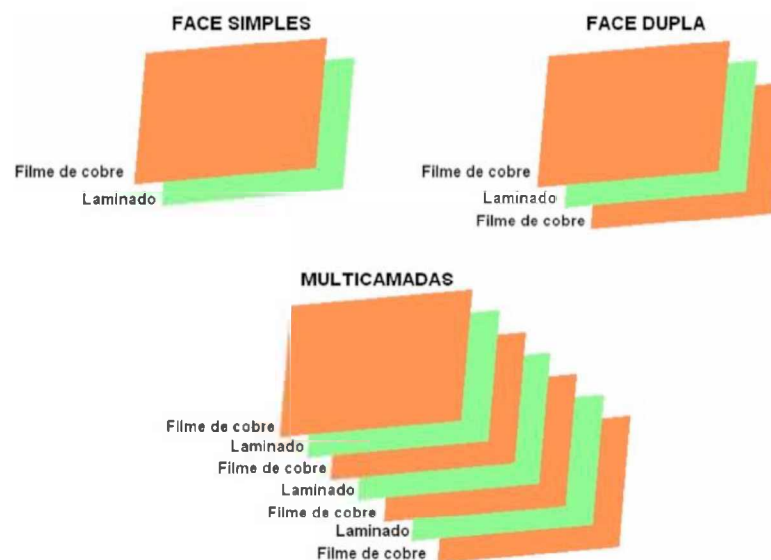


Figura 2.5: Classificação das placas de circuito impresso - Fonte: Moraes (2011).

A Tabela 2.2 mostra o conteúdo de resíduos de PCIs selecionados. As placas de circuito impresso residuais podem conter até 60 elementos que são classificados em duas categorias: materiais metálicos e não metálicos (SCHLUEP et al., 2009). Geralmente, uma PCI é composta de aproximadamente 30-40 % de metais (tais como: cobre, ferro, níquel, chumbo, estanho, prata, ouro e paládio), 30,00 % de resina orgânica e 30,00 % de óxidos refratários (principalmente fibras de vidro) A composição das placas de circuito impresso varia de acordo com seus designs, idades e aplicações (CUI e ANDERSON, 2020).

Tabela 2.2: Composição do material selecionado de resíduo de PCIs.

Material	Elemento	Vasile et al., 2008	Hino et al., 2009	Birloaga et al., 2013	Yang et al., 2009	Oishi et al., 2007	Behnamfard et al., 2013	Média
Resina epóxi orgânica	C (wt, %)	24,70	18,10	-	-	-	-	21,40
	H (wt, %)	1,38	1,80	-	-	-	-	1,59
	N (wt, %)	0,85	0,32	-	-	-	-	0,59
	Br (wt, %)	4,94	5,07	-	-	-	-	5,01
	Sb (wt, %)	-	0,45	-	-	0,16	0,37	0,33
Fibra de vidro inorgânica		-	37,60	-	-	-	-	37,60
Elementos metálicos	Cu (wt. %)	13,80	14,60	30,60	25,10	26,00	19,20	21,50
	Fe (wt. %)	1,97	4,79	15,21	0,66	3,40	1,13	4,53
	Sn (wt. %)	-	5,62	7,36	1,86	4,90	0,69	4,09
	Ni (wt. %)	0,17	1,65	1,58	0,0024	1,50	0,17	0,85
	Zn (wt. %)	-	-	1,86	0,04	2,60	0,84	1,34
	Pb (wt. %)	-	2,96	6,70	0,80	3,00	0,39	2,77
	Au (ppm)	-	205,00	238,00	-	-	130,00	191,00
	Ag (ppm)	-	450,00	688,00	-	630,00	704,00	618,00
	Pd (ppm)	-	220,00	-	-	-	27,00	124,00

(Fonte: CUI e ANDERSON, 2020).

Os resíduos de PCIs com vários tamanhos e modelos geralmente são originários de fabricantes de EEE, fabricantes de PCIs e usinas de reciclagem de resíduo eletrônico.

Enquanto isso, eles possuem quantidades significativas de metais preciosos, em comparação com os minérios naturais (Tabela 2.3) (WANG et al. 2020b). D’Adamo et al. (2019) estimaram o potencial econômico dos resíduos de PCIs e sugeriram que eles poderiam criar benefícios econômicos impressionantes se totalmente reciclados, e o valor presente líquido poderia chegar a 63,0 milhões de € para os resíduos de alto grau. Esse valor presente líquido é um termo diretamente ligado com a análise da variabilidade de um projeto, sendo uma fórmula capaz de determinar o valor presente de pagamentos futuros descontados a uma taxa de juros apropriada, menos o custo do investimento inicial (TREASY, 2017).

Tabela 2.3: Distribuições de valores de metais contidos em resíduos de PCIs (%).

Tipos de resíduo PCIs	Ag	Co	Mo	Sn	Ni	Cu	Zn	Pb	Al	Mn	Si
preço(\$/ton)	528558	66500	16000	19775	11295	6761	3197	2474	2033	1850	1825
unidades centrais de processamento	16,83	6,34	0,67	8,71	9,99	50,52	0,20	0,50	2,54	0,03	4,27
PCIs de celular	25,34	-	-	15,18	1,03	46,30	0,97	0,90	3,84	0,31	5,61
PCIs de computador	13,90	-	-	5,70	0,85	61,51	0,63	0,13	7,71	0,14	9,41
CPCIs com fio	4,90	-	-	12,70	0,29	73,00	2,00	1,10	3,60	0,02	2,30
PCIs de televisores	10,38	-	-	32,58	1,24	44,58	3,00	2,46	3,84	0,05	1,79
PCIs de copiadora	22,60	-	-	16,55	1,33	48,09	0,99	1,07	3,43	0,23	5,70
PCIs de máquinas de Fax	23,07	-	0,05	18,75	2,00	44,32	1,26	1,36	3,89	0,29	5,02

(Fonte: WANG et al. 2020b).

Porém por ser um processo ainda em crescimento no Brasil, a reciclagem do resíduo eletrônico ainda não é o destino mais comum dessas PCIs, mas constitui uma oportunidade relativamente nova no Brasil, com potencial de crescimento neste campo relacionado à extração e ao reaproveitamento de metais preciosos (OLIVEIRA NETO et al., 2017).

Estudos relataram algumas evidências de que as terras agrícolas em torno de locais não controlados de reciclagem de resíduo eletrônico no sudeste da China foram contaminadas principalmente por Cd, Cu, Pb, Zn, níquel (Ni) e cromo (Cr) (WU et al. 2015). Vassanadumrongdee (2014) relatou que solo contaminado com um nível significativo de alguns metais pesados pode ser encontrado na área de casas de separação de resíduo eletrônico em Khong Chai, província de Kalasin, um conhecido local de separação de lixo eletrônico no nordeste da Tailândia. Por exemplo, altos níveis de Cu (9267 mg/kg), Pb (1388 mg/kg), arsênio (As; 6 mg/kg) e Zn (580 mg/kg) foram detectáveis. Além disso, a contaminação do solo com Cu (58-12.986 mg/kg) e Pb (40-4556) foi encontrada nos solos de oficinas de desmantelamento de casas em Bangkok, Tailândia (DAMRONGSIRI et al. 2016).

2.1.3.1 Chumbo

O chumbo é um metal cinza-azulado, sem odor, maleável, pertencente ao grupo IV-B da Tabela Periódica dos Elementos Químicos. Seu ponto de fusão é igual a 327 °C; a partir de 550 °C começa a produzir vapor, e encontra-se em ebulição a 1740°C (ICZ 2018). Na natureza o chumbo pode ser encontrado em seu estado livre sob quatro formas isotópicas (PM = 208, 206, 207 e 204 em ordem de abundância) e ocasionalmente na forma metálica. Associado a outros elementos dá origem a vários compostos. O carbonato de chumbo, cerusita (PbCO_3) é comumente encontrado. O sulfato de chumbo (PbSO_4), constitui a anglesita; o cromato de chumbo (PbCrO_4) o cromado de chumbo; o molibdato de chumbo (PbMoO_4) a wulfenita; o fosfato de chumbo a piromorfita, o litargírio (PbO), o zarcão (Pb_3O_4). Combinado com o enxofre, o chumbo ocorre sob a forma de sulfeto, PbS (galena) que é um dos mais abundantes minérios de chumbo (Valeriano et al. 2019).

Devido à facilidade de sua manipulação, o chumbo foi um dos primeiros metais a ser explorado pelo homem, principalmente a partir do século XVIII, durante a revolução industrial (DE CAPITANI, 2009). Ele é o mineral que mais causa intoxicações. As principais fontes são a indústria e reciclagem de baterias automotivas, chapas de metal semiacabado, canos de metal, aditivos em gasolina, munição, tintas, soldas de latas, pesticidas, agrotóxicos e outras (MEIRELES, 1981).

Os principais depósitos de minérios de chumbo estão localizados nos EUA, Austrália, Canadá, Peru, México, Bolívia, Argentina, África do Sul, Zâmbia, Espanha, Suécia, Alemanha, Itália e Sérvia, sendo os principais produtores os Estados Unidos,

Austrália, Canadá, Peru e México. Da ustulação do minério de chumbo, galena, obtém-se como produto o óxido de chumbo que, num alto forno, é reduzido com a utilização de coque, fundente e óxido de ferro. O chumbo bruto obtido é separado da escória por flotação. A seguir, é refinado para a retirada das impurezas metálicas, que pode ser por destilação. Desta forma pode-se obter chumbo com uma pureza elevada (99,99 %) (ICZ 2018).

O Chumbo é um elemento extremamente estável no solo e altamente tóxico para seres humanos e animais, sendo classificado como o segundo mais perigoso elemento na lista de prioridade da agência de proteção ambiental americana (ATSDR, 2008). No Brasil existem várias áreas contaminadas por esse metal. Por exemplo, em Santo Amaro da Purificação, Bahia, foi constatada contaminação humana e do solo nas antigas instalações de uma empresa de refinamento (FREITAS et al., 2009).

O chumbo é muito utilizado na fabricação de acumuladores. Outras aplicações importantes são na fabricação de forros para cabos, elemento de construção civil, pigmentos, soldas suaves e munições. Têm-se desenvolvido compostos organoplúmbicos para aplicações como catalisadores na fabricação de espumas de poliuretano, como tóxico para as pinturas navais com a finalidade de inibir a incrustação nos cascos, agentes biocidas contra as bactérias gram-positivas, proteção da madeira contra o ataque das brocas e fungos marinhos, preservadores para o algodão contra a decomposição e do mofo, agentes molusquicidas, agentes antihelmínticos, agentes redutores do desgaste nos lubrificantes e inibidores da corrosão do aço (ICZ 2018).

Embora a presença do chumbo na crosta terrestre seja de apenas 0,002%, ocorrem jazidas em várias partes da terra, que são exploradas com teor de 3,00 %. As reservas no Brasil alcançaram 35,3 milhões de toneladas, em 2008, com o teor médio de 1,90%. Em termos de metal contido, atingiram 671,2 mil toneladas. A produção mundial de minério de chumbo, em 2008, alcançou, 3,8 milhões de toneladas em metal contido, sendo registrado um crescimento de 1,40% em relação a 2007 (Agência Nacional de Mineração - ANM, 2008).

O concentrado de chumbo produzido no país é subproduto do zinco que é o principal produto da Mina Morro Agudo, em Paracatu, Minas Gerais, em atividade. O Brasil não possui jazimento de chumbo com teor, quantidade e qualidade do minério para

direcionar a exploração da mina, evidenciando a importância da possibilidade de reciclagem dos REEE (ANM, 2008).

Devidos à sua excelente resistência a corrosão, o chumbo encontra muitas aplicações na indústria de construção e, principalmente, na indústria química. É resistente ao ataque de muitos ácidos, porque forma seu próprio revestimento protetor de óxido. Como consequência desta característica, o chumbo é muito utilizado na fabricação e manejo do ácido sulfúrico (ICZ 2018).

Ao entrar em contato com o organismo de um ser vivo, os metais comumente acabam atraindo para si substâncias essenciais do corpo, como enzimas e proteínas, e em certos casos eles se unem a algumas delas, impedindo seu funcionamento e podendo até levar a óbito. Dentro deste âmbito, os metais pesados têm ainda a capacidade de se ligarem às paredes celulares, dificultando também o transporte de nutrientes (BORGES, 2016). O chumbo é um metal pesado encontrado na natureza em estado livre ou associado a outras substâncias (De CAPITANI, 2009).

O Chumbo tem destaque entre os metais pesados devido à sua ampla utilização e persistência no solo, sendo considerado um dos poluentes mais importantes. Este elemento, quando incorporado ao solo, pode afetar a cadeia alimentar, constituindo importante ameaça em virtude de sua alta toxicidade para seres humanos (TORRI; LAVADO, 2009). Ele possui uma vasta gama de aplicações, sendo ainda um dos metais mais utilizados no mundo (DA SILVA, 2012).

Por ser uma substância totalmente estranha ao metabolismo humano, uma neurotoxina, o chumbo interfere em reações metabólicas. Em praticamente todas as exposições ao chumbo o órgão crítico é o cérebro, promovendo sinais e sintomas de encefalopatia, de variados graus (DE CAPITANI, 2009).

O Chumbo também pode proporcionar inibição da fotossíntese, alterações na estrutura e permeabilidade da membrana celular e distúrbios na nutrição mineral das plantas (SARMA; HANDIQUE; HANDIQUE, 2006). Estudos com ratos demonstram que a exposição crônica ao chumbo acarreta problemas de memória e aprendizagem, dentre outros prejuízos (ZHANG e LIU, 2010; DIAO, WU e ZHU, 2011). Outros problemas de saúde também relacionados a intoxicação do chumbo, estão o possível

prejuízo aos sistemas circulatório e reprodutor, levar ao desenvolvimento de anemia e acarretar disfunção renal (LIMA et al. 2013).

Choudhari e Cols (2010) apontaram a necessidade de medidas efetivas no combate à contaminação de crianças que residem perto de minas de zinco e chumbo. Compreender as implicações da contaminação por chumbo contribui para o planejamento de políticas públicas mais efetivas para eliminação da exposição ao metal ou orientação de intervenções que minimizem os seus efeitos (PSICO, 2013).

Um estudo que avaliou os níveis de contaminação por chumbo em Chengdu, na China, apontou que 8,21 % das crianças com menos de sete anos tinham altos níveis de contaminação por chumbo. Esses resultados foram atribuídos a questões específicas da vida dessas pessoas, entre elas, hábitos alimentares e padrões de higiene (JIANG e COLS., 2010). A implementação de políticas públicas, como descrito no estudo de He, Wang e Zhang (2009), pode contribuir para a diminuição de níveis de contaminação por chumbo em crianças, como apontou o estudo em relação às crianças chinesas a partir do ano de 2004, com normas mais seguras do processo de produção.

O chumbo é o contaminante ambiental mais comum, distribuído em todo o planeta na forma de sais, ligas metálicas e íons inorgânicos (POLETTI et al., 2014). O alimento é a principal fonte de exposição ao chumbo, seguido pela ingestão de água (MORAIS et al., 2012). O chumbo não tem função biológica e está associado à anemia crônica devido à inibição da enzima que catalisa uma etapa essencial na produção de hemoglobina (FRANCO et al., 2011). A intoxicação por chumbo também está associada à nefrotoxicidade e neurotoxicidade, resultando em redução do desenvolvimento do sistema nervoso central, especialmente em crianças (MORAIS et al., 2012).

Os padrões de lançamento de efluentes no corpo receptor vigentes na legislação brasileira encontram-se listados na Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011. Para o chumbo o valor máximo é 0,50 mg/L, entre 33 listados é o quinto mais restrito, com a concentração permitida sendo uma das mais baixas.

No Brasil não existem registros do número de indivíduos expostos ocupacional e ambientalmente, embora venha sendo apontado o grupo de trabalhadores envolvidos na produção, reforma e reciclagem de baterias automotivas, como o mais afetado (BRASIL, 2006).

2.1.3.2 Cobre

O cobre é um elemento químico, seu símbolo é Cu, número atômico: 29, massa atômica: 63,54 AMU (unidade de massa atômica). Segundo Guimarães (2014), de 10,00 a 15,00 % da produção de cobre equivale ao cobre reciclado a partir de sucata, ou seja, do cobre proveniente de sucata. Sua reciclagem possui muitas vantagens: requer menos energia do que a obtenção do cobre metálico a partir das minas garantindo o fornecimento de cobre para próximas gerações. Visto isso, deduz-se que um método barato e eficiente de reciclagem desse metal seria a melhor escolha em relação à obtenção do cobre somente pela exploração de minérios.

Na natureza, o cobre é encontrado principalmente nos minerais calcocita, calcopirita e malaquita. Também está presente na constituição da turquesa, um mineral não tão abundante, mas bastante conhecido e apreciado por sua rara beleza. Inicialmente os povos antigos utilizaram o cobre encontrado no estado nativo, que era trabalhado a frio ou a quente e facilmente moldado à forma desejada. Posteriormente, com a escassez de cobre nesse estado, ele foi extraído da calcopirita. A metalurgia do cobre é muito antiga, e acredita-se que tenha sido iniciada por volta de 3500 a.C no Egito. Atualmente, o cobre é extraído tanto por processos hidrometalúrgicos quanto pirometalúrgicos (uso de altas temperaturas para a obtenção do metal livre) (RODRIGUES et al. 2012).

Os principais produtores do mundo são Estados Unidos, Peru, China, Austrália e Indonésia e Chile, sendo este o detentor da maior reserva desse metal. Em relação ao Brasil, devido ao forte crescimento da economia nos últimos três anos, em especial os setores automobilístico, de construção civil e de eletrodomésticos, o país, que tradicionalmente importa uma boa parte do cobre que consome, terá que importar mais (RODRIGUES et al., 2012).

Para o cobre a resolução a CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011 apresenta um valor de 1,00 mg/L de cobre dissolvido como padrão de lançamento de efluentes.

2.1.3.3 Alumínio

O alumínio é um dos mais versáteis materiais utilizados na engenharia, arquitetura e indústria em geral. O alumínio possui ponto de fusão de 660 °C, o que é relativamente baixo comparado ao do aço, que é da ordem de 1570 °C. Seu peso específico é de cerca

de 2,70 g/cm³, aproximadamente 35,00 % do peso do aço e 30,00 % do peso do cobre. Ele possui uma fina e invisível camada de óxido, a qual protege o metal de oxidações posteriores. Essa característica de auto-proteção dá ao alumínio uma elevada resistência à corrosão. Possui condutividade elétrica de 62,00 % da IACS (International Annealed Copper Standard), a qual associada à sua baixa densidade significa que um condutor de alumínio pode conduzir tanta corrente quanto um condutor de cobre que é duas vezes mais pesado e proporcionalmente mais caro. A condutibilidade térmica é 4,50 vezes maior que a do aço. Sua refletividade é acima de 80,00 %, a qual permite ampla utilização em luminárias.

Por não ser magnético, o alumínio é frequentemente utilizado como proteção em equipamentos eletrônicos. Além disso, o metal não produz faíscas, o que é uma característica muito importante para garantir sua utilização na estocagem de substâncias inflamáveis ou explosivas, bem como em caminhões-tanque de transporte de combustíveis. Ele é um importante elemento de barreira à luz, é também impermeável à ação da umidade e do oxigênio, tornando a folha de alumínio um dos materiais mais versáteis no mercado de embalagens.

A característica de ser infinitamente reciclável, sem perda de suas propriedades físico-químicas é uma das principais vantagens do alumínio. Todas essas características apresentadas conferem ao alumínio uma extrema versatilidade. Na maioria das aplicações, duas ou mais destas características entram em jogo, por exemplo: baixo peso combinado com resistência mecânica; alta resistência à corrosão e elevada condutibilidade térmica (ABAL, 2017).

A Resolução CONAMA N° 430 de 13 de maio de 2011 não estabelece valores de referência quanto ao alumínio, porém a Resolução CONSEMA N° 355 de 13 de julho de 2017 dispõe concentração de 10,00 mg/L de alumínio total para emissão de efluentes.

2.2. Legislação dos REE

Os Governos em todo o mundo estão desenvolvendo políticas e legislações nacionais de lixo eletrônico para lidar com o crescimento de produtos elétricos e eletrônicos no fim da vida útil. Tais políticas traçam planos ou cursos de ação e indicam, de forma não vinculante, o que pode ser alcançado por uma sociedade, instituição ou empresa. As legislações são promulgadas em nível nacional ou municipal e aplicadas

pelos reguladores, e um regulamento indica a maneira como uma legislação é aplicada pelos reguladores (FORTI et al. 2020).

As legislações ou regulamentações a respeito do lixo eletrônico variam de acordo com cada país a respeito de serem normas vinculadas ou não. Normas vinculadas são termos que são obrigatórias a serem realizadas, diferentemente de normas programáticas ou não juridicamente vinculativas, que podem ou não virem a serem realizadas. Em outubro de 2019, 78 países tinham uma política, legislação ou regulamentação que rege o lixo eletrônico em vigor. Com eles, 71,00 % da população mundial está atualmente coberta. Este é um aumento de 5,00 % em relação aos 66,00 % em 2017. Mas a taxa de cobertura pode ser enganosa, pois dá a impressão de que pouco resta a fazer em termos de regulamentação da gestão do lixo eletrônico: em muitos países, as políticas são estratégias não juridicamente vinculativas, mas apenas programáticas. Na África e na Ásia, por exemplo, há 19 países com legislação legalmente vinculativa sobre o lixo eletrônico, 5 países com uma política de lixo eletrônico, mas com legislação não vinculativa, e 31 países com política em desenvolvimento (GSMA, 2020).

No entanto, mesmo em alguns países em que políticas juridicamente vinculativas são promulgadas, a aplicação é uma questão fundamental. Na União Europeia, por exemplo, a faixa de lixo eletrônico coletado é comparada ao que foi colocado no mercado e varia de 12,00 % em Malta a 26,00 % em Chipre a 56,00 % na Suécia a 58,00 % na Polônia e Áustria para 61,00 % na Hungria. Apenas a Estônia (82,00 %) e a Bulgária (79,00 %) estão acima do objetivo juridicamente vinculativo de 65,00 %, definido em conjunto na União Europeia (FORTI et al. 2020).

Desde o *Global E-waste Monitor 2017* (BALDÉ et al. 2017), os formuladores de políticas em economias industrializadas e emergentes continuaram a focar muito de suas políticas e esforços legislativos no desenvolvimento de esquemas de financiamento e conscientização que garantam uma melhor participação do setor privado e dos consumidores individuais.

A maioria dos instrumentos legislativos concentra-se na recuperação de recursos por meio da reciclagem e de contramedidas contra a poluição ambiental e os impactos à saúde humana no final da vida útil dos produtos. Muitas políticas, legislações e regulamentações relacionadas ao lixo eletrônico também estão considerando aspectos de design e produção mais sofisticados - não mais se concentrando nos aspectos puramente

curativos de gerenciamento de resíduos (BALDÉ et al. 2017). Isso está de acordo com os esforços de política cada vez maiores em direção a uma economia circular. Além disso, em resposta aos cenários recentemente previstos para aumentos de lixo eletrônico em 2050 e 2100 (PARAJULY et al. 2019), o que poderia resultar em mais do que o dobro da geração anual de lixo eletrônico nos próximos 30 anos, uma reconsideração das abordagens atuais, ou pelo menos uma aplicação substancial das presentes legislações e regulamentos, é necessária (FORTI et al. 2020).

No Brasil, o marco para a gestão cíclica das cadeias produtivas é a promulgação da Lei nº 12.305 de 2010 que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e os critérios para a implantação da Logística Reversa a partir das empresas produtoras. A logística reversa é uma ferramenta de desenvolvimento econômico e social que facilita a coleta e restituição dos resíduos sólidos aos seus produtores, para que possam ser tratados ou reaproveitados, seja como novos produtos dentro do mesmo ciclo, ou em outros ciclos de produção; dessa forma, não gera resíduos (BRASIL, 2010). Agrawal et al. (2015) mencionam que o principal processo de logística reversa de REEE inclui a aquisição, coleta e inspeção / triagem do produto, bem como a reciclagem e reutilização ou destinação final, pois oferecem oportunidade de ganho econômico. Além disso, de acordo com Dixita e Badgaiyanba, (2016), é importante adotar a logística reversa de REEE para reduzir o impacto ambiental dos resíduos e para reduzir o descarte inadequado de lixo eletrônico.

De acordo com Xavier e Lins (2018), apenas seis cadeias produtivas já possuem suas diretrizes definidas e sistemas implementados no Brasil, sendo estas: agrotóxicos, óleos lubrificantes, embalagens, lâmpadas, pilhas e baterias e pneus. A publicação do Decreto nº 9.117 de 2017, o REEE ganhou importante incentivo. Além desses instrumentos legais, o País ainda conta com duas normas técnicas a respeito da gestão de resíduos eletroeletrônicos. A primeira, a ABNT NBR 15.833:2010, versa sobre a manufatura reversa de refrigeradores e a segunda, ABNT NBR 16.156:2013, trata da manufatura reversa de equipamentos eletroeletrônicos em geral. Assim, como a Política Nacional de Resíduos Sólidos do Brasil (PNRS), tais normas são pioneiras na gestão de REEE na América Latina e nos principais países em desenvolvimento.

Estudos de ganho ambiental no Brasil utilizam ferramentas de modelagem matemática e dados qualitativos, com o objetivo de estimular a PNRS a reduzir a poluição

(BOUZON et al., 2016; SOUZA et al., 2016; GUARNIERI et al., 2016) e aumentar o número de recicladores com capacidades tecnológicas (SOUZA et al., 2016; GHISOLF et al., 2016; CAIADO et al., 2017; FOELSTER et al., 2016; BOUZON et al., 2016). Diversos estudos apresentaram resultados qualitativos sobre os ganhos ambientais da implementação da logística reversa, indicando o importante desenvolvimento de leis governamentais para a logística reversa de REEE no Texas para o descarte de REEE (ASSAVAPOKEE e WONGTHATSANEKORN, 2012). Na China, não há controle sobre a logística reversa de REEE, o que resultou em impactos ambientais negativos (LIU et al., 2016) e pouca motivação para novos recicladores (LI e TEE, 2012).

No Brasil, há incertezas relacionadas ao investimento em transferências internacionais de tecnologia para reciclagem (BOUZON et al., 2016; ARAUJO et al., 2015). Assim, é importante que o governo forneça incentivos fiscais para a implantação de novos recicladores e pontos de coleta para aumentar o ganho econômico com a reutilização de REEE (SOUZA et al., 2016; GUARNIERI et al., 2016; CAIADO et al., 2017). Portanto, as análises de custo não são fáceis de implementar na prática (AGRAWAL et al., 2015). No entanto, nenhum estudo computou as reduções de custos, ou retornos sobre os investimentos, com a adoção da logística reversa de REEE no Brasil; as únicas estimativas são fornecidas por meio de simulações matemáticas. Gu et al. (2016) citam a carência de pesquisas que forneçam análises de custos da adoção da logística reversa de REEE nas organizações, as quais são importantes para motivar a adoção da reciclagem e do reuso para explorar a oportunidade de ganho econômico.

De acordo com Oliveira Neto et al. (2017) a Política Nacional de Resíduos Sólidos do Brasil levará os fabricantes de produtos eletroeletrônicos a adotar a logística reversa WEEE para reciclagem e reaproveitamento. Assim, maior reciclabilidade no processo de ciclo fechado significa maior redução do impacto ambiental. Para resíduos eletrônicos, o domínio de logística reversa mostra que as empresas brasileiras precisam aprimorar seus processos de reaproveitamento e reciclagem de lixo eletrônico. Esses processos são descentralizados de modo que é difícil desenvolver uma rede cooperativa. Polímeros, papelão, metais e PCIs contam com outras empresas parceiras, que se especializam em cada uma dessas áreas de processamento de materiais. Além disso, o processamento para a recuperação dos metais contidos nos PCIs é realizado exclusivamente por empresas estrangeiras (Europa, Ásia e América do Norte). Além das barreiras tecnológicas, existem normas/leis ambientais para o transporte no exterior, declaradas na ISO14001. A adoção

da reciclagem de resíduos eletrônicos em ciclo fechado minimiza o descarte perigoso de resíduos, o que contribui para práticas sustentáveis.

O Brasil deve investir em tecnologia de reciclagem de PCIs para aumentar suas vantagens econômicas e ambientais na gestão de resíduos eletrônicos. No entanto, estudos anteriores e especialistas consultados aqui indicaram que a reciclagem de PCI envolve uma série de processos e técnicas para a recuperação de metais preciosos que requerem a aquisição de matérias-primas específicas não comercializadas no Brasil. Essa barreira exigirá um alto investimento para ser superada (OLIVEIRA NETO et al. 2017).

Em 2019, o então Ministro do Meio Ambiente Ricardo Salles assinou um acordo setorial de Logística Reversa de Eletroeletrônicos. No documento assinado, previa a obrigatoriedade da Logística Reversa para produtos eletroeletrônicos e a participação de fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes dos referidos produtos, e do Programa Lixão Zero (Ministério do Meio Ambiente – MMA, 2019).

O acordo prevê duas fases, sendo a primeira dedicada à estruturação do sistema e a segunda relacionada à sua implementação e operacionalização, com metas anuais e crescentes, prazos e ações concretas, chegando a 17% no quinto ano. Os pontos de coleta de eletroeletrônicos aumentarão de 70 para mais de 5.000 no país, abrangendo os 400 maiores municípios (com população superior a 80.000 habitantes), o que compreende aproximadamente 60,00 % da população. Além disso, 100,00 % dos produtos coletados deverão ser enviados para a destinação final ambientalmente adequada, preferencialmente a reciclagem, reinserindo assim os materiais na cadeia produtiva, reduzindo as pressões por novas matérias-primas e os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado. São previstas também ações de comunicação e campanhas de conscientização da população quanto ao descarte adequado (MMA, 2019).

2.3 Tratamento dos REEE

A gestão correta dos Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos junto com a reciclagem adequada desses resíduos pode gerar resultados significativos no âmbito econômico, uma vez que apresentam substâncias de alto valor em sua composição, como o cobre e metais nobres como a prata, ouro e paládio, sendo esse último encontrado em concentrações dez vezes maiores em PCIs do que em minerais comercialmente extraídos (SANTOS, 2012 adaptado PAUMANN et al. 2018).

O destino final de equipamentos eletrônicos geralmente é a incineração, porém, quando dispostos em aterros, metais como o chumbo, cádmio e mercúrio podem ser lixiviados, contaminando o solo. A queima de equipamentos eletroeletrônicos libera gases tóxicos (dioxinas e furanos) devido à presença de compostos bromados, clorados, fosfatos e ésteres (GUO et al. 2010, JIE et al. 2008). Sob esta perspectiva, a reciclagem do resíduo de equipamentos eletrônicos contribui para o aumento da vida útil dos aterros sanitários e a conservação dos recursos naturais.

