

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

**REMOÇÃO DE METAIS EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE
COMPUTADORES UTILIZANDO O PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO**

Rodrigo de Almeida Oliveira Peixoto

Uberlândia - MG

2024

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

**REMOÇÃO DE METAIS EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE
COMPUTADORES UTILIZANDO O PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso
Discente: Rodrigo de Almeida Oliveira
Peixoto

Uberlândia, 2024

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

P379r
2024

Peixoto, Rodrigo de Almeida Oliveira, 1992-
Remoção de metais em placas de circuito impresso de computadores
utilizando o processo de biolixiviação [recurso eletrônico] / Rodrigo de
Almeida Oliveira Peixoto. - 2024.

Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2024.5504>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Lixiviação bacteriana. 3. Placas (Engenharia). 4.
Engenharia química. I. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (Orient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Programa de Pós-
graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 54

Rejâne Maria da Silva
Bibliotecária Documentalista – CRB6/1925



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 2/2024, PPGEQ				
Data:	29 de janeiro de 2024	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:00
Matrícula do Discente:	11923EQU007				
Nome do Discente:	Rodrigo de Almeida Oliveira Peixoto				
Título do Trabalho:	Remoção de metais em placas de circuito impresso de computadores utilizando o processo de biolixiviação				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				
ODS-ONU:	ODS 3 - Saúde e Bem-estar e ODS 15 - Vida Terrestre				

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 - DEAM/UFTM, Diego Andrade Lemos - DEQ/UFSCar, Rafael Bruno Vieira - PPGEQ/UFU, Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU e Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Prof^a Dr^a Vicelma Luiz Cardoso, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

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

Aprovado

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

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 **Bruna Vieira Cabral, Usuário Externo**, em 29/01/2024, às 19:03, 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 **Diego Andrade Lemos, Usuário Externo**, em 29/01/2024, às 19:59, 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 30/01/2024, às 08:05, 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 **Rafael Bruno Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/01/2024, às 08:06, 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 **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/01/2024, às 08:14, 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 **5142237** e o código CRC **1465B964**.

“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar saúde e força para conseguir alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Sílvio e Cássia, e ao meu irmão Alberto, pelo amor, carinho, incentivo, apoio e sacrifício.

À Jessica, pelo carinho, amor e compreensão principalmente nos momentos mais difíceis.

À minha professora orientadora Vicelma Luiz Cardoso, pela orientação, conhecimentos transmitidos, grande apoio e amizade ao longo da pesquisa.

À professora Miriam Maria de Resende, pelo auxílio e orientação no desenvolvimento da pesquisa.

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

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio e oportunidade concedida.

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

RESUMO

A geração de resíduos eletrônicos cresce em paralelo com o desenvolvimento tecnológico. A presença de substâncias tóxicas e a disposição inadequada desses resíduos representam problemas de poluição ambiental e de saúde pública com impactos globais. As placas de circuito impresso (PCIs) são componentes bastante frequentes nos lixos eletrônicos. Essas placas possuem elevadas concentrações de metais, incluindo tanto metais pesados prejudiciais à saúde humana quanto metais valiosos. Essa característica confere a esse material uma importância fundamental no âmbito da sustentabilidade, pois se destaca como um valioso recurso secundário. Nesse cenário, diversas técnicas são empregadas para recuperar os metais presentes nas PCIs, dentre elas, se destaca a biolixiviação, que promove a mobilização de metais de substâncias sólidas para soluções aquosas e catalisa esse processo por agentes de lixiviação produzidos a partir da atividade metabólica de microrganismos. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo analisar a eficiência da remoção de metais chumbo (Pb), cobre (Cu) e zinco (Zn) em placas de circuito impresso a partir de biolixiviação usando bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* e a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*. Nesse estudo, as PCIs foram coletadas e submetidas a uma separação manual em Amostra I (Placas) e II (Componentes eletrônicos), que foram caracterizadas em termos de conteúdo de metais por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x. Foram realizados experimentos utilizando *A. ferrooxidans* e a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum* com diferentes proporções iniciais de inóculo. Os experimentos foram realizados por sete dias com monitoramento diário. Com o lixiviado obtido no processo foi realizado medições de pH, análises de concentração de microrganismo e da concentração de metais Cu, Pb e Zn. Os resultados mostraram que a amostra I apresentou 4,31% de Cu, 0,4% de Pb e 0,05% de Zn, já a amostra II apresentou 6,21% de Cu, 0,26% de Pb e 1,19% de Zn na sua composição. As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram morfologias superficiais semelhantes nas amostras I e II, destacando a presença de partículas brilhantes, estruturas tubulares, e formas cristalinas. Com relação ao pH, os resultados mostraram que durante as primeiras 24h de experimento houve uma queda acentuada nos valores de pH em todos os tratamentos, com variações dependendo da quantidade de cultura estoque adicionada. Para os resultados de remoção, o comportamento observado foi de aumento da porcentagem de metais removidos ao longo do tempo. A condição ideal para remoção total de Cu, Pb e Zn para as duas amostras foi com pH final igual a 1,6 e proporção de 35% (v/v) de inóculo. A remoção dos metais ocorre pelo mecanismo de biolixiviação por meio da atividade metabólica dos microrganismos que mobilizam metais do material sólido para soluções aquosas e catalisa esse processo por meio de agentes lixiviantes como ácidos orgânicos.

Palavras-chave: Placas de Circuito Impresso, Biolixiviação, *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*.

ABSTRACT

The generation of electronic waste grows in parallel with technological development. The presence of toxic substances and the restricted disposal of these wastes represent environmental pollution and public health problems with global impacts. Printed circuit boards (PCBs) are very common components in electronic waste. These plates have high concentrations of metals, including both heavy metals for human health and valuable metals. This characteristic gives this material fundamental importance in the context of sustainability, as it stands out as a valuable secondary resource. In this scenario, several techniques are used to recover the metals present in PCBs, among them, bioleaching stands out, which promotes the mobilization of metals from solid substances to aqueous solutions and catalyzes this process by leaching agents produced from the metabolic activity of microorganisms. In this context, the present work aims to analyze the efficiency of removing lead (Pb), copper (Cu) and zinc (Zn) metals from printed circuit boards through bioleaching using the bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* and a combination of *A. ferrooxidans* and *Penicillium oxalicum*. In this study, PCBs were collected and subjected to manual separation into Sample I (Boards) and II (Electronic components), which were designated in terms of metal content by X-ray Fluorescence Spectroscopy. Experiments were carried out using *A. ferrooxidans* and a combination of *A. ferrooxidans* and *Penicillium oxalicum* with different initial inoculum proportions. The experiments were carried out for seven days with daily monitoring. With the leachate obtained in the process, pH determination, analysis of microorganism concentration and concentration of metals Cu, Pb and Zn were carried out. The results showed that sample I presented 4.31% Cu, 0.4% Pb and 0.05% Zn, while sample II presented 6.21% Cu, 0.26% Pb and 1.19% Zn in its composition. Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes revealed similar surface morphologies in samples I and II, highlighting the presence of particles, tubular structures, and crystalline forms. Regarding pH, the results showed that during the first 24 hours of the experiment there was a sharp drop in pH values in all treatments, with evident variations depending on the amount of stock culture added. For the removal results, the behavior was observed of an increase in the percentage of metals removed over time. The ideal condition for total removal of Cu, Pb and Zn for both samples was with a final pH equal to 1.6 and a proportion of 35% (v/v) of inoculum. The removal of metals occurs through the bioleaching mechanism through the metabolic activity of microorganisms that mobilize metals from solid material to aqueous solutions and catalyzes this process through leaching agents such as organic acids.

Keywords: Printed circuit boards, bioleaching, *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Dinâmica do lixo eletrônico no meio ambiente.	22
Figura 2: Categorização reconhecida internacionalmente para estatísticas referentes ao lixo eletrônico.	23
Figura 3: Fluxograma das atividades realizadas.....	46
Figura 4: (A) Moinho de martelo utilizado para cominuição; (B) Agitador mecânico e peneiras de análise granulométrica.....	48
Figura 5: (A) Equipamento de espectrômetro de fluorescência de raios-x marca Bruker, modelo S8 Tiger; (B) Moinho de discos oscilantes (Herzog). (C) Pastilha.	49
Figura 6: Linhagem de <i>A. ferrooxidans</i> foi incubada por 5 dias com coloração vermelho tijolo.	51
Figura 7: Imagem de Placas de circuito Impresso com indicação de alguns Componentes eletrônicos por setas e indicação somente da Placa pelo círculo. (A) Amostra I (Placas); (B) Amostra II (Componentes eletrônicos).....	54
Figura 8: (A) Parte interna da mesa com os frascos utilizados nos experimentos; (B) Ampliação das imagens dos frascos utilizados para realização dos experimentos.	55
Figura 9: Micrografia eletrônica da amostra I (Placa). A) Aumento de 100 x; B) Aumento de 500 x; C) Aumento de 1000 x e D) Aumento de 1000 x.....	60
Figura 10: Micrografia eletrônica da amostra I (Placa), com indicação das partículas metálicas sobre o suporte mecânico.	62
Figura 11: Micrografia eletrônica da amostra II (Componentes eletrônicos). A) Aumento de 100 x; B) Aumento de 500 x; C) Aumento de 1000 x e D) Aumento de 2000 x.....	63
Figura 12: Perfil de pH durante o tempo: Experimentos realizados com a amostra I e <i>A. ferrooxidans</i>	65
Figura 13: Perfil de pH durante o tempo: Experimentos realizados com a amostra I e <i>A. ferrooxidans</i> + <i>Penicillium oxalicum</i>	66
Figura 14: Perfil de pH durante o tempo: Experimentos realizados com a amostra II e <i>A. ferrooxidans</i>	68
Figura 15: Perfil de pH durante o tempo: Experimentos realizados com a amostra II e <i>A. ferrooxidans</i> + <i>Penicillium oxalicum</i>	70
Figura 16: Densidade celular ao longo do tempo: Experimentos realizados com a amostra I e <i>A. ferrooxidans</i>	72