Na pesquisa de Cui e Zhang (2008) foi detalhado os valores monetários para diferentes lixos eletrônicos, sendo demonstrado que o principal motor econômico para a reciclagem de resíduos eletrônicos é justamente a recuperação dos metais preciosos.

Wang (2020) ressaltou a importância de realizar a reciclagem principalmente deste resíduo eletrônico, levando em conta que alguns destes resíduos sólidos podem ser reciclados como um substituto potencial para algumas substâncias químicas. Dentre a grande abrangência de resíduos que compõem a parcela do lixo eletrônico descartado, as placas de circuito impressa (PCI) detêm de expressiva notoriedade, visto que são parte essencial na indústria eletrônica, tendo sua maior incidência em computadores, objeto este que nos dias atuais é de suma importância para a maioria da população e está em constante aprimoramento, fazendo com que a sua troca por usuários seja rápida.

A remoção de componentes elétricos e eletrônicos dos resíduos de placas de circuito impresso é crítica para sua britagem e recuperação de metal; entretanto, técnicas de remoção ambientalmente corretas e de alta eficiência precisa ser desenvolvidas. Metais concentrados ricos em Cu, Al, Au, Pb e Sn recuperados de PCIs precisam ser refinados para aumentar seus valores econômicos. A fração não metálica adicionada de baixo valor de placas de circuito impresso residual é responsável por aproximadamente 60,00 % em peso dos resíduos de PCIs. Do ponto de vista da gestão ambiental, uma abordagem de zero resíduos para reciclá-los deve ser desenvolvida para ganhar valores (WANG et al. 2020b).

Para a reciclagem dos metais de PCIs, as técnicas mais usuais são a separação mecânica, a pirometalurgia, a hidrometalurgia e a biohidrometalurgia (BIRLOAGA et al., 2013). Sendo um método novo, a biolixiviação (biohidrometalurgia) é um método alternativo na extração de metais (CHOI et al., 2004; ILYAS et al. 2007; YANG et al., 2009) e de extração de metais preciosos da sucata eletrônica (BRANDL e FARAMARZI,

2006). A biohidrometalurgia (biolixiviação) consiste no uso de microrganismos ou de seus metabólitos na oxidação, redução, dissolução e absorção de certos minerais e elementos durante o processo de dissolução do metal (WANG et al., 2018).

Um experimento semi-escalonado para a separação e recuperação de metais de placas de circuito impresso residual por eletrólise de lama teve estabilização de cobre e do metal total recuperado de 94,50 % e 75,20 % sob as condições otimizadas (30,00 g/L efluente de PCIs, 10,00 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 30,00 g/L NaCl, 190,00 g/L H_2SO_4 , 30,00 g/L H_2O_2 , temperatura de 298 K, velocidade de agitação de 250 rotações/min, 300 A/m² e 8 h). 92,90 % de cobre foi concentrado na zona de eletrodeposição; a pureza do cobre e a eficiência da corrente foram 92,90 % e 48,00 %, respectivamente. A toxicidade humana e a ecotoxicidade para resíduos de PCIs diminuíram drasticamente após o tratamento por eletrólise de lama. Uma análise de custo em dólar desse processo indicou que o custo do material e do tratamento de resíduos de \$1,00 poderia ser compensado por um retorno potencial de \$1,90 de 1 kg de resíduo de PCIs, sugerindo que a reciclagem em escala industrial do resíduo de PCIs por eletrólise de lama é viável e econômica (WANG et al. 2021).

2.3.1 Separação mecânica

Para placas de circuito impresso, particularmente placas de baixo valor de rádios, televisores e aparelhos maiores, a separação mecânica é inteiramente possível, pela trituração e, em seguida, vibração. Antes da trituração, os componentes integrados são fresados no ponto de solda ou aquecidos até o ponto de fusão da solda e, em seguida, removidos da placa de fiação. O que resta é a placa de plástico (fibra de vidro, polímero e/ou resina) e a fiação integrada de cobre. Em algumas placas, se ainda houver contatos de ouro, é improvável que a trituração separe o ouro muito mais valioso (JIANZHI et al., 2004).

Com apenas a placa de fiação, as próximas etapas do processo são cortar, triturar e pulverizar as placas até < 1 mm (HUANG et al., 2009). A fragmentação é então adicionada a uma máquina vibratória, que vibra e salta a fibra de vidro mais leve para um lado, e o cobre mais pesado retalhamento para o lado oposto, resultando em finos de cobre triturados que podem então serem enviados para as refinarias sem a necessidade de processamento adicional.

Uma abordagem inovadora para separação mecânica foi investigada por Duan et al. (2015) e Zhao et al. (2015), em que pulsos elétricos de alta tensão separam o resíduo das PCIs, quebrando plásticos de metais conforme a corrente elétrica passa várias vezes por segundo.

A separação mecânica também pode ocorrer como uma etapa de pós-tratamento, em que o tratamento térmico é aplicado ao material da PCI a fim de alterar a forma dos polímeros orgânicos, para facilitar a liberação dos metais. Shokri et al (2017) demonstraram que a maior parte do polímero se degradou após 10 min em uma temperatura de 350 °C.

A fresagem pode ser uma importante etapa de separação mecânica, começando de forma grosseira e prosseguindo para uma fresagem progressivamente mais fina da PCI. Nekouei et al (2018) demonstraram processos de moagem passo a passo, com amostras analisadas em cada etapa do caminho. Os resultados mostraram que as amostras moídas criaram com sucesso frações metálicas separadas de Cu, Zn, Fe e Ni nos primeiros dois processos de dimensionamento e separação. Óxidos cerâmicos, como CaO, SiO₂ e Al₂O₃ também foram separados das frações metálicas por meio do segundo processo de moagem e separação, uma vez que os elementos metálicos e refratários tinham propriedades físicas e mecânicas suficientemente diferentes. A transformação térmica seletiva da amostra moída também foi investigada neste trabalho e mostraram que a maior perda de peso, por meio da transformação térmica seletiva da fração polimérica orgânica, ocorreu nos primeiros 10 min, e apresentou redução de 25,00 % em peso.

A PCI moída pode ser convertida em um produto útil por si só. Em um estudo relacionado, Nekouei et al (2018) investigaram quais parâmetros de moagem e mistura eram necessários para criar um pó homogêneo. Este estudo descobriu que após o corte, moagem grosseira e peneiração, e a fração rica em metal exigiu 10 h de moagem e mistura para produzir uma amostra que fosse homogênea, neste caso uma amostra de liga nanoestruturada homogênea de Cu₇₉Zn₁₃Fe₃Sn₃Ni. Os autores sugerem que este é um produto útil sem processamento adicional e que pode ser usado em água deionizada para elevar a condutividade da água em dez vezes.

Uma nova abordagem ambientalmente amigável foi desenvolvida para recuperar Cobre de PCIs de alto grau por Liu et al. (2020), na qual o processo de reciclagem consistiu em ciclos de moagem em moinho de bolas e peneiramento. Concluíram que o

tempo de moagem é um fator crítico para o processo de beneficiamento de Cu e a condição ótima para o beneficiamento de Cu foi de 3 ciclos (3 h) de moagem. No tratamento ideal, o grau de Cu aumentou para 94,72 % em peso a partir de 74,22 %. Além disso, as taxas de remoção de Sn e Pb foram de 90,4 % e 92,21 %, respectivamente. O beneficiamento seletivo foi atribuído à diferença na ductilidade e na capacidade de endurecimento entre Cu, Sn, Pb e bronze (Cu-Sn) indicando que o beneficiamento seletivo de um metal específico em uma mistura de metal multicomponente pode ser alcançado pelo uso de moagem mecânica adequada e das condições de peneiramento.

Xu et al. (2020) realizaram uma revisão sobre os processos pirometalúrgicos, pirohidrometalúrgicos e hidrometalúrgicos após a apresentação do mecanismo de formação e caracterização do pó de cobre de circuito aberto fundido. O processamento hidrometalúrgico é mais adequado para tratar a poeira devido ao seu baixo consumo de energia, alta recuperação de metal e nenhuma poluição secundária. Após a introdução da recuperação de metal valioso por cimentação, precipitação de sulfuração e extração de solvente da solução de lixiviação do pó, a remoção de arsênio da solução por cal, sulfetos, sais de ferro e precipitações de natroalunita foi revisada. A natroalunita arsênica tem excelente estabilidade a longo prazo, então a precipitação da natroalunita é muito promissora para a imobilização de arsênio.

2.3.2 Pirometalurgia (Fundição)

As placas de circuito impresso de telefones celulares, com componentes extremamente pequenos, camadas múltiplas, circuitos microscópicos e conectores como um milípede, alguns meios mecânicos podem ser usados para dimensionamento, como corte, trituração, trituração e pulverização. Essa abordagem é necessária para separar pequenas quantidades de cobre impressadas entre finas camadas de fibra de vidro e as diminutas quantidades de ouro, prata, chumbo, estanho, níquel, arsênio, paládio, ferro, incluindo elementos mais exóticos (CUI et al., 2003).

Em 2008, Cui e Zhang realizaram uma revisão bibliográfica em que o processo pirometalúrgico era conhecida como a tecnologia mais tradicional para a recuperação de metais preciosos de resíduos de equipamentos eletrônicos, porém estas fundições dependiam de capital econômico muito grande. Avaliaram também que na última década o foco para os processos hidrometalúrgicos aumentou significativamente, mais especificamente a lixiviação, na qual diversos estudos são realizados analisando a

viabilidade econômica e o impacto ambiental. Os autores também pontuaram a biolixiviação, como metodologia promissora para a recuperação de metais preciosos.

Os métodos pirometalúrgicos têm limitações, como resíduos tóxicos, limpeza necessária e processamento adicional necessário (Wang, et al., 2015), no entanto, têm alguma utilidade nos estágios iniciais e podem servir para acelerar o processo de separação de carbono à base de polímeros, metais com baixo ponto de fusão e metais com alto ponto de fusão. Alguns metais serão miscíveis em certos pontos de fusão e alguns permanecerão separados. Existem provavelmente paralelos entre a recuperação de metais de PCIs de telefones celulares e o refino de metais de fontes naturais. Embora as PCIs de telefones celulares tenham uma composição e propriedades diferentes, o metal alvo, como Cu ou Zn, tem as mesmas propriedades físicas e químicas (O'HARA, 2019).

Zhan e Xu (2011) propuseram uma separação metalúrgica a vácuo para a recuperação de Pb de partículas ricas em Cu e Sn após o processamento de resíduos de PCIs. Amostras de 1 e 2 gramas foram adicionadas a uma câmara de vácuo que foi bombeada a vácuo para 1 Pa. As amostras eram aquecidas e então analisadas. Por causa da pressão de vapor diferente do Pb, ele evapora e então se condensa fora da liga. Nas partículas ricas em Sn, 23,40 % do resíduo total de Pb não foi evaporado. Nas partículas ricas em Cu, 1,50 % do resíduo de Pb não foi evaporado.

A recuperação do cobre por pirometalurgia inclui o trabalho de Zhou et al (2007). Neste experimento, o NaOH foi usado para estimular a formação de escória, que separa as impurezas do cobre durante a transformação térmica seletiva. A adição também diminuiu a temperatura de fusão para 1200 ° C. O aquecimento do resíduo de PCIs na temperatura mais baixa com NaOH adicionado a 12% em peso foi bem-sucedido na recuperação de mais de 99,00 % do cobre.

Flandinet et al., (2012) descobriram que os sais fundidos foram eficazes na dissolução dos vidros e óxidos sem oxidar os metais alvo. Os autores utilizaram uma proporção de 49/51 NaOH para KOH, em ambiente de transformação térmica seletiva, aquecido a 300 ° C, com proporção de 2:1 de mistura de sal fundido e pedaços de resíduo de PCIs por 1 h. O resultado foi uma fração metálica com fibra de vidro, resinas e plásticos completamente removidos e um pó marrom, que é o resíduo após a dissolução dos orgânicos no hidróxido derretido. Um estudo semelhante foi realizado por Stuhlpfarrer et al (2016).

Outro estudo pirometalúrgico demonstrou o comportamento da separação de metais dos resíduos de PCIs. Khanna et al (2014), aqueceram o resíduo em um ambiente pirolisado, 20 min em diferentes temperaturas entre 1150 - 1350 ° C. Os resultados metálicos mostraram que nessas temperaturas, bolas metálicas ricas em cobre e estanho se formaram, cada uma com uma mistura de Cu, Sn e Pb presente. Outros elementos menores também se separaram, incluindo Al, Fe, Mg, Ni, Pd, Pt e Zn. Este estudo discutiu a evaporação e o encolhimento das quantidades de Pb com o aumento da temperatura, e também mostrou que com o aumento da temperatura, o Cu foi mais distribuído para diferentes gotículas metálicas. Estudando em condições semelhantes Cayumil et al (2016) discutiram a presença de metais preciosos como Ag, Au, Pd e Pt, nos metais básicos Cu, Sn, Pb. A afinidade do Cu por esses metais preciosos significava que eles se dissolviam e se ligavam ao Cu, em vez de permanecer na fração não metálica.

Outra abordagem de tratamento térmico incluiu a separação de ligas ricas em Sn e Cu em diferentes temperaturas. A fração Sn sendo frequentemente a solda do PCI e a fração Cu frequentemente sendo a fiação e o circuito impresso. Hossain et al (2018) demonstraram que a liga de Sn, incluindo Pb, Ag e Zn é formado acima de 500 °C, observando que o Cu pode aumentar esse ponto de fusão, dependendo do material disponível dentro de um determinado PCB. Este documento também observou que acima de 1000°C formaram-se gotículas de Cu que eram 80,00 % da condutividade Padrão de Cobre Recozido Internacional.

Ulman et al (2018) mostraram que a recuperação de produtos metálicos a 500 °C é possível. O resíduo metálico resultante, após o tratamento térmico do teor de hidrocarbonetos e sua remoção, foi encontrado para ser 94,00 % puro, sem óxidos presentes e 78,00 % condutivo contra o padrão internacional. A obtenção desse resultado em uma temperatura mais baixa tem implicações na economia de energia e, portanto, nos custos nas operações de recuperação.

Entretanto, a fundição, ou pirometalurgia, possui limitações. Ele apenas recupera metais até uma pureza aproximada. Por exemplo, o cobre em bolha é geralmente entre 98-99,00 % de cobre puro. O cobre em bolha é transferido para um forno anódico e refinado para 99,00 % de cobre, e então o cobre anódico é derramado em moldes anódicos prontos para o refino eletrolítico (KHALIQ et al., 2014). Isto é um exemplo com cobre,

mas ele vale para outros metais. A fundição também tem o potencial de o metal alvo ser perdido para a escória, onde a química ou o processo é insuficientemente ajustado.

A pirometalurgia também geralmente requer insumos de energia significativos, na forma de combustíveis fósseis, como coque e gás natural, na forma de matéria-prima reativa, como oxigênio ou enxofre, na forma de energias renováveis, como gás natural de matéria vegetal, ou na a forma de eletricidade de várias fontes. Com demandas tecnológicas cada vez maiores e com escassez cada vez maior, o tratamento térmico sozinho não é suficiente. Muito foi feito para explorar e avançar os métodos disponíveis para a hidro metalurgia, a arte de dissolver e lixiviar os metais alvo e, em seguida, capturar e formar os íons metálicos alvo em metal utilizável (O'HARA, 2019).

2.3.3 Hidrometalurgia (Lixiviação)

O processo de lixiviação seletiva, comum nos processos de mineração, também pode ser utilizado para processos de recuperação de materiais. A lixiviação usa uma substância corrosiva, no ar ou líquido, e converte seletivamente um determinado elemento do estado sólido para o estado líquido ou gasoso (VANDERSLOOT, 2002). A lixiviação geralmente utiliza ácidos minerais e oxidantes como HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_2O_2 , HClO_4 e NaClO , e outros ácidos como água régia, tioureia, cianeto, halogenetos ou tiosulfato. A captura do metal alvo da solução ocorre de várias maneiras, por meio da formação de sais e quelatos em uma série de etapas (hidrometalurgia) que podem incluir cimentação e adsorção, por meio de depósitos eletroquímicos e por meios biológicos (bio metalurgia) de captura de íons com organismos (PRADHAN et al., 2014). De acordo com Tuncuk et al (2012), a lixiviação de PCIs inclui duas etapas. O primeiro estágio recupera metais básicos e o segundo estágio recupera metais preciosos.

Oraby et al. (2020) utilizaram a glicina (ácido aminoacético) ou seus sais como um lixiviante em um ambiente alcalino para a recuperação de metais básicos e preciosos de placas de circuito impresso (PCIs) trituradas e aterradas. Verificou-se que as soluções alcalinas de glicina dissolvem seletivamente cobre, zinco e chumbo sobre metais preciosos. Ouro e prata foram então recuperados em uma etapa de lixiviação subsequente usando glicina e pequenas quantidades de cianeto. O sistema de lixiviação permaneceu alcalino em ambos os estágios de processamento. No sistema de lixiviação de glicina de dois estágios, as recuperações de ouro, prata, zinco, chumbo e cobre foram 92,10 %, 85,30 %, 98,50 %, 89,80% e 99,10 %, respectivamente. As recuperações de metais preciosos e

básicos por cianetação direta, lixiviação de glicina-cianeto de estágio único e lixiviação de amônia foram menores do que as recuperações desses metais usando os sistemas de glicina e glicina-cianeto de dois estágios.

Um estudo com o objetivo de quantificar os efeitos sobre essas incertezas do tamanho das partículas, da massa da amostra digerida e do número de repetições da digestão foi realizado por Touze et al. (2020). Eles centraram-se na abundância de seis metais nos resíduos de PCIs: Cu, Fe, Zn, Pb e Ni, e Co, que é um elemento crítico para a UE. Um lote de 485 kg de resíduo de PCIs foi submetido a várias etapas de trituração e divisão para produzir três frações. De cada amostra, 16 amostras de 0,5 g, 2 g ou 5 g foram digeridas em água régia quente. Os resultados permitiram estimar o erro em torno do conteúdo médio, para cada metal e para todas as condições experimentais.

Mecucci e Scott (2002) investigaram a lixiviação de resíduos de placas de circuito impresso usando ácido nítrico. O experimento demonstrou cobre e chumbo seletivamente lixiviados de PCIs, e estanho precipitado como H_2SnO_3 (ácido metaestânico) quando o ácido nítrico estava acima de 4 mol dm^{-3} . O estudo também avaliou os efeitos da eletrodeposição em diferentes concentrações do ácido. Ao cobrir o cátodo com cobre e chumbo no ânodo na forma de dióxido de chumbo. Variando a eficiência da corrente, eles foram capazes de atingir 99,80 % de cobre no cátodo, e exclusivamente chumbo (óxidos), no ânodo.

Kinoshita et al (2003) também usaram ácido nítrico para lixiviar metais preciosos e básicos de resíduos de placas de circuito impresso. O processo da primeira etapa foi lixiviar os metais básicos e liberar o ouro da superfície, o que ocorreu com sucesso. Em seguida, eles abordaram a extração de níquel e cobre. O níquel foi extraído com uma solução fraca de HNO_3 de 0,10 M e o cobre foi extraído com uma solução mais forte de HNO_3 1,00 M. Em seguida, o lixiviante LIX984 foi usado para remover o cobre da solução e, em seguida, o cobre foi separado do lixiviante com ácido nítrico 4,00 M, resultando em uma solução apenas de íons de cobre.

A lixiviação de íons cuprosos para fora do resíduo de PCIs usando HCl e cloro foi investigada por Kim et al (2008). Em seu estudo, eles descobriram que enquanto geravam cloro eletricamente, os íons de cobre lixiviam para a solução de forma linear. Eles então controlaram a densidade de corrente e observaram o comportamento do acúmulo de cobre

no ânodo. Quando havia cobre suficiente no ânodo, a carga fornecida deixava de gerar cloro, mas afetava o cobre para gerar óxido cúprico e cúprico.

A partir do resíduo de PCIs, os investigadores, Oh et al (2003) encontraram um processo de várias etapas que recuperou metais, usando concentrações e durações variáveis de H_2SO_4 e H_2O_2 na primeira etapa, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, CuSO_4 e NH_4OH na segunda etapa, e NaCl na etapa final para retirar o Pb . Em primeiro lugar, os autores prepararam as PCIs a partir de sucata, por dimensionamento, separação eletrostática e separação magnética. Então, na primeira etapa de lixiviação, uma combinação de 0,20 M H_2O_2 (quantidades diluídas) e H_2SO_4 (quantidades mais concentradas) removeu mais de 95,00 % dos metais básicos de Cu , Fe , Zn , Ni e Al após 12 h. Na etapa seguinte, os metais preciosos Ag e Au foram removidos usando 0,20 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,02 M CuSO_4 e 0,40 M NH_4OH , sendo que o resultado após 24 h foi 100,00 % do Ag e após 48 h 95,00 % do Au . Em seguida, os resíduos foram expostos a solução de NaCl 2,00 M para separar o Pb , o que ocorreu em duas horas à temperatura ambiente.

A lixiviação ácida na presença de misturas de peróxido de hidrogênio lixiviou os metais básicos do concentrado de metal dos resíduos de PCIs moídos em condições moderadas (~ 40 °C). A natureza do ácido (forte/fraco) e seu ânion (ligante forte/fraco) influenciaram o tempo necessário para realizar da lixiviação completa ($> 99,50\%$ em peso): 1 h (HF), 2 h (H_2SO_4), 4 h (H_3PO_4) e 5 h (CH_3COOH). Os efeitos térmicos devido à decomposição do peróxido de hidrogênio foram menos pronunciados para os ácidos fracos. O lixiviado de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ é bastante instável, pois muitos fosfatos metálicos precipitaram rapidamente após repousá-lo por apenas 1 h. O chumbo precipitou na presença de H_2SO_4 e HF . Os metais preciosos não foram oxidados. Os componentes de cerâmica/fibra de vidro foram dissolvidos na presença de HF . Prata, paládio e ouro foram recuperados do sólido insolúvel, nesta ordem, por um tratamento oxidativo sequencial em meio aquoso. A recuperação dos elementos lixiviados foi possível por uma combinação de extração com solvente e precipitação. A escolha do extrator e do precipitante foram essenciais para recuperá-los com altos rendimentos. Os lixiviados de experimentos de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ não puderam ser processados acima de pH 2,50. A lixiviação de PCIs residuais na presença de um ácido orgânico fraco é possível, mas um processo de separação em vários estágios para recuperação de elementos é inevitável, pois os PCIs são um material complexo em termos de composição (da SILVA et al. 2020).

2.3.4 Fluidos supercríticos

O uso de fluidos supercríticos está sendo estudado, devido a algumas possibilidades ecologicamente corretas importantes, como baixa viscosidade, alto coeficiente de transporte de massa, alta difusividade e alta solubilidade de materiais orgânicos. O fluido supercrítico é o líquido que é aquecido além de seu ponto de ebulição e normalmente evapora, mas, ao aumentar a pressão ambiental, permanece na forma líquida. Li e Xu (2015) decompueram módulos de memória (semelhantes as PCIs) usando água supercrítica, colocando a água e o material em uma câmara de calor e pressão. As temperaturas estavam entre 350 e 550 ° C, as pressões estavam entre 25 e 40 MPa e os tempos de reação estavam entre 120 a 360 min. Os autores usaram a metodologia de superfície de resposta para determinar que os parâmetros ótimos foram 495 ° C, 33 MPa e 305 min, para recuperação máxima da fração metálica e de vidro, com produtos orgânicos e retardadores de chama bromados sendo dissolvidos na água supercrítica. Exemplos de metanol supercrítico para recuperação de PCIs são encontrados em (XIU et al., 2010). Exemplos de CO₂ supercrítico para recuperação de resíduos encontrados em (SANYAL et al., 2013).

2.3.5 Biohidrometalurgia (Biolixiviação)

A biolixiviação, em geral, é um processo descrito como a dissolução de metais de suas fontes minerais por microrganismos que ocorrem naturalmente ou a conversão de metais sólidos em suas formas solúveis pelo uso de microrganismos, facilitando sua extração (BRIERLY, 1978; LUNDGREN; MALOUF, 1983). Ela é um processo simples e de baixo custo e ecologicamente correto (entre 1/3 a 1/2 do custo dos procedimentos convencionais) (BOSECKER, 2001; WATLING, 2006; LEE; PANDEY, 2012; KULSHRESHTHA et al., 2014; MOTAGHED et al., 2014). Assim a implementação desse processo mostra-se promissora, consistindo em um método mais limpo do que o processo pirometalúrgico mais utilizado convencionalmente e ao hidrometalúrgico (WATLING, 2006).

Entretanto, em comparação com os outros métodos, a biolixiviação possui algumas desvantagens que incluem sua cinética lenta, a baixa razão sólido/líquido do resíduo a ser tratado e o baixo rendimento de recuperação (KARAVAIKO et al., 1980). A fim de suprir essas desvantagens, desde a década de 1940, muitos pesquisadores têm

contribuído para o esclarecimento dos mecanismos de microrganismos específicos utilizados na biossolubilização de óxidos e sulfetos metálicos (MISHRA et al., 2014).

Os microrganismos envolvidos no processo de biolixiviação são principalmente bactérias acidofílicas e quimiolitotróficas de oxidação de ferro e/ou sulfuroso que são comumente membros dos seguintes gêneros: *Acidithiobacillus*, *Thiobacillus*, *Thermithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Halothiobacillus* e *Sulfolobus* (GU et al., 2017). *Acidithiobacillus* desempenha um papel importante na remoção de metais da lama, com *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*At. Ferrooxidans*) e *Acidithiobacillus thiooxidans* (*At. Thiooxidans*) comumente usados em muitos estudos de lama de esgoto (PATHAK et al., 2009; XU et al., 2010) porque essas espécies crescem em um pH ácido de 1,00 e 3,00, que também é adequado para solubilização de metais pesados. No entanto, outros gêneros de *Acidithiobacillus* crescem em pH mais alto e a acidez é insuficiente para solubilização de metais (GU et al., 2018; HOQUE e PHILIP, 2011).

De acordo com Menêzes (2018) diversos fungos como, por exemplo, os *Trichodermas*, *Penicilium* e *Aspergillus* podem ser utilizados nos processos de biolixiviação. O autor discute também os principais parâmetros que influenciam na biolixiviação como pH, Temperatura, oxigênio, dióxido de carbono e tamanho da partícula. O uso de populações bacterianas resistentes provê certa vantagem e assegura durabilidade sob várias condições operacionais (YAMANE et al., 2011).

Rouchalova et al. (2020) analisaram altas concentrações de Cu, Pb, Zn e Fe no lodo sedimentado (Zlaté Hory, República Tcheca), que é um resíduo da indústria de mineração. No processo de biolixiviação, as células bacterianas foram estabelecidas como capazes de converter metais da fase sólida para a fase líquida. No entanto, os parâmetros mais importantes da biolixiviação são o tamanho da partícula, o pH e a densidade da polpa. As bactérias acidófilas e mesófilas *Acidithiobacillus ferrooxidans* foram aplicadas devido ao alto teor de Fe na amostra. Experimentos com diferentes valores de pH foram realizados em um pH de 1,60–2,00. As maiores taxas de dissolução de Zn, Fe e Cu foram obtidas com um pH da suspensão de 1,80, em que foram recuperados 98,73 % do Zn, 85,42 % do Fe e 96,44 % do Cu. Devido ao alto percentual de dissolução dos metais, os experimentos foram realizados em escala piloto em um biorreator com densidade de polpa de 2,50 % e 4,20 % (p/v). Do ponto de vista econômico, o tempo de lixiviação de 28 dias foi avaliado como suficiente.

Oliveira et al. (2010) discutiram o mecanismo da biolixiviação para as bactérias acidófilas por contato direto (quando o microrganismo adere à superfície do sulfeto durante a dissolução oxidativa do mineral, mediada por enzimas que atuam diretamente em sua estrutura cristalina) e por contato indireto no qual não é necessário o contato físico entre sólidos e os microrganismos e a solubilização de metais acontece a partir de sólidos insolúveis excretados por bactérias e fungos pela secreção de ácidos orgânicos e inorgânicos (formação de prótons), reações redox e secreção de agentes complexantes.

O uso de organismos vivos ou mortos, ou seus subprodutos, é frequentemente referido como biolixiviação, bioissorção ou biohidrometalurgia. O uso da biohidrometalurgia para capturar íons metálicos tornou-se de interesse nos últimos anos, porque os organismos têm a capacidade de selecionar muito especificamente o metal alvo em concentrações muito baixas (TASDELEN et al., 2009). Vários tipos de biohidrometalurgia incluem adsorção usando materiais biológicos, quelação usando formas e organismos biológicos, fitomineração e micorremediação. Isso se aplica a águas residuais, resíduos de eletrodeposição, água de enxágue, bem como materiais mistos dissolvidos com vestígios de um metal alvo, e rejeitos de minas (KUYUCAK et al., 1988). Isso também se aplica ao resíduo eletrônico, porque o resíduo eletrônico pode conter vestígios de metais preciosos e raros, principalmente após a extração de metais básicos como o cobre (DAS, 2010).

Como exemplo de lixiviação biológica, Arshadi e Mousavi (2015) estudaram a extração simultânea de ouro e cobre com as bactérias *Bacillus megaterium* e *A. ferrooxidans*, variando o pH, densidade da polpa, tamanho de partícula e concentração de glicina. Neste experimento *B. megaterium* foi selecionado por produzir cianeto, que reage com Cu e Au como em um cenário de recuperação típico. O estudo descobriu que 36,81% Au foi extraído ao maximizar a extração simultânea de metais. Em seguida, os autores executaram uma segunda série usando *A. ferrooxidans* para remover o Cu primeiro, e depois *B. megaterium* para remover o Au. A segunda série resultou em 63,80 % de recuperação de Au. Em outro exemplo, a biolixiviação a partir de resíduos de placas de circuito impresso foi realizada usando *Pseudomonas chlororaphis* por uma equipe da Sun Yat-Sen University Guangzhou, República Popular da China (O'HARA, 2019). Os resultados mostraram que *P. chlororaphis* em uma solução de Cu e Au, absorveu Au, deixando Cu em solução, com apenas vestígios de Au remanescentes. O estudo também

mostrou que as condições ideais eram pH 7,00, temperatura 22,5 ° C, e velocidade de rotação 80 rotações/min (JUJUN et al., 2015).

A partir do isolamento de *Bacillus licheniformis* JAJ3 de amostra de solo coletada ao redor da margem do rio em Varanasi, Índia, Abraham et al. (2020) com base em estudos preliminares, concluíram que a cepa JAJ3 tolerou cobre, chumbo e níquel. O estudo de bioacumulação revelou alta eficiência de *Bacillus licheniformis* JAJ3 em acumular metais pesados. A atividade de biolixiviação da cepa JAJ3 foi investigada usando pedaços de PCI. Os resultados confirmaram que a cepa foi capaz de lixiviar íons metálicos de peças de PCI tornando-a uma candidata no manejo da contaminação mencionada.

2.4 Biorremocção de metais

Durante as últimas décadas, muitos métodos foram desenvolvidos para remover metais pesados de efluentes, como processo eletrocinético, extração de fluido supercrítico, tratamento de agente químico, agentes de lavagem à base de plantas, tratamento de troca iônica, processos de oxidação avançados e biolixiviação, a maioria dos quais são realizados em escala de laboratório, exceto para métodos de remediação eletrocinética que foram realizados em escala piloto (GENG et al., 2020). Algumas bactérias são de extrema importância na limpeza de águas residuais devido sua capacidade de desintoxicar cromatos e dicromatos (SHAKOORI, MAKHDOOM e HAQ, 2000).

Microrganismos dispostos naturalmente no ambiente, com amplas condições de crescimento e melhores capacidades de transformação de poluentes metálicos são continuamente pesquisados (AMOOZEGAR et al., 2007).

As bactérias utilizam como meio de proteção a transformação de compostos tóxicos em formas mais voláteis, menos tóxicas ou que precipitem rapidamente pela oxidação, redução ou metilação (DERMOU et al., 2005). Como fatores limitantes da eficiência de desintoxicação da biomassa celular e enzimas envolvidas estão a viabilidade e atividade metabólica das células (CHEUNG e GU, 2007).

As bactérias quando estão presentes em cultura mista são mais estáveis e sobrevivem melhor. Isso pode ser explicado pelas diferenças, fisiológicas e metabólicas, de cada cepa bacteriana e pelas diversas respostas e resistividade a distintos metais, o que geraria uma população dinâmica, bem-adaptada e mais resiliente pela troca de material

genético entre as cepas existentes (SANNASI et al., 2006). Os organismos de consórcios de culturas apresentam maior competição e são mais propensos a sobreviver quando aplicados no ambiente, além de serem metabolicamente superiores para a remoção de metais (KADER et al., 2007).

As formas reduzidas dos metais pesados são comparativamente menos tóxicas, por isso, os micro-organismos nativos (com algumas exceções) preferem seguir a via de redução ao invés da via de oxidação (THATOI et al., 2014).

Como a diversidade de uma comunidade microbiana sob estresse habitualmente é menor, ela torna-se um índice sensível de poluição (CAMARGO et al., 2005). O estudo de diversos aspectos do estresse oxidativo em níveis bioquímicos, moleculares e celulares utiliza micro-organismos por causa da similaridade da natureza dos fatores de estresse e os danos causados pelo estresse oxidativo aos ácidos nucleicos, proteínas, lipídios e outros componentes celulares em todos os organismos (POLJSK et al., 2010).

Dentre as vantagens das células vivas estão a sua diversidade de mecanismos de acumulação de metais e a propensão de manipulação morfológica, fisiológica e genética (GADD, 1990). As células vivas e organismos são capazes de responder ao seu ambiente. Mudanças intra e extracelulares podem ser promovidas em organismos capazes de responder a uma grande variedade de estímulos ambientais e estresses (incluindo os campos magnéticos) (SAFFER e PHILLIPS, 1996). Estas mudanças podem ser classificadas como irreversíveis ou reversíveis e resultarem em mudanças de células e de suas organelas.

2.5 Campos Magnéticos

Quando os campos magnéticos interagem com materiais biológicos induzem modificações celulares e moleculares que são dependentes da duração da exposição, da penetração no tecido e geração de aquecimento, estando estes relacionados à sua intensidade e frequência do estímulo (DINI e ABRRO, 2005). A resistência dos micro-organismos ao campo magnético pôde ser avaliada pela contagem de células viáveis. A contagem de colônias para a frequência de 5 Hz mostrou a mesma ordem de grandeza para os experimentos com e sem a presença de campo, sendo $3,00 \times 10^9$ UFC/mL e $2,0 \times 10^9$ UFC/mL, respectivamente.

A intensidade e frequência do campo magnético, bem como o tempo de exposição a ele, juntamente com o tipo de célula exposta e o estado biológico das células seriam possíveis influências do campo magnético nos sistemas biológicos (RUIZ-GÓMEZ et al., 2004). A bioremoção de cromo hexavalente foi estudada utilizando uma concentração inicial de Cr (VI) de 100 mg/L com aplicação de campo magnético nas frequências de 2 Hz, 5 Hz e 10 Hz em cultura mista (DIAS, 2018).

Nos sistemas biológicos a ação dos campos magnéticos é ligada à propriedade da estrutura molecular da membrana que possui potencial para ser influenciada por estes campos. Algum grau de diamagnetismo é encontrado em muitos componentes inorgânicos e aproximadamente todos os componentes orgânicos. Uma explicação para um mecanismo geral para a ação de intensidade moderada dos campos nos sistemas biológicos é seu efeito na estrutura molecular das membranas excitáveis, sendo suficiente para provocar mudanças na função dos canais iônicos específicos encontrados nessas membranas. A rotação das moléculas de fosfolípidos da membrana pode ser afetada por um campo de moderada intensidade em decorrência da sua propriedade diamagnética coletiva, o que de fato, explica virtualmente, os bioefeitos atribuídos a estes campos (DINI e ABRRO, 2005).

As modificações morfológicas e estruturais para a membrana plasmática interferem em muitos aspectos funcionais e estruturais das células, sendo este é um fato vastamente conhecido. Isto ocasiona mudanças na forma da célula, no arranjo do citoesqueleto, no fluxo iônico, na distribuição de receptores e na fagocitose (DINI e ABRRO, 2005).

As principais explicações para os efeitos biológicos provocados pelo campo magnético são baseadas em prováveis efeitos sobre a permeabilidade dos canais de íons da membrana (SANTOS et al., 2010).

Muitos estudos direcionam para o fato de que campos magnéticos estáticos provocam modificação na conformação de proteínas transmembrana e proteínas solúveis para produzir efeitos biológicos significantes (McLEAN, ENGSTROM e HOLCOMB, 2001). Estudos como o de Mehedintu e Berg (1997) buscaram incentivar o desenvolvimento de novas aplicações práticas do uso de campo, além do entendimento da sua influência. Dini e Abrro (2005) classificaram os campos magnéticos estáticos em

fracos (< 1 mT), moderados (1 mT a 1 T), fortes (1 a 5 T) e ultrafortes (> 5 T) de forma a explicar os efeitos biológicos dos campos.

O campo magnético em diferentes intensidades, sendo a máxima 17,80 mT, provoca um efeito positivo na taxa de remoção de substrato. As baixas intensidades de campo, como 8,90 mT, não causam efeitos sobre a remoção de substrato e crescimento de micro-organismos, mas as altas intensidades, como 46,60 mT, provocam um efeito negativo (YAVUZ e ÇELEBI, 2000).

A intensidade do campo magnético para o aperfeiçoamento do processo biológico do tratamento de águas residuais ainda se constitui um empecilho real, a ser resolvido (TOMSKA e WOLNY, 2008). Porém, com os recentes estudos, ficou evidenciado que o campo magnético exerce um efeito positivo no tratamento de água residual (ZIELINSKI et al., 2018).

Os estudos magneto biológicos apresentam dificuldades no momento da interpretação dos resultados em virtude das diversas metodologias utilizadas e os efeitos observados nos organismos que sofreram exposição ao campo magnético, uma vez que não estão correlacionados linearmente com o aumento ou a diminuição na indução e dependem de fatores bióticos ambientais. Admite-se, portanto, que o layout dos ímãs e a distribuição espacial do campo magnético influenciam o efeito do campo magnético. A padronização das metodologias experimentais e definição de critérios para avaliação da influência do campo magnético sobre os organismos são demandadas nos estudos sobre os bioefeitos de um campo magnético estático (LEBKOWSKA et al., 2011).

A discrepância nos resultados dos estudos sobre exposição de campo magnético em sistemas biológicos indica a necessidade de estabelecer condições de exposição, como os parâmetros físicos e biológicos influenciáveis nos efeitos biológicos causados pelo campo magnético (RUIZ-GÓMEZ et al., 2004).

Diversos estudos foram realizados, com inúmeros parâmetros e variáveis (intensidades de campo, frequências de campo, tipos de culturas de micro-organismos, protocolos de uso, tempo de exposição, etc.) adotados. A discussão sobre quais normas e padrões basear-se e utilizar para o estabelecimento das técnicas mais efetivas na redução e/ou remoção do Cr (VI) persiste no âmbito da pesquisa (DIAS 2018).

O tratamento dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos a partir da biolixiviação caracteriza-se como uma importante forma de melhoria do problema ambiental à respeito da grande geração destes resíduos. A biolixiviação traz consigo vantagens quanto ao custo, ao processo simples e por ser ecologicamente correta, quando comparada a outras formas de tratamento. Com isto, a utilização de cultura mista sob aplicação de campo magnético, e bactérias acidófilas para a realização da biolixiviação de metais contidos em placas de circuito impressa possui grande valor ambiental agregado.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local e estrutura de realização dos experimentos

Os experimentos foram realizados na Unidade de Pesquisa Avançada e no Núcleo de Processos Biotecnológicos, ambos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) no município de Uberlândia, MG. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma com as etapas realizadas para a elaboração deste estudo.

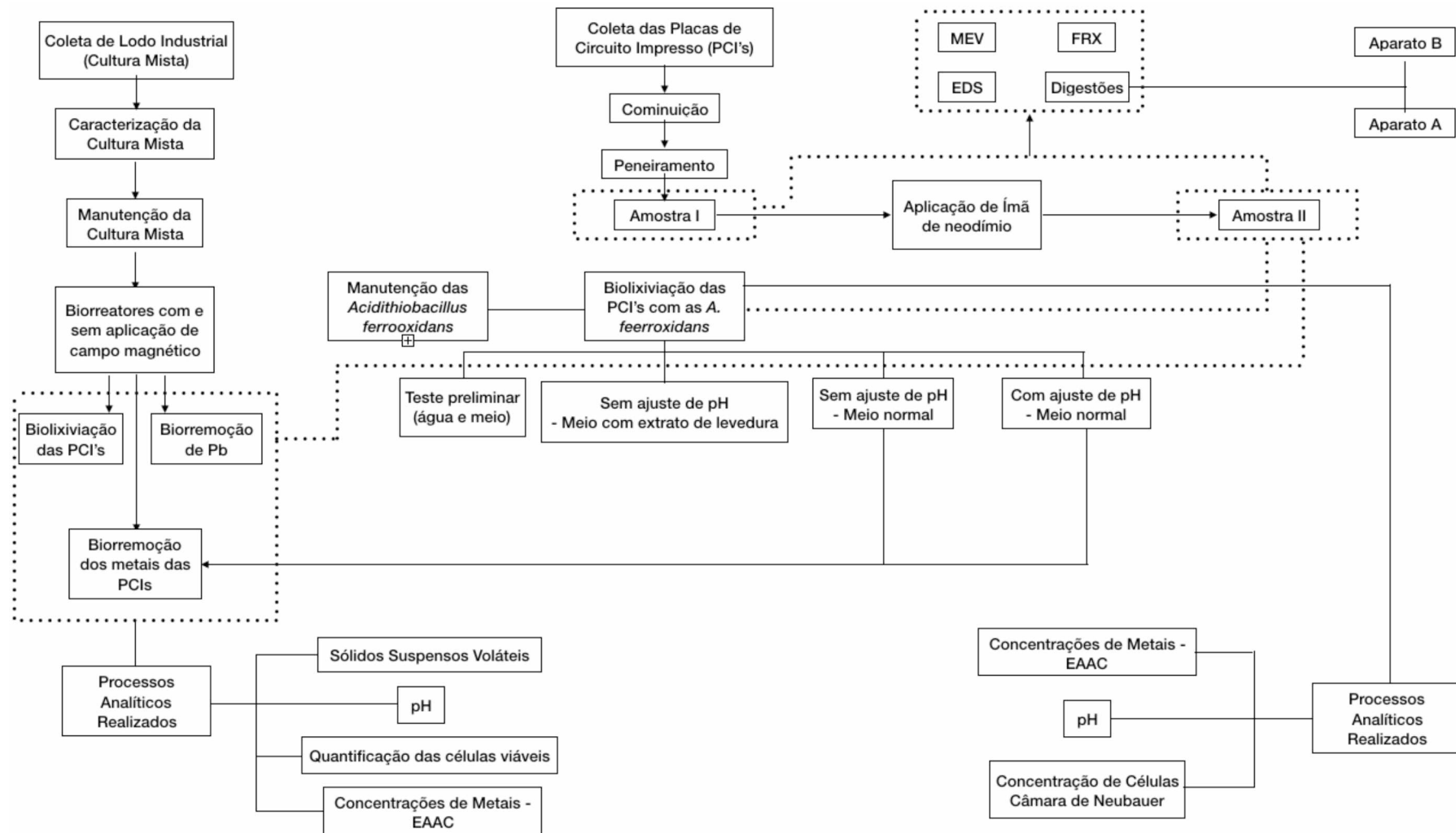


Figura 3.1: Fluxograma com a sequência das atividades realizadas na pesquisa. Fonte: Autora, 2019.

3.2 Microrganismos

Os microrganismos da cultura mista utilizados neste estudo foram obtidos de lodo industrial de empresa da área de curtume, situada na cidade de Uberlândia. O lodo coletado é proveniente de uma lagoa de estabilização que é utilizada para tratamento de rejeitos domésticos e industriais da empresa em questão. Esta cultura mista foi mantida na Unidade de Pesquisa Avançada, com parte sendo cultivada em temperatura ambiente e parte sendo mantida sob refrigeração, ambas com manutenção periódica com substituição do meio de cultura.

As bactérias acidófilas, espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans*, usadas nos ensaios de biolixiviação, foram doadas pela Professora Doutora Denise Bevilaqua do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química (Laboratório de Biohidrometalurgia) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- Campus Araraquara/SP.

3.3 Manutenção das linhagens microbianas

3.3.1 Consórcio Microbiano de Cultura Mista

Parte da cultura mista coletada, proveniente de lodo industrial (Figura 3.2), coletada foi mantida sob refrigeração para armazenamento para posteriores ensaios, e parte foi mantida em temperatura ambiente. A parte mantida sem a refrigeração foi cultivada uma vez por semana quando a intenção era aumentar a concentração do seu inóculo, ou uma vez a cada 21 dias quando a intenção era apenas manter a concentração deste inóculo. Foram realizados processos analíticos para caracterização do estado inicial da cultura mista coletada para posterior comparação (ver Item 3.8).

O meio de cultura foi preparado pela dissolução de 1,00 g/L de NH_4Cl , 0,20 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,001 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,50 g/L de K_2HPO_4 , 5,0 g/L de Levedura Cervejeira Residual e 0,001 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 1,0 L de água destilada (adaptado de DERMOU et al., 2005). O meio de cultura também foi utilizado para efluente sintético em posteriores ensaios com a cultura mista em biorreatores com e sem campo magnético.



Figura 3.2: Cultura mista utilizada nos ensaios deste trabalho. Autora: 2019.

3.3.2 *Acidithiobacillus ferrooxidans*

As culturas foram cultivadas duas vezes ao mês em meio T&K, mostrado na Tabela 3.1. O meio T&K, necessário ao crescimento de microrganismos quimiorganotróficos, é formado pela mistura da Solução A e da Solução B, com composições destacadas na Tabela 3.1. Para manutenção periódica, o pH do meio é ajustado em 1,8 com adição de HCl (0,50 M). O meio T&K também foi utilizado como efluente sintético em posteriores ensaios de biolixiviação.

Tabela 3.1: Composição meio T&K para manutenção do *A. ferrooxidans*.

Reagente	Concentração (g/L)
Solução A	
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,5
KH ₂ PO ₄	0,5
Solução B	
FeSO ₄ .7H ₂ O	33,3

(Fonte: Tuovien Kelly, 1973).

3.5 Placas de circuito impresso (PCIs)

As placas de circuito impresso (PCIs) de computadores usadas neste estudo foram coletadas em assistências técnicas e em empresas de coleta e descarte especializadas em

eletrônicos na cidade de Uberlândia, MG. A Figura 3.3 apresenta uma foto das placas coletadas. As PCIs foram preparadas conforme descrito a seguir (Itens 3.5.1 e 3.5.2) para posterior caracterização (Item 3.6) e utilização nos ensaios (Item 3.7).



Figura 3.3: Placas de circuito impresso coletadas. Fonte: Autora, 2019.

3.5.1 Moagem das PCIs

As placas foram desmontadas manualmente com o auxílio de alicates e equipamentos de segurança individual como: luvas de látex, jaleco, óculos de segurança, máscara de gás e avental, uma vez que o contato prolongado dos materiais das PCIs com a pele pode causar irritações. As partes plásticas e as baterias foram retiradas e os demais componentes (placas, resistores e capacitores) foram triturados em moedor de martelo (Figura 3.4).



Figura 3.4: Moinho de martelo utilizado para cominuição. Fonte: Autora, 2019.

O material obtido do moinho de martelo foi homogeneizado e passado em peneiras grossas de #50, #38, #25, #19, #9,5 e #4,8mm de diâmetro. O material que passou pela peneira de 4,8 mm foi separado e colocado em peneiras de peneiramento fino

com agitador mecânico e dispositivo de fixação para peneiras. Escovas com cerdas metálicas também foram utilizadas no processo.

A Amostra I foi selecionada como a fração de granulometria retida na peneira de 75 μm e que passou pela peneira de 100 μm . As demais frações de peneiramento foram então guardadas para posteriores estudos ou descarte.

3.5.2 Remoção de ferro

Uma segunda fração de amostra foi então preparada a partir da Amostra I. A separação do ferro foi realizada utilizando um ímã de neodímio aplicado na Amostra I, parte do ferro foi atraído pelo ímã e a parte não atraída pelo ímã resultou na Amostra II.

3.6 Caracterização das amostras do pó das PCIs

As caracterizações do pó das PCIs para quantificação dos metais estudados nas Amostras I e II foram realizadas por digestões com ácidos lixiviantes com leituras em Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama (Item 3.8.8). Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria de raios-x de Dispersão de Energia (EDS) e Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X (FRX).

3.6.1 Digestões

Duas metodologias foram empregadas para realização das digestões das amostras, fazendo-se o uso de um ácido lixivante. Também foi estudada a eficiência de dois aparatos experimentais diferentes para a realização das lixiviações. No fim, as amostras foram lidas por espectrometria de absorção atômica (Item 3.8.8) para identificação das concentrações dos metais e suas correspondentes proporções em cada amostra, que foram calculadas de acordo com a Equação 1.

$$\text{Quantidade do metal na amostra (\%)} = \frac{c \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \cdot V \text{ (L)}}{m \text{ (mg)}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo que:

C= concentração do metal determinada pelo EAAC (g/L) (Item 3.8.5).

V= volume (L) do meio.

m= a massa da amostra utilizados no processo de digestão (g).

3.6.1.1 Digestão em Água Régia

A solução de água régia é composta pela mistura de ácido nítrico (65% w/w) e ácido clorídrico (36,00 % w/w) concentrados na proporção de 1 para 3 respectivamente. Variações referentes à relação sólido-líquido e tempo da lixiviação foram utilizadas para avaliar as melhores concentrações dos metais nas PCIs (GRANATA et al., 2012).

A massa digerida nos ensaios de digestão variou de 50 a 5000 mg, assim como o tempo de digestão que foi de 1 a 20 h. O volume utilizado em cada digestão foi de 40 mL de água régia (30 mL de ácido clorídrico e 10 mL de ácido nítrico). O tempo máximo de 20 h foi realizado a fim de ocorrer o clareamento do extrato, com as soluções resultando em amostras translúcidas (MELO et al., 2007).

3.6.1.2 Digestão em Ácido Sulfúrico

Os ensaios realizados com ácido sulfúrico foram realizados segundo estudo de Biswas et al. (2016) com modificações, já que no presente trabalho não foi realizada a adição da glicose anteriormente utilizada pelos respectivos autores, uma vez que esta foi utilizada como agente redutor para o manganês. Utilizando o mesmo volume usado na digestão em água régia, 40 mL de ácido sulfúrico puro foi adicionado a massas de 2500 e 5000 mg das amostras I e II com tempo de 1 h de digestão.

3.6.1.3 Aparatos para a realização das digestões

Dois aparatos experimentais (A e B) foram utilizados para a realização das digestões das amostras I e II e para avaliar a concentração dos metais.

Aparato A

No Aparato A, ilustrado na Figura 3.6, adicionou-se as amostras à solução lixiviante (água régia ou ácido sulfúrico), em balão de fundo redondo de três bocas de 100 mL, mantido sob uma manta térmica como sistema de aquecimento. Neste módulo ainda foram acoplados um termômetro para controlar a temperatura pré-estabelecida de 90 °C, um agitador mecânico da marca Ika no modelo RW20 para manter em agitação constante a 320 rpm em média e um condensador para evitar a evaporação da solução

ácida e, conseqüentemente, a variação na relação sólido/líquido, além de diminuir os riscos de intoxicação.

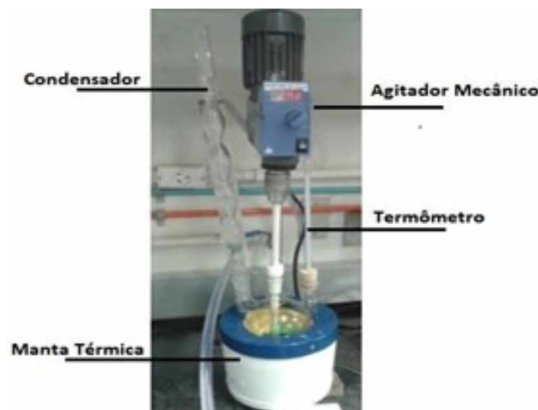


Figura 3.5: Aparelhagem utilizada no processo de digestão com o Aparato A.
Fonte: URIAS, 2017.

Posterior ao resfriamento da solução, o lixiviado foi filtrado utilizando-se papel de filtro quantitativo Whatman (sem cinzas, grau 42, diâmetro 125 mm, 2,5 μm , taxa de fluxo lenta) e mantido a 4°C até leitura no Espectômetro de Absorção Atômica em Chama (EAAC) para medição das concentrações de metais presentes em cada amostra (GRANATA et al., 2012; ARSHADI; MOUSAVI, 2015; URIAS, 2017). A Tabela 3.2 ilustra as amostras, o lixiviante, a massa de pó e o tempo das digestões realizadas no Aparato A.

Tabela 3.2: Digestões realizadas no Aparato A.

Aparato A				
Ensaio de Digestão	Amostra	Ácido lixiviante	Massa (mg)	Tempo (h)
1	I	Ácido Sulfúrico	5000	1
2	II	Ácido Sulfúrico	5000	1
3	II	Ácido Sulfúrico	2500	1
4	I	Água Régia	1000	4
5	I	Água Régia	100	4

(Fonte: Autora, 2019).

Aparato B

Para o Aparato B, ilustrado na Figura 3.6, fez-se uso de bloco digestor da marca Marconi, modelo MA 056, ajustado a 190 °C sem agitação mecânica, acoplado a um lavador de gases.



Figura 3.6: Aparelhagem utilizada no processo de digestão com o Aparato B.

Fonte: Autora, 2019.

Assim como no aparato A, após a digestão, no aparato B, as amostras foram filtradas utilizando-se papel de filtro quantitativo Whatman (sem cinzas, grau 42, diâmetro 125 mm, 2,5 µm, taxa de fluxo lenta) e mantido a 4 °C até leitura no EAAC.

No total, foram realizados 13 ensaios de digestões, que tiveram como variáveis o aparato, a amostra, o ácido lixiviante, a massa e o tempo total de lixiviação. A Tabela 3.3 ilustra as variações realizadas no Aparato B.

Tabela 3.3: Digestões realizadas no Aparato B.

Aparato B				
Ensaio de Digestão	Amostra	Ácido lixiviante	Massa (mg)	Tempo (h)
1	II	Água Régia	1000	1
2	II	Água Régia	100	8
3	II	Água Régia	500	8
4	II	Água Régia	1000	8
5	II	Água Régia	1000	20
6	II	Água Régia	50	7
7	II	Água Régia	100	7
8	II	Água Régia	50	2

(Fonte: Autora, 2020).

3.7 Procedimento Experimental

Os ensaios experimentais abrangerão os experimentos realizados nos biorreatores de biolixiviação e de biorremocão dos metais com a cultura mista e os experimentos de

biolixiviação com as *Acidithiobacillus ferrooxidans*. As Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 ilustram a sequências dos experimentos.

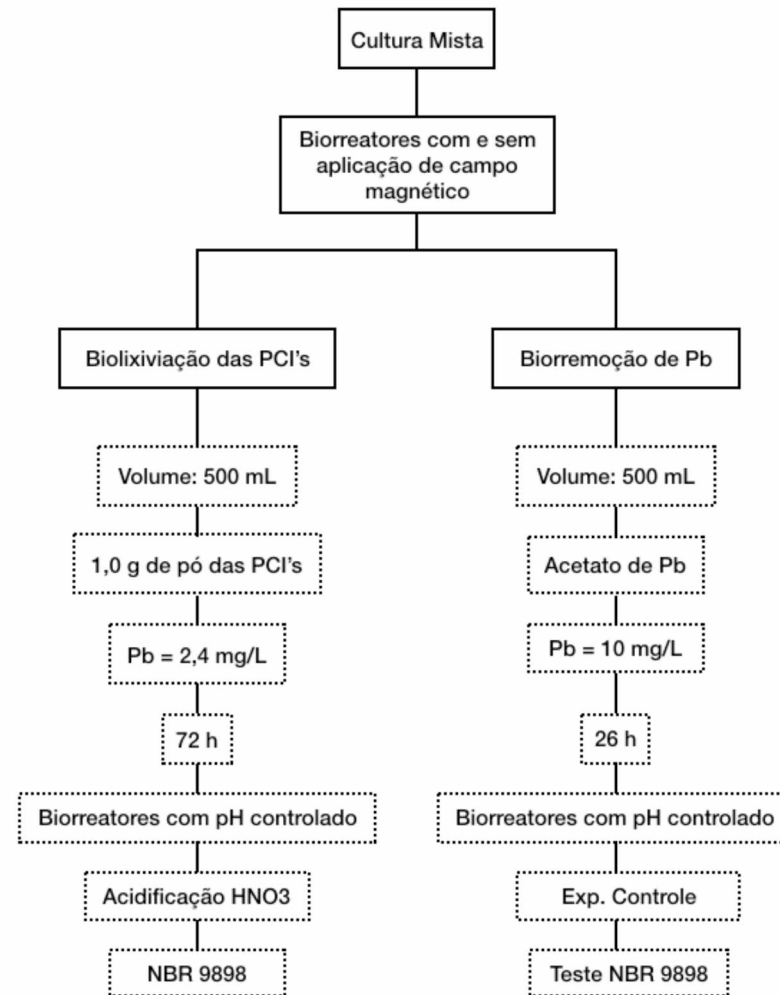


Figura 3.7: Ensaio realizado no decorrer do trabalho com a cultura mista. Fonte: Autora, 2020.

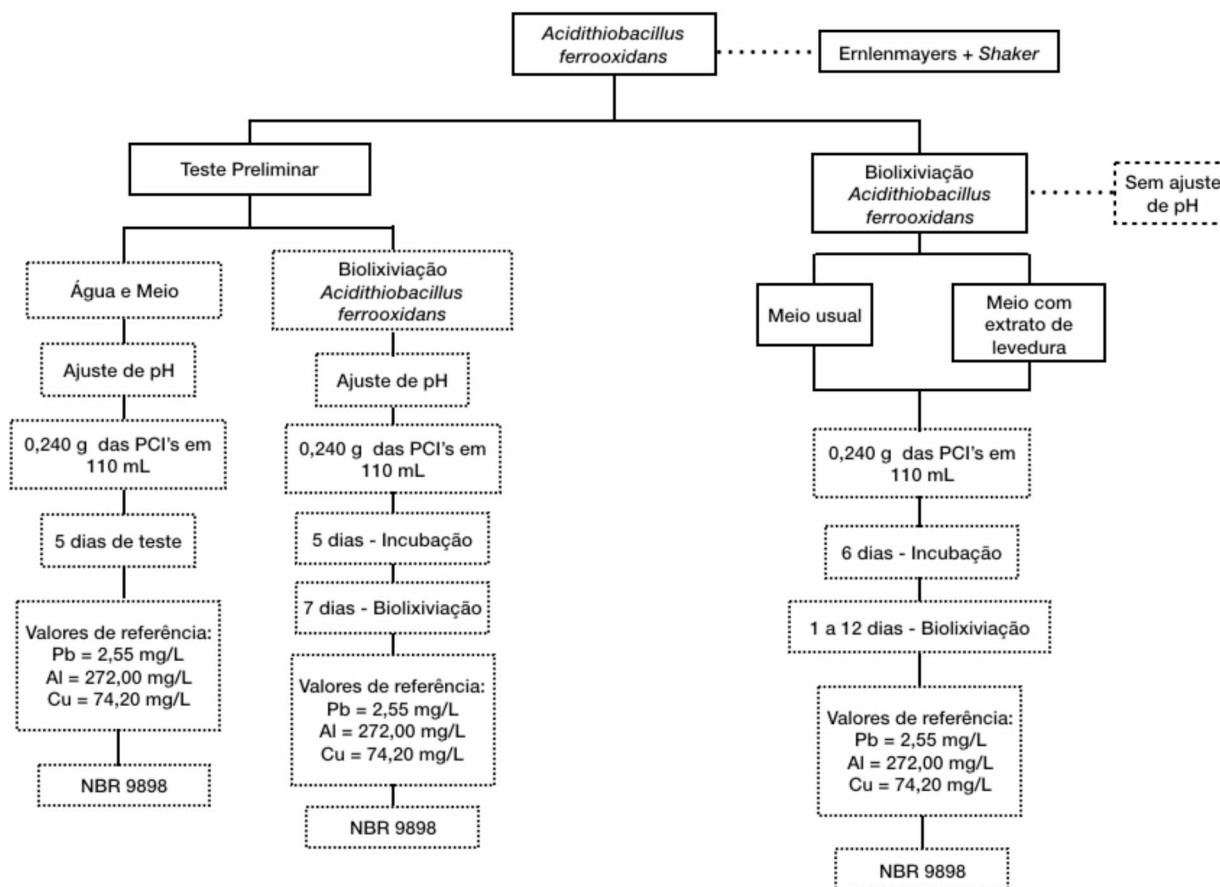


Figura 3.8: Ensaio realizados no decorrer do trabalho com as bactérias acidófilas. Fonte: Autora, 2020.