Figura 17: Densidade celular ao longo do tempo: Experimentos realizados com a amostra I e <i>A. ferrooxidans</i> + <i>Penicillium oxalicum</i>	73
Figura 18: Densidade celular ao longo do tempo: Experimentos realizados com a amostra II e <i>A. ferrooxidans</i>	74
Figura 19: Densidade celular ao longo do tempo: Experimentos realizados com a amostra II e <i>A. ferrooxidans</i> + <i>Penicillium oxalicum</i>	75
Figura 20: Porcentagem de cobre (Cu) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.	77
Figura 21: Porcentagem de cobre (Cu) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.....	79
Figura 22: Porcentagem de cobre (Cu) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.	80
Figura 23: Porcentagem de cobre (Cu) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.....	81
Figura 24: Porcentagem de chumbo (Pb) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.	83
Figura 25: Porcentagem de chumbo (Pb) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.....	84
Figura 26: Porcentagem de chumbo (Pb) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.	86
Figura 27: Porcentagem de chumbo (Pb) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.....	87
Figura 28: Porcentagem de Zinco (Zn) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.	88
Figura 29: Porcentagem de Zinco (Zn) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.....	89
Figura 30: Porcentagem de Zinco (Zn) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.	90
Figura 31: Porcentagem de Zinco (Zn) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.....	91
Figura 32: Crescimento celular e pH ao longo do período estudado para a amostra I (Placas) com 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% de inóculo.....	93
Figura 33: Crescimento celular e pH ao longo do período estudado para a amostra II (Componentes eletrônicos) com 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% de inóculo.....	95

Figura 34: Taxa de remoção por biolixiviação e pH ao longo do período estudado para a amostra I (Placas) com 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% de inóculo.....	98
Figura 35: Taxa de remoção por biolixiviação e pH ao longo do período estudado para a amostra II (Componentes eletrônicos) com 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% de inóculo.	100
Figura 36: Distribuição granulométrica das amostras utilizadas.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem média de metal encontrado na Placa.....	26
Tabela 2: Porcentagem média de metal encontrado nas Placas de circuito Impresso.....	26
Tabela 3: Composição meio T&K para manutenção do <i>A. ferrooxidans</i>	50
Tabela 4: Meio sintético seletivo sólido para manutenção do <i>P. oxalicum</i>	51
Tabela 5: Proporções dos metais de interesse lidas na amostra I e II por FRX.....	57
Tabela 6: Proporções dos metais de interesse nas Placas de Circuito Impresso, obtidas em diferentes trabalhos já realizados.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EAAC	Espectrometria de Absorção Atômica em Chamas
FRX	Fluorescência de Raios-X
g	Gramas
h	Horas
Kg	Quilogramas
L	Litros
LAMEV	Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura
m	Massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minuto
mg	Miligrama
mL	Mililitros
mm	Milímetros
PCI	Placas de Circuito Impresso
ppm	Parte por milhão
rpm	Rotações por minuto
Ton	Toneladas
µm	Micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS E JUSTIFICATIVAS	18
1.2	OBJETIVOS	20
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	20
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS (REEE)	21
2.1.1	<i>Placas de Circuito Impresso (PCIs)</i>	24
2.1.2	<i>Legislação brasileira dos REEE</i>	31
2.2	METAIS PESADOS	32
2.2.1	<i>Chumbo (Pb)</i>	33
2.2.2	<i>Cobre (Cu)</i>	35
2.2.3	<i>Zinco (Zn)</i>	36
2.3	TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE PCI COM MÉTODOS DE RECICLAGEM	37
2.3.1	<i>Pirometalurgia (Fundição)</i>	39
2.3.2	<i>Hidrometalurgia (Lixiviação)</i>	40
2.3.3	<i>Biohidrometalurgia (Biolixiviação)</i>	42
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1	FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS.....	45
3.2	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.....	47
3.2.1	<i>Moagem e Peneiramento das amostras PCIs</i>	47
3.2.2	<i>Caracterização dos metais presentes nas amostras por FRX</i>	48
3.2.3	<i>Análise morfológica das partículas nas amostras por MEV</i>	49
3.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
3.3.1	<i>Manutenção das linhagens microbianas</i>	49
3.3.2	<i>Contagem de células</i>	52
3.3.3	<i>Biolixiviação com Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	52

3.3.4	<i>Biolixiviação com Acidithiobacillus ferrooxidans e Penicillium oxalicum</i>	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS I (PLACA) E II (COMPONENTES ELETRÔNICOS)	56
4.1.1	<i>Composição das Amostras I (Placa) e II (Componentes Eletrônicos)</i>	56
4.1.2	<i>Caracterização morfológica do pó das PCIs para as amostras I e II</i>	59
4.2	RESULTADOS DE EXPERIMENTOS DE BIOLIXIVIAÇÃO	64
4.2.1	<i>Efeito do pH nos experimentos realizados com a amostra I (Placa)</i>	65
4.2.2	<i>Efeito do pH nos experimentos realizados com a amostra II (Componentes Eletônicos)</i>	67
4.3	CRESCIMENTO DOS MICRORGANISMOS	71
4.3.1	<i>Crescimento dos microrganismos nos experimentos realizados com a amostra I (Placa)</i>	71
4.3.2	<i>Crescimentos dos microrganismos nos experimentos realizados com a amostra II (Componentes eletrônicos)</i>	73
4.4	REMOÇÃO DE METAIS	76
4.4.1	<i>Remoção de Cu em experimentos realizados com a amostra I (Placa)</i>	77
4.4.2	<i>Remoção de Cu em experimentos realizados com a amostra II (Componentes eletrônicos)</i>	80
4.4.3	<i>Remoção de Pb em experimentos realizados com a amostra I (Placa)</i>	82
4.4.4	<i>Remoção de Pb em experimentos realizados com a amostra II (Componentes eletrônicos)</i>	85
4.4.5	<i>Remoção de Zn em experimentos realizados com a amostra I (Placa)</i>	88
4.4.6	<i>Remoção de Zn em experimentos realizados com a amostra II (Componentes eletrônicos)</i>	90
4.5	RELAÇÃO ENTRE PH E CRESCIMENTO DOS MICRORGANISMOS	92
4.6	INFLUÊNCIA DO PH NA TAXA DE REMOÇÃO DE METAL POR BIOLIXIVIAÇÃO	97
5	CONCLUSÕES	102
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

<i>APÊNDICE A</i>	120
-------------------------	-----

1 INTRODUÇÃO

Nessa seção é apresentada a introdução do assunto abordado ao longo do desenvolvimento da tese. São expostas as considerações iniciais juntamente com as justificativas para realização da pesquisa. Na sequência é apresentado o objetivo geral e os objetivos específicos.

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS E JUSTIFICATIVAS

A geração de lixo eletrônico cresce em paralelo com o desenvolvimento tecnológico. De acordo com Kiddee, Naidu e Wong (2013), a disposição inadequada desses resíduos e a presença de substâncias tóxicas representam problemas de poluição com impactos globais. Em 2016, a produção global de resíduos eletrônicos atingiu aproximadamente 44,7 milhões de toneladas, das quais apenas 20% foram recicladas (BALDE et al., 2017). Em 2021, segundo Yaashikaa et al. (2022), essa taxa de produção aumentou em 17%, totalizando 52,2 milhões de toneladas. As placas de circuito impresso (PCIs), comumente compostas por diversos metais pesados e plásticos, destacam-se como componentes frequentes nesses resíduos eletrônicos.

O manejo adequado das PCIs representa um desafio significativo, principalmente devido à complexidade da composição desses resíduos e à elevada concentração de metais pesados, conforme destacado por (GRANT et al., 2013). A composição de metais das placas de circuito impresso varia substancialmente e está sujeita a diversos fatores, tais como a época de produção, o tipo de produto a ser utilizado e o valor dos metais utilizados (KHALID et al., 2014). Os metais básicos, como Cu, Zn e Al, presentes nas PCIs, apresentam um valor intrínseco inferior em comparação com os metais preciosos, embora tipicamente tenham um teor mais elevado. Espera-se que a demanda por certos metais, como o cobre, aumente 300% até o ano de 2050 em relação aos níveis atuais, prevendo-se um déficit de mercado devido ao crescente interesse no produto (VALENTA et al., 2019; ISLAM e HUDA, 2020). Essa perspectiva faz com que as PCIs sejam uma fonte valiosa de recursos quando recicladas adequadamente, possibilitando a recuperação de metais e a reutilização eficiente dos recursos.

Além de ser uma fonte secundária valiosa e importante para a sociedade, é crucial ressaltar que o descarte inadequado desses materiais pode ocasionar contaminação ambiental

e acarretar sérios problemas de saúde. Diante desse cenário, torna-se essencial explorar alternativas direcionadas à recuperação dos metais presentes nesses resíduos, com o objetivo de atenuar os impactos ambientais e de saúde associados à inadequada eliminação.