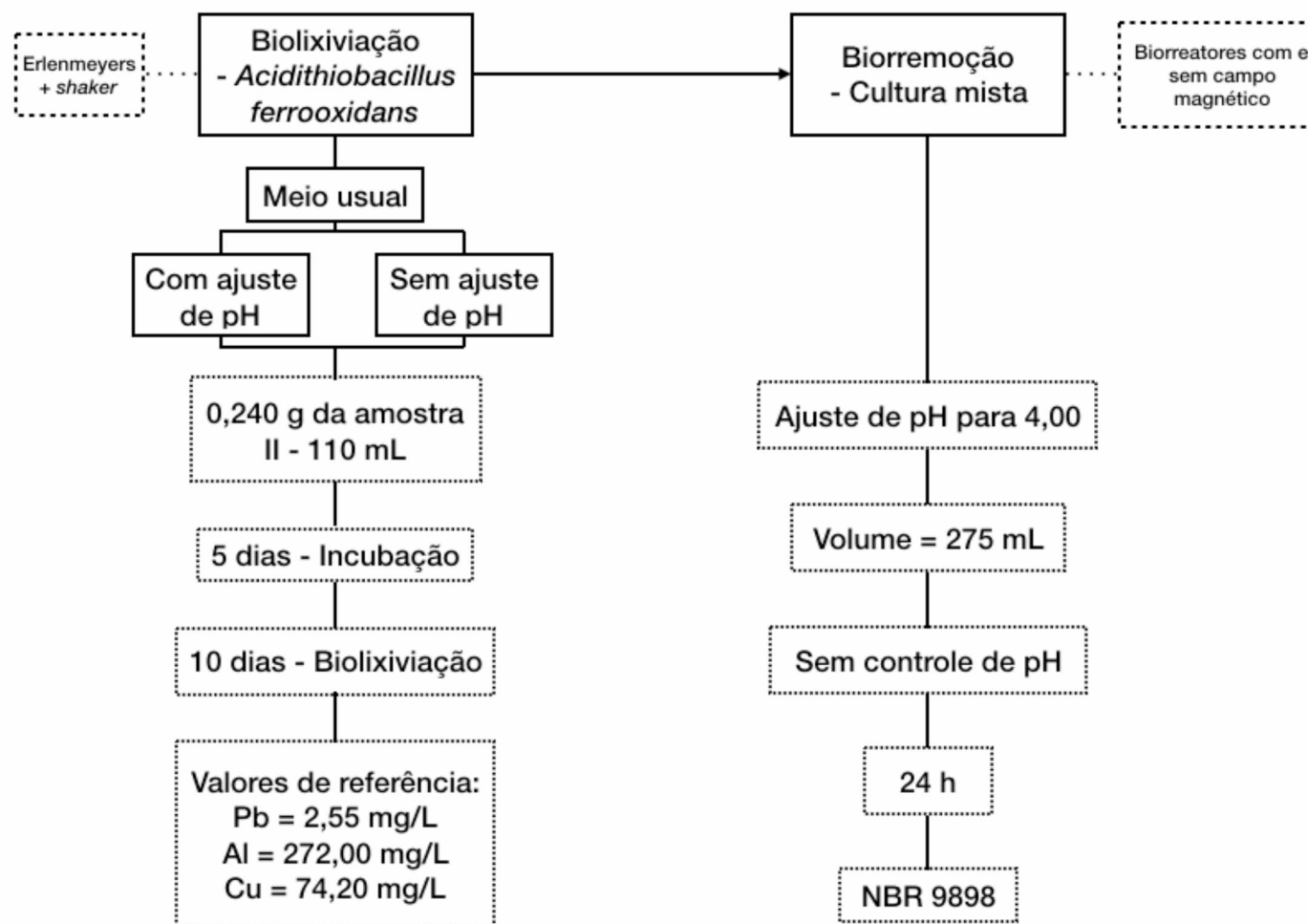


Figura 3.9: Ensaios realizados no decorrer do trabalho com as bactérias acidófilas e cultura mista posteriormente. Fonte: Autora, 2020.

3.7.1 Ensaios em biorreatores com e sem campo magnético

Para geração de campo magnético foi construído um biorreator tubular com mangueira atóxica com 170 ímãs de neodímio retangulares, com 10 mm de comprimento; 4mm de largura de 2 mm de espessura, distanciados de 1 cm ao longo de suas paredes. O segundo biorreator foi construído sem os ímãs (Figura 3.10).

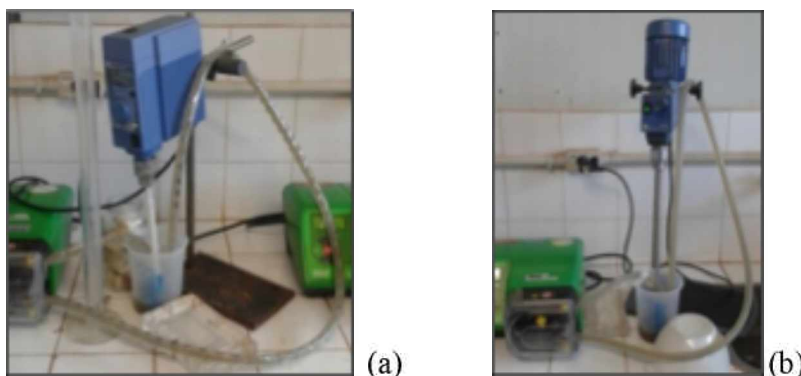


Figura 3.10: Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 170 ímãs, (b) biorreator sem ímãs. Fonte: Dias, 2018.

3.7.1.1 Cálculo da vazão da bomba pela frequência de campo magnético

A vazão utilizada nos biorreatores, para que o campo magnético estivesse na frequência desejada, foi calculada pela Equação 2, considerando que cada 1 cm do ímã correspondeu a 1 Hz.

$$Q \cdot \frac{1}{A} = v \quad \text{(Equação 2)}$$

Sendo:

Q= vazão da bomba (cm³/s).

A= área (cm²).

v = velocidade (cm/s).

A velocidade foi calculada considerando a distância entre os ímãs em um ciclo de 1 s (Figura 3.11).

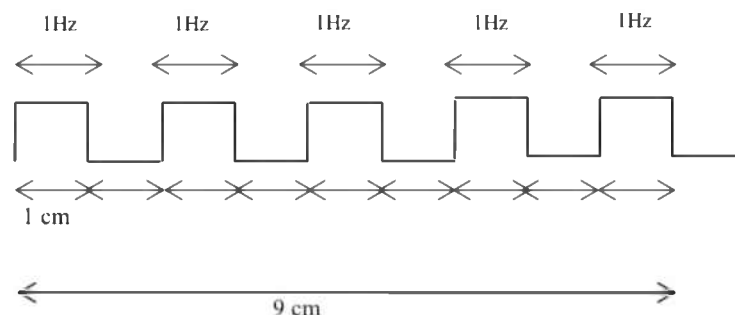


Figura 3.11: Esquema simplificado da disposição dos ímãs, distância entre eles e frequência de campo magnético para frequência de 5 Hz. Fonte: Dias, 2018.

3.7.1.2 Cálculo do tempo de aplicação do campo magnético

Nos ensaios com biorreatores, apesar da presença do campo magnético em um deles, o volume total de efluente tratado não ficou exposto ao campo magnético todo o tempo do experimento, já que o efluente circulava nas mangueiras em que os ímãs estavam presos. Tal condição faz com que o tempo de exposição ao campo não coincidissem com o tempo de recirculação do efluente sintético.

Para determinar o tempo real de aplicação do campo sob a cultura mista do efluente tratado, calculou-se o tempo de resistência do biorreator (τ_r) sob o qual foi aplicado o campo magnético (Equação 3). Em seguida o número de vezes que o efluente sintético percorreu o volume do biorreator sob a ação do campo e por fim o tempo real de aplicação do campo (t) (Equação 4).

$$\tau_r = \frac{V_{RC}}{Q} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo:

τ_r = tempo de residência do efluente exposto ao campo (s).

V_{RC} = volume do reator exposto ao campo magnético (mL).

Q = vazão da bomba (mL/s).

$$t = \tau_r \cdot n \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo:

t = tempo real de aplicação do campo sob a cultura mista do efluente tratado (s).

n = número de vezes que o efluente percorreu o volume do reator sob a ação do campo.

Todos os experimentos em biorreatores foram realizados com uma vazão de 7,07 cm³/s e com campo magnético com frequência de 5 Hz em um dos biorreatores (com aplicação de campo), configuração já pré-estabelecida com base nos trabalhos de Dias (2018).

Nos ensaios em que a cultura mista foi utilizada, eram realizadas análises de pH, sólidos suspensos voláteis (Item 3.8.5), contagem de células viáveis por plaqueamento (Item 3.8.6) e a leitura das concentrações de metais pelo EAAC (Item 3.8.8). Já nas biolixiviações realizadas pelas *Acidithiobacillus ferrooxidans*, eram realizadas análises de pH, contagem de células pela câmara de Neubauer e leitura das concentrações dos metais estudados pelo EAAC.

3.7.2 Biolixiviação com cultura mista com e sem a aplicação de campo magnético

Nesta condição adicionou-se nos biorreatores com e sem campo magnético 1,0 g do pó da Amostra II (sem ferro) das PCIs a 500 mL de efluente sintético abastecido com cultura mista. Para tal massa da Amostra II no volume indicado, era esperada uma concentração de 2,4 mg/L de chumbo, utilizando a proporção de 0,12% de chumbo dada pelo FRX. O efluente sintético utilizado foi o mesmo que é utilizado para alimentação periódica da cultura mista.

O pH dos biorreatores foi controlado em 4,00 com adições periódicas de solução de ácido sulfúrico 1 molar ao longo do tempo de 72 h. Amostras de 10 mL foram retiradas de cada um dos biorreatores em 0, 48 e 72 h como amostras a serem avaliadas. Por fim foram realizadas as análises de pH, sólidos suspensos voláteis (Item 3.8.5) e concentração de metal lida por Espectrometria de Absorção Atômica (Item 3.8.8). As amostras foram armazenadas em ácido nítrico pH = 2,00 para posterior análises.

3.7.2.1 Biorremocão de chumbo nos biorreatores com e sem a aplicação de campo magnético

Os ensaios foram realizados nos biorreatores com e sem campo magnético com volume inicial de 500 mL cada, lotados com cultura mista e efluente sintético que tiveram pH controlado em 4,00 com solução de ácido sulfúrico 1 molar. Utilizou-se solução de acetato de chumbo II como fonte de chumbo com concentração inicial de 10,00 mg/L de Pb em cada biorreator com e sem campo magnético.

Anterior ao experimento, foram realizados testes com o intuito de avaliar se a partir de soluções com acetato de chumbo, era necessário realizar a digestão das amostras com ácido nítrico (Item 3.8.8.1) assim como com amostras das PCIs. Foram feitas soluções de acetato de chumbo em água destilada com concentração de chumbo definida em 10,00 mg/L de Pb e pHs variados de 2,00 a 7,00. As soluções foram lidas no EAAC para posterior análise dos resultados.

O experimento da biorremocão de chumbo a partir de acetato de chumbo com a cultura mista teve duração de 26 h e amostras de 5 mL cada foram coletadas em 0, 5, 11 e 26 h para realização das análises. A fim de realizar o controle do experimento, foi realizado rodagem dos reatores nas mesmas condições do experimento, porém sem a adição dos microrganismos de cultura mista.

3.7.3 Biolixiviação *Acidithiobacillus ferrooxidans*

3.7.3.1 Teste preliminar

Como a linhagem microbiana das *Acidithiobacillus ferrooxidans* também foram empregadas para a realização da biolixiviação da Amostra II das PCI's, este primeiro ensaio que as utilizou teve como objetivo avaliar a atividade de sua biolixiviação, assim como o comportamento da Amostra II diluída em água destilada e no meio de cultura das próprias *A. ferrooxidans*.

Primeiramente para os testes em água e em meio de cultura (sem as bactérias acidófilas), foram adicionadas 0,240 g da Amostra II em 110 mL de água, e a mesma

massa adicionada ao meio de cultura do consórcio microbiano em questão, em erlenmeyers de 250 mL sob mesa agitadora a 100 rpm por 120 h (5 dias). O meio de cultura (T&K, item 3.3.2) utilizado para os testes teve pH ajustado em 1,80.

Amostras em triplicata foram analisadas no EAAC, para determinação das concentrações dos metais alumínio, cobre e chumbo. Também foram realizados testes de leitura no EAAC, comparando as concentrações dos metais em relação à realização ou não da digestão com ácido nítrico (Item 3.8.8.1).

O teste de biolixiviação da amostra II pelas *Acidithiobacillus ferrooxidans* foi realizado também em erlenmeyers de 250 mL, que foram preparados com 80 mL de meio basal com pH ajustado para 1,80 devidamente fechados com rolhas de algodão e gaze e esterilizados em autoclave por 20 min a 1 atm e 121 °C, 10 mL de inóculo com concentração inicial de 10^7 células/mL medida por câmara de Neubauer e 20 mL da solução de sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Item 3.3.2) totalizando assim 110 mL, mesma razão sólido/líquido utilizada nos testes com água e com o meio.

A linhagem de *A. ferrooxidans* foi incubada por 5 dias, até que a coloração do meio fosse alterada de branco esverdeado para vermelho tijolo (XIN et al., 2009). Então adicionou-se as 0,240 g da Amostra II contendo os metais a serem biolixiviados e deixou-se 7 dias para depois realizar leitura das concentrações em EAAC (Item 3.8.8).

3.7.3.2 Biolixiviação *Acidithiobacillus ferrooxidans* sem ajuste de pH

Foi realizado o preparo das *Acidithiobacillus ferrooxidans* em erlenmeyers de 250 mL com 80 mL de meio basal sem ter o pH ajustado para 1,80, devidamente fechados com rolhas de algodão e gaze esterilizados em autoclave por 20 min a 1 atm e 121 °C, 10 mL de inóculo com concentração inicial de 10^7 células/mL medida por câmara de Neubauer e 20 mL da solução de sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Item 3.3.2).

Ao total foram preparados 9 erlenmeyers com as *Acidithiobacillus ferrooxidans*, em que 3 destes tiveram a Amostra II adicionada no mesmo dia de preparo. Os outros 6 erlenmeyers tiveram a Amostra II adicionada após 6 dias de incubação. A massa adicionada em cada erlenmeyers foi de 0,240 g. Todos os frascos foram mantidos em *shaker* com temperatura e agitação constantes de 30 °C e 100 rpm respectivamente desde o dia 1 (dia de preparo dos erlenmeyers).

Dos 3 frascos que tiveram a amostra de PCI's adicionadas no 1º dia, 2 foram retirados para leitura das concentrações de metal pelo EAAC (Item 3.8.8) no dia 6, e outro foi retirado apenas no dia 12, para realização de tal análise. Já as amostras com adição da amostra II no 6º dia foram utilizadas como frascos de sacrifício no decorrer dos 6 dias. Um erlenmeyers era retirado por dia para leitura das concentrações de metais a partir do EAAC. A Figura 3.12 mostra um fluxograma de como ocorreu o processo.

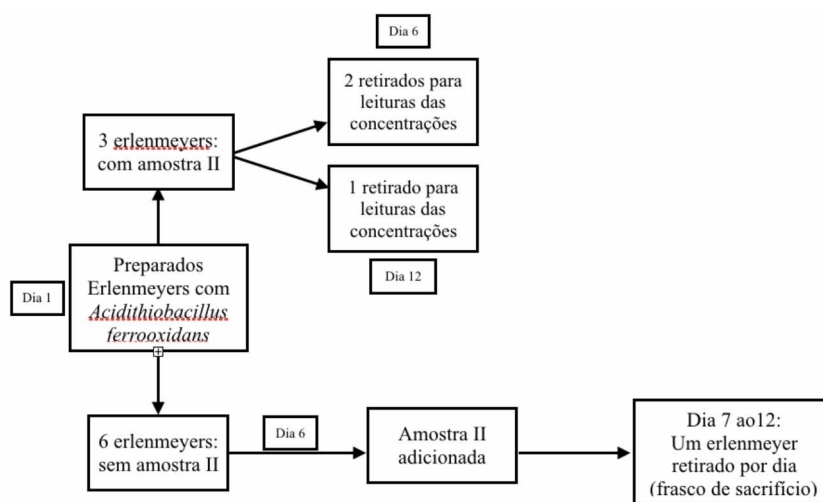


Figura 3.12: Fluxograma do ensaio 3.7.3.2.

No último dia (dia 12), o consórcio microbiano teve sua concentração de células medido pela câmara de Neubauer (Item 3.8.7). Os metais avaliados foram chumbo, alumínio, zinco e cobre.

3.7.3.3 Biolixiviação *Acidithiobacillus ferrooxidans* sem ajuste de pH (meio modificado)

Este ensaio foi realizado com o intuito de observar a atividade das *Acidithiobacillus ferrooxidans* (AF) para possíveis ensaios futuros em conjunto com a cultura mista. Ao meio de cultura usual das AF, foi adicionado o extrato de levedura comumente utilizado para alimentação da cultura mista.

As condições deste ensaio foram similares ao anterior (3.7.3), com duração total de 12 dias, erlenmeyers em *shaker* com temperatura e agitação constantes e frascos de sacrifício.

3.7.4 Biolixiviação com *A. ferrooxidans* seguida por biorremocão por cultura mista em biorreatores com e sem aplicação de campo magnético

3.7.4.1 Biolixiviação com ajuste de pH

A biolixiviação foi realizada pelas *Acidithiobacillus ferrooxidans* com meio de cultura com pH ajustado em 1,80. Estas tiveram a linhagem incubada por 5 dias e então adicionado 0,10 g da Amostra II das PCIs. Após 10 dias de duração da biolixiviação, o meio com as bactérias teve pH ajustado para 4,00 e então adicionado a cultura mista com o seu meio de cultura usual, para realização da remoção dos metais biolixiviados anteriormente.

O ajuste de pH para 4,00 antes de adicionar a cultura mista ocorreu devido estas estarem habituadas a pHs mais altos de 7,00 e 8,00. Já nos biorreatores, as bactérias biolixivadoras com a cultura mista foram monitoradas por 24 h, nas condições de vazão (Item 3.7.1.1) e frequência (Item 3.7.1.2) do campo já pré-estabelecidas.

O volume inicial de cada biorreator foi de 275 mL, e no decorrer do experimento não houve ajuste de pH nestes. Todas as alíquotas de amostras retiradas seguiram as metodologias de cada análise realizada: sólidos suspensos voláteis (Item 3.8.5), concentração de metais por EAAC (Item 3.8.8), células viáveis (Item 3.8.6) e pH.

3.7.5.1 Biolixiviação sem ajuste de pH

Seguindo o mesmo modelo de ensaio do experimento 3.7.5, a biolixiviação ficou encarregada pela linguagem *A. ferrooxidans*, que desta vez não teve o pH de seu meio ajustado para 1,80 antes de serem inseridas as bactérias. Foram feitas leituras para controle das concentrações dos metais em frascos de sacrifício nos dias 1, 3, 5 e 7 desde a inserção da Amostra II.

A biolixiviação foi finalizada apenas no décimo dia, sendo realizada em shaker com temperatura e agitação constantes. Os experimentos para a remoção de metais a partir da cultura mista em biorreatores com e sem aplicação de campo magnético tiveram duração de 48 h, com vazão (Item 3.7.1.1) e frequência (Item 3.7.1.2) já pré-estabelecidas.

3.8 Análises

Na caracterização do pó das PCIs foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Raios-X de Dispersão de energia (EDS), digestões com ácidos lixiviantes com leituras em EAAC, e de Espectrômetria de Fluorescência de Raio-X (FRX) para a visualização e quantificação dos metais a serem estudados nas Amostras I e II.

3.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As duas amostras residuais do pó das PCIs foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) *Carl Zeiss* modelo EVO MA 10, com o intuito de identificar as proporções de metais presentes em cada uma. Este equipamento é capaz de fornecer informações através de detalhes, em aumentos de até 300.000 vezes dependendo do equipamento utilizado (DUARTE et al., 2003). A Figura 3.13 mostra o equipamento do MEV.



Figura 3.13: Equipamento de microscopia eletrônica de varredura, situado na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Fonte: Autora, 2019.

A partir de uma condição de vácuo, o MEV é capaz de gerar diversos efeitos na superfície da amostra por meio da incidência de um feixe de elétrons, os quais destes são destacados e captados para gerar as imagens e a ionização de átomos, que produz os raios-x (COSTI, 2013; DUARTE et al., 2003). O MEV pode formar imagens 2D ou 3D (DABIJA-WOLTER et al., 2009) e a redução da qualidade dependerá do tipo de amostra analisada, bem como da qualidade do microscópio eletrônico utilizado (BRUNDLE, 1992). Foram realizadas três imagens de cada amostra em três aumentos diferentes, variando de 50 a 1000 vezes de aproximação.

3.8.2 Espectrometria de raios-x de Dispersão de Energia (EDS)

A espectrometria de raios-x (EDS) é realizada por equipamento acoplado ao MEV, e permite realizar uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa de amostras. Essa avaliação é realizada a partir da emissão de raios-x característicos; tal artifício permite a indicação da presença de elementos químicos em diversos tipos de componentes da amostra, seja mineral ou orgânico (COSTI, 2013; DUARTE et al., 2003).

Vale ressaltar que essa técnica não produz uma confiabilidade grande para detecção de pequenas concentrações (<2 %), como eventuais impurezas presentes na amostra, ou para detecção de elementos químicos com peso molecular inferior ao sódio (como, por exemplo, o oxigênio, o nitrogênio e o carbono, principais elementos da química orgânica) (DE QUEIROZ, 2012).

3.8.3 Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X (FRX)

O FRX possui indicações para uso similares à EDS, porém com maior resolução, a radiação de fluorescência normalmente é difratada por um cristal sob diferentes ângulos para separar os comprimentos de ondas dos raios X e identificar cada elemento químico. As concentrações são determinadas pela intensidade dos picos (De QUEIROZ, 2012).

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) (Figura 3.14) é uma técnica que permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra, assim como estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. Isso é possível através da emissão de raios-X. Os raios emitidos incidem no material e provocam a ionização dos átomos. Estes, ao se estabilizarem, produzem radiações características permitindo a identificação e quantificação dos elementos presentes no material (ALVES, 2020).

Normalmente a radiação de fluorescência é difratada por um cristal sob diferentes ângulos para separar os comprimentos de ondas dos raios X e identificar cada elemento químico (BRUNDLE, 1992). É uma técnica rápida, precisa e de alta sensibilidade e as concentrações encontradas são determinadas de acordo com a intensidade dos picos (GANDOLFI, 2007).



Figura 3.14: Equipamento de espectrômetro de fluorescência de raios-x da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Fonte: Autora, 2019.

Estudos mostram que a espectrometria de fluorescência de raios X é uma eficiente ferramenta na determinação de metais pesados em solos e sedimentos (West et al., 2011). Porém, é importante ressaltar que, assim como a maioria das técnicas analíticas instrumentais, os resultados obtidos a partir da análise por FRX são significativamente dependentes da homogeneidade e representatividade do material a ser analisado. Estudos realizados em solos contaminados por fertilizantes mostram que as características do solo podem mudar significativamente em distâncias relativamente curtas de coleta e isso pode causar incoerência de resultados (EL-GHAWI et al., 1999).

Neste estudo, o equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo S8 Tiger. Apesar de já terem passado por processo de cominuição, como procedimento comum realizado em todas as amostras sólidas que foram avaliadas no equipamento, as amostras I e II das PCIs passaram por um moinho de discos oscilantes da marca Herzog para moagem de partículas e, posteriormente, em uma prensa hidráulica usada no preparo de pastilhas prensadas.

Foram realizadas um total de 5 leituras para as amostras de PCIs deste estudo. A amostra I teve uma amostra analisada, enquanto na amostra II 4 amostras foram lidas pelo FRX. Por fim, as concentrações obtidas a partir dos equipamentos EDS, FRX e das digestões posteriormente lidas no EAAC abrangem a caracterização das amostras de PCIs usadas nos ensaios posteriores deste trabalho.

3.8.4 Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT)

As concentrações de COT e NT foram determinadas pela técnica de combustão catalítica a alta temperatura, utilizando curva de calibração com padrões de concentrações conhecidas e empregando o aparelho analisador Total Organic Carbon Analyzer TOC-L CPH/CPN da Shimadzu.

3.8.5 Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV)

As concentrações dos sólidos suspensos voláteis foram empregadas tanto na caracterização da cultura mista coletada, quanto para a obtenção da concentração de inóculo nos ensaios em reatores com a cultura mista. A análise dos sólidos em suspensão fixos e voláteis foi realizada segundo descrito por APHA et al. (2005) e consistiu em inflamar as amostras sólidas a 550°C em mufla da marca Quimis.

Conhecendo-se as massas do cadinho e do cadinho com inóculo após secagem na estufa, calculou-se os Sólidos em Suspensão Totais (SST) pela Equação 5.

$$SST \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{(Massa_1 - Massa_0).1000}{V} \quad \text{(Equação 5)}$$

Sendo:

SST = Sólidos em suspensão totais (g/L).

Massa₀ = massa do cadinho (g).

Massa₁ = massa do cadinho com inóculo (g).

V = volume da amostra (mL).

Em seguida o cadinho com o inóculo seco foi calcinado em mufla, calculando-se os Sólidos em Suspensão Fixos (SSF) pela Equação 6.

$$SSF \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{(Massa_2 - Massa_0).1000}{V} \quad \text{(Equação 6)}$$

Sendo:

SSF = Sólidos em suspensão fixos (g/L).

Massa₀ = massa do cadinho (g).

Massa₂ = massa do cadinho com inóculo (g).

V = volume da amostra (mL).

Após os cálculos de SST e SSF, os Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV) foram calculados pela Equação 7.

$$SSV \left(\frac{g}{L} \right) = SST - SSF \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo:

SSV = Sólidos em suspensão voláteis (g/L).

SST = Sólidos em suspensão totais (g/L)

SSF = Sólidos em suspensão fixos (g/L)

3.8.6 Quantificação das células viáveis – Consórcio microbiano

O método de semeadura em profundidade de Madigan et al. (2004) foi empregue para realizar a contagem de células capazes de formar colônias num meio de cultura sólido com composição adequada ao crescimento do microrganismo em questão. A contagem destas células foi realizada para os experimentos nos reatores para quantificar a atividade da cultura mista.

Assume-se que cada colônia é originada a partir de uma única célula viável, o que nem sempre é verdade (por exemplo duas ou mais células que formem um agregado, darão origem a uma única colônia). Por isso, os resultados são normalmente expressos em Unidades Formadoras de Colônias (UFCs) e o método é designado por contagem de UFCs. Várias diluições das amostras (10^0 a 10^{12}) foram realizadas e as placas, em triplicata, incubadas por 48 h.

3.8.7 Contagem de células – Bactérias acidófilas

Para a contagem de células das *Acidithiobacillus ferrooxidans*, utilizou-se a câmara de Neubauer, dispositivos que consistem geralmente em uma lâmina grossa de uso microscópico com uma profundidade específica para depósito da amostra. Seu centro é formado por duas câmaras nas quais são gravadas linhas divididas em quadrantes de dimensões conhecidas, chamadas de malhas de leitura (Kasvi, 2017).

3.8.8 Espectrometria de absorção atômica

Tanto amostras resultantes das digestões realizadas para determinação de metais, quanto às análises referentes às concentrações de metais nos ensaios de lixiviação, biolixiviação e remoção, foram analisadas pelo EAAC da marca Shimadzu modelo AA-7000 Series.

Todas as amostras foram diluídas em água destilada e os pHs corrigidos para valores entre 4,00 e 5,00 para não danificar o aparelho. Soluções de NaOH 1,00 M e HCL 0,50 M foram utilizadas para a correção (GRANATA et al., 2012; ARSHADI; MOUSAVI, 2015; URIAS, 2017).

Nele foram conhecidas as concentrações dos metais presentes no resíduo das PCIs, resultado das digestões, assim como a concentração de chumbo nas amostras após os experimentos de biolixiviação. Durante as leituras, foi utilizada uma curva de calibração com padrões de concentrações conhecidas de cada composto.

Todas as amostras coletadas para leitura das concentrações em ensaios de biolixiviação e bioremoção, foram previamente centrifugadas por 10 min em centrífuga (marca Hitachi, modelo CF15RXII) e filtradas em filtro a vácuo com filtro de membranas de 0,22 μm da marca Kasvi.

3.8.8.1 Digestão para leituras de chumbo

Diferentemente dos outros metais lidos no decorrer do estudo (alumínio e cobre), para a realização das leituras de chumbo no espectrômetro de absorção atômica, são necessárias digestões com ácido nítrico segundo a NBR 9898 com adequações segundo suas indicações.

Após serem filtradas as amostras foram transferidas para béqueres de vidro, e empregando uma solução na proporção de 4:1 (amostra - ácido nítrico em volume), a digestão foi realizada. O volume foi reduzido em chapa de aquecimento, sem deixar as amostras alcançarem a fervura. O volume foi reduzido até quase secar, e água destilada foi adicionada rinsando as paredes do béquer até o volume inicial da amostra ser retornado, ou então a diluição realizada foi anotada para posterior conversão dos dados de concentração.

3.8.9 Remoções de Metais

As remoções dos metais foram quantificadas de acordo com a Equação 8.

$$\% \text{ Metal} = \left[\left(\frac{\text{Con.inicial} - \text{Conc.final}}{\text{Con.inicial}} \right) \times 100 \right] \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo:

% Metal = Porcentagem de remoção do metal.

Conc. inicial = Concentração inicial mg/L (início do experimento).

Conc. final = Concentração final mg/L (final do experimento).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização preliminar da cultura mista coletada

A amostra de cultura mista coletada que seria posteriormente usada nos ensaios foi preliminarmente analisada a fim de averiguar as condições iniciais do lodo. A Tabela 4.1 apresenta os resultados para a caracterização da amostra de lodo coletada.

Tabela 4.1: Processos analíticos feitos para caracterização inicial da cultura mista.

Amostra	Análises realizadas					
	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COT (mg/L)	NT (mg/L)	SSV (g/L)	Células Viáveis (UFC/mL)
Lagoa de Estabilização	1284,00	403,00	881,00	77,03	1,10	2,00 x10 ¹¹

CT = Carbono Total – CI = Carbono Inorgânico – COT = Carbono Orgânico Total – NT = Nitrogênio Total – SSV = Sólidos Suspensos Voláteis.

A análise da concentração de carbono na cultura mista tem a sua importância ao destacar-se a relação carbono/nitrogênio (C:N = 16:1). Van Breemer (1993) pontuou que quanto maior o fluxo de carbono precipitado pelo ser vivo, maior será sua atividade biológica. Luchese et al. (2002) apresentaram que os valores para a relação C:N da matéria orgânica em solos agrícolas normalmente variam entre 9,00 e 14,00, valores esses encontrados nos tecidos dos microrganismos e no húmus. Em geral, são mais baixos em solos de zonas áridas, com pouca chuva, que aqueles de zonas úmidas, quando as condições de temperatura são semelhantes.