Para a remoção dos metais de PCIs, as técnicas mais usuais são a separação mecânica, a pirometalurgia, a hidrometalurgia e a biohidrometalurgia (BIRLOAGA et al., 2013). A biohidrometalurgia é um subconjunto da hidrometalurgia que utiliza microrganismos, como bactérias, para extrair e recuperar metais (VAN YKEN et al., 2020). Várias espécies de microrganismos podem usar compostos inorgânicos de enxofre reduzido ou ferro como fontes de energia para gerar lixiviantes biogênicos para solubilização de metais (KHALIQ et al., 2014).

A biolixiviação, principal via da biotecnologia, promove a mobilização de metais de substâncias sólidas para soluções aquosas e catalisa esse processo por agentes de lixiviação microbianos produzidos (RASOULNIA et al., 2021). Microrganismos como as bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* têm a capacidade de secretar ácidos orgânicos, resultando na produção de compostos complexos e na modificação do estado de oxidação (SETHURAJAN et al., 2018). Esses ácidos fornecem os prótons e ligantes necessários, que desempenham um papel fundamental no processo de biolixiviação e contribuem para a dissolução de metais SAIDAN et al., 2012. Além das bactérias, de acordo com Yaashikaa et al. (2022), os fungos, como o *Penicillium*, também podem ser empregados no processo de biolixiviação. Segundo Arshadi et al. (2019), os fungos do gênero *Penicillium* são bastantes eficientes na remoção de metais e podem fornecer alta concentração de ácidos orgânicos como oxalato, gluconato e citrato.

Neste cenário, diante da necessidade de aprofundar os estudos para uma compreensão mais aprimorada do tema em questão e reconhecendo a importância de viabilizar a aplicação da biolixiviação em uma escala industrial, visando um desenvolvimento mais sustentável, este estudo pretende investigar a remoção de metais por meio da biolixiviação de PCIs, utilizando *Acidithiobacillus ferrooxidans*, bem como a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 *Objetivo Geral*

O presente trabalho tem como objetivo geral analisar a eficiência da remoção de metais Pb, Cu e Zn em placas de circuito impresso a partir de biolixiviação usando bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* e a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*.

1.2.2 *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos são:

- Estudar o processo de remoção de Pb, Cu e Zn por biolixiviação;
- Acompanhar a influência do pH no processo de biolixiviação;
- Avaliar o comportamento da cultura microbiana durante o processo de biolixiviação;
- Verificar a influência da adição de *Penicillium oxalicum* na biolixiviação dos metais Cu, Pb e Zn.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

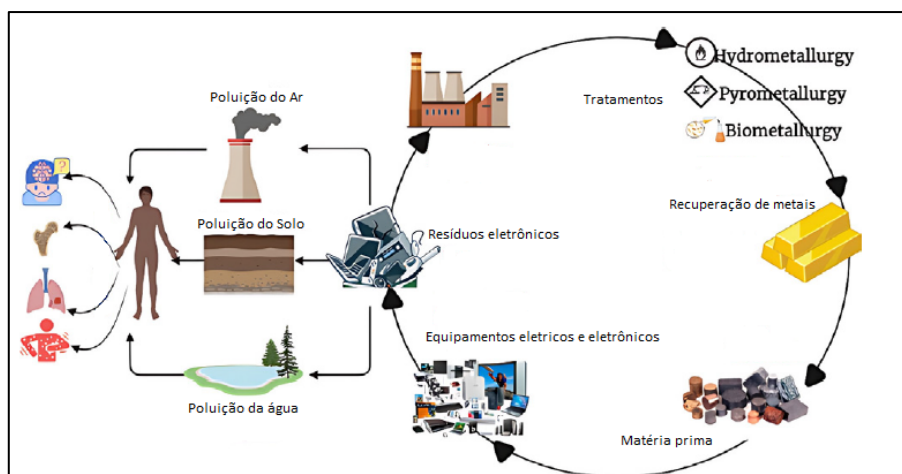
Esta seção aborda a fundamentação teórica da tese desenvolvida a partir de estudos já realizados. No subitem 2.1 será realizada uma abordagem sobre os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, com ênfase nas placas de circuito impresso como constituintes desse tipo de resíduo. Na sequência, realizou-se uma revisão dos metais que compõem as placas, com foco específico nos metais relevantes para esta pesquisa. Por fim, será apresentado os processos de tratamentos dos resíduos de PCI incluindo pirometalurgia, hidrometalurgia e biohidrometalurgia (biolixiviação), com a exposição de estudos já conduzidos.

2.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS (REEE)

A atividade humana sempre resultou na demanda de vários materiais de diversas naturezas. O expressivo e contínuo aumento da população mundial, as mudanças nos padrões de vida, o melhoramento no poder aquisitivo da população em geral e a forte industrialização, favorece a geração de grandes volumes de resíduos sólidos de forma acelerada (BIDONE; POVINELLI, 1999).

O crescimento da economia causou um expressivo progresso industrial, provocando desenvolvimento tecnológicos importantes, principalmente no setor eletrônico, especialmente nas áreas da computação e da automação. Com os avanços tecnológicos e a redução da vida útil de diversos produtos eletrônicos, os aparelhos estão rapidamente sendo substituídos, levando ao aumento do descarte, à maior geração de resíduos e ao aumento dos impactos negativos no meio ambiente (FRANCO; LANGE, 2011) (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013). Além do meio ambiente, vários estudos demonstram as consequências negativas dos REEE para a saúde pública (Figura 1).

Figura 1: Dinâmica do lixo eletrônico no meio ambiente.



Fonte: Adaptado Dutta et al. (2023).

Os REEE, também conhecidos por lixo eletrônico, é um termo utilizado para indicar diversos equipamentos elétricos e eletrônicos que não agregam valor (CAVALCANTE, 2022). Inúmeros fatores influenciam na composição do lixo eletrônico, incluindo condições econômicas e infraestrutura da indústria de reciclagem (MMEREKI et al., 2016).

Segundo Oliveira et al. (2020), os REEE são complexos em razão da existência de elementos perigosos em sua composição. Em termos de quantidade e toxicidade, esse material é uma das categorias de resíduos com crescimento mais acelerado no mundo (CHUNG et al., 2011). Em média, o peso total de consumo global de equipamentos elétricos e eletrônicos aumenta anualmente 2,5 milhões toneladas (Mt) (FORTI et al., 2020).

De acordo com o relatório The Global E-waste Monitor (2020), o Brasil ocupa o quinto lugar no ranking de maior produtor de lixo eletrônico no mundo no ano de 2019, produzindo 2,1 milhões de toneladas, ficando atrás da China com 10,1 Mt, Estados Unidos com 6,9 Mt, Índia com 3,2 Mt e o Japão com 2,5 Mt. Ainda, se considerarmos somente os países da América Latina, o Brasil ocupa o primeiro lugar no ranking dos geradores de lixo eletrônico.

Resíduos eletrônicos incluem eletrodomésticos grandes e pequenos, equipamentos de TI (tecnologia da informação) e telecomunicações, equipamentos de consumo, painéis fotovoltaicos, equipamentos de iluminação, ferramentas elétricas e eletrônicas, brinquedos, equipamentos de lazer e esportes, dispositivos médicos, instrumentos de monitoramento e controle e sistemas automáticos (OLIVEIRA et al., 2020).

De acordo com Forti et al. (2020), o resíduo eletrônico é composto principalmente de equipamentos pequenos com aproximadamente 17,4 milhões de toneladas (Mt), equipamentos de troca de temperatura (10,8 Mt) e equipamentos grandes (13,1 Mt). Telas e monitores, pequenos equipamentos de tecnologia da informação e lâmpadas representaram 6,7 Mt, 4,7 Mt e 0,9 Mt, respectivamente. A Figura 2 indica a categorização reconhecida internacionalmente para o lixo eletrônico

Figura 2: Categorização reconhecida internacionalmente para estatísticas referentes ao lixo eletrônico.



Fonte: Adaptado Forti et al. (2020).

A grande variedade de materiais encontrados nos REEE torna quase impossível definir uma composição geral para todo lixo eletrônico. No entanto, segundo Ongondo, Williams e Cherrett (2011), a maioria dos estudos realizados avalia cinco categorias de materiais: Metais ferrosos, metais não ferrosos, vidros, plásticos e outros. Aço e ferro são os materiais mais comuns encontrados nesses resíduos e representam cerca de 50% do peso total. Em peso, os plásticos são os segundos, representando 21% dos REEE. Já os metais não ferrosos, que incluem metais preciosos, representam 13% do peso total. Ao longo do tempo o conteúdo de metal permaneceu como a fração dominante neste tipo de resíduo.

De acordo Morf et al. (2007), a composição dos REEE é muito heterogênea e são constituídos por substâncias que podem ser reutilizáveis, porém esses materiais também contêm quantidades significativas de substâncias perigosas, como metais e compostos

orgânicos bromados. Desta maneira, os REEE descartados sem os cuidados necessários vem sendo um dos grandes problemas relacionadas as questões ambientais. Segundo Chancerel et al. (2009), com o crescente avanço tecnológico e o desenvolvimento de diversos equipamentos, os REEE são potenciais contaminantes ambientais, uma vez que a produção de equipamentos eletrônicos e elétricos se utiliza de metais pesados na maior parte de seus componentes.

De acordo com Puckett e Smith (2002), o lixo eletrônico contém mais de 1.000 substâncias diferentes, muitas das quais são tóxicas, como chumbo, mercúrio, cádmio, selênio, cromo e retardadores de chama que criam emissões de dioxinas quando queimados. Essas toxinas podem causar danos cerebrais e câncer.

A complexidade dos resíduos de equipamento eletrônicos é tão grande que segundo Forti et al. (2020), cerca de 69 elementos da tabela periódica podem ser encontrados nesses resíduos, incluindo metais preciosos (como por exemplo, ouro, prata, cobre, platina, paládio e rutênio). Além dos metais preciosos, o valor dos metais comuns também é muito alto. Cerca de 1 tonelada de lixo eletrônico contém até 0,2 tonelada de cobre, que pode ser vendido por cerca de 500 euros ao preço mundial atual (WIDMER et al., 2005). Assim, dentro do contexto de uma economia circular, o lixo eletrônico deve ser considerado uma importante fonte de matéria-prima secundária. Essa matéria prima secundária, poderia, em diversos países, mitigar a demanda de materiais de maneira segura e sustentável Forti et al. (2020) mostra que, globalmente, apenas 17,4% do lixo eletrônico é formalmente coletado e reciclado. As taxas de coleta e reciclagem precisam ser melhoradas em todo o mundo.

Dentre os materiais que compõem os resíduos de equipamento eletrônicos, as Placas de Circuito Impresso se destacam por ser amplamente utilizadas em diversos equipamentos eletrônicos.

2.1.1 Placas de Circuito Impresso (PCIs)

A PCI consiste, basicamente, em uma plataforma na qual diversos componentes como capacitores e chips são montados e distribuídos. Essa plataforma possibilita as interconexões elétricas entre os componentes. Essas interconexões são fundamentais e são base para inúmeros equipamentos eletrônicos. As PCIs, são cruciais para a fabricação e vendas de cerca de US\$ 1 trilhão em produtos eletrônicos a cada ano. Também são encontradas em praticamente todos os sistemas de hardware aeroespacial (LADOU, 2006).

Antes considerada de baixa tecnologia, as PCIs estão evoluindo para um produto de alta tecnologia. Muitas Placas de circuito impresso desempenham um papel duplo em produtos - servindo como elemento estrutural e desempenhando uma função elétrica. A sua fabricação é bastante complexa, exige grandes investimentos em equipamentos e mais de 50 etapas de processo. A indústria das PCIs é intensiva em capital. O investimento necessário em equipamentos aumenta à medida que cresce a demanda por componentes mais sofisticados, favorecendo grandes fabricantes com recursos financeiros consideráveis (LADOU, 2006).

Grande parte das PCIs encontram-se nos computadores pessoais existentes em todo o mundo. No Brasil e no mundo, o número de computadores descartados aumenta a cada ano. Como consequência, a quantidade de materiais descartados cresce de forma exponencial, nesse sentido, a reciclagem desses materiais é fundamental (FELIX; RIET, 1994). Porém segundo Veit et al. (2006), os estudos relacionados a esse tipo de material e a reciclagem desses resíduos ainda são bastante limitados devido a heterogeneidade do material e a complexidade de produção desses equipamentos.

De acordo com Park e Fray (2009), a placa de circuito impresso desempenha um papel crucial nos resíduos de equipamentos eletrônicos. A composição das PCIs é notavelmente heterogênea, incorporando uma variedade de plásticos, cerâmicas e metais. Além disso, essa composição pode variar significativamente, dependendo da origem do material, do tempo de exposição da placa, dos métodos analíticos de caracterização utilizados e até mesmo da época em que a placa foi fabricada. Isso se deve às constantes inovações na matéria-prima de produção, que resultam em alterações ao longo do tempo.

A melhor opção no tratamento desses resíduos eletrônicos é a reciclagem. Existem vários estudos sobre a reciclagem de materiais por processos mecânicos, térmicos, químicos e biológicos (PARK; FRAY, 2009). Com relação especificamente as PCIs, diversos estudos foram realizados para mostrar a composição material e a importância de recuperação dos metais presentes nas placas. Segundo Park e Fray (2009), no artigo que sugere um método de recuperação de metais preciosos nas placas de circuito impresso, os resíduos de PCIs têm seu valor devido aos metais, principalmente os preciosos, presentes na sua composição. No trabalho realizado por Yamane et al. (2011), mostra que as placas estão cada vez menores e mais complexas e os materiais usados na produção delas modifica bastante. Além disso, os referidos autores indicam que o cobre é o metal de maior porcentagem nas PCIs devido a sua alta condutividade.

Veit (2005), no trabalho que avaliou a viabilidade de recuperação de metais as PCIs, por processamento mecânico e eletrometalurgia, mostrou o potencial das placas como fonte secundária de recuperação de metais. Nesse trabalho o autor as porcentagens médias de metais encontrados nas PCIs (Tabela 1).

Tabela 1: Porcentagem média de metal encontrado na Placa

Elemento	% média na PCI
Cobre	21,49
Zinco	0,17
Chumbo	1,2
Ferro	1,31
Alumínio	1,79

Fonte: Veit (2005)

No estudo realizado por Yamane et al. (2011), que avalia a recuperação de metais em PCIs obsoletos por um processo biohidrometalurgico, indica que o cobre é o metal de maior concentração na placa de circuito impresso cominuída, representando cerca de metade da composição metálica, ficando mais concentrado na fração condutora do material.

Segundo Cui e Zhang (2008), resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, ou lixo eletrônico, têm sido levados em consideração não apenas pelo governo, mas também pelo público devido ao seu conteúdo de materiais perigosos. Na pesquisa realizada por esses autores as porcentagens médias de cada metal na PCI foram obtidas. A Tabela 2, indica as porcentagens em peso de metais nas PCIs.

Tabela 2: Porcentagem média de metal encontrado nas Placas de circuito Impresso.

Elemento	% média na PCI
Cobre	26,8
Chumbo	-
Ferro	5,3
Alumínio	1,9

Fonte: Cui e Zhang (2008)

No trabalho realizado por Silva (2021), que teve como objetivo o tratamento dos metais chumbo, cobre e alumínio nas placas de circuito impresso, obteve-se a partir da caracterização por Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX), porcentagens médias maiores de ferro e alumínio nas amostras analisadas.

Diante dos diversos dilemas associados à elevada presença de metais tóxicos nas PCIs, capazes de induzir danos tanto ao meio ambiente quanto à saúde pública, diversos estudos têm sido conduzidos com o propósito de oferecer soluções para a recuperação desses metais e a implementação de estratégias de reciclagem das PCIs. A seguir, destacam-se algumas dessas pesquisas. No entanto, apesar do progresso alcançado, ainda subsiste a necessidade de aprofundar a investigação nesse âmbito.

Em 1994, Stachel publicou um estudo na revista "Journal of Analytical Chemistry" que abordava a recuperação de metais nobres, como ouro, prata, platina ou paládio, de dispositivos contendo esses metais presentes em lixo eletrônico. No âmbito desse trabalho, o autor propôs um método de recuperação baseado em processos térmicos. Nesse procedimento, os materiais plásticos eram submetidos à queima, resultando na transferência de mais de 90% dos metais nobres para uma matriz de cobre. A etapa final envolvia a refinação dos metais puros por meio de eletrólise.

Em 1974, Shemilt reconhecendo o alto custo do cobre, bem como a sua escassez global, buscou abordar a necessidade de reduzir o desperdício desse metal na produção de PCIs, de modo a economizar recursos. Em seu estudo, o autor enfatizou que a fabricação de circuitos impressos utilizando a técnica de folha gravada acarretava um desperdício de cobre que variava de 60% a 80% do revestimento presente nas placas. Apesar de ser possível recuperar o cobre, o processo era dispendioso e demorado, a ponto de ser inviável em termos práticos.

Aquela época refletia um cenário em que a recuperação de metais não se mostrava viável. Contudo, ao longo do tempo, impulsionado pelo desenvolvimento de novas tecnologias e pela crescente consciência dos graves problemas associados ao lixo eletrônico, a recuperação de metais passou a adquirir uma relevância cada vez maior.

Yang (1993) conduziu uma análise abrangente do potencial impacto ambiental das placas de circuito impresso. O estudo adotou diversas abordagens para avaliar a ameaça representada por esse material. Primeiramente, uma avaliação qualitativa das amostras foi realizada por meio de espectrofotometria de emissão atômica. Adicionalmente, empregaram o método U.S. EPA 3050 (SW-846) em conjunto com espectrofotometria de absorção atômica (AAS) para quantificar a concentração total de metais pesados de interesse. Por fim, tanto o procedimento de lixiviação característica de toxicidade (TCLP) quanto a técnica AAS foram empregados para avaliar a toxicidade de lixiviação das amostras. Todos os testes realizados

nas placas de circuito impresso indicaram que elas apresentavam características perigosas. Isso foi evidenciado pelas concentrações de chumbo, zinco e cádmio obtidas. Os resultados obtidos destacaram a necessidade de uma gestão adequada no descarte de computadores pessoais, a fim de evitar a contaminação do solo e das águas subterrâneas. Diante dessas conclusões, o estudo propôs várias recomendações visando um manejo mais responsável no descarte e gerenciamento das placas de circuito impresso.