Segundo Oliveira et. al (2019) a relação C/N é a razão entre as quantidades de carbono (C) e nitrogênio (N) presentes na biomassa da cultura. A relação C/N de uma cultura está diretamente relacionada com a sua decomposição e mineralização, sendo que culturas com alta relação C/N apresentam menores taxas de decomposição e seus resíduos permanecem por mais tempo no solo, por outro lado, culturas com baixa relação C/N,

apresentam uma rápida decomposição, porém, uma alta mineralização se tornando fonte de nutrientes para o solo, em especial o nitrogênio orgânico.

4.2 Preparo das PCIs

As amostras que foram utilizadas no decorrer do estudo, são as resultantes da trituração, moagem e do peneiramento, com tamanhos de partículas na faixa de 75 a 100 μm , das placas de circuito impresso (PCIs). A aparência do pó pode ser observada na Figura 4.1.



Figura 4.1: Pó resultante da cominuição e peneiramento das placas de circuito impresso em cadinho de porcelana (Amostra I). Fonte: Autora, 2019.

A amostra bruta (amostra I) teve parte da sua quantidade de ferro removida com o auxílio de ímã de neodímio originando a (amostra II). De acordo com Mehl (2004) o ferro representa 8,00 % das PCIs. Este procedimento de separação ocorreu principalmente para evitar a interferência do ferro nos experimentos com a utilização do material nos biorreatores com aplicação de campo magnético e nos experimentos com a cultura mista.

A remoção do ferro foi realizada a fim de reduzir as possíveis interferências que este metal poderia causar nos experimentos deste estudo. Testes preliminares de adaptação à Solução B do meio T&K (utilizada para alimentação da cultura *A. ferrooxidans*, item 3.3.2) adicionadas à cultura mista foram realizados a fim de avaliar o comportamento deste consórcio com altas concentrações de ferro.

A cultura mista, que preliminarmente tem aspecto com coloração marrom, com a adição da solução de sulfato ferroso resultou em coloração preta. Tal mudança possivelmente indica a alta bioissorção do ferro. Châtellier e Fortion (2004) estudaram a adsorção de íons ferrosos em *Bacillus subtilis* e pontuaram que a adsorção do ferro aumentou com o aumento do pH. Romão e colaboradores (2014) indicaram em seus

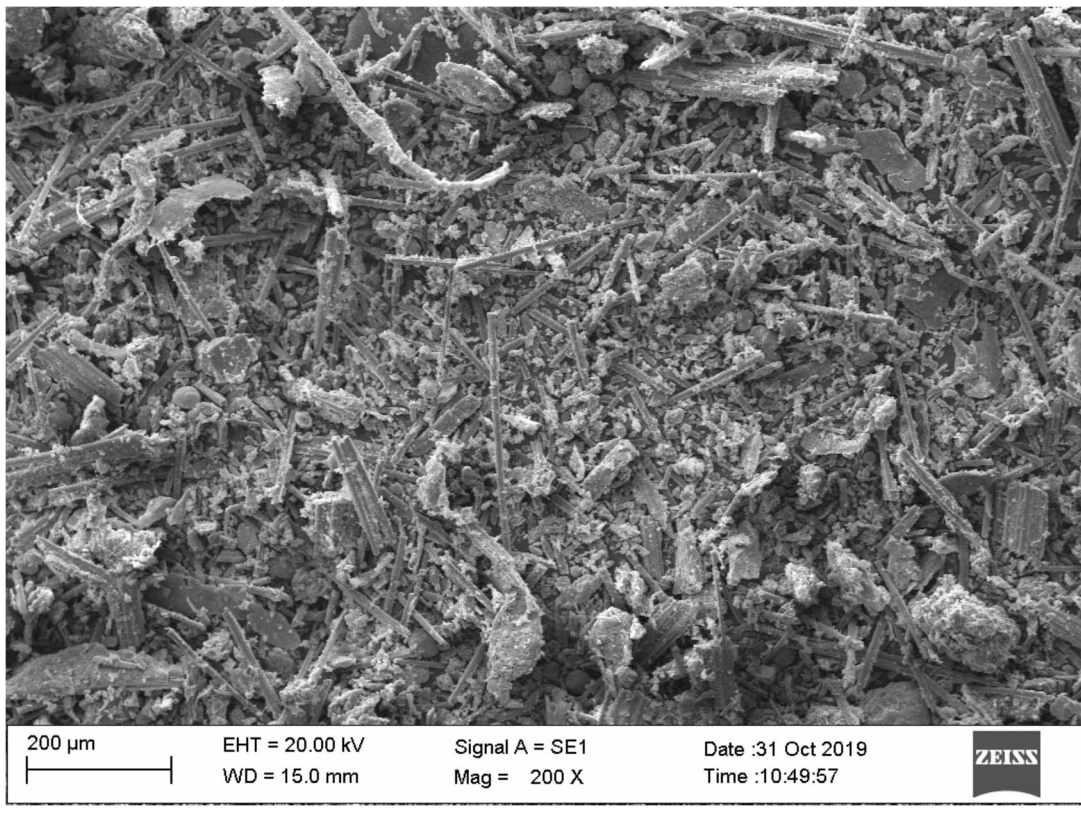
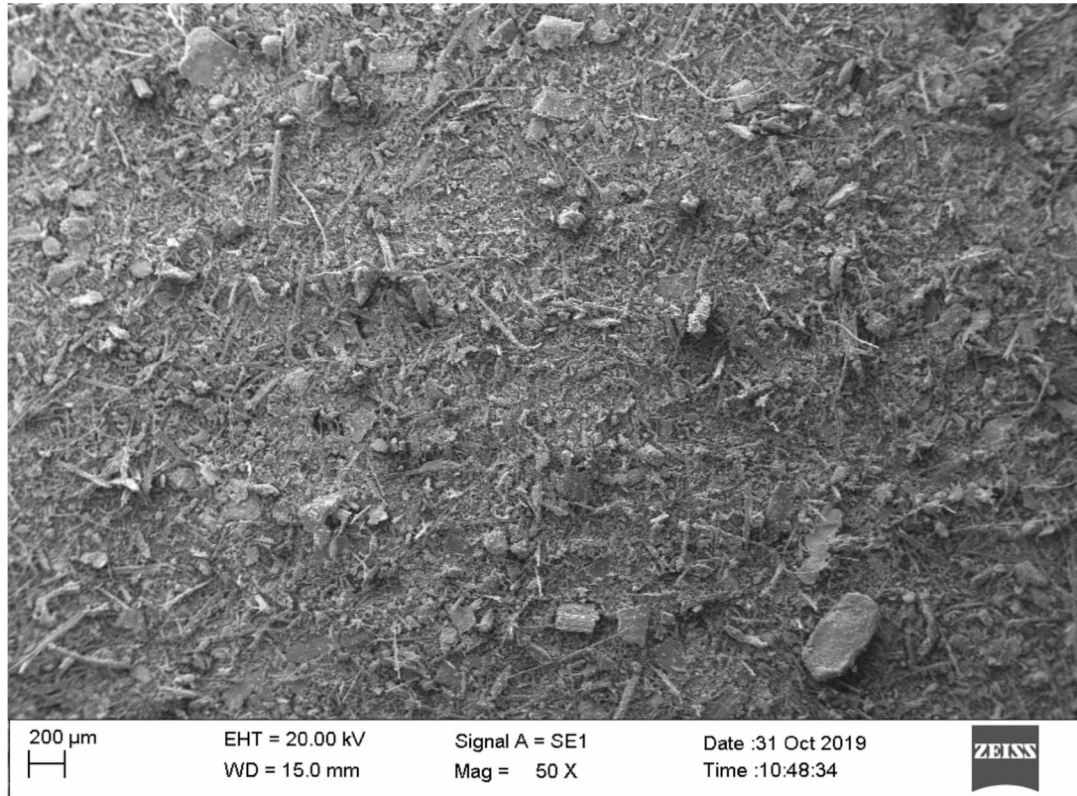
resultados no estudo da produção de biohidrogênio por fermentação quando o pH diminuiu o ferro foi liberado das células bacterianas.

Devido ao presente estudo fazer uso das bactérias acidófilas *A. ferrooxidans*, e estas trabalharem em pH baixos com valores de 1,0 a 3,0, a utilização de uma amostra muito rica em ferro poderia interferir em resultados futuros na biolixiviação dos outros metais.

4.3 Análises das PCIs

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com as micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura foi possível visualizar as estruturas das duas amostras das placas de circuito impresso com aumentos variando de 50, 200 e 1000 vezes para a Amostra I e de 54, 200 e 1000 vezes para a Amostra II (Figuras 4.2 e 4.3).



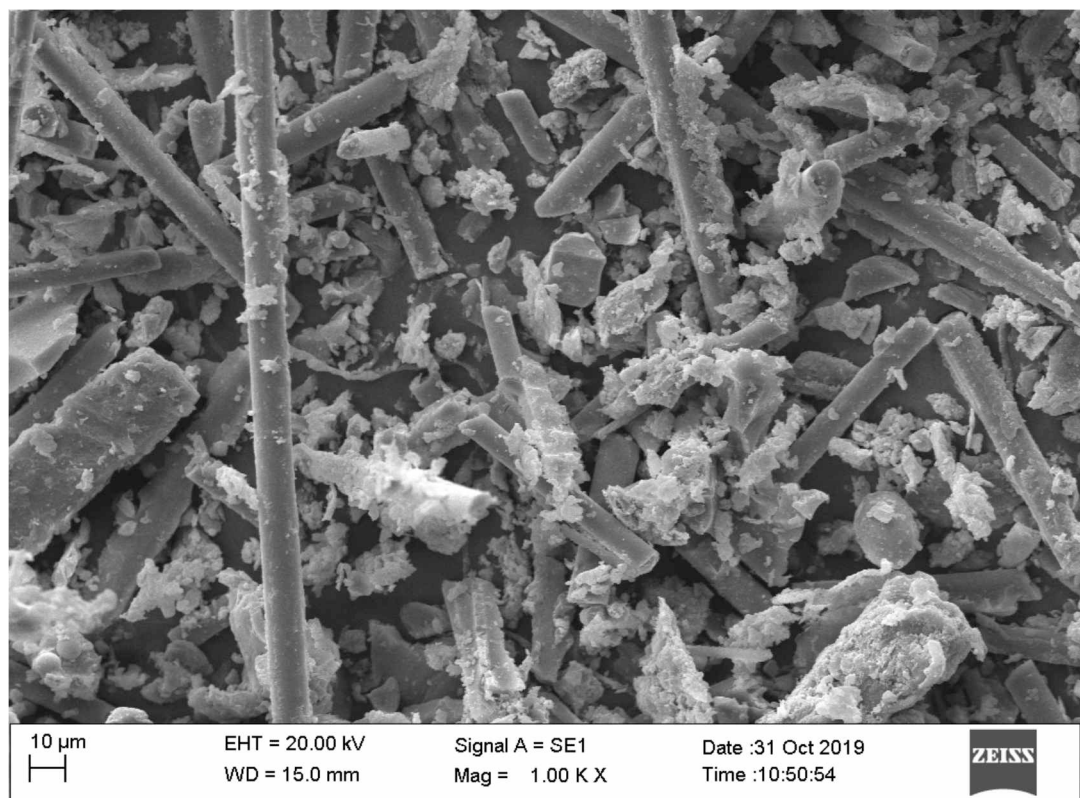
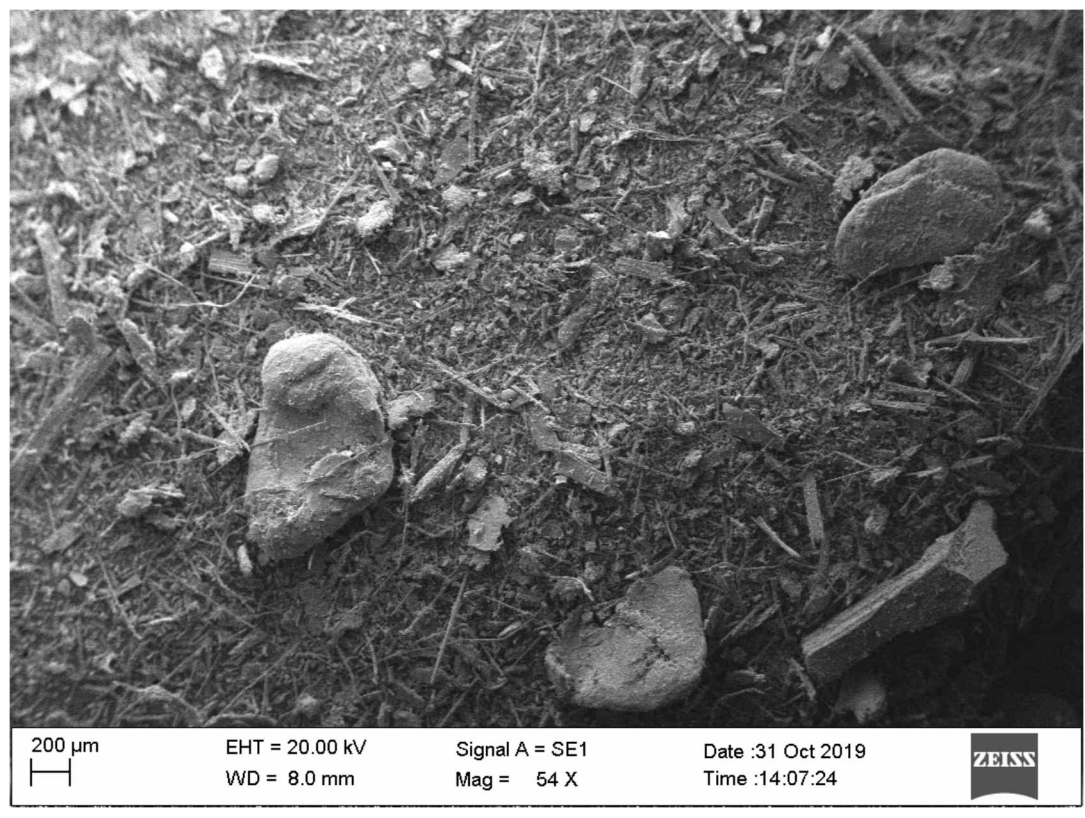


Figura 4.2: Imagens realizadas pelo MEV da amostra I em aumentos de 50, 200 e 1000 vezes respectivamente.



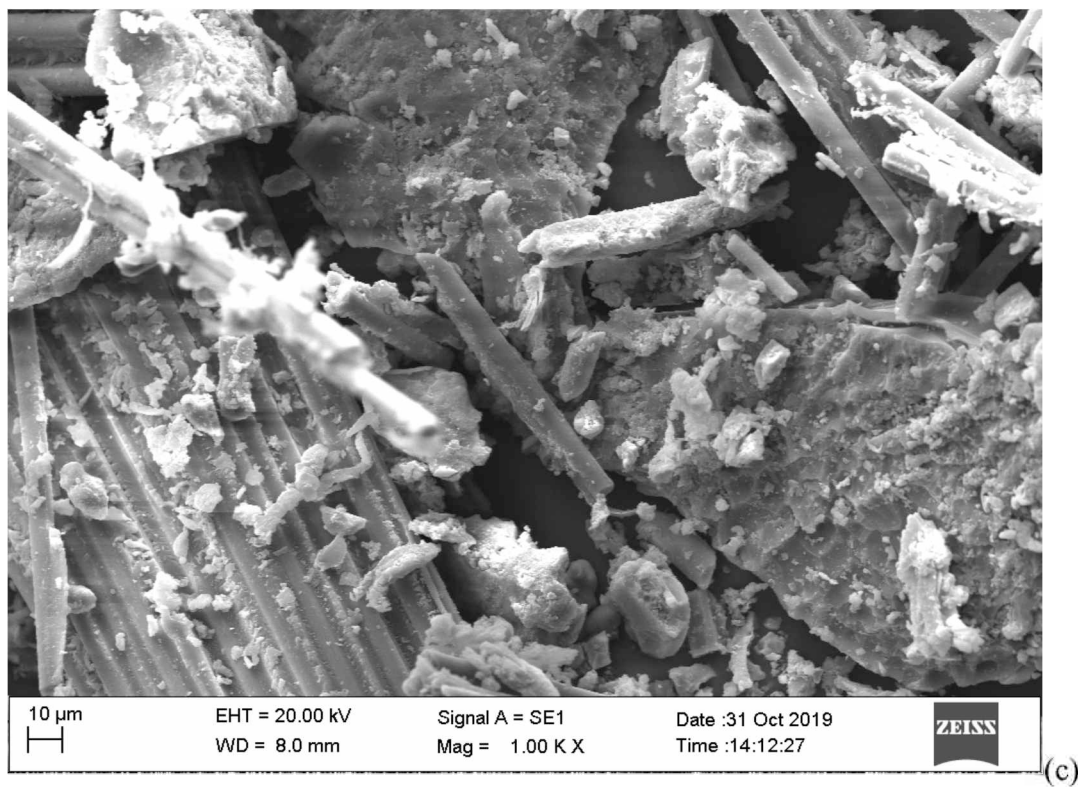
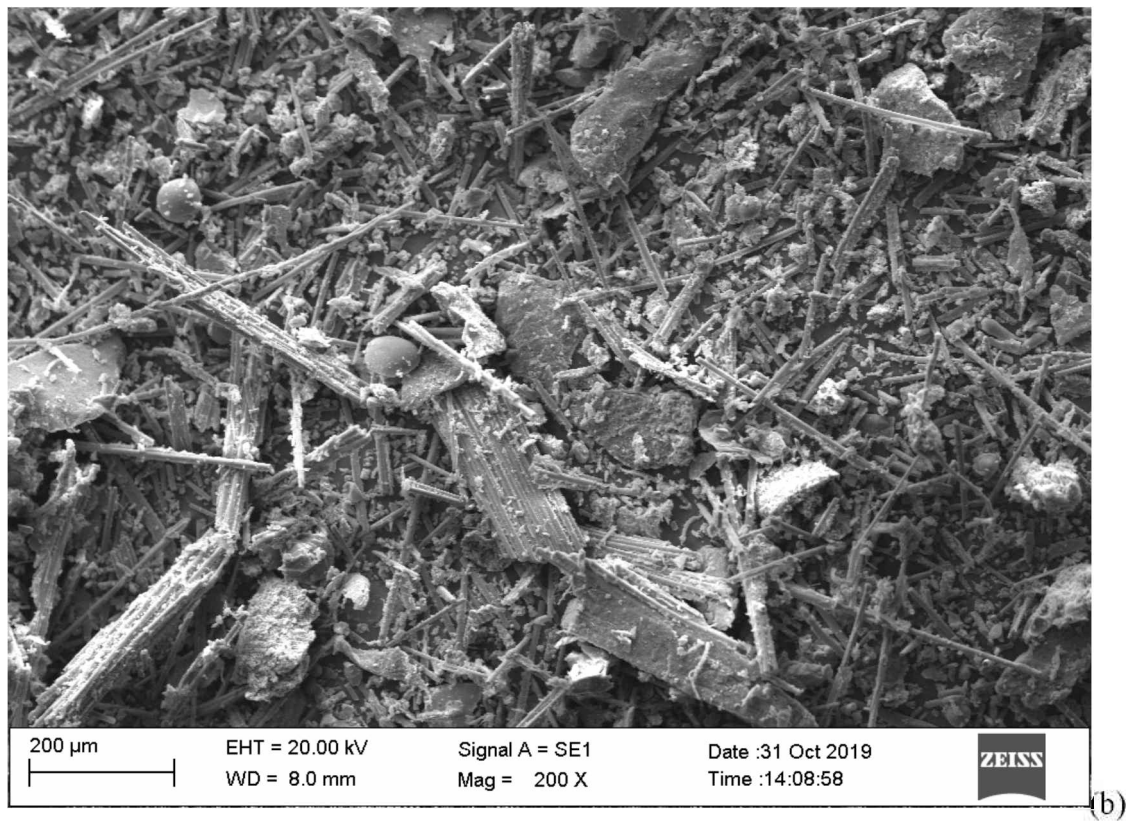


Figura 4.3: Imagens realizadas pelo MEV da amostra II em aumentos de 54, 200 e 1000 vezes respectivamente.

Avaliando as micrografias das Amostras I e II em todos os aumentos realizados é possível visualizar uma grande heterogeneidade nas mesmas. Tal heterogeneidade, que é um dos grandes desafios da reciclagem, poderá ser melhor descrita pelas análises posteriores, foi possível visualizar também que a remoção de grande parte das partículas de ferro (Amostra II) não alterou significativamente as micrografias das amostras.

4.3.2 Espectrometria de raios-x de dispersão de energia (EDS)

Os dados obtidos pelo espectrofotômetro de raios-x de dispersão de energia indicaram a presença de elementos químicos presentes nas amostras I, e II nos mesmos aumentos realizados pelo MEV. Nas Tabela 4.2 estão demonstrados os metais com relevância para os ensaios realizados neste estudo, nas amostras I e II, respectivamente.

Tabela 4.2: Proporções de metais lidas no EDS nas amostras I e II.

Elemento	Amostra I	Amostra II
	Proporção (%)	Proporção (%)
Al	7,08 ± 1,35	8,29 ± 0,62
Cu	1,86 ± 0,51	1,58 ± 0,33
Pb	0,83 ± 0,21	0,72 ± 0,18
Zn	0,37 ± 0,24	0,08 ± 0,05
Ni	0,14 ± 0,02	0,06 ± 0,03
Cr	0,12 ± 0,02	0,09 ± 0,03
Cd	0,05 ± 0,02	0,06 ± 0,04
Fe	5,30 ± 0,82	1,38 ± 0,06
Au	12,99 ± 1,05	10,46 ± 0,44

Al = Alumínio – Cu = Cobre – Pb = Chumbo – Zn = Zinco – Ni = Níquel – Cr = Cromo – Cd = Cádmio – Fe= Ferro – Au = Ouro.

Os dados tabelados são referentes às três leituras de cada amostra no EDS, sendo nos aumentos 50, 200 e 1000 para a amostra I e 54, 200 e 1000 para a amostra II. A partir desses dados foram calculadas as médias das leituras e o desvio padrão de cada espaço amostral.

Referente ao chumbo, o EDS mostrou uma média de 0,83 ± 0,21 % na amostra I uma redução da média para 0,72 ± 0,18 % na amostra II. Os dados para o chumbo foram

os que tiveram menor variação de uma amostra para outra, com uma queda de 13,25 % dos valores da amostra I para a amostra II.

O chumbo na Amostra I teve sua média de 0,83 %, variando de 0,62 % a 1,04 % com os desvios. Na amostra II o chumbo variou de 0,54 % a 0,90 % com uma média de 0,72 %. A retirada do ferro indicou pouca variação na concentração do Chumbo nas amostras I e II. A diminuição dos desvios na leitura do chumbo na amostra II indicou uma variabilidade menor nas leituras de chumbo com menor interferência do ferro na amostra II.

O alumínio apresentou valores de média de $7,08 \pm 1,35$ % na amostra I e $8,29 \pm 0,62$ % na amostra II, sendo junto com o cádmio, os únicos elementos que tiveram suas concentrações médias aumentadas, subindo 17,09 %. O cádmio, semelhante ao alumínio, apresentou aumento de sua média de concentração da amostra I para a II, passando de 0,05 % para 0,06 % e desvio padrão de 0,02 para 0,04 %, representando 20,00 % de aumento de uma amostra para outra, e com seu desvio padrão próximo dos valores da média.

O mesmo comportamento de diminuição dos desvios observado para o chumbo foi verificado para o Alumínio.

O cobre reduziu sua média de $1,86 \pm 0,51$ % na Amostra I para $1,58 \pm 0,33$ % da na amostra II, uma queda de 15,05 % dos valores da média. Avaliando as faixas de concentração em % para o cobre na Amostra I de 1,35 a 2,37 com média de 1,86 e na faixa para a amostra II de 1,25 a 1,91 com média de 1,58 verifica-se que ambas as médias estão na faixa dos desvios apresentados. Isso indica a não variação da concentração de cobre com a retirada do ferro.

Na leitura do EDS, o zinco obteve a maior diferenciação da amostra I para a II, com valores que apresentaram queda de 78,00 % das médias e desvio padrão caindo de 0,24 % a 0,05 %. Seus valores de desvio padrão, assim como no caso do cádmio, também se apresentaram muito próximos dos valores das próprias médias, resultando em dados sem grande significância.

Os metais níquel e cromo tiveram quedas próximas, de 57,14 e 25,00 % respectivamente, e valores de desvio padrão aumentados de 0,02 para 0,03 %. Por fim, o resultado que mais se esperava era a redução da concentração de ferro, onde o EDS

apresentou queda de 73,96 % da concentração do metal, com valor de desvio padrão também caindo de 0,82 para 0,06 %.

Os valores de ouro indicaram uma queda da média de sua concentração, caindo de 12,99 % para 10,46 %, caracterizando uma diminuição de 19,47 %, mas para leituras no MEV/EDS, as amostras passaram por metalização realizada com ouro, que pode ter interferido nessas quantificações.

Avaliando os dados de concentração do ferro, evidencia-se que a separação da amostra I para a amostra II com ímã de neodímio foi eficiente. Outros elementos também foram apurados pelo EDS, suas tabelas completas de ambas as amostras se encontram no Apêndice A.

4.4 Caracterização do pó das Placas de Circuito Impresso

4.4.1 Digestões – Avaliação da utilização dos Aparatos A e B

As digestões para avaliação das concentrações dos metais presentes nas amostras I e II se dividiram em ensaios em dois aparatos (A e B). Os dados obtidos estão apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, com a nomenclatura (Ensaio de digestão) dada para cada conjunto das variáveis avaliadas neste estudo, caracterizadas pelas amostras, os ácidos lixiviantes, a massa (mg), o tempo (h) e a concentração do metal presente na amostra (%).

Em um primeiro momento apenas o metal chumbo teve sua concentração lida no EAAC, porém no decorrer dos estudos outros metais começaram a ser estudados sendo eles: ferro, alumínio, cobre, níquel e ouro.

Tabela 4.3: Digestões realizadas no aparato A.

Aparato A					
Ensaio de Digestão	Amostra	Ácido lixiviante	Massa (mg)	Tempo (h)	Chumbo (%)
1	I	Ácido Sulfúrico	5000	1	0,01 ± 0,00
2	I	Água Régia	1000	4	0,04 ± 0,00
3	I	Água Régia	100	4	0,09 ± 0,03

Os três valores de concentrações mais ou menos os desvios padrão resultantes dos ensaios de digestão 1, 2 e 3 demonstraram valores muito abaixo dos valores indicados até então pelo EDS, que apresentou valores de médios de chumbo de $0,83 \pm 0,21$ % na amostra I. Apesar de dados distantes dos valores obtidos anteriormente, a diminuição da massa de 1000 mg de pó para 100 mg com a mesma duração de tempo e mesmo ácido lixiviante se mostrou benéfica para o processo de digestão, resultando em um aumento de 121,42% na concentração do chumbo.

Touze et al. (2020) avaliaram que para alguns metais (Ni, Co e Fe), massa pequenas das amostras estudadas podem aumentar a variância total da amostra, assim como ocorreu no ensaio de lixiviação, que dentre os ensaios realizados no Aparato A, apresentava a menor massa digerida e apresentou a maior desvio padrão nas análises.

Rouchalova et al. (2020) avaliaram que a extração química com ácido sulfúrico obteve rendimentos de metal mais baixos do que a lixiviação biológica, que integra o princípio de dissolução microbiana e oxidação ácida.

Experimentos com menores massas utilizando o lixiviante ácido sulfúrico não foram realizados pois foi verificado na literatura que o lixiviante mais indicado para o chumbo é a água régia.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos para as digestões avaliando diferentes quantidades de pó, lixiviantes e tempos de digestão para o Aparato B.

Tabela 4.4: Digestões realizadas no aparato B.

Aparato B

Ensaio	Amostra	Ácido lixiviante	Massa (mg)	Tempo (h)	Chumbo (%)	Ferro (%)	Zinco (%)	Cobre (%)	Níquel (%)	Ouro (%)
4	I	Ácido Sulfúrico	5000	1	0,00 ± 0,00	-	-	-	-	-
5	I	Ácido Sulfúrico	2500	1	0,00 ± 0,00	-	-	-	-	-
6	I	Água Régia	1000	1	0,13 ± 0,02	-	-	-	-	-
7	I	Água Régia	100	8	0,19 ± 0,01	-	-	-	-	-
8	I	Água Régia	500	8	0,25 ± 0,02	-	-	-	-	-
9	I	Água Régia	1000	8	0,18 ± 0,01	-	-	-	-	-
10	II	Água Régia	1000	20	0,11 ± 0,03	-	-	-	-	-
11	II	Água Régia	50	7	0,28 ± 0,02	0,24 ± 0,00	5,47 ± 2,75	3,20 ± 0,00	0,05 ± 0,00	-
12	II	Água Régia	100	7	0,30 ± 0,04	0,44 ± 0,03	6,65 ± 1,47	5,24 ± 0,26	0,04 ± 0,00	-
13	II	Água Régia	50	2	0,17 ± 0,01	-	-	-	-	0,05 ± 0,00

Os resultados apresentados na Tabela 4.4 indicaram maior proporção de chumbo nas digestões realizadas com a solução de água régia, com os maiores valores no ensaio de número 12, que teve duração de 7 h. Ao comparar os ensaios 11 e 13, em que a única variável diferente foi o tempo, que reduziu de 7 para 2 h, respectivamente, tem-se a concentração de chumbo também diminuída, em um total de 60,20 %.

Nos ensaios 11 e 12 avaliando diferentes massas do pó, a digestão 12, em que se utilizou uma massa maior de 100 mg, apresentou maiores concentrações de chumbo. Ao comparar os ensaios 6 e 10, em que a única variação entre eles foi o tempo de digestão de 1, 8 e 20 h respectivamente, os valores da proporção de chumbo na amostra tiveram variação entre 0,13 % (digestão 6) e 0,11 % (digestão 10), com boa representatividade nos resultados em relação à massa usada, evidenciando que o tempo de digestão não interferiu significativamente nas digestões com água régia e o aparato II.

O ensaio 9 também foi realizado em condições semelhantes aos ensaios 6 e 10, variando o tempo para 8 h. Neste caso, a concentração de chumbo demonstrou um aumento de 50,88 % desde a média dos valores das digestões 6 e 10. Já os ensaios 7 e 8 se diferenciaram pelo aumento da massa de 100 para 500 mg, sendo que a amostra com maior massa apresentou valores maiores e mais próximos do EDS do que com menos massa, variando de 22,97 %.