Segundo Scott et al. (1997), no estudo sobre a reciclagem eletroquímica de estanho, chumbo e cobre a partir de fabricação de placas de circuito, uma solução aquosa simples de decapagem com ácido nítrico é uma alternativa no que diz respeito à reciclagem. Nesse trabalho, dois processos de reciclagem foram estudados: a reciclagem eletroquímica de todos os metais e a combinação de deposição eletroquímica de cobre e precipitação de estanho e chumbo que pode ser seguida pela reciclagem em forno. A influência de parâmetros importantes foi investigada em relação à recuperação de metal e à reutilização da solução de decapagem. Adicionalmente, as vantagens e desvantagens inerentes a ambos os processos foram minuciosamente avaliadas, juntamente com uma análise das perspectivas referentes à sua possível aplicação em escala industrial.

No trabalho de Mecucci e Scott (2002), que abordou a recuperação de cobre, chumbo e estanho de sucata de placas de circuito impresso, foi elucidado o uso de uma abordagem multifásica envolvendo lixiviação, troca iônica eletroquímica e eletrodeposição. O estudo destacou que uma solução aquosa de ácido nítrico, com uma faixa de concentração específica, apresenta um potencial notável para a extração seletiva de cobre e chumbo contidos nas PCIs.

No ano de 2003, Kinoshita e colaboradores realizaram um estudo intitulado "Recuperação de Metal de Placas de Circuito Impresso por Processamento Hidrometalúrgico", no qual enfatizaram a aplicação dos processos hidrometalúrgicos para a extração seletiva de níquel e posteriormente de cobre de PCIs. Estas placas contêm quantidades substanciais de metais pesados, incluindo cobre, níquel e ouro. Dentro das diversas substâncias químicas examinadas como agentes de lixiviação nesse trabalho, o ácido nítrico emergiu como uma opção altamente promissora para recuperar flocos de ouro. A eficácia da lixiviação com ácido nítrico foi avaliada considerando parâmetros experimentais como concentração, temperatura, tempo e a relação entre a quantidade de sólidos e líquidos. Conforme a lixiviação dos metais de base progredia, os flocos de ouro foram naturalmente separados das placas, permitindo sua recuperação com alta eficiência e uma pureza notável.

Veit et al. (2005) conduziram uma investigação sobre PCIs com o objetivo de recuperar os metais através de procedimentos mecânicos, incluindo britagem, peneiramento, além de métodos de separação magnética e eletrostática. Os resultados alcançados evidenciam a viabilidade da aplicação desses procedimentos para a segregação das componentes metálicas provenientes de polímeros e cerâmicas. Foi possível obter uma fração enriquecida em metais, com teores médios de aproximadamente 50% de cobre, 24% de estanho e 8% de chumbo.

De acordo com Duan et al. (2009), a investigação relacionada à reciclagem de placas de circuito impresso ocupava uma posição pioneira no cenário da mitigação da poluição ambiental e na gestão sustentável de recursos. A fim de enfrentar de maneira eficaz o desafio de triturar resíduos de PCIs e solucionar as questões secundárias de poluição, como emissão de odores e formação de poeira durante o processo de trituração, optou-se pela utilização de um britador de impacto em um ambiente úmido. Isso possibilitou a obtenção da fragmentação das PCIs em um meio aquoso. No âmbito deste estudo, a análise concentrou-se na função desempenhada pela água durante o processo de britagem.

Castro e Martins (2009) compartilharam, no estudo desenvolvido, os resultados experimentais provenientes do processo de lixiviação de placas de circuito impresso com o propósito de realizar a extração e recuperação de estanho e cobre, por meio de lixiviação seguido de precipitação. As placas de circuito impresso foram desmontadas, subdivididas em pequenos fragmentos e então introduzidas em um moinho de cilindros. O material pulverizado foi posteriormente submetido à lixiviação, empregando soluções aquosas de H_2SO_4 , HCl e HNO_3 . Os níveis mais baixos de rendimento de extração metálica observados foram de 2,7% para o estanho e 0,01% para o cobre. Por outro lado, o sistema de lixiviação mais eficaz no processo demonstrou um índice de extração elevado, atingindo 98% para o estanho e 93% para o cobre.

Mais recente, Van Yken et al. (2020), investigaram a extração biohidrometalúrgica de metais de PCIs como uma alternativa potencial às opções convencionais de processamento hidrometalúrgico ou pirometalúrgico. No estudo os autores compararam a lixiviação indireta sem contato usando ferro férrico gerado por *Acidithiobacillus ferrooxidans* com a lixiviação química de sulfato férrico de Cu, Ni, Zn e Al de PCIs moídos a 1% de densidade de polpa em concentrações de Fe^{3+} de 5–20 $g L^{-1}$ e em uma faixa de pH de 0,6–1,2.

Priya e Hait (2020) conduziram uma pesquisa sobre os resíduos de PCIs, com o objetivo de realizar uma avaliação comparativa da capacidade de biolixiviação entre cepas puras e mistas em três diferentes densidades de polpa de PCIs. O foco era a solubilização de quatro metais (Cobre, Zinco, Níquel e chumbo) e dois metais preciosos (prata e ouro). Os pesquisadores também caracterizaram as amostras de PCIs trituradas e determinaram o teor metálico utilizando espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

Qiu et al. (2021) realizaram uma pesquisa abordando os recursos não metálicos presentes em PCIs. Os autores analisaram os avanços recentes em técnicas de reciclagem de componentes não metálicos, destacando a pirólise, a oxidação em fluido supercrítico, a lixiviação química e a reciclagem direta de materiais sintéticos. Segundo esses pesquisadores, a presença de componentes de baixo valor e a complexidade dos recursos não metálicos na estrutura das PCIs representam desafios significativos para o progresso das pesquisas relacionadas à recuperação de metais nesses materiais. Portanto, a recuperação dos componentes não metálicos demanda maior atenção e orientação aprimorada.

Esmaeili e Arshadi (2021), considerando a curta vida útil e o aumento nos padrões de consumo que tornam o lixo eletrônico o resíduo que mais cresce no mundo, conduziram uma pesquisa que tem como objetivo investigar a biolixiviação de Cu, Ni e Al de placas de circuito impresso de computador utilizando *Penicillium simplicissimum*. Os autores revelaram a eficiência do processo de biolixiviação de metais nas PCIs e salientaram a importância do estudo das PCIs.

Silva et al. (2023) também desenvolveram um estudo com as PCIs. Os pesquisadores caracterizaram as amostras de PCIs para avaliação de cobre, chumbo e alumínio por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). O objetivo geral do trabalho foi realizar uma avaliação comparativa da capacidade de biolixiviação do *A. ferrooxidans*, com e sem controle do pH inicial do inóculo, aplicado na solubilização de metais (Cu, Al, Pb) presentes em PCIs de resíduos de informática. Adicionalmente, a pesquisa investigou a influência da utilização de uma cultura mista submetida a um campo magnético para aprimorar a recuperação de metal.

2.1.2 Legislação brasileira dos REEE

Os governos de diversos países estão elaborando políticas e legislações nacionais para lidar com o aumento de resíduos provenientes de produtos elétricos e eletrônicos. Essas políticas delineiam estratégias ou diretrizes de ação, fornecendo orientações não vinculativas sobre metas alcançáveis para a sociedade, instituições ou autoridades reguladoras (FORTI et al., 2020).

A maior parte dos instrumentos legislativos prioriza a recuperação de recursos por meio da reciclagem e implementa medidas contra a poluição ambiental e os impactos à saúde humana no final da vida útil dos produtos. Muitas políticas, legislações e regulamentações voltadas aos resíduos eletrônicos também estão levando em consideração diversos aspectos, como os processos de produção (BALDÉ et al., 2017).

Com relação ao Brasil, a legislação relacionada aos resíduos de equipamentos eletrônicos é principalmente regulamentada pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010) e pelo Decreto nº 10.240/2020. Essas leis estabelecem diretrizes gerais relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil, incluindo os resíduos provenientes de equipamentos eletrônicos (BRASIL, 2010).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) instituída pela Lei nº 12.305/2010 dispõe sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis. Além disso, prevê a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, o que significa que fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes têm responsabilidades específicas em relação aos produtos que colocam no mercado. No caso de equipamentos eletrônicos, a PNRS estabelece a necessidade de implementação de sistemas de logística reversa, que são mecanismos para a coleta e destinação adequada desses resíduos (BRASIL, 2010).

O Decreto nº 10.240/2020 regulamenta quanto à implementação de sistema de logística reversa de produtos eletroeletrônicos e seus componentes de uso doméstico no Brasil. Ele estabelece obrigações específicas para fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes desses produtos, definindo metas para a coleta e a destinação final ambientalmente adequada dos resíduos (BRASIL, 2020).

Além disso, de acordo com o Decreto nº 10.240/2020, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e outros órgãos ambientais podem fornecer orientações adicionais sobre a legislação e as práticas relacionadas ao gerenciamento de resíduos de equipamentos eletrônicos.

2.2 METAIS PESADOS

Caracterizados como sendo os elementos que possuem naturalmente alto peso atômico, os metais pesados são comumente vistos como resultados secundários de ações humanas e processos industriais. Devido a progressiva industrialização a exposição humana a esses metais tem aumentado (OKEWALE, 2023; BALALI-MOOD et al., 2021). Estudo realizado por Gopal et al. (2023), que avaliaram a contaminação por metais pesados em sedimentos superficiais na costa da Índia, indicou que um dos fatores contribuintes para as altas concentrações de Cu, Zn e Co foram de origem antropogênica.

Estes elementos metálicos pesados podem ser encontrados na água, no ar, no solo e, como resultado, também se fazem presentes nos alimentos. Portanto, é de extrema importância avaliar a presença de elementos tóxicos nessas diferentes áreas (KIANI, 2021). Particularmente em meio aquático, apesar de sua presença natural nestes ambientes, mesmo que em concentrações extremamente pequenas, o despejo não regulamentado de metais pesados em corpos d'água resulta em um aumento significativo de suas concentrações, representando uma ameaça ambiental para organismos invertebrados, peixes e seres humanos (SAHU et al., 2023; ULUTURHAN, 2007).

Quando entram em contato com organismos vivos, os metais frequentemente tendem a atrair substâncias vitais do corpo, como enzimas e proteínas. Em algumas situações, eles podem se ligar a essas substâncias, prejudicando suas funções e, em casos extremos, resultando em consequências fatais. Os metais pesados também possuem a capacidade de se associar às membranas celulares, o que dificulta adicionalmente o transporte de nutrientes (BORGES, 2016). A maioria desses elementos metálicos pesados é intrinsecamente carcinogênica, podendo induzir a sérias complicações de saúde (SARKAR, 2022).

A intoxicação por metais pesados pode ocorrer de diversas maneiras, como: ingestão, inalação e absorção cutânea. A possibilidade de serem absorvidos pelo corpo e concentrados

nele, conhecida como biodisponibilidade e bioconcentração de metais pesados, pode resultar em riscos significativos para a saúde humana (ALVES et al., 2014).

Estudo conduzido por Adimalla et al. (2020) analisou a relação entre a presença de metais pesados no solo e os potenciais riscos à saúde de adultos e crianças na Índia. O estudo identificou uma concentração elevada de arsênio e cromo, que estão possivelmente relacionados ao aumento do risco de câncer. Em outro estudo, Al-Saleh et al. (2017) avaliaram a relação entre concentrações de metais pesados presentes em alimentos e possível fator de risco para o câncer de esôfago, concluindo que existe sim a relação.

A problemática da poluição ambiental causada por metais pesados provenientes de resíduos eletrônicos é de extrema relevância. Pesquisas anteriores realizaram análises e avaliações abrangentes, abordando diversas perspectivas sobre a contaminação de diferentes ambientes e os impactos na saúde humana (CHEN et al., 2023). No contexto dos metais encontrados nas Placas de Circuito Impresso (PCIs), este estudo concentrou-se no chumbo, cobre e zinco.

2.2.1 Chumbo (Pb)

O chumbo é um cátion divalente que possui afinidade por grupos sulfidrais nas proteínas. A presença do chumbo é observada tanto como um elemento químico natural quanto um metal pesado proveniente de atividades antropogênicas, como industrialização, urbanização e mineração, que transferem o chumbo da crosta terrestre para o solo e para o meio ambiente (NIU et al., 2023).

Historicamente, o chumbo foi amplamente utilizado em remédios de medicina popular, em utensílios de cozinha e decorações, mesmo que sua aplicação tenha sido restringida em muitos países devido à sua natureza não biodegradável, resultando na preocupação atual com a poluição por chumbo (NIU et al., 2023).

A toxicidade do chumbo é uma preocupação histórica, datando de pelo menos o século II a.C., com relatos de paralisia e cólicas após sua ingestão. A exposição humana ao chumbo ocorre por vias como ingestão, inalação, percutânea e transplacentar. A absorção gastrointestinal é parcial, com aproximadamente 5 a 15% do chumbo sendo absorvido e o restante eliminado nas fezes (SUKAITI et al., 2023).

O chumbo não possui função fisiológica benéfica ao corpo humano e afeta negativamente diversos sistemas orgânicos, incluindo nervos, hematológicos, circulatórios, reprodutivos, rins e fígado, resultando em alterações patológicas, físicas e comportamentais (NIU et al., 2023). Estudos recentes também apontam para o potencial de quebras e lesões de DNA, bem como mutações associadas ao chumbo (HEMMAPHAN e BORDEERAT, 2022). O chumbo é altamente permeável em barreiras como a hematoencefálica e a hematonalgésica, tornando os embriões particularmente sensíveis à exposição ao chumbo. Sua meia-vida no sangue é curta, cerca de 35 dias, mas permanece por aproximadamente 30 anos nos ossos, sendo então um elemento bioacumulativo (ZHOU et al., 2022).

Adultos com envenenamento por chumbo podem apresentar sintomas no sistema nervoso central e periférico, rins e pressão arterial, podendo resultar em neuropatia periférica, diminuição do pulso ou da sensibilidade nos pés. Mesmo exposições menores podem causar desaceleração na condução nervosa periférica. Sintomas graves incluem cólica intratável, paralisia, fraqueza, confusão mental e função motora comprometida. Envenenamento crônico por chumbo tem sido associado à insuficiência renal e hipertensão, com interferências na função renal e pressão arterial mesmo em níveis mais baixos de exposição (SEPPÄLÄINEN et al., 1980, SUKAITI et al., 2023).

As crianças são especialmente suscetíveis a intoxicação por chumbo devido a fatores como a ingestão acidental (ao colocar as mãos na boca), maior absorção intestinal e desenvolvimento ainda em andamento do sistema nervoso central. Os sinais clínicos em crianças incluem artralgia, dor abdominal, falta de jeito, dor de cabeça, anormalidades comportamentais e, em casos mais graves, convulsões, estados alterados de consciência e estupor. A encefalopatia é agora rara, mas crianças que a superaram frequentemente enfrentam dificuldades cognitivas, atencionais e comportamentais (NEEDLEMAN, 2003).

Ainda no século XX, os pesquisadores Krigman (1978) e Pentschew (1965) avaliaram os efeitos do chumbo como sendo variáveis, mas que afetam mais o sistema nervoso central. Eles destacaram que tal metal pesado afeta a mielinização e a integridade da barreira hematoencefálica, e que este também influencia na permeabilidade vascular e interfere na formação de colágeno, levando a sangramento cerebral e edema em concentrações mais elevadas.

Apesar de já ter sido removida da composição da gasolina, o que fez com que os níveis de chumbo no sangue de um grupo de referência tenham diminuído na década de 1980 (NEEDLEMAN, 2003), o chumbo ainda é usado em várias aplicações devido às suas propriedades físicas e químicas únicas. As exposições ambientais e industriais ao chumbo continuam sendo um problema de saúde pública em muitos países em desenvolvimento e em rápida industrialização (NIU et al., 2023).

Estudos de Niu et al. (2023), concluíram que mesmo a exposição ao chumbo em doses baixas, pode provocar estresse oxidativo. As evidências sobre a associação entre exposição ao chumbo e estresse oxidativo foram baseadas principalmente em estudos pré-clínicos. Com o objetivo de proteger a saúde pública, normas como as estabelecidas pela ANVISA estipulam limites de chumbo em alimentos e bebidas, como o limite de 0,01 mg/L em água potável no Brasil. Estudos experimentais indicam que a exposição ao chumbo, mesmo em doses baixas, pode desencadear estresse oxidativo, com evidências principalmente baseadas em estudos pré-clínicos (NIU et al., 2023).

Os resíduos de PCIs dispostos de forma inapropriada possui grande potencial de contaminação de lençóis freáticos por chumbo. Bellinger (2016) destacou que a contaminação de água potável por metais e seus potenciais efeitos na saúde impactam as populações humanas há séculos. Os malefícios do chumbo são evidentes, causando preocupações sérias para a saúde pública, e, portanto, estudos que investigam sua recuperação em placas de circuito impresso são de extrema importância, dada a toxicidade e os riscos associados a esse metal.

2.2.2 Cobre (Cu)

O cobre (Cu), em concentrações reduzidas, desempenha um papel importante como metal essencial para numerosos organismos vivos, participando, por exemplo, no transporte de oxigênio e na geração de energia. Contudo, torna-se nocivo para os seres humanos quando sua presença ultrapassa os níveis recomendados, adquirindo propriedades tóxicas.

No contexto da contaminação por cobre, a atenção se volta para os níveis que ultrapassam as quantidades essenciais para os seres humanos. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) estabelece um limite máximo aceitável de 0,02mg/L de Cu em

água doce, destacando a urgência de controlar as atividades humanas que contribuem para o excesso desse metal no ambiente.

Diversos estudos já enfatizaram os riscos da concentração excessiva de cobre por humanos, associando-a a irritação mucosa, danos hepáticos e renais, distúrbios gastrointestinais, dermatite de contato, e como causadora de sérios danos à fauna aquática quando introduzido em corpos d'água. Evidências recentes também sugerem que o Cu pode ter efeitos carcinogênicos em humanos (LAROUS, et al., 2005; FENG et al., 2009).

O cobre, embora amplamente utilizado em diversas aplicações úteis, apresenta riscos significativos quando descartado em recursos hídricos naturais. Öztürk et al. (2004) também citaram que indústrias de produção de revestimentos e de baterias, são fontes notáveis de liberação de metais pesados, incluindo níquel e cobre, em águas residuais.

Suas propriedades, como maior condutividade elétrica, térmica e custo mais baixo, tornam-no amplamente utilizado em dispositivos semicondutores, como fios de ligação, camadas metalizadas e dissipadores de calor. Por tais propriedades, o cobre está gradativamente substituindo o alumínio em circuitos integrados de alta velocidade (CHEN et al., 2022; GAMBINO et al., 2015).

A presença de cobre em níveis elevados representa um desafio complexo para a sociedade, pois ele é um elemento amplamente utilizado em diversas outras indústrias, como de mineração, fundição, fabricação de latas, galvanoplastia e refino de petróleo, além de também desempenhar um papel crucial na produção de dispositivos elétricos (DEMIRBAS, et al., 2009; NAN LI, 2005). Portanto, a contaminação por cobre, especialmente aqui proveniente do descarte inadequado de resíduos eletrônicos, como de PCIs, contribui para esse problema.