Nas análises de concentração dos metais ferro, zinco, cobre e níquel realizadas a partir das digestões 11 e 12, com exceção do níquel, todos os metais apresentaram valores maiores quando se utilizou 100 mg de pó ao invés de 50 mg.

O ouro, apesar de sua alta concentração demonstrada pelo EDS, no ensaio 13 em que foi determinada sua concentração em $0,05 \pm 0,00$ %, indicando que a alta concentração obtida no EDS é devido à preparação das amostras com ouro.

Nas digestões 11 e 12 também foram lidos os metais lítio, cromo, manganês, cádmio e cobalto, porém todos tiveram suas concentrações lidas como zero no EAAC no modo chama. Destes, somente o cádmio havia tido concentração determinada pelo EDS, mas também com valores de apenas $0,06 \pm 0,04$ %. É importante ressaltar que a técnica empregada pelo EDS não é recomendada para pequenas concentrações ($< 2,0$ %), como destaca De Queiroz (2012).

Por fim, além de resultados mais condizentes com os dados obtidos pelo FRX (Item 4.3.4), no Aparato B é possível realizar seis amostras por ensaio, diferente do Aparato A, que realiza apenas uma por vez. Tal vantagem auxilia no tempo de realização dos experimentos, sendo também mais viável quando se refere à duração dos ensaios.

Geng et al. (2020) destacaram que apesar de os benefícios adicionais de alguns métodos e a retenção de nutrientes não terem sido investigados, dados do custo do tratamento para os métodos atuais não são claros. Afirmaram também que as principais lacunas de conhecimento neste campo incluem uma compreensão inadequada dos mecanismos dos métodos de extração, a falta de métodos otimizados, a pouca integração de métodos múltiplos e a falta de padrões de avaliação sistemática desenvolvidos para os métodos.

Touze et al. (2020) avaliaram a quantificação dos efeitos sobre as incertezas do tamanho das partículas, da massa da amostra digerida e do número de repetições da digestão. Centrou-se na abundância de seis metais nos resíduos de PCIs: Cu, Fe, Zn, Pb Ni e Co. A partir da análise estatística dos dados, a margem de erro foi prevista em função da massa da amostra, do tamanho da partícula e do número de repetições da digestão.

4.4.2 Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X (FRX)

A última análise realizada para a caracterização das amostras I e II resultantes do pó das PCIs foi por espectrometria de FRX, que como foi citado no Capítulo 3, o FRX apresenta maior confiabilidade de leituras. Os resultados dos metais estão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela 4.5: Proporções de metais lidas na amostra I pelo FRX.

Amostra I	
Elemento	Proporção (%)
Fe	11,97
Al	11,82
Cu	3,20
Zn	0,55
Ni	0,29
Cr	0,19
Mn	0,12
Pb	0,08
Au	0,00

Devido à escolha de utilizar apenas a amostra II nos experimentos de lixiviação, biolixiviação e remoção, o pó da Amostra I teve apenas uma leitura de amostra no FRX, por isso não foram apresentadas as médias e desvios dos valores obtidos. Nesta leitura o chumbo apresentou concentração de 0,08 %, um valor mais próximo dos resultados das digestões do que a leitura no EDS de 0,83 %.

Já as concentrações de alumínio, cobre, zinco, níquel, cromo, e ferro sofreram aumentos com relação às leituras no EDS, de 66,94 %, 41,87 %, 32,72 %, 51,72 %, 36,84 % e 54,19 % respectivamente. O cádmio e o ouro, antes lidos com 0,05 % e 12,99 %, não tiveram concentrações indicadas na leitura do FRX.

Tal mudança do cádmio deve ter ocorrido devido à baixa concentração do metal presente na amostra, e pela heterogeneidade das amostras analisadas possivelmente alterou essa já baixa proporção. Em relação ao ouro, como já destacado anteriormente, a leitura das amostras de FRX confirma a questão de que a metalização das amostras para leitura no MEV/EDS modificou as proporções do metal em questão.

Tabela 4.6: Proporções de metais lidas na amostra II pelo FRX.

Amostra II	
Elemento	Proporção (%)
Fe	2,18 ± 0,04
Al	12,72 ± 2,29
Cu	3,71 ± 0,11
Zn	0,46 ± 0,01
Ni	0,06 ± 0,00
Cr	0,03 ± 0,00
Mn	0,10 ± 0,00
Pb	0,12 ± 0,01

Para quantificação na amostra II pelo FRX, foram realizadas 4 leituras como forma de maior representatividade das amostras. No geral, os desvios padrão foram baixo, significando boas réplicas de análise. Os valores dispostos na Tabela 4.6 serão então utilizados como referência neste trabalho, por ser a análise com dados mais representatividades segundo a literatura, em oposição ao EDS, que não é indicado para concentrações menores que 2,00 % (De QUEIROZ, 2012).

Portanto, nos posteriores ensaios de biolixiviação e remoção, que terão as concentrações dos metais chumbo, alumínio e cobre avaliadas, se basearão nos valores de quantificação de 0,12 %, 12,72 % e 3,71 %, respectivamente. Valores dos demais elementos quantificados pelo FRX se encontram no Apêndice B, no final deste trabalho.

Touze et al. (2020) destacaram a incerteza na determinação quantitativa de metais em PCIs e a dispersão dos valores é intimamente dependente da preparação dos materiais (tamanho de partícula e massa da amostra usada para análise) e em seu conteúdo de metal.

4.5 Procedimentos experimentais

4.5.1 Biolixiviação com cultura mista com e sem aplicação de campo magnético

Neste primeiro experimento, foi analisado apenas as concentrações de chumbo. A partir da quantificação dos metais definida pelas leituras no FRX, com 0,12 % de chumbo (Pb), ao utilizar-se a massa de 1,00 g da amostra II em cada biorreator de 500 mL, a concentração esperada era de 2,40 mg/L de Pb.

Com duração total de 72 h de experimento e 22 h e 37 min de aplicação ao campo os resultados estão apresentados na Figura 4.4, referentes aos biorreatores com e sem aplicação do campo magnético.

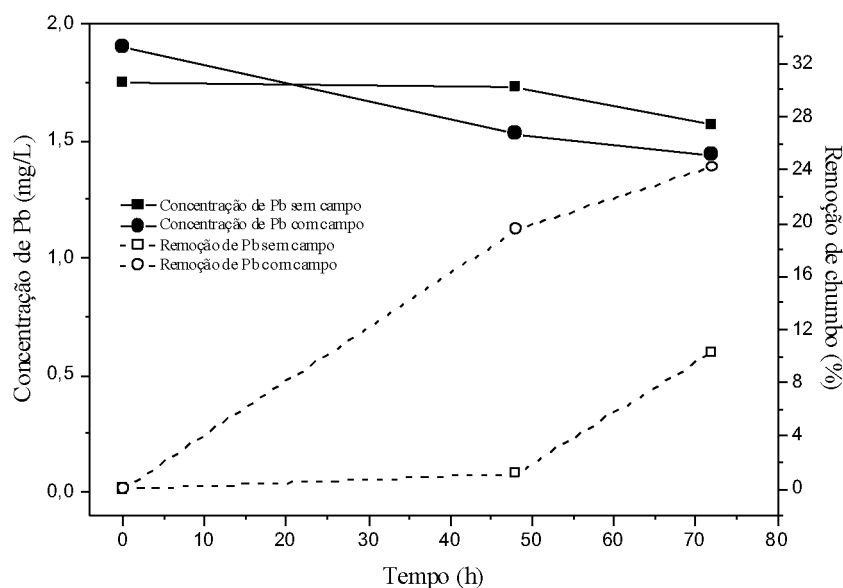


Figura 4.4: Valores de concentração e remoção de chumbo com e sem a aplicação de campo magnético para 72 h de operação dos biorreatores com cultura mista.

No decorrer do ensaio o pH dos biorreatores variou de 4,00 a 7,70 e foram ajustados para 4,00 utilizando solução de ácido sulfúrico 1,00 M. Todas as amostras foram retiradas após o ajuste do valor do potencial de hidrogênio para 4,00. O aumento do pH sinalizou que a cultura mista não estava apta a realizar a biolixiviação, pois os processos biolixivantes ocorrem em valores de pHs entre 1,00 e 3,00, que são adequados para a solubilização de metais (XU et al., 2010).

Os valores iniciais em 0 h já indicaram a presença de chumbo proveniente das PCIs nos biorreatores, o que não era esperado. A indicação de concentração de chumbo no tempo zero possivelmente ocorreu devido à adição de ácido sulfúrico ao longo dos experimentos e da armazenagem das amostras em ácido nítrico, o que levou possivelmente a uma lixiviação. Porém, juntamente com essa lixiviação das amostras, no decorrer do experimento ocorreu uma pequena remoção do chumbo presente no efluente sintético.

No biorreator sem campo magnético a concentração inicial de inóculo era de 3,90 g/L, terminando o experimento com 2,70 g/L. Nele ocorreu uma remoção de 10,28 % do chumbo presente no decorrer das 72 h. Já no biorreator com a aplicação do campo

magnético, a remoção foi de 24,28 %, com a concentração de inóculo se mantendo representativamente constante de 4,00 para 3,90 g/L. Tal resultado pode indicar que a aplicação do campo magnético auxiliou na atividade microbiana da cultura mista aplicada, já que sem o campo magnético a concentração dos sólidos suspensos voláteis diminuiu e com o campo permaneceu constante. No entanto a concentração de chumbo presente no tempo zero e ficando praticamente constante ao longo do experimento tornou o experimento inconclusivo.

4.5.1.1 Biorremediação de chumbo nos biorreatores com e sem aplicação de campo magnético

Para avaliar o comportamento da cultura mista frente à presença do chumbo substituiu-se a amostra II das PCIs pelo acetato de chumbo II como fonte de chumbo para os biorreatores. Foi definida uma concentração inicial de 10,00 mg/L de Pb. O pH dos bioreatores foi inicialmente ajustado para 4,00 e ele foi monitorado no decorrer do experimento. Foi realizado então um experimento controle, que apresentava condições similares ao experimento de biorremediação de chumbo, porém sem a adição da cultura mista. Nele os reatores também tiveram seus pHs controlados com adição de solução de ácido sulfúrico 1M e permaneceram em $3,90 \pm 0,14$ ao longo do experimento. A Figura 4.5 apresenta os resultados para as biorremediações de chumbo para os experimentos de aplicação de campo, sem campo e de controle.

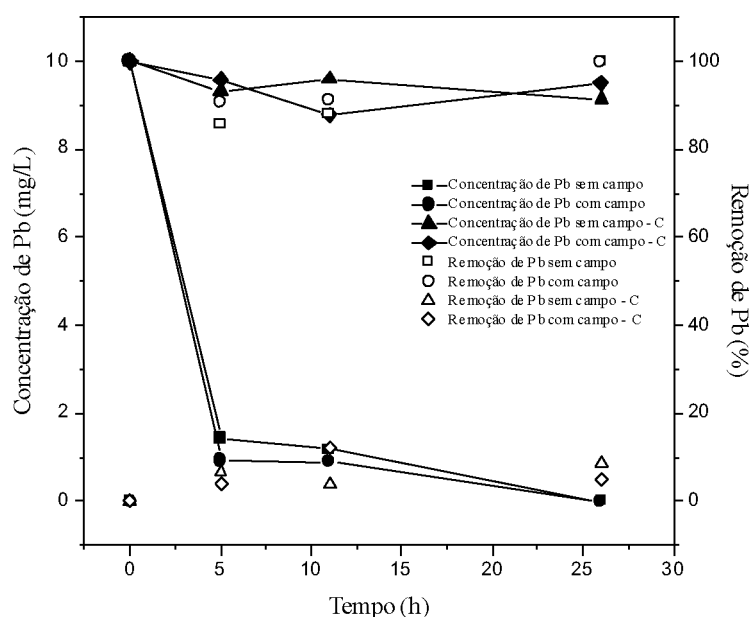


Figura 4.5: Valores de concentração e remoção de chumbo com e sem a aplicação de campo magnético para 26 h de operação dos biorreatores com cultura mista, junto com o ensaio controle (C) realizado sem a inserção dos microrganismos.

Ambos os reatores conseguiram remover toda a concentração de chumbo adicionada, porém pelos valores dos pontos 5 e 11 h, possivelmente o reator que teve a aplicação de campo magnético chegou à remoção de 100,00 % antes do biorreator sem campo magnético.

Assim como em Dias (2018), embora a contagem de viáveis tenha mantido mesma ordem de grandeza, o biorreator com aplicação de campo magnético mostrou resultados melhores no tratamento do efluente contaminado por cromo, sugerindo influência do campo magnético no desempenho dos microrganismos de modo a aumentar a remoção chumbo (Pb) total do efluente.

Diferente das leituras realizadas no EAAC com amostras das PCIs, e após testes de leitura foi definido que para ler chumbo a partir do acetato de chumbo não eram necessárias digestões da amostra com ácido nítrico. O teste foi realizado com soluções de acetato de chumbo também de 10,00 mg/L de chumbo e os valores de suas concentrações não tiveram alterações significativas.

Os resultados do experimento de controle não indicaram alterações nas concentrações de chumbo ficando a variação dentro do esperado para os experimentos.

4.5.2 Biolixiviação *Acidithiobacillus ferrooxidans*

4.5.2.1 Teste preliminar

Devido à cultura mista anteriormente utilizada sozinha não ter apresentado resultados com altas eficiências quanto à biolixiviação da amostra II, a linhagem microbiana das *Acidithiobacillus ferrooxidans* foi definida como alternativa, almejando-se biolixiviar primeiro com estas, e posteriormente inserir a cultura mista para realização da remoção.

O teste preliminar com as *Acidithiobacillus ferrooxidans* consistiu em analisar a atividade da biolixiviação destas frente às PCIs. Primeiramente testes apenas com o pó da amostra II foram realizados diluídos em água e no meio de cultura das novas bactérias

ajustado a pH 1,80. Posteriormente, a própria biolixiviação das *Acidithiobacillus ferrooxidans* foi testada, com incubação destas por 5 dias.

A quantidade de pó adicionada resultou em valores de referência de concentração dos metais de 273,00 mg/L para alumínio, 74,20 mg/L para cobre e 2,55 mg/L para chumbo. Avaliou-se a necessidade ou não de digestão posterior das amostras segundo a NBR 9898 para leituras das concentrações de cobre e alumínio no EAAC. Os dados dos testes em água, em meio e com as *A. ferrooxidans* estão apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4.7: Dados referentes ao teste da diluição da amostra II em água e em meio de cultura das *A. ferrooxidans*.

Concentrações (mg/L)						
	Alumínio (mg/L)		Cobre (mg/L)		Chumbo (mg/L)	
	S.D	C.D	S.D	C.D	S.D	C.D
Água	0,00	0,00	0,02 ± 0,00	0,00	0,00	0,00
Meio	13,52 ± 0,72	14,23 ± 2,29	4,20 ± 0,32	4,16 ± 1,59	0,00	0,54 ± 0,04

S.D = Sem digestão da amostra (NBR 9898) – C.D = Com digestão da amostra (NBR 9898).

Os testes em água e em meio foram realizados em triplicata, e portanto os resultados foram apresentados na forma da média ± o desvio padrão. Para as solubilizações do pó em água, somente o cobre apresentou concentração acima de zero, mas ainda bem abaixo da concentração total nas amostras, que segundo proporção do FRX, seria de 74,20 mg/L.

A realização de digestões para leitura no EAAC segundo a NBR 9898 se mostrou necessária somente para as amostras de chumbo, não interferindo significativamente nas concentrações dos outros metais analisados.

No ensaio com o meio de cultura das *A. ferrooxidans* com pH ajustado em 1,80, todos os metais apresentaram concentrações (lidas pelo EAAC, item 3.8.8), porém somente para o chumbo a digestão com ácido nítrico se mostrou necessária. Considerando os valores de referência para concentração dos metais segundo o FRX, os resultados dos metais no meio de cultura também foram baixos: 13,52 mg/L (4,97%) de alumínio abaixo

dos 273,00 mg/L; 4,20 mg/L (5,66 %) de cobre abaixo dos 74,20 mg/L e 0,54 mg/L (21,18 %) de chumbo, abaixo dos 2,55 mg/L.

Os resultados apresentados na Tabela 4.8 indicaram que as bactérias acidófilas *A. ferrooxidans* auxiliaram o processo de biolixiviação do chumbo para este experimento.

Tabela 4.8: Dados referentes ao teste de biolixiviação da amostra II pelas *A. ferrooxidans* após 5 dias de incubação.

Concentrações (mg/L)						
	Alumínio (mg/L)		Cobre (mg/L)		Chumbo (mg/L)	
	<i>S.D</i>	<i>C.D</i>	<i>S.D</i>	<i>C.D</i>	<i>S.D</i>	<i>C.D</i>
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	286,00	229,00	61,45	55,24	0,00	2,38

Ye et al. (2021) mostraram em seus resultados que a adição de microrganismos com rejeitos da mina, efetivamente acelerou o processo de biolixiviação, alcançando eficiências máximas de extração de Zn e Fe de 95,45 % e 83,98 %, respectivamente, após 25 dias. No presente ensaio, obtiveram-se valores de 94,67 % para o alumínio, 78,63 % para o cobre e 93,33 % para o chumbo de biolixiviação

4.5.2.2 Biolixiviação *Acidithiobacillus ferrooxidans* sem ajuste de pH

Este ensaio contou com a análises de frascos de sacrifício para acompanhamento das biolixiviações realizadas pelas *A. ferrooxidans*.sem o ajuste de pH durante o período de incubação. A concentração de chumbo esperada era de 2,55 mg/L. Os valores obtidos a partir das biolixiviações estão exemplificados nas Tabelas 4.9 e 4.10.

Tabela 4.9: Biolixiviação da amostra II colocada no primeiro dia de incubação pelas *A. ferrooxidans*.

Amostra	Dia Inicial	Dia Final	pH	Pb (mg/L)	Biolixiviado (%)
1	1	6	2,35	2,90 ± 0,55	114,11 ± 21,75 %
2	1	12	1,87	1,74	68,23 %

Os valores da concentração de chumbo na amostra 1, realizada em duplicata e obtidos a partir da inserção da amostra II a partir do primeiro dia de incubação das *A. ferrooxidans* até o sexto dia resultaram em uma média de 2,90 ± 0,55 mg/L,

representando um valor de biolixiviação de $114,11 \pm 21,75$ % da concentração de 2,55 mg/L esperada.

Para a amostra 2 da biolixiviação, que teve o pó das PCIs (Amostra II) inserido no dia 1 e com final até o último dia do ensaio, o valor da concentração de chumbo foi de 1,74 mg/L, que representou 68,23 % de biolixiviação.

Tabela 4.10: Biolixiviação da amostra II pelas *A. ferrooxidans* com amostra II colocada após 5 dias de incubação das bactérias.

Amostra	Dia Inicial	Dia Final	pH	Pb (mg/L)	Biolixiviado (%)
1	6	7	2,32	2,11	82,74 %
2	6	8	2,13	1,97	77,25 %
3	6	9	1,95	3,44	134,90 %
4	6	10	1,96	3,89	152,54 %
5	6	11	1,93	3,87	151,76 %
6	6	12	1,92	3,31	129,80 %

Já os valores dos frascos de sacrificio no decorrer dos 6 dias de experimentos, que tiveram a amostra II inserida após 5 dias de incubação, apresentaram uma média de pH de $3,09 \pm 0,85$ mg/L e 121,49 % de biolixiviação. O intervalo de concentração calculado se encontra de acordo com a aguardada concentração de chumbo. No último dia de ensaio, foi realizada a contagem das células por câmara de Neubauer, obtendo uma concentração de $2,30 \times 10^8$ de números de células/mL.

4.5.2.3 Biolixiviação *Acidithiobacillus ferrooxidans* sem ajuste de pH (meio modificado)

Neste ensaio foi realizado o teste da biolixiviação da amostra II pelas *A. ferrooxidans* com adição de extrato de levedura no seu meio de cultura. O experimento foi realizado nas mesmas condições do ensaio 3.8.5. Após o processo todas as amostras foram lidas no EAAC. Os resultados em relação à quantidade de dias estão nas Tabelas 4.11 e 4.12.

Tabela 4.11: Biolixiviação da amostra II colocada no primeiro dia de incubação.

Amostra	Dia Inicial	Dia Final	pH	Pb (mg/L)	Biolixiviado (%)
1	1	6	3,10	$3,09 \pm 0,99$	$121,17 \pm 39,09$ %
2	1	12	3,33	2,24	87,84 %

Nos frascos que tiveram a Amostra II adicionada no primeiro dia de incubação das *A. ferrooxidans*, a média dos valores foi de $3,09 \pm 0,99$ mg/L, valor este próximo da concentração esperada de 2,55 mg/L, diferença possivelmente explicada devido à não homogeneidade da amostra II.

Tabela 4.12: Biolixiviação da amostra II pelas *A. ferrooxidans* com meio com levedura da amostra II colocada após 5 dias de incubação das bactérias.

Amostra	Dia Inicial	Dia Final	pH	Pb (mg/L)	Biolixiviado (%)
1	6	7	2,46	1,35	92,15 %
2	6	8	2,33	2,37	92,94 %
3	6	9	1,93	3,19	125,09 %
4	6	10	1,83	2,89	152,54 %
5	6	11	1,96	3,11	161,17 %
6	6	12	1,96	2,54	138,82 %

As amostras resultaram em concentração média de $2,57$ mg/L $\pm 0,67$ mg/L. Assim como no ensaio da condição 6, a contagem das células por câmara de Neubauer resultou em $2,00 \times 10^8$ de números de células por mL. Os frascos de sacrifício apresentaram média de 127,12 % de concentração de chumbo.

Ao utilizar o extrato de levedura o intuito é de crescimento da biomassa e da recuperação de metais, porém no ensaio realizado com o extrato não ocorreram diferenças significativas de melhorias. Observou-se que o emprego ou não do extrato de levedura nas *A. ferrooxidans* não interfere significativamente na eficiência da biolixiviação destas na amostra II do pó das PCIs.

O emprego do extrato de levedura, além de ser um composto com alto valor monetário, acarreta dificuldades na execução dos experimentos por ser um composto rico em carbono e que aumenta as chances de contaminação, principalmente por fungos. Portanto, optou-se pela não utilização do extrato desde a incubação nos próximos experimentos, sendo adicionada somente ao incluir a cultura mista no ensaio. Deste modo, o extrato de levedura só seria utilizado uma vez, e não duas.

Nos ensaios de biolixiviação seguidos por remoção pela cultura mista, o extrato de levedura foi inserido no ensaio apenas quando a cultura mista foi inserida, juntamente com seu meio de cultura. De tal forma, as *A. ferrooxidans* já irão ter realizado sua função de biolixiviação diminuindo as possíveis interferências.

4.5.3 Biolixiviação com *A. ferrooxidans* seguida por biorremoção por cultura mista em biorreatores com e sem aplicação de campo magnético

4.5.3.1 Biolixiviação com ajuste de pH

Para o ensaio 4.6.1, foi realizada primeiro a biolixiviação da amostra II pelas *A. ferrooxidans* seguida pela remoção pela cultura mista em biorreatores, sendo um deles submetido a campo magnético. No momento de sua incubação, as *A. ferrooxidans* tiveram pH ajustado para 1,80.

Os metais alumínio, cobre e chumbo foram avaliados com as concentrações esperadas de: 2,55 mg/L para chumbo, 273,00 mg/L para alumínio e 74,20 mg/L para cobre. A Tabelas 4.13 apresenta os resultados das concentrações dos metais ao final do experimento de biolixiviação com ajuste inicial de pH.

Tabela 4.13: Concentrações esperadas e encontradas dos metais alumínio, cobre e chumbo relacionados com a eficiência da biolixiviação.

Elemento	Esperado (mg/L)	Concentração (mg/L)	Biolixiviado (%)
Alumínio	273,00	5,55	2,03 %
Cobre	74,20	29,78	40,13 %
Chumbo	2,55	2,08	81,56 %

Neste experimento a biolixiviação do metais alcançou resultados de 2,03 % para a biolixiviação do Alumínio, bem abaixo do experimento preliminar de biolixiviação. No entanto, como a biolixiviação do chumbo alcançou 81,56 % optou-se por avaliar a biorremoção dos metais pela cultura mista com e sem a presença de campo magnético em biorretor.

Tabela 4.14: Condições de experimento para biolixiviação seguida por remoção – com ajuste de pH na biolixiviação.

Tempo (h)	Biorreator sem campo magnético			Biorreator com campo magnético		
	pH	SSV (g/L)	N de colônias (UFC/mL)	pH	SSV (g/L)	N de colônias (UFC/mL)
0	4,00	8,20	1,30 x 10 ⁹	4,00	7,50	1,10 x 10 ⁹
6	5,11	-	-	5,06	-	-
12	5,26	-	-	5,58	-	-

24 5,37 8,10 1,10 x 10⁹ 6,03 7,90 1,20 x 10⁹

A concentração de sólidos voláteis indicou que a cultura permaneceu com praticamente a mesma concentração ao longo do experimento. O número de colônias indicou o mesmo compartamento de estabilidade da cultura. O não crescimento da cultura durante o experimento ocorreu provavelmente devido à toxicidade do meio.

As Figuras 4.6 e Figura 4.7 apresentam as concentrações e remoções de cobre e chumbo para os experimentos nos reatores com e sem aplicação de campo magnético.

O Alumínio alcançou 100,00 % de remoção em 6 h nos reatores com e sem aplicação de campo magnético.

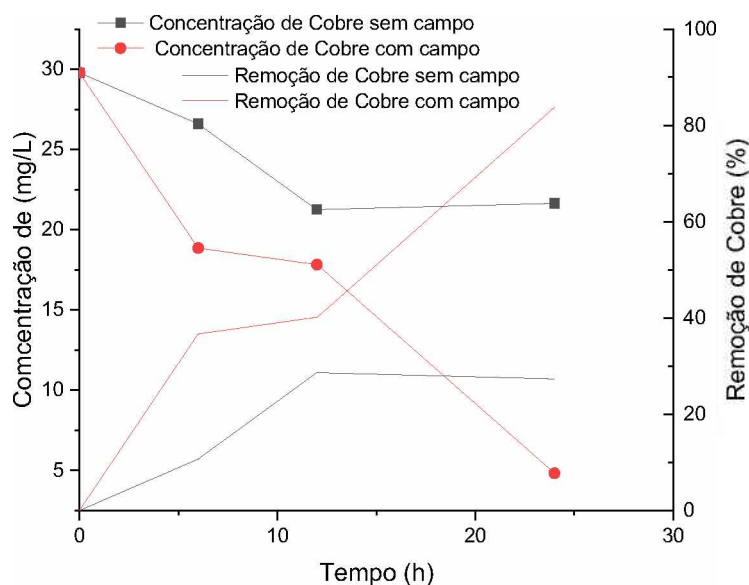


Figura 4.6: Concentrações e remoções de Cobre para o experimento com ajuste do pH no experimento de biolixiviação.

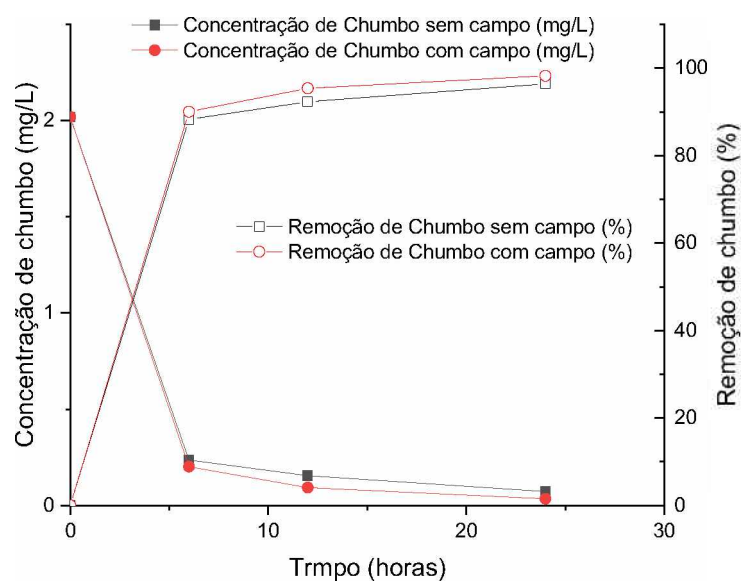


Figura 4.7: Concentrações e remoções de chumbo para o experimento de biolixiviação com ajuste inicial do pH.

As maiores diferenças de valores de remoção entre os dois biorreatores neste ensaio foram referentes ao cobre. Apesar de não ter apresentado remoção de 100,00 %, a biorremoção no biorreator com a presença de campo magnético foi de 83,81 %, totalizando 56,47 % de diferença entre os biorreatores. Utimura et al. (2018) avaliando a biolixiviação bacteriana de cobre de PCIs com *Acidithiobacillus ferrooxidans* verificaram um crescimento bacteriano que atingiu a maior concentração celular após 3 dias de inoculação a 30 °C e 170 RPM em pH 1,80. Nestas condições a lixiviação bacteriana de PCIs permitiu concluir que a *Acidithiobacillus ferrooxidans* apresentou uma extração de cobre de 100,00 % em 8 dias.

Lebkowska et al. (2011) utilizaram campo magnético estático na biodegradação de formaldeído por lodos ativados em águas residuais sintéticas e constataram diminuição da DQO 26,00 % maior nas amostras expostas ao campo magnético. No presente estudo a utilização do campo magnético também impactou na atividade microbiana, resultando em maiores remoções em todos os metais estudados, com exceção do alumínio que obteve remoções iguais nos dois biorreatores.

Assim como em Dias (2018), embora a contagem de viáveis tenha se mantido na mesma ordem de grandeza, observou-se maior remoção do Cr (VI) do efluente sintético

quando este foi submetido ao campo magnético. Isto sugere que os microrganismos mais resistentes são selecionados quando submetidos ao campo magnético.

Ye et al. (2017) obtiveram resultados em que o pH inicial e as concentrações sólidas influenciaram o efeito da biolixiviação na recuperação de metais, demonstrando boa combinação entre biolixiviação e lixiviação de salmoura e possivelmente altamente eficaz para a recuperação de chumbo, zinco e outros metais.

Como neste experimento a cultura *A. ferrooxidans* cresceu já com o pH ajustado para 1,80, e tal procedimento pode interferir na sua atividade de biolixiviação, o próximo ensaio, foi realizado sem este ajuste de pH no crescimento das bactérias.

4.5.3.2 Biolixiviação sem ajuste de pH

Neste experimento foi realizada primeiramente a biolixiviação da amostra II pelas *A. ferrooxidans* e posterior biorremocão pela cultura mista em biorreatores, sendo um deles submetido a campo magnético. Porém, no momento de sua incubação, as *A. ferrooxidans* não tiveram pH ajustado para 1,80, deixando assim sua atividade microbiana sem interferências.