2.2.3 Zinco (Zn)

O zinco, assim como o cobre, desempenha uma função significativa nos ciclos biogeoquímicos, sendo um micronutriente essencial para a maioria dos seres vivos. Contudo, em concentrações elevadas, sua presença torna-se prejudicial (WEI et al., 2023). O excesso deste metal pode acarretar sérias complicações à saúde, como anemia hemolítica, danos renais, dor epigástrica, letargia, neutropenia e comprometimento da função imunológica (FOSMIRE, 1990).

O zinco é encontrado tanto em fontes naturais como poeira mineral e partículas biogênicas, quanto em fontes antropogênicas como em emissões de tráfego, combustão de carvão e diversos processos industriais, emergindo como uma preocupação ambiental (SCHLEICHER et al., 2020). A atenção global voltada ao zinco cresce devido à sua elevada mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade em diferentes componentes ambientais (WEI et al., 2023).

As atividades humanas alteraram seu ciclo biogeoquímico, devido sua alta volatilidade e solubilidade em água, fazendo com que o zinco se infiltre em ambientes terrestres e aquáticos com facilidade (PACYNA e PACYNA, 2001). Especialmente em processos industriais, sua aplicação ocorre em diversos setores, como metalurgia, galvanização, preservação de alimentos, engenharia agroalimentar, biotecnologia, farmacêutica e eletrônicos (EUA. PESQUISA GEOLÓGICA, 2020). Estima-se que atualmente mais da metade dos fluxos de zinco na Terra seja reciclada na antroposfera, com atividades de mineração e metalúrgicas liderando os fluxos antropogênicos (SEN e PEUCKER-EHRENBRINK, 2012).

Especialmente nas indústrias metalúrgicas, farmacêuticas e de aplicações mecânicas e eletrônicas, que entram a produção das PCIs, o zinco desempenha inúmeras funções, atuando principalmente como revestimento para proteger o acabamento de superfície dos materiais, sendo o método mais comum o revestimento galvânico de imersão em zinco, também chamado de imersão a quente, tendo como principal função proporcionar resistência à corrosão e aumentar a durabilidade destes circuitos impressos (HUANG et al., 2020).

2.3 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE PCI COM MÉTODOS DE RECICLAGEM

A crescente demanda por produtos eletrônicos resultou em um aumento expressivo no consumo de metais, e estima-se que a demanda global ainda aumente consideravelmente ao longo do século XXI. Essa situação também colocou uma pressão significativa sobre a produção de metais, sendo muito visada a obtenção de novas técnicas para o reaproveitamento destes (YOKOI et al., 2021). No entanto, essa intensificação na produção e consumo de metais não ocorre sem consequências, uma vez que mais de 80% dos resíduos eletrônicos são atualmente tratados informalmente, gerando riscos ambientais significativos (PANDA et al., 2023).

Os resíduos provenientes de placas de circuito impresso são particularmente valiosos (GOLEV; CORDER, 2017). Além disso, Cayumil (2014) destacou que o componente mais valioso do lixo eletrônico está localizado nas PCIs, que contêm metais comuns. Esses resíduos, além de outros elementos como parte cerâmica e plástica, contêm metais comuns e metais preciosos, conferindo-lhes um alto valor que pode compensar os custos de reciclagem (CAYUMIL, 2014; GHODRAT et al., 2016; MAIRIZAL et al., 2023).

As rotas populares para a reciclagem dos metais presentes nas PCIs são predominantemente a hidrometalúrgicas e a pirometalúrgicas, que envolvem processos complexos de várias etapas para obter uma recuperação eficiente (Lu et al., 2016). No entanto, esses métodos enfrentam desafios significativos em termos ecológicos e econômicos, como altos consumos de energia e emissões de gases perigosos, especialmente durante processos pirometalúrgicos (PANDA et al., 2023).

A reciclagem de metais a partir de resíduos eletrônicos é uma alternativa para atender à demanda de metais no futuro e, ao mesmo tempo, para reduzir a dependência dos recursos naturais. O interesse em maximizar a eficiência destes processos e capitalizar os valores econômicos prováveis têm sido grandes impulsionadores da reciclagem de resíduos eletrônicos (MAIRIZAL et al., 2023).

A complexidade na composição dos resíduos eletrônicos, com até 69 metais diferentes, materiais orgânicos e outros poluentes, adiciona uma camada de desafio ainda maior à uma reciclagem eficiente (CAYUMIL, 2014; MAIRIZAL et al., 2023). A falta de conhecimento detalhado das propriedades desses resíduos dificulta a seleção de pré-tratamentos adequados e a recuperação seletiva de elementos, que são essenciais para avançar em rotas de recuperação vantajosas em termos econômicos e ambientais (LI et al., 2018).

Nesse contexto, a heterogeneidade estrutural dos resíduos eletrônicos se destaca como um desafio significativo na escolha de métodos sustentáveis de reciclagem (VAKILCHAP e MOUSAVI, 2022). Desta forma, a prévia caracterização da amostra de PCIs que será realizada no presente estudo, é de grande importância.

Diante dos desafios apresentados pelos métodos atuais, a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de resíduos eletrônicos emergem como uma necessidade. Esses esforços visam não apenas preservar os recursos e minimizar o

impacto ambiental, mas também superar as complexidades estruturais dos resíduos eletrônicos, contribuindo para avançar em rotas de recuperação eficientes e sustentáveis.

2.3.1 Pirometalurgia (Fundição)

A pirometalurgia é o mais tradicional e mais empregado método para a recuperação de metais de resíduos de placas de circuito impresso (PCIs). Esse processo destaca-se por demandar grande quantidade de energia e de recursos monetários. Kaya (2016) pontuou que até o ano presente do estudo, mais de 70% dos resíduos de PCIs eram tratados por meio da pirometalurgia, destacando que a principal vantagem deste processo reside em sua versatilidade para aceitar sucata em diversas formas, e que uma recuperação seletiva é sua principal desvantagem.

O procedimento pirometalúrgico caracteriza-se por conter temperaturas elevadas entre 800 °C e 1200 °C (ZHANG e XU, 2016). No entanto, a partir das condições envolvidas na fundição, resulta-se a liberação de gases contendo metais pesados na atmosfera, e grandes volumes de resíduos, que são frequentemente acumulados sem tratamento adequado. Prabhu et al. (2014), destacaram que a prática inadequada de despejo de resíduos por fundilarias na Índia é um perigo ambiental de grande porte, em que muitas destas indústrias despejam seus resíduos em regiões próximas desocupadas.

Também exemplificando seu alto impacto ambiental, as atividades de fundição de zinco foram interrompidas em 2004 devido a preocupações ambientais (ZHOU et al., 2022). A fundição artesanal de Zn começou a ser amplamente utilizada no século XVII. O Zn metálico líquido era produzido usando métodos em que o minério de sulfeto (ZnS) e o minério de carbonato de Zn (ZnCO₃), eram misturados com um agente redutor (carvão) e aquecidos por algumas horas em altas temperaturas (LUO et al., 2018).

Apesar das preocupações ambientais, as fundições ainda desempenham um papel significativo na moldagem de metais ferrosos, como aço e ferro fundido, e não ferrosos, incluindo cobre, alumínio, latão e bronze (KUMAR et al., 2023). Países como Suécia, Bélgica, Canadá e Alemanha utilizam o método para recuperação de metais, porém já investem intensamente em novas tecnologias devido aos grandes desafios presentes na pirometalurgia (JADHAO et al., 2022).

Além disso, ao processar materiais com PVC ou outros plásticos, a pirometalurgia, pode resultar na formação de dioxinas halogenadas mistas e furanos (HAO et al., 2020), sendo necessário realizar algum tratamento final para evitar a emissão de gases tóxicos durante o processamento destes resíduos, tornando o procedimento ainda mais caro (JADHAO et al., 2022).

Apesar de ocorrer uma diminuição das emissões de metais pesados provenientes das atividades de fundição, devido a visão por sua substituição desse processo, seus resíduos gerados ainda podem persistir nos solos mesmo após de finalizada a operação industrial (LIU et al., 2013).

A eficiência do processo é diminuída devida sua grande necessidade energética, levando a um deslocamento de foco para o processo hidrometalúrgico em busca de uma alternativa mais econômica e ecologicamente sustentável na recuperação de metais de resíduos eletrônicos. Este redirecionamento é crucial, especialmente considerando a persistência de metais pesados em equipamentos eletrônicos, ressaltando a importância de estratégias inovadoras para lidar com a contaminação persistente (LIU et al., 2013).

Portanto, a busca por métodos alternativos não se resume apenas a superar as limitações associadas à pirometalurgia, mas também a enfrentar os desafios ambientais e econômicos presentes no tratamento de resíduos eletrônicos. Nesse contexto, a transição para a hidrometalurgia representa um deslocamento de foco da pirometalurgia, visando uma abordagem mais econômica e ecologicamente sustentável na recuperação de metais a partir desses resíduos eletrônicos.

2.3.2 Hidrometalurgia (Lixiviação)

A hidrometalurgia representa uma abordagem já amplamente explorada para a recuperação de metais provenientes de variadas fontes, sendo aplicada por pesquisadores na recuperação de metais de diversos resíduos eletrônicos. Ao comparar-se à abordagem de fundição, a rota hidrometalúrgica destaca-se por sua seletividade ao recuperar metais de resíduos de placas de circuito pré-tratados, apresentando, ao mesmo tempo, menor impacto ambiental (KAYA, 2016).