O acompanhamento da biolixiviação no decorrer de 7 dias apresentou uma concentração de 1,56 mg/L de chumbo representando 61,18 % de biolixiviação, e uma concentração de 17,17 mg/L, correspondendo a 23,14 % de cobre biolixiviado.

Após os 7 dias de biolixiviação, o resultante foi realocado nos biorreatores com e sem campo magnético, com cultura mista e o meio de cultura desta. A Tabela 4.15 mostra os resultados de variação de pH, sólidos voláteis e de número de células no experimento de biorremocão do cobre e do chumbo.

Rouchalova et al. (2020) estudaram a viabilidade de recuperação de metais pesados do sedimento de lodo de mina por extração bacteriana e os resultados indicaram um grande potencial de recuperação de Fe, Zn, Cu e Pb dos resíduos de mineração por lixiviação biológica com altas eficiências de extração de metais pesados por biolixiviação de bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Tabela 4.15: Valores de pH, sólidos voláteis e de número de células para o experimento de biorremediação de cobre e chumbo sem ajuste de pH no processo de biolixiviação.

Tempo (h)	Biorreator sem campo magnético			Biorreator com campo magnético		
	pH	SSV (g/L)	N de colônias (UFC/mL)	pH	SSV (g/L)	N de colônias (UFC/mL)
0	5,52	4,80±0,41	2,0 x 10 ¹¹	5,44	5,20±0,46	3,0 x 10 ¹¹
5	5,59	-	-	5,62	-	-
24	5,84	-	-	5,93	-	-
48	5,08	5,50±0,52	1,0 x 10 ⁹	5,55	6,10±0,68	2,0 x 10 ⁹

Os sólidos voláteis indicaram estabilidade na cultura mista, mas o número de células diminuiu, indicando que maior parte da biorremediação foi provavelmente devido a processos de adsorção, pois tem-se uma concentração de voláteis em torno de 5,00 g/L.

Abraham, Chatterjee e Sharma (2020) isolaram *Bacillus licheniformis* JAJ3 de amostra de solo coletada ao redor da margem do rio em Varanasi, Índia, e em estudos preliminares, concluíram que a cepa JAJ3 pode tolerar cobre, chumbo e níquel, e que estudos de bioacumulação revelaram alta eficiência do *Bacillus licheniformis* JAJ3 em acumular metais pesados.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram os resultados das concentrações e de remoções do chumbo e do cobre após os experimentos de biorremediação com cultura mista.

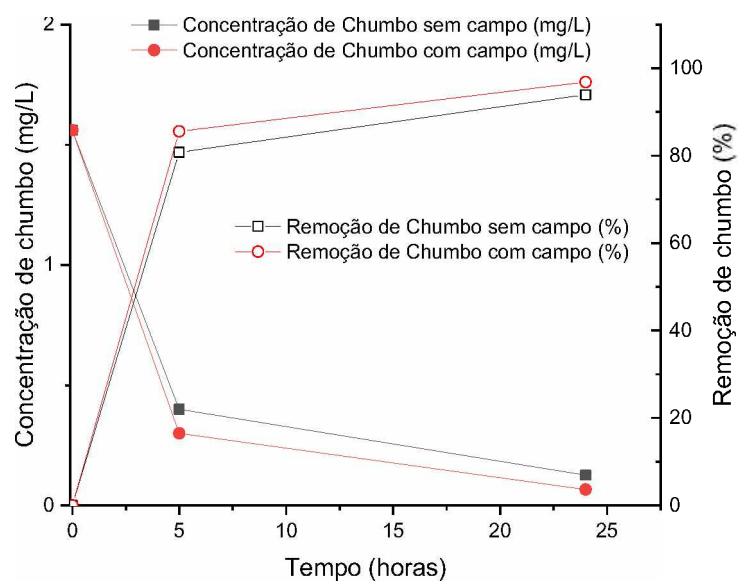


Figura 4.8: Concentração e remoções de chumbo nos biorreatores com e sem campo magnético no decorrer de 24 h.

O biorreator com campo magnético apresentou em 24 h uma biorremoção de 91,92 % enquanto no mesmo período tivemos uma biorremoção de 95,77 % para o reator com a presença do campo magnético.

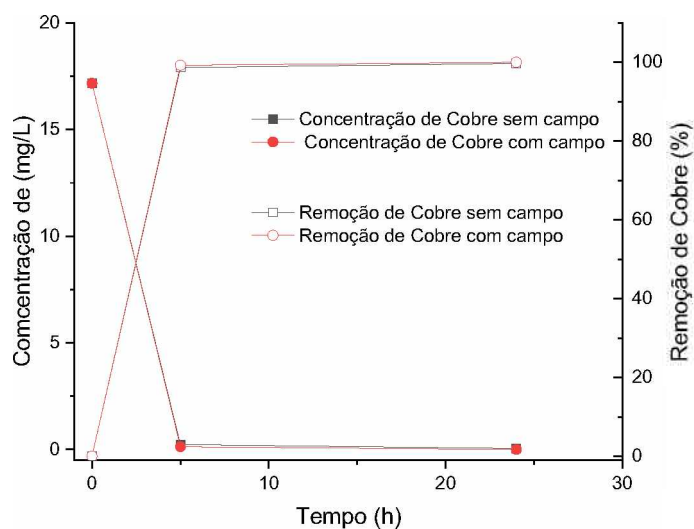


Figura 4.9: Concentração e remoções de cobre nos biorreatores com e sem campo magnético no decorrer de 24 h.

Ambos os biorreatores conseguiram realizar a remoção da concentração de cobre, porém no reator com campo magnético essa remoção foi de 100,00 %. No biorreator sem a aplicação de campo magnético a remoção foi de 99,74 %. Para o cobre nestas condições de frequência de 5 Hz aplicados em 5 h já haviam sido atingidas remoções de 98,64 % e 99,26 % para os biorreatores sem e com aplicação de campo magnético.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 é possível avaliar a queda nas concentrações de chumbo e de cobre, indicando a ocorrência de biorremoção em ambos os reatores. A presença do campo magnético tanto nos biorreatores de remoção de chumbo quanto de remoção de cobre indicou pouca variação nestes experimentos. O chumbo também obteve melhores respostas de biorremoção com a aplicação do campo magnético com frequência de 5 Hz, ao final das 24 h de biorremoção de um biorreator em relação ao outro.

Ji et al. (2010) estudaram o efeito do campo magnético gerado por ímãs permanentes na capacidade de biodegradação orgânica de bactérias em lodos ativados para tratamento de esgotos. Os resultados mostraram remoção da DQO das águas residuais em aproximadamente 35%, na faixa de pH de 6,00 a 10,00, quando houve exposição ao campo magnético. Sem exposição ao campo magnético, o valor máximo da eficiência de remoção de DQO foi de aproximadamente 20,00 % dentro da faixa de pH de 7,00 a 8,00. Em faixas diferentes de pH, os valores de 78,00 % de remoção foram menores. Ji et al. (2010) constataram que a capacidade de biodegradação das bactérias de lodos ativados poderia ser aumentada pela exposição ao campo magnético. A aclimação das bactérias no campo magnético ou a exposição das bactérias ao campo magnético durante o processo de degradação, ou ainda ambos os processos, podem melhorar os resultados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PROPOSTAS TECNOLÓGICAS

A partir dos experimentos realizados a fim de estudar a biolixiviação de chumbo contido em resíduos de placas de circuito impresso de computadores por *Acidithiobacillus ferrooxidans* e sua biorremocão com cultura mista submetida a campo magnético, possibilitaram as seguintes conclusões:

- ✓ Após a análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raio-x, verificou-se a presença de 0,12% de chumbo nas placas de circuito impresso. A variação a partir da diminuição dos 2 % de chumbo citados na literatura já era esperada, uma vez que no presente trabalho as placas foram avaliadas por completas, junto com resistores e capacitores também.
- ✓ A separação da amostra bruta das PCIs (Amostra I) da amostra com quantidade de ferro reduzido (Amostra II) se mostrou eficiente com a utilização do ímã de neodímio. Dados do FRX indicaram queda de 11,97 % na Amostra I para 2,17 % \pm 0,03 na Amostra II.
- ✓ A digestão com ácido nítrico segundo a NBR 9898 para leituras da concentração de chumbo pelo espectrômetro de absorção atômica em chamas só se mostrou necessária quando utilizado o chumbo proveniente das PCIs, em oposição a quando foram lidas amostras com acetato de chumbo não foi necessária.
- ✓ A partir da retirada do ferro com ímã de neodímio da amostra I, outros metais que deveriam ter tido suas proporções aumentadas, sofreram quedas nas suas proporções, sendo o caso dos seguintes metais: zinco (0,55 % para 0,45 %); níquel (0,29 % para 0,06 %); cromo (0,19 % para 0,03 %); e manganês (0,12 % para 0,09 %). Tais variações indicam que outros metais podem ter sido removidos na etapa de remoção do ferro.
- ✓ A partir dos ensaios de digestões, concluiu-se que a água régia foi o melhor ácido lixiviante para as PCIs em relação ao ácido sulfúrico, com valores de

concentrações de metais maiores. Os valores máximos obtidos para chumbo foram de $0,30 \pm 0,04$ mg/L com a água régia e $0,01 \pm 0,00$ mg/L para o ácido sulfúrico.

- ✓ Em relação aos Aparatos A e B, as concentrações dos ensaios realizados no segundo obteve resultados mais representativos. No Aparato A, a maior concentração de chumbo obtida foi de $0,09 \pm 0,03$ mg/L, em contrapartida ao valor de $0,30 \pm 0,04$ mg/L alcançados pelo Aparato B.
- ✓ Os experimentos de biolixiviação de chumbo a partir das PCIs com a cultura mista indicaram que esta ainda não estava apta a realizar a biolixiviação, com valores de 10,28 % de biolixiviação no biorreator sem campo magnético e 24,28 % no biorreator com a aplicação de campo magnético. Tais resultados evidenciam que os experimentos realizados neste trabalho ainda são preliminares no assunto e que a área requer maior estudo e aprofundamento.
- ✓ A utilização das bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* se mostrou eficiente quanto à biolixiviação das PCIs, com valores de biolixiviação de até 94,67 % para o alumínio, 78,63 % e 127,18 % para o chumbo, ressaltando a heterogenidade das amostras estudadas.
- ✓ Os experimentos nos biorreatores com a presença de campo magnético apresentaram melhores remoções para todos os metais analisados, em relação aos experimentos sem aplicação de campo. Apesar das melhores remoções, a concentração do chumbo não se diferenciou significativamente, também devido à utilização de baixas concentrações de tal metal. Já para as remoções de cobre, a diferença de remoção foi mais significativa, alterando até de 56,47 % no biorreator sem o campo magnético e 83,81 % no biorreator com campo magnético.
- ✓ Os testes referentes à adaptação das bactérias acidófilas com a inserção do extrato de levedura demonstraram não impactar significativamente na eficiência da biolixiviação, preferindo-se então a realização do processo sem a sua adição, devido ao alto custo deste insumo e as maiores chances de contaminação das bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Algumas propostas tecnológicas podem ser sugeridas após a finalização deste trabalho:

- ✓ Realizar a ruptura das células microbianas para verificar se a quantidade dos metais retidos nas células pelo experimento com campo magnético foi maior em comparação ao experimento sem campo magnético, para indicar a possibilidade de recuperação deste metal.
- ✓ Identificar das bactérias e os fungos presentes na cultura mista, de modo a isolar os micro-organismos mais resistentes e tolerantes aos metais, de modo a remover 100,00 % e em menor tempo.
- ✓ Realizar os experimentos de biolixiviação com as bactérias acidófilas sem a adição de ferro no inóculo com as amostras I e II do pó das PCIs.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL- Associação Brasileira do Alumínio - Alumínio brasileiro: soluções para uma vida sustentável / Associação Brasileira do Alumínio – São Paulo : Associação Brasileira do Alumínio, 2017.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ABRAHAM, J.; CHATTERJEE, A.; Sharma, J. Isolation and Characterization of a New *Bacillus licheniformis* Strain for Bioleaching Heavy Metals, *J Appl Biotechnol Rep.* 2020 Sep;7(3):139-144

AGRAWAL, S., SINGH, R.K., MURTAZA, Q., 2015. A literature review and perspectives in reverse logistics. *Resour. Conserv. Recycl.* 97, 76–92.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Chumbo, 2008. Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3981. Acesso em: 01/03/2021.

AMOOZEGAR, M. A.; GHASEMI, A.; RAZAVI, M. R.; NADDAF, S. Evaluation of hexavalent chromium reduction by chromate-resistant moderately halophile, *Nesterenkonia* sp. strain MF2. *Process Biochemistry*, v. 42, p. 1475–1479, 2007.

ANDRADE, R. “Caracterização e Classificação de Placas de Circuito Impresso de Computadores como Resíduos Sólidos”. Campinas, 2002. Tese (Faculdade de Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas.

APHA, AWWA & WEF. In Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., & Clesceri, L. S. (Eds.), *Standard Methods for the examination of water & wastewater* (21st Edition), Washington, D. C.: American Water Works Association; American Public Works Association; Water Environment Federation, 2005.

ARAUJO, M.V.F., OLIVEIRA, U.R., MARINS, F.A.S., MUNIZ JR., J., 2015. Cost assessment and benefits of using RFID in reverse logistics of waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Inf. Technol. Quant. Manage.* 55 (6), 688–697.

ARSHADI, M., & MOUSAVI, S. M. (2015). Enhancement of simultaneous gold and copper extraction from computer printed circuit boards using *Bacillus megaterium*. *Bioresource Technology*, 175, 315-324. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.083>

ARSHADI, M., MOUSAVI, S.M. Multi-objective optimization of heavy metals bioleaching from discarded mobile phone PCBs: Simultaneous Cu and Ni recovery using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Sep. Purif. Technol.* 147, 210–219, 2015.

ASSAVAPOKEE, T., WONGTHATSANEKORN, W., 2012. Reverse production system infrastructure design for electronic products in the state of Texas. *Comput. Ind. Eng.* 62, 129–140.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br> Acesso em: 19/06/2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. São Paulo, 2017. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br> Acesso em: 19/06/2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

BALDÉ CP, FORTI V, GRAY V, KUEHR R, and STEGMANN P. 2017. “The Global E-Waste Monitor 2017”. Edited by United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU), and International Solid Waste Association (ISWA). United Nations University. Bonn/Geneva/Vienna. <https://globalewaste.org/wp-content/uploads/2018/10/Global-E-waste-Monitor-2017.pdf>

BALDÉ, C.P., FORTI, V., GRAY, V., KUEHR, R., & STEGMANN, P. (2017). The Global E-Waste Monitor 2017. Bonn/Genebra/Viena: United Nations University. Recuperado de www.itu.int/en/ITU-D/Climate-Change/Documents/GEM%202017/Global-E-waste%20Monitor%202017%20.pdf.

BARBOSA. Sandra M. M. Gestão de Resíduos: Classificação. Lixo.com.br, [Pelotas], 2000. Disponível em: <http://www.lixo.com.br/content/view/143/250/>. Acesso em: 01 jun. 2019.

BIRLOAGA, I.; DE MICHELIS, I.; FERELLA, F.; BUZATU, M. & VEGLIÒ, F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management* 33 (2013) 935–941.

Biswas, R.K., Karmakar, A.K., Kumar, 2016. Recovery of manganese and zinc from spent Zn–C cell poder: Experimental desing of leaching by sulfuric acid solution containing glucose. *Waste Manage.* 51, 174-181, 2016.

BORGES, SIMONE SOARES DE OLIVEIRA, 1964-Estratégias analíticas para a determinação direta de alumínio, chumbo e cobre em amostras de bebidas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite / Simone Soares de Oliveira Borges. - 2016. 96 f.:il.

BOSECKER, K. Microbial leaching in environmental clean-up programmes. *Hydrometallurgy*, v 59, p 245–248, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00163-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00163-8).

BOUZON, M., GOVINDAN, K., RODRIGUEZ, C., CAMPOS, L., 2016. Identification and analysis of reverse logistics barriers using fuzzy Delphi method and AHP. *Resour. Conserv. Recycl.* 108, 182–197.

BRANDL, H., FARAMARZI, M. A. Microbe-metal-interaction for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste. *China Particuology*, v. 4, n.2, p.93-97, 2006.

BRASIL, 2010. Decreto nº 7.404, De 23 De Dezembro De 2010. Regulamenta a Lei nº 12.305, De 2 De Agosto De 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Official Website:http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/Decreto/D7404.htm (Accessed 15 de Janeiro 2021).

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20072010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em 18 out. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Ações Programáticas estratégicas. Atenção à saúde dos trabalhadores expostos ao chumbo metálico. Brasília: editora do Ministério da Saúde; 2006.

BRIERLEY, C. L. Bacterial leaching. *CRC critical reviews in microbiology*, v. 6, n. 3, p. 207–206I, 1978. <https://doi.org/10.3109/1040841780909062>

BRUNDLE CR, EVANS CA, WILSON S. *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces and thin films.*, Stoneham: Butterworth-Heinemann; 1992.

BRYAN, C.G., WATKIN, E.L., MCCREDDEN, T.J., WONG, Z.R., HARRISON, S.T.L., KAKSONEN, A.H. The use of pyrite as a source of lixiviant in the bioleaching of electronic waste. *Hydrometallurgy* 152, 33–43., 2015.

CAIADO, N., GUARNIERI, P., XAVIER, L.H., CHAVES, G.L.D., 2017. A characterization of the Brazilian market of reverse logistic credit (RLC) and an analogy with the existing carbon credit market. *Resour. Conserv. Recycl.* 118 (7), 47–59.

CAMARGO, F. A. O.; OKEKE, B. C.; BENTO, F. M.; FRANKENBERGER, W. T. Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *Applied Soil Ecology*, v. 29, p. 193–202, 2005.

CAYUMIL, R., KHANNA, R., RAJARAO, R., MUKHERJEE, P. S., & SAHAJWALLA, V. (2016). Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. *Waste Management*, 57, 121-130. DOI:[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.WASMAN.2015.12.004](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.004)

CHANCEREL P, MESKERS CE, HAGELÜKEN C, POTTER VS. Assessment of precious metal flows during preprocessing of waste electrical and electronic equipment. *Journal of Industrial Ecology* 2009a; 13(5): 791-810.

CHANCEREL P. Substance flow analysis of the recycling of small waste electrical and electronic equipment: An assessment of the recovery of gold and palladium. *Papierflieger* 2009b.

CHÂTELLIER, X., & FORTIN, D. *Chemical Geology*, 212, 209–228, 2004.

CHEN, M., ZHANG, S., HUANG, J., CHEN, H. Lead during the leaching process of copper from waste printed circuit boards by five typical ionic liquid acids. *J. Clean. Prod.* 95, 142–147., 2015.

CHEN, Z.; YANG, M.; SHI, Q.; KUANG, X.; JERRY QI, H.; WANG, T., Recycling Waste Circuit Board Efficiently and Environmentally Friendly through Small-Molecule Assisted Dissolution, *Scientific Reports*, (2019) 9:17902 | <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54045-w>.

CHEUNG, K. H.; GU JI-D. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 59, p. 8-15, 2007.

CHI, T.D., LEE, J.-C., PANDEY, B.D., YOO, K., JEONG, J. Bioleaching of gold and copper from waste mobile phone PCBs by using a cyanogenic bacterium. *Miner. Eng.* 24, 1219–1222, 2011.

CHOI, M-S., CHO, K-S., KIM, D-S., KIM, D-J. Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *J. Environ. Sci. Health, Part A, Environ. Sci. Eng. Toxic. Hazard*, v. A39, n.11, p. 1-10, 2004.

CHOI, M-S., CHO, K-S., KIM, D-S., KIM, D-J. Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *J. Environ. Sci. Health, Part A, Environ. Sci. Eng. Toxic. Hazard*, v. A39, n.11, p. 1-10, 2004.

CHOUDHARI, R., SATHWARA, N. G., SHIVGOTRA, V. K., PATEL S., RATHOD, R. A., SHAIKH, S.M., SHAIKH, I., DODIA, S. D., PARIKH, J., & SAIYED, H. N. (2010) Study of lead exposure to children residing near a lead–zinc mine. *Indian J Occup Environ Med.*, 14(2), 58–62.

COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL HEALTH (2005). Lead Exposure in Children: Prevention, Detection, and Management. *Pediatrics* 116(4), 1036-1046.

COSTI, H. T. Análises químicas semiquantitativas por espectroscopia de Raio-x por dispersão de energia (EDS). In: POTIGUARA, R. C. V.; SILVA, R. J. F.; KIKUCHI, T. Y. P. S.; LUCAS, F. C. A.; MACEDO, E. G. (Org.). *Estruturas vegetais em microscopia eletrônica de varredura*. Belém, PA: Museu Paraense Emilio Goeldi: Universidade do Estado do Pará, 2013.

CUCCHIELLA, F., D'ADAMO, I., LENNY KOH, S. C. & ROSA, P. RECYCLING OF WEEES: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51, 263–272, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010> (2015).

CUI, J., & FORSSBERG, E. (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 99(3), 243-263. doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X)

D'ADAMO, I.; FERELLA, F.; GASTALDI, M.; MAGGIORE, F.; ROSA, P.; TERZI, S. Towards sustainable recycling processes: Wasted printed circuit boards as a source of economic opportunities. *Resour. Conser. Recy.* 2019, 149, 455–467.

DA SILVA, C S M, ZEBA, G T C; DA ROCHA, C M R.; GISMONTI, T.R.; AFONSO, J.C.; DA SILVA, R.S.; VIANNA, C.A. E MANTOVANO, J. L. Processing of a metal concentrate from ground waste printed circuit boards in acidic media using hydrogen peroxide as oxidant, *Química Nova*, Publicado Online, 2020.

DA SILVA, *Química analítica aplicada ao estudo do chumbo Psico*, Porto Alegre, PUCRS, v. 44, n. 4, pp. 571-580, out./dez. 2013

DABIJA-WOLTER G, CIMPAN MR, COSTEA DE, JOHANNESSEN AC, SØRNES S, NEPPELBERG E, ET AL. *Fusobacterium nucleatum* enters normal human oral fibroblasts in vitro. *J Periodontol* 2009; 80:1174-83.

DAMASCENO, O. I. DE C.; REIS, C.; REIS, E. L.; BELLATO, C. R.; FIDÊNCIO, P. H. Avaliação da biodisponibilidade de metais pesados após vermicompostagem em presença de lixo eletrônico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Vol 39 no 6 Viçosa Nov./Dez, 2015.

DAMRONGSIRI S, VASSANADUMRONGDEE S, TANWATTANA P (2016) Heavy metal contamination characteristic of soil inWEEE (waste electrical and electronic equipment) dismantling community: a case study of Bangkok, Thailand. *Environ Sci Pollut Res* 23:17026–17034. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6897-5>

DANTAS, E. R. B. Política Nacional de resíduos sólidos: A responsabilidade social e empresarial pelo ciclo de vida dos celulares. Monografia. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba. 145p. 2010.

DAS, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption — A review. *Hydrometallurgy*, 103(1), 180-189. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.016>

DE CAPITANI. Diagnóstico e tratamento da intoxicação por chumbo em crianças e adultos. *Medicina*. 2009;42(3):319-329.

DE OLIVEIRA, MARIA APARECIDA SANTOS; DE MIRANDA, MARIA GERALDA. Lixo e os problemas ambientais. *lex Cult Revista do CCJF*, [S.l.], v. 3, n. 2, p. 125-146, out. 2019. ISSN 2594-8261. Disponível em: <<http://revistaauditorium.jfrj.jus.br/index.php/LexCult/article/view/267>>

DERMOU, E.; VELISSARIOU, A.; XENOS, D.; VAYENAS, D. V. Biological chromium (VI) reduction using a trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, v. B126, p. 78–85, 2005.

DIAO, B., WU, Q., & ZHU, Y. (2011). Impact of chronic lead poisoning on learning and memory in rats. *Modern Preventive Medicine*, 8, 1417-1418.

DIAS, R. M., Efeitos do campo magnético estático em cultura mista para biorredução de efluente contaminado com cromo hexavalente, Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

DIAS, ROSELI M. ; DA COSTA, ERNANE J.X.; CARDOSO, VICELMA L. ; DE RESENDE, MIRIAM M. . Interference of a magnetic field generated by circular magnets in the retention of chromium by microbial cells and in the morphology of a mixed culture during the bio-removal of chromium from effluent. *CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING*, v. 154, p. 108019, 2020.

DIAS, ROSELI M.; SILVA, JESSICA G. ; Cardoso, Vicelma L. ; de Resende, Miriam M. . Removal and desorption of chromium in synthetic effluent by a mixed culture in a bioreactor with a magnetic field. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES*, v. 91, p. 151-159, 2020.

DINI, L.; ABRRO, L. Bioeffects of moderate-intensity static magnetic fields on cell cultures. *Micron*, v. 36, p. 195-217, 2005.

DIXITA, S., BADGAIYANBA, A.J., 2016. Towards improved understanding of reverse logistics –examining mediating role of return intention. *Resour. Conserv. Recycl.* 107,115–128.

DUAN, C. L., DIAO, Z. J., ZHAO, Y. M., & HUANG, W. (2015). Liberation of valuable materials in waste printed circuit boards by high-voltage electrical pulses. *Minerals Engineering*, 70, 170-177. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.018>

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

EL-GHAWI, U.; VADJA, N.; PÁTZAY, GY. Determination of some trace elements in natural and fertilized Libyan soils using INAA and ED-XRF, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241 (1999) 605-610.

FANGFANG LIU , WEIPING CHEN , BINGBING WAN , HUANDA CHEN , ZICHENG LING , ZHIPING CHEN & ZHIQIANG FU (2020): Recovery of high-grade copper from metal-rich particles of waste printed circuit boards by ball milling and sieving, *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2020.1795932

FERRAZ, J. L. Modelo para avaliação da gestão municipal integrada de resíduos sólidos urbanos. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2008. 241 p.

FLANDINET, L., TEDJAR, F., GHETTA, V., & FOULETIER, J. (2012). Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214, 485-490. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.037>

FLANDINET, L., TEDJAR, F., GHETTA, V., FOULETIER, J. Metals recovering from wasteprinted circuit boards (WPCBs) using molten salts. *J. Hazard. Mater.* 213–214,485–490, 2012.

FOELSTER, A., ANDREW, S., KROEGUER, L., BOHR, P., DETTMER, T., BOEHME, S., HERRMANN, C., 2016. Electronics recycling as an energy efficiency measure e a Life Cycle Assessment (LCA) study on refrigerator recycling in Brazil. *J. Clean. Prod.* 129, 30–42.

FORTI V., BALDÉ C.P., KUEHR R., BEL G. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam. ISBN Digital: 978-92-808-9114-0 ISBN Print: 978-92-808-9115-7.

FORTI, V. O crescimento do lixo eletrônico e suas implicações globais, Panorama setorial da Internet, Número 4, Dezembro, 2019.

FORTI, V., BALDÉ, C. P., & KUEHR, R. (2018). E-Waste Statistics Guidelines on Classification, Reporting and Indicators. Bonn: ViE–SCYCLE, United Nations University.

FREITAS, EVS, ARAÚJO DO NASCIMENTO, C. W.; BIOND, C.M. SILVA, J.P.S.; SOUZA, A.P., Dessorção e Lixiviação de Chumbo em Espodossolo Tratado com Agentes Quelantes. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:517-525, 2009.

GADD, G. M. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, v. 46, n. 8, p. 834–840, 1990.

GANDOLFI MG, SAURO S, MANNOCCI F, WATSON TF, ZANNA S, CAPOFERRI M, ET AL. New tetrasilicate cements as retrograde filling material: an in vitro study on fluid penetration. *J Endod* 2007; 33:742-5.

GENG, H.;XU, Y.; ZHENG, L.; GONG, H.; LINGLING DAI, L.; DAI, X. AN overview of removing heavy metals from sewage sludge: Achievements and perspectives, *Environmental Pollution* 266 (2020) 115375.

GHISOLF, V., CHAVES, G., SIMAN, R., XAVIER, L., 2016. System dynamics applied to closed loop supply chains of desktops and laptops in Brazil: a perspective for social inclusion of waste pickers. *Waste Manage.* 60, 14–31.

GRANATA, G.; MOSCARDINI, E.; PAGNANELLI, F.; TRABUCCO, F.; TORO, L. Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. *Journal of Power Sources*, v. 206, p. 393–401, 2012.

GSMA. 2020. “GSMA CleanTech e-waste policy study”. <https://www.gsma.com/mobilefordevelopment/cleantech/e-waste/>.

- GU, C.Y., WU, Y., XU, M., WANG, H., ZUO, T., 2016. The stability and profitability of the informal WEEE collector in developing countries: a case study of China. *Resour. Conserv. Recycl.* 107, 18–26
- GU, T., RASTEGAR, S.O., MOUSAVI, S.M., LI, M., ZHOU, M., 2018. Advances in bioleaching for recovery of metals and bioremediation of fuel ash and sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 261, 428e440.
- GU, X.Y., WONG, J.W.C., TYAGI, R.D., 2017. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge for land application. *Curr. Dev. Biotechnol. Bioeng.: Solid Waste Manag.* 241e265.
- GUARNIERI, P., SILVA, L., LEVINO, N., 2016. Analysis of electronic waste reverse logistics decisions using Strategic Options Development Analysis methodology: a Brazilian case. *J. Clean. Prod.* 133, 1105–1117.
- GUO, Q; YUE, X.; WNG, M; LIU, Y. Pyrolysis of scap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed. *Powder Technology*, vol. 198, p.422-428, 2010.
- HAO CUI, H.; ANDERSON, C. Hydrometallurgical Treatment of Waste Printed Circuit Boards: Bromine Leaching, *Metals* 2020, 10, 462; doi:10.3390/met10040462
- HE, Y. & XU, Z. Recycling gold and copper from waste printed circuit boards using chlorination process. *RSC Advances* 5, 8957–8964, <https://doi.org/10.1039/c4ra16231e> (2015).
- HOFFMANN, J. E. (1992). Recovering precious metals from electronic scrap. *JOM*, 44(7), 43–48. doi:10.1007/bf03222275
- HOQUE, M.E., PHILIP, O.J., 2011. Biotechnological recovery of heavy metals from secondary sources dan overview. *Math. Sci. Eng.* 31 (2), 57e66.
- HOSSAIN, R., NEKOU EI, R., MANSURI, I., & SAHAJWALLA, V. (2018). Sustainable Recovery of Cu and Sn from Problematic Global Waste: Exploring Value from Waste Printed Circuit Boards (Vol. 7).
- HUANG, K., GUO, J., & XU, Z. (2009). Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 399-408. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.051
- HUANG, K., GUO, J., XU, Z., 2009. Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in China. *J. Hazard. Mater.* 164 (2e3), 399e408.
- ICZ -INSTITUTO DE METAIS NÃO-FERROSOS, Chumbo. 2018. Disponível em <http://www.icz.org.br/chumbo-saude.php>. Acesso 20 de Janeiro de 2021.
- ILYAS, S., ANWAR, M. A., NIAZI, S. B., GHOURI, M. A. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hidrometallurgy*, v. 88, n.1-4, p.180-188, 2007.

ILYAS, S., ANWAR, M. A., NIAZI, S. B., GHAURI, M. A. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hidrometallurgy*, v. 88, n.1-4, p.180-188, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – 2008. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Diretoria de Pesquisas – Departamento de População e Indicadores Sociais, Rio de Janeiro, 2010 Disponível em: Acesso em: 14/01/2011.

JI, Y.; WANG, Y.; SUN, J.; YAN, T.; LI, J.; ZHAO, T.; YIN, X.; SUN, C. Enhancement of biological treatment of wastewater by magnetic field. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 8535–8540, 2010.

JIANG, Y., SHI, H., LI, J., SHEN, C., LIU, J., & YANG, H. (2010). Environmental Lead Exposure Among Children in Chengdu, China: Blood Lead Levels and Major Sources. *Bull Environ Contam Toxicol*, 84, 1–4.

JIANZHI, L., SHRIVASTAVA, P., ZONG, G., & HONG-CHAO, Z. (2004). Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey. *IEEE Transactions on Electronics*

JIE, G.; YING-SHUN, L.; MAI-XI, L. Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, vol. 83, p. 185-189, 2008.

JUJUN, R., JIE, Z., JIAN, H., & ZHANG, J. (2015). A Novel Designed Bioreactor for Recovering Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Scientific Reports*, 5, 13481. doi:10.1038/srep13481

KADER, J.; SANNASI, P.; OTHMAN, O.; ISMAIL, B. S.; SALMIJAH, S. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by growing and non-growing populations of environmental bacterial consortia. *Global Journal of Environmental Research*, v. 1, n. 1, p. 12–17, 2007.

KARAVAIKO, G. I.; KRUTSCKO, V. S.; EROSHCHEV-SHAK, V. A.; AVAKYAN, Z. A. Role of microorganisms in spodumene degradation. *Mikrobiologiya*, v.49, p. 402-406, 1980. PMID: 7194415

KHALIQ, A., RHAMDHANI, M. A., Brooks, G., & Masood, S. (2014). Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective (Vol. 3).

KHANNA, R., CAYUMIL, R., MUKHERJEE, P. S., & SAHAJWALLA, V. (2014). A Novel Recycling Approach for Transforming Waste Printed Circuit Boards into a Material Resource. *Procedia Environmental Sciences*, 21, 42-54. doi:<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.09.006>

KIM, E.-Y., KIM, M.-S., LEE, J.-C., JHA, M. K., YOO, K., & JEONG, J. (2008). Effect of cuprous ions on Cu leaching in the recycling of waste PCBs, using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution. *Minerals Engineering*, 21(1), 121-128. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.10.008>

KINOSHITA, T., AKITA, S., KOBAYASHI, N., NII, S., KAWAIZUMI, F., & TAKAHASHI, K. (2003). Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. *Hydrometallurgy*, 69(1-3), 73-79. doi:10.1016/S0304-386X(03)00031-8

KULSHRESHTHA, A.; AGRAWAL, R.; BARAR, M.; SAXENA, S. A Review on Bioremediation of Heavy Metals in Contaminated Water. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, v. 8, n. 7, p. 44–50, 2014. <https://doi.org/10.9790/2402-08714450>

KUYUCAK, N., & VOLESKY, B. (1988). Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, 10(2), 137-142. doi:<https://doi.org/10.1007/BF01024641>

LEBKOWSKA, M.; RUTKOWSKA-NAROZNIAK, A.; PAJOR, E.; POCHANKE, Z. Effect of a static magnetic field on formaldehyde biodegradation in wastewater by activated sludge. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8777–8782, 2011.

LEBKOWSKA, M.; RUTKOWSKA-NAROZNIAK, A.; PAJOR, E.; POCHANKE, Z. Effect of a static magnetic field on formaldehyde biodegradation in wastewater by activated sludge. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8777–8782, 2011.

LEE, J.; PANDEY, B. D. Bioprocessing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review. *Waste Management*, v. 32, n. 1, p. 3–18, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.08.010>

LEI, C.; BERG, H. Electromagnetic window effects on proliferation rate of *Corynebacterium glutamicum*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 45. 261-265, 1998.

LI, J. X. et al. Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants. *Geoderma*, v. 141, n. 3/4, p.174-180, 2007.

LI, K., & XU, Z. (2015). Application of Supercritical Water To Decompose Brominated Epoxy Resin and Environmental Friendly Recovery of Metals from Waste Memory Module. *Environmental Science & Technology*, 49(3), 1761-1767. doi:10.1021/es504644b

LI, K., & XU, Z. (2015). Application of Supercritical Water To Decompose Brominated Epoxy Resin and Environmental Friendly Recovery of Metals from Waste Memory Module. *Environmental Science & Technology*, 49(3), 1761-1767. doi:10.1021/es504644b

LIMA, F.S., NASCIMENTO, C. W. A., ACCIOLY, A.A., SOUSA, C. S. CUNHA FILHO, F.F., Bioconcentração de chumbo e micronutrientes em hortaliças cultivadas em solo, *Revista Ciência Agronômica*, v. 44, n. 2, p. 234-241, abr-jun, 2013.

LIU Q, LI KQ, ZHAO H, LI G, FAN FY. The global challenge of electronic waste management. *Environmental Science and Pollution Research* 2009; 16(3)L 248-249.

LIU, F.; CHEN, W.; WAN, B., CHEN, H.; LING, Z., CHEN, Z.; FU, Z. (2020) Recovery of high-grade copper from metal-rich particles of waste printed circuit boards by ball milling and sieving, *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2020.1795932

LIU, H., LEI, M., DENG, H., LEONG, K., HUANG, T., 2016. A dual channel, quality-based price competition model for WEEE recycling market with government subsidy. *Omega* 59, 290–302.

LOGAREZZI, A. J. M. Educação ambiental em resíduo: o foco da abordagem. In: CINQUETTI, H. C. S; LOGAREZZI, A. (org.). *Consumo e resíduo: fundamentos para o trabalho educativo*. São Paulo: Ed. UFSCAR, 2006. p. 109-144.

LOPES, A. A. Estudo da gestão integrada dos resíduos sólidos urbanos na Bacia Tietê-Jacaré (UGRHI-13). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

LUCHESE, E. B. ; FAVERO, L. O. B. ; LENZI, E. *Fundamentos da Química do Solo Teoria e Prática*. 2ª ed. Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 2002.

LUNDGREN, D. G.; MALOUF, E. E. Microbial extraction and concentration of metals. *Advances in Biotechnological Processes*, v. 1, p. 223-249, 1983.

MADIGAN, M. T. et al. *Brock Biology of microorganisms*. 12th ed. - San Francisco, Calif.: Pearson/Benjamin Cummings, 2009.

MAOYOU, Y.; YAN, PINGFANG; SUN, S.; HAN, D.; XIAO, X.; ZHENG, L.; HUANG, S.; CHEN, Y.; ZHUANG, S.. Biorecovery combined brine leaching of heavy metals from lead-zinc mine tailings: Transformations during the leaching process. *CHEMOSPHERE* 168, 1115-1125, 2017.

MARQUES, C., CABRERA, J. M., MALFATTI, C. de F. Printed circuit boards: a review on the perspective of sustainability. *Journal of Environmental Management*, v. 131, p.298-306, 2013.

McLEAN, M.; ENGSTRÖM, S.; HOLCOMB, R. Static magnetic fields for the treatment of pain. *Epilepsy and Behavior*, v. 2, p. S74-S80, 2001.

MECUCCI, A., & SCOTT, K. (2002). Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(4), 449-457. doi:10.1002/jctb.575

MEHEDINTU M.; BERG H. Proliferation response of yeast *Saccharomyces cerevisiae* on electromagnetic field parameters. *Bioelectrochemistry and Bionergetics*, v. 43, p. 67-70, 1997.

MEIRELES, H. L. (1981). *Direito Municipal Brasileiro*. 4a ed. São Paulo: Revista dos Tribunais.

MELLO, L. C. A, SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. *Química Nova*, v. 31, No 3, 556-561, 2008.

MENÊZES, L.H.R., Avaliação dos Processos de Lixiviação e Biolixiviação para a recuperação de cobalto e lítio de baterias Íons de Lítio. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018..

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Consumo sustentável: Manual de educação. Lixo Um grave problema no mundo moderno. Brasília: Consumers International; MMA; MEC; IDEC, 2005. Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/8%20-%20mcs_lixo.pdf ISBN 85-87166-73-5.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Política Nacional de Resíduos Sólidos, 2012. Disponível em: mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos.html. Acesso em: 01/10/2020.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Política Nacional de Resíduos Sólidos, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/noticias/ministerio-do-meio-ambiente-celebra-acordo-setorial-de-eletronicos>. Acesso em: 03/03/2021.

MISHRA, D.; RHEE, Y. H. Microbial leaching of metals from solid industrial wastes. *Journal of Microbiology*, v. 52, n. 1, p. 1–7, 2014. <https://doi.org/10.1007/s12275-014-3532-3>

MMEREKI, D; LI, B.; BALDWIN A. E HONG, L. (June 29th 2016). The Generation, Composition, Collection, Treatment and Disposal System, and Impact of E-Waste, E-Waste in Transition - From Pollution to Resource, Florin-Constantin Mihai, IntechOpen, DOI: 10.5772/61332. Available from: <https://www.intechopen.com/books/e-waste-in-transition-from-pollution-to-resource/the-generation-composition-collection-treatment-and-disposal-system-and-impact-of-e-waste>

MONTEIRO, J. H. P., FIGUEIREDO, C. E. M., MAGALHÃES, A. F, MELO, M. A. F. de, BRITO, J. C. X. de, ALMEIDA, T. P. F. de, MANSUR, G L. Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos do Governo Federal, 1. Ed. Rio de Janeiro, 2001.

MORAES, V T. Recuperação de Metais a partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico de Placas de Circuito Impressos de Celulares Obsoletos. 2011. Dissertação (Doutorado em Engenharia) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2011.

MOTAGHED, M.; MOUSAVI, S. M.; RASTEGAR, S. O.; SHOJAOSADATI, S. A. Platinum and rhenium extraction from a spent refinery catalyst using *Bacillus megaterium* as a cyanogenic bacterium: Statistical modeling and process optimization. *Bioresource Technology*, v. 171, p. 401–409, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.032>

MOURA, A. A. de O.; TERRA, N. M.; BORGES, W. da S.; COSTA, E.J. X.; CARDOSO, V. L.; de RESENDE, M. M. Influence of an electromagnetic field on the bioreduction of chromium (VI) using a mixed culture of microorganisms. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 34, p. 88-98, 2015.

NEKOU EI, R. K., PAHLEVANI, F., RAJARAO, R., GOLMOHAMMADZADEH, R., & SAHAJWALLA, V. (2018a). Direct transformation of waste printed circuit boards to nano-structured powders through mechanical alloying. *Materials & Design*, 141, 26-36. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.032>

NEKOU EI, R. K., PAHLEVANI, F., RAJARAO, R., GOLMOHAMMADZADEH, R., & SAHAJWALLA, V. (2018b). Two-step preprocessing enrichment of waste printed circuit boards: Mechanical milling and physical separation. *Journal of Cleaner Production*, 184, 1113-1124. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.250>

O'HARA, T., Recovery of Copper Rich Fractions from Waste Printed Circuit Boards of Mobiles, Master Dissertation, Faculty of Science School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, 2019.

OLIVEIRA NETO, GC DE; CORREIA, AJC, SCHROEDER, A M, Economic and environmental assessment of recycling and reuse of electronic waste: Multiple case studies in Brazil and Switzerland *Resources, Conservation & Recycling* 127 (2017) 42–55

ONGONDO FO, WILLIAMS ID, CHERRETT TJ, How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management* 2011; 31: 714-730.

ONU. W. C. "Waste Risks Gaps in Meeting the Global Waste Challenge". Birkeland Trykkeri AS: Norway, 2015. Disponível em: <<http://www.grida.no/publications/rr/waste-crime>>. Acesso em: 22 de out. 2016

ORABY, E. A.; LI, H.; EKSTEEN, J. J. An Alkaline Glycine-Based Leach Process of Base and Precious Metals from Powdered Waste Printed Circuit Boards, *Waste and Biomass Valorization* (2020) 11:3897–3909.

PATHAK, A., DASTIDAR, M.G., SREEKRISHNAN, T.R., 2009. Biorecovery of heavy metals from sewage sludge: a review. *J. Environ. Manag.* 90 (8), 2343e2353.

PAUMANN, J. T.; DORNELES, K. E. O.; BATISTA, G. L.; MORAES, C. A. M. Recuperação de metais através da reciclagem de placas de circuito impresso oriundas de sucata eletrônica. *R. bras. Planej. Desenv.*, Curitiba, v. 7, n. 3, Edição Especial Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, p.405-421, ago. 2018.

POLJSAK, B.; POCSI, I.; RASPOR, P.; PESTI, M. Interference of chromium with biological systems in yeast and fungi: a review. *Journal Basic Microbiology*, v. 50, n. 1, p. 21-36, 2010.

PRADHAN, J. K., & KUMAR, S. (2014). Informal e-waste recycling: Environmental risk assessment of heavy metal contamination in Mandoli industrial area, Delhi, India (Vol. 21).

PSICO, Porto Alegre, PUCRS, v. 44, n. 4, pp. 571-580, out./dez. 2013 chumbo 4

R. K. Biwas; A. K. Kumar; S. L. Kumar. Waste Management. 2016, 51, 174-181.

RFO, Passo Fundo, v. 17, n. 1, p. 106-112, jan./abr. 2012 =====
<http://revodonto.bvsalud.org/pdf/rfo/v17n1/a20v17n1.pdf> ARRUMAR ESTA

ROBINSON B. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. SCIENCE OF TOTAL ENVIRONMENT 2009; 408: 183-191.

RODRIGUES, M.A; SILVA, P. P. E GUERRA, W., Cobre, Química Nova Na Escola, Vol. 34, Nº 3, p. 161-162, AGOSTO 2012.

ROMÃO, B.B.; BATISTA, F. R. X.; FERREIRA, J. S.; COSTA, H.C. B.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L. Biohydrogen production through dark fermentation by a microbial consortium using whey permeate as substrate. Appl Biochem Biotechnol, v 172, 3670-3685, 2014.

ROTTER VS, MAEHLITZ P, KORF N, CHANCEREL P, HUISMAN J, HABIB H, HERRERAS L, LJUNGGREN SM, AND HALLBERG A. 2016. "ProSUM Deliverable 4.1 - Waste Flow Studies". 1–100

ROTTER VS, MAEHLITZ P, KORF N, CHANCEREL P, HUISMAN J, HABIB H, HERRERAS L, LJUNGGREN SM, AND HALLBERG A. 2016. "ProSUM Deliverable 4.1 - Waste Flow Studies". 1–100.

ROUCHALOVA, D.; ROUCHALOVA, K.; JANAKOVA, I.; CABLIK, V.; JANSTOVA, S. Bioleaching of Iron, Copper, Lead, and Zinc from the Sludge Mining Sediment at Different Particle Sizes, pH, and Pulp Density Using *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Minerals 2020, 10, 1013; doi:10.3390/min10111013

RUIZ-GÓMEZ, M. J.; PRIETO-BARCIA, M. I.; RISTORI-BOGAJO, E.; MARTÍNEZ-MORILLO, M. Static and 50 Hz magnetic fields of 0.35 and 2.45 mT have no effect on the growth of *Saccharomyces cerevisiae*. Bioelectrochemistry, v. 64, p. 151-155, 2004.

SAFFER, J. D.; PHILLIPS, J. L. Evaluating the biological aspects of in vitro studies in bioelectromagnetics. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, v. 40, p. 1-7, 1996.

SANNASI, P.; KADER, J.; ISMAIL, B. S.; SALMIJAH, S. Sorption of Cr (VI), Cu (II) and Pb (II) by growing and non-growing cells of a bacterial consortium. Bioresource Technology, v. 97, p. 740–747, 2006.

SANTOS, L. O.; ALEGRE, R. M.; GARCIA-DIEGO, C.; CUELLAR, J. Effects of magnetic fields on biomass and glutathione production by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. Process Biochemistry, v. 45, p. 1362–1367, 2010.

SANYAL, S., KE, Q., ZHANG, Y., NGO, T., CARRELL, J., ZHANG, H., & DAI, L. L. (2013). Understanding and optimizing delamination/recycling of printed circuit boards using a supercritical carbon dioxide process. *Journal of Cleaner Production*, 41, 174-178. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.011>

SARMA, M.; HANDIQUE, G. K.; HANDIQUE, A. K. Toxic heavy metal stress in paddy: metal accumulation profile and development of a novel stress protein in seed. *Indian Journal of Plant Physiology*, v. 11, n. 3, p. 227-233, 2006.

SCHLUEP, M.; HAGELUEKEN, C.; KUEHR, R.; MAGALINI, F.; MAURER, C.; MESKERS, C.; MUELLER, E.; WANG, F. *Recycling-from E-Waste to Resources*; Oktoberdruck AG; Berlin, Germany, 2009; p. 6, United Nations Environment Programme & United Nations University.

SHAKOORI, A. R.; MAKHDOOM, M.; HAQ, R. U. Hexavalent chromium reduction by a dichromate-resistant gram-positive bacterium isolated from effluents of tanneries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 53, p. 348–351, 2000.

SHAO G, LI Y, XU X, LIU J, WU K, GU C. The hazard of chromium exposure to neonates in Guiyu of China. *The Science of Total Environment* 2008; 403(1-3): 99-104.

SHOKRI, A., PAHLEVANI, F., COLE, I., & SAHAJWALLA, V. (2017). Selective thermal transformation of old computer printed circuit boards to Cu-Sn based alloy. *Journal of Environmental Management*, 199, 7-12. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.028>.

SOUZA, R., CLÍMACO, J., SANTANA, A., ROCHA, T., VALLE, R., QUELHAS, O., 2016. Sustainability assessment and prioritisation of e-waste management options in Brazil. *Waste Manage.* 57, 46–56.

STEP INITIATIVE. (2014). One Global Definition of E-Waste. Recuperado de www.step-initiative.org/files/_documents/whitepapers/StEP_WP_One%20Global%20Definition%20of%20E-waste_20140603_amended.pdf.

Stiles, K., & Bellinger, D. C. (1993). Neuropsychological correlates of low-level lead exposure in school-age children: a prospective study. *Neurotoxicology and Teratology*, 15, 27-35.

STUHLPFARRER, P., LUIDOLD, S., & ANTREKOWITSCH, H. (2016). Recycling of waste printed circuit boards with simultaneous enrichment of special metals by using alkaline melts: A green and strategically advantageous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 307, 17-25. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.007>

TASDELEN, C., AKTAS, S., ACMA, E., & GUVENILIR, Y. (2009). Gold recovery from dilute gold solutions using DEAE-cellulose. *Hydrometallurgy*, 96(3), 253-257. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.10.006>

THATOI, H.; DAS, S.; MISHRA, J.; RATH, B. P.; DAS, N. Bacterial chromate reductase, a potential enzyme for bioremediation of hexavalent chromium: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 146, p. 383–399, 2014.

TIC domicílios 2018. Pesquisa sobre o uso das tecnologias de informação e comunicação nos domicílios brasileiros : TIC domicílios 2018 = Survey on the use of information and communication technologies in brazilian households : ICT households 2018 [livro eletrônico] / Núcleo de Informação e Coordenação do Ponto BR, [editor]. -- São Paulo : Comitê Gestor da Internet no Brasil, 2019. 3.800 Kb ; PDF.

TOMSKA, A.; WOLNY, L. Enhancement of biological wastewater treatment by magnetic field exposure. *Desalination*, v. 222, p. 368–373, 2008

TORRI, S.; LAVADO, R. Plant absorption of trace elements in sludge amended soils and correlation with soil chemical speciation. *Journal Hazardous Materials*, v. 166, n. 2/3, p. 1459-1465, 2009.

TOUZE, S.; GUIGNOT, S.; HUBAU, A.; DEVAU, N.; CHAPRON, S., Sampling waste printed circuit boards: Achieving the right combination between particle size and sample mass to measure metal content, *Waste Management* 118 (2020) 380–390.

TUNCUK, A., STAZI, V., AKCIL, A., YAZICI, E. Y., & DEVECI, H. (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25(1), 28-37. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Archiv für Mikrobiologie*, v. 88, n. 4, p. 285–298, 1973.

TREASY. Veja como o Valor Presente Líquido (VPL) ajuda na análise de viabilidade de um investimento, 2017. Disponível em: <https://www.treasy.com.br/blog/valor-presente-liquido-vpl/>. Acesso em: 10/03/2021.

ULMAN, K., MAROUFI, S., BHATTACHARYYA, S., & SAHAJWALLA, V. (2018). Thermal transformation of printed circuit boards at 500 °C for synthesis of a copper-based product. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1485-1493. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.140>

VALERIANO, C.M.; DIAS, P.H.A; CARVALHO, M.O; HEILBRON, M. Recursos Minerais de Minas Gerais – Zinco e Chumbo (2019), Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/330635592_ZINCO_E_CHUMBO. Acesso 20 de Janeiro de 2021.

VANDERSLOOT, H. A. (2002). Harmonization of Leaching Extraction Procedures for Sludge, Compost, Soil and Sediment Analyses. In *Methodologies in soil and sediment fractionation studies single and sequential extraction procedures*, P. Quevauviller (Ed.), *Methodologies in soil and sediment fractionation studies single and sequential extraction procedures*. doi:<http://dx.doi.org/wwwproxy1.library.unsw.edu.au/10.1039/9781847551412>

VASSANADUMRONGDEE S (2014) Heavy metal contamination in soil in ewaste recycling area in Thailand. Environmental Research Institute Chulalongkorn University. http://www.eric.chula.ac.th/download/ew58/ew_pocd.pdf. Accessed 16 Nov 2017 (in Thai)

WANG L, LI Q, LI Y, SUN X, LI J, SHEN J, HAN W, WANG L. A novel approach for recovery of metals from waste printed circuit boards and simultaneous removal of iron from steel pickling waste liquor by two-step hydrometallurgical method. *Waste Management*, v. 71, p. 411–419, 2018.

WANG, C.H. (2015). A market-oriented approach to accomplish product positioning and product recommendation for smart phones and wearable devices. *International Journal of Production Research*, 53(8), 2542-2553. doi:10.1080/00207543.2014.991046

WANG, J; HUANG, Z.; YANG, D.; ZENG, X.; CHEN, M.; SHU, J., SUN, Z.; SUN, S.; XIAO, Z. A semi-scaled experiment for metals separating and recovering from waste printed circuit boards by slurry electrolysis, *Process Safety and Environmental Protection* 147 (2021) 37–44.

WANG, Q.; ZHANG, B.; YU, S.; XIONG, J.; YAO, Z.; HU, B.; YAN, J. Waste-Printed Circuit Board Recycling: Focusing on Preparing Polymer Composites and Geopolymers, *ACS Omega* 2020b, 5, 17850–17856

WANG, S.; YAN, W.; ZHAO, F. Recovery of solid waste as functional heterogeneous catalysts for organic pollutant removal and biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* Vol 401 , 1 de dezembro de 2020.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. *Hydrometallurgy*, v. 84, n. 1–2, p. 81–108, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.001>

WEST, M.; ELLIS, A.T.; POTTS, P. J. Atomic spectrometry update X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 1919-1963.

WIDMER R, OSWALD-KRAPF H, SINHA-KHETRIWAL D, BÖNI H, SCHNELLMANN M. Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review* 2005; 25(5): 436-458.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Population health and waste management: scientific data and policy options. Report of a WHO workshop Rome, Italy, 29-30 March 2007. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe; 2007

WU Q, LEUNG JYS, GENG X, CHEN S, HUANG X, LI H, HUANG Z, ZHU L, CHEN J, LU Y (2015) Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: implications for dissemination of heavy metals. *Sci Total Environ* 506-507:217–225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.121>

XAVIER, L H; LINS, FAF, Mineração Urbana de resíduos eletroeletrônicos: uma nova fronteira a explorar no Brasil *BRASIL MINERAL* - nº 379, 2018.

XIA M, BAO P, LIU A, WANG M, SHEN L, YU R, LIU Y, CHEN M, LI J K, WU X, QIU G, ZENG W. Bioleaching of low-grade waste printed circuit boards by mixed fungal culture and its community structure analysis. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 136, p. 267-275, 2018.

XIU, F.R., & ZHANG, F.-S. (2010). Materials recovery from waste printed circuit boards by supercritical methanol. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 628-634. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.131>

XU, A., XIA, J., ZHANG, S., YANG, Y., NIE, Z., QIU, G., 2010. Bioleaching of chalcopyrite by UV-induced mutagenized *Acidiphilium cryptum* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*. / *T. Nonferr. Metal. Soc.* 20 (2), 315e321.

XU, B.; MA, Y.; GAO, W.; YANG, J.; YONGBIN YANG, Y. QIAN LI, Q e JIANG, T. A Review of the Comprehensive Recovery of Valuable Elements from Copper Smelting Open-Circuit Dust and Arsenic Treatment, *JOM*, Vol. 72, No. 11, 2020.

YAMANE, L.H. Recuperação de metais de Placas de circuito impresso de computadores obsoletos através do processo biohidrometalúrgico, Tese escola plitécnica da USP, São Paulo, 2012.

YANG, T., XU, Z., WEN, J., YANG, L. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, v. 97, n.1-2, p. 29-32, 2009.

YANG, T., XU, Z., WEN, J., YANG, L. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, v. 97, n.1-2, p. 29-32, 2009.

YANG, Y., CHEN, S., LI, S., CHEN, M., CHEN, H., LIU, B. Bioleaching waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its kinetics aspect. *J.Biotechnol.* 173, 24–30, 2014.

YAO, Z.; LING, T.-C.; SARKER, P.; SU, W.; LIU, J.; WU, W.; TANG, J. Recycling difficult-to-treat e-waste cathode-ray-tube glass as construction and building materials: A critical review. *Renew. Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018, 81, 595–604.

YAVUZ, H.; ÇELEBI, S. S. Effects of magnetic field on activity of activated sludge in wastewater treatment. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 26, p. 22–27, 2000.

ZHANG, X., MA, R. & LIU, X. (2010). Shugan Lidan Therapy for Discharging Lead and Antagonizing Damage of Hippocampus in Lead-poisoned Rat. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 3.

ZHAO, Y., ZHANG, B., DUAN, C., CHEN, X., & SUN, S. (2015). Material port fractal of fragmentation of waste printed circuit boards (WPCBs) by high-voltage pulse. *Powder Technology*, 269, 219-226. doi:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.006>

ZHOU, G., LUO, Z., & ZHAI, X. (2007). Experimental study on metal recycling from waste PCB. *Proc. Int. Confer. Sustain. Solid Waste Manage.*, 155-162.

ZIELIŃSKI, M.; RUSANOWSKA, P.; DEBOWSKI, M.; HAJDUK, A. Influence of static magnetic field on sludge properties. *Science of the Total Environment*, v. 625, p. 738–742, 2018.

APÊNDICE A

Tabela A.1: Todos os elementos apurados pelo EDS nas Amostras I e II do pó das placas de circuito impresso.

Amostra	Aumento	Elementos (%)								
		C	O	Au	Al	Si	Fe	Ca	Cu	Ba
I	50	30,55	22,31	14,21	8,61	7,55	6,13	4,53	1,92	1,39
	200	33,02	24,89	12,34	6,04	8,00	5,27	4,62	1,32	1,95
	1000	33,70	23,86	12,44	6,58	7,42	4,48	4,52	2,34	1,75
II	54	36,41	26,95	10,26	7,77	7,24	1,45	4,00	1,97	1,96
	200	34,26	27,60	10,98	8,12	8,02	1,33	4,38	1,38	1,47
	1000	37,24	26,73	10,16	8,98	7,36	1,38	3,90	1,40	1,00

Amostra	Aumento	Elementos (%)								
		Pb	Sn	Mg	Zn	Ag	Co	Ni	Cr	Cd
I	50	1,06	0,66	0,29	0,25	0,22	0,20	0,12	0,10	0,01
	200	0,78	0,66	0,25	0,22	0,23	0,11	0,16	0,12	0,01
	1000	0,65	0,69	0,4	0,66	0,06	0,2	0,15	0,14	0,05
II	54	0,61	0,64	0,27	0,12	0,16	0,11	0,05	0,04	0,01
	200	0,94	0,93	0,30	0,04	0,01	0,02	0,10	0,1	0,03
	1000	0,62	0,88	0,27	0,01	0,02	0,01	0,04	0,13	0,10

APÊNDICE B

Tabela A.2: Todos os elementos apurados pelo FRX na Amostra I do pó das placas de circuito impresso.

Amostra I	
Concentração (%)	
Elemento	Réplica 1
O	34,49
Fe	11,97
Al	11,82
Si	11,70
Ca	6,91
Br	3,44
Cu	3,20
Ba	1,45
Sn	0,89
Cl	0,78
Zn	0,55
Ti	0,37
S	0,37
Ni	0,29
Mg	0,26
Cr	0,19
P	0,15
Mn	0,12
Pb	0,08
Ag	0,06
K	0,06
Sr	0,05
Zr	0,02
Ta	0,02

Tabela A.3: Todos os elementos apurados pelo FRX na Amostra II do pó das placas de circuito impresso.

Amostra II				
Elemento	Concentração (%)			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4
O	34,06	32,73	31,90	24,28
Fe	2,22	2,14	2,15	2,20
Al	13,67	14,29	13,63	9,31
Si	12,89	11,69	11,48	8,09
Ca	7,82	7,00	6,94	6,15
Br	4,41	3,92	3,95	3,85
Cu	3,83	3,63	3,61	3,78
Ba	1,96	1,95	2,08	2,11
Sn	1,34	1,26	1,28	3,62
Cl	0,31	0,46	0,43	0,24
Zn	0,46	0,46	0,47	0,44
Ti	0,40	0,41	0,41	0,41
Ni	0,07	0,06	0,06	0,06
Mg	0,25	0,21	0,21	0,14
Cr	0,03	0,03	0,03	0,03
P	0,17	0,17	0,17	0,12
Mn	0,10	0,09	0,09	0,11
Pb	0,11	0,13	0,14	0,13
Ag	0,09	0,09	0,08	0,08
K	0,06	0,05	0,07	0,05
Sr	0,06	0,05	0,06	0,05
Zr	0,04	0,04	0,04	0,02