No processo em questão, os metais são lixiviados em solução aquosa usando lixiviantes e, em seguida, podem ser recuperados por vários métodos convencionais, como

extração com solvente, precipitação, troca iônica e adsorção. Devido as suas vastas possibilidades e sua grande importância econômica e ambiental, a aplicação de diferentes lixiviantes para recuperação de metais já foi amplamente discutida em muitos estudos (ASRAMI, 2021).

Muitos agentes lixiviantes se apresentam como possibilidades para a hidrometalurgia, como o cianeto, o tiosulfato e diversos ácidos, como é o caso da solução de água régia, que se caracteriza como sendo uma solução composta pelos ácidos clorídrico e nítrico (LI et al., 2018). Esta última, é um tradicional lixivante, e pode lixiviar de forma não seletiva e agressiva muitos tipos de metais básicos e preciosos, como Cu, Pb, Zn, Ni e Au (ZHANG e XU, 2016).

Jadhav e Hocheng (2012) estudaram a recuperação de metais básicos e preciosos de PCI usando cinco ácidos diferentes como ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético e ácido cítrico. Desses cinco ácidos, os ácidos clorídrico e nítrico foram capazes de recuperar todos os metais com 100% de eficiência de extração em 22 h e 96 h, respectivamente. Já a lixiviação ácida usando os demais ácidos, mostrou baixa eficiência de extração de cobre com 8,8%, 9,8% e 19,57% usando ácido sulfúrico, ácido acético e ácido cítrico, respectivamente.

Em outro estudo, Bas et al. (2013) investigaram a recuperação de Cu e Ag usando ácido nítrico. Os autores relataram que a concentração de ácido deve ser maior que 2-3 M para alcançar uma maior recuperação de Cu (88-99%) a 70 °C e 6% de densidade de polpa. Já em relação ao cádmio, Gharabaghi et al. (2014) destacaram, que em relação a extração de cádmio, a concentração ácida, temperatura e relação sólido-líquido são os principais fatores que afetam o processo da lixiviação ácida.

Apesar de todos seus avanços frente aos processos pirometalúrgicos, a literatura sugere que os métodos hidrometalúrgicos sejam preferidos principalmente para a recuperação de metais em processos em escala laboratorial, enquanto os métodos pirometalúrgicos ainda são adotados em processos na escala industrial (PANDA et al., 2023). Portanto, ainda existe a necessidade de aprimoramento em outras tecnologias.

Além disso, Behnamfard et al. (2013) pontuaram que devido a utilização de ácidos fortes, a hidrometalurgia tem ficado restrita, pois fortemente oxidativa e altamente corrosiva em reatores. Portanto, é evidente que a necessidade de desenvolver tecnologias ecológicas e

eficientes para a recuperação de metais a partir da reciclagem de resíduos eletrônicos segue sendo de extrema importância (JADHAO et al., 2022).

2.3.3 Biohidrometalurgia (Biolixiviação)

Nos últimos anos, a biolixiviação começou a ser apontada como uma ferramenta promissora na remoção de metais tendo uma rápida evolução de sua tecnologia, especialmente diante da redução de reservatórios de minério de alta qualidade e do aumento da profundidade de reservatórios economicamente praticáveis (SAJJAD et al., 2020).

A biolixiviação é um processo que utiliza microrganismos como bactérias e fungos para mobilizar metais de resíduos eletrônicos, e destaca-se como uma estratégia promissora. Ainda em 2001, Brandl e colaboradores indicaram que é possível mobilizar metal do lixo eletrônico pelo uso de microrganismos como bactérias *Thiobacillus* e fungos *Aspergillus niger* e *Penicillium simplicissimum*.

A tecnologia biohidrometalúrgica emerge como uma alternativa vantajosa em comparação com a tradicional hidrometalurgia, trazendo benefícios como custos operacionais e de capital reduzidos, simplicidade, eficiência energética e melhoramento na questão ambiental. A crescente atenção e as extensas investigações dedicadas a essa tecnologia indicam um potencial ainda não muito explorado (HSU e HARRISON, 1995).

Com a capacidade de extrair metais seletivamente sem a necessidade de altas temperaturas, a abordagem biohidrometalúrgica necessita de uma menor demanda energética, além de gerar resíduos menos poluidores para processamento subsequente. Ao utilizar-se de microrganismos para extrair metais, tendo como resultado ácidos orgânicos mais fracos, ela representa uma economia ao se comparada com a necessidade de ácidos fortes no processo hidrometalúrgico. Além disso, a biolixiviação se destaca por sua contribuição significativa para a preservação ambiental, reduzindo a necessidade de tratamento e descarte de resíduos ácidos inorgânicos fortes (KAYA, 2016).

Apesar de ainda não ter todo o seu potencial desenvolvido, no contexto em que é uma tecnologia recente e muitos estudos ainda são realizados para melhorar sua eficiência, a biolixiviação já apresenta eficácia comprovada. Além do tratamento de resíduos de PCIs, ela é um método mais sustentável que também encontra aplicações na indústria de mineração e no tratamento de outros resíduos contendo metais (KAYA, 2016).

No processo de biolixiviação, os principais microrganismos são as bactérias acidofílicas e quimiolitotróficas, responsáveis pela oxidação de ferro e/ou enxofre. Estas bactérias, geralmente pertencentes aos gêneros *Acidithiobacillus*, *Thiobacillus*, *Thermithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Halothiobacillus* e *Sulfolobus*, desempenham um papel crucial, como destacado por Gu et al. (2017).

Para a remoção eficiente de metais de lamas, destaca-se o *Acidithiobacillus*, sendo o *Acidithiobacillus ferrooxidans* e o *Acidithiobacillus thiooxidans* amplamente utilizados em estudos sobre lamas de esgoto, conforme documentado por Pathak et al. (2009) e Xu et al. (2010). Essas espécies prosperam em ambientes ácidos, mantendo um pH entre 1,00 e 3,00, condições propícias para a solubilização de metais pesados.

Entretanto, é importante observar que, em alguns casos, outros gêneros de *Acidithiobacillus* apresentam crescimento em níveis de pH mais elevados, em que a acidez não é suficiente para a eficaz solubilização de metais, conforme indicado por Gu et al. (2018) e Hoque e Philip (2011). Cabe ressaltar também que a biohidrometalurgia pode ocorrer utilizando seja microrganismos vivos, mortos ou seus subprodutos. De acordo com Tasdelen et al. (2009), aquela época já havia o interesse na aplicação da biohidrometalurgia para a captura de íons metálicos tem crescido, devido à notável capacidade dos organismos em selecionar especificamente o metal alvo, mesmo em concentrações muito baixas.

Diversos métodos de biohidrometalurgia englobam a adsorção por meio de materiais biológicos, a quelação, a fitominação e a microrremediação. Essas abordagens são aplicáveis a uma variedade de contextos, incluindo águas residuais, resíduos de eletrodeposição, água de enxágue e materiais mistos dissolvidos com traços de um metal específico, bem como rejeitos de minas, conforme destacado por Kuyucak et al. (1988). Além disso, esse conceito é relevante para o tratamento de resíduos eletrônicos, uma vez que esses resíduos podem conter vestígios de metais preciosos e raros, especialmente após a extração de metais básicos como o cobre, como ressaltado por Das (2010).

Com o foco sob os resíduos eletrônicos, ainda em 2004, Faramarzi e colaboradores testaram a aplicabilidade da biolixiviação utilizando cepas bacterianas criogênicas (*Chromobacterium violaceum*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus megaterium*) para recuperar ouro (Au) de resíduos de PCI, evidenciando uma eficácia de 14,9% de dissolução de Au. Já com culturas mistas de acidófilos oxidantes de enxofre e acidófilos oxidantes de

ferro (II), Sampson et al. (2005) demonstram serem altamente eficientes, facilitando a dissolução de metais valiosos.

Karwowska et al. (2014), destacaram que a técnica de biolixiviação se revela viável para a extração de metais como cobre, níquel, zinco, cobre e metais preciosos de sucata de PCIs, apresentando-se como uma alternativa eficiente. A utilização de bactérias acidofílicas, como *Acidithiobacillus*, desempenha um papel crucial no método biolixivante na otimização da dissolução mineral, uma vez que superam limitações associadas ao acúmulo de enxofre e à difusão de ferro férrico durante o processo (KORDLOO et al., 2023; SCHIPPERS; SAND, 1999). Arshadi et al. (2014), evidenciaram eficiência de quase 100% de cobre e níquel utilizando as bactérias em questão.

Kumar et al. (2018), estudaram o uso de fungos na extração de ouro de resíduos de PCI, e evidenciaram a versatilidade dessa abordagem, com resultados que indicaram eficiência de 68,5% no processo. 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, muitos pesquisadores têm contribuído para o esclarecimento dos mecanismos de microrganismos específicos utilizados na biossolubilização de óxidos e sulfetos metálicos (MISHRA et al., 2014). Desta forma, os estudos referentes ao tema são de extrema importância e relevância.

Portanto, o desenvolvimento de tecnologias, como a proposta neste projeto, para a recuperação de metais em placas de circuito impresso, destaca-se como fundamental diante das atuais limitações das metodologias empregadas. Pesquisas nesse contexto revelam-se de extrema importância, não apenas para a gestão eficiente de resíduos eletrônicos, mas também para promover práticas economicamente viáveis.

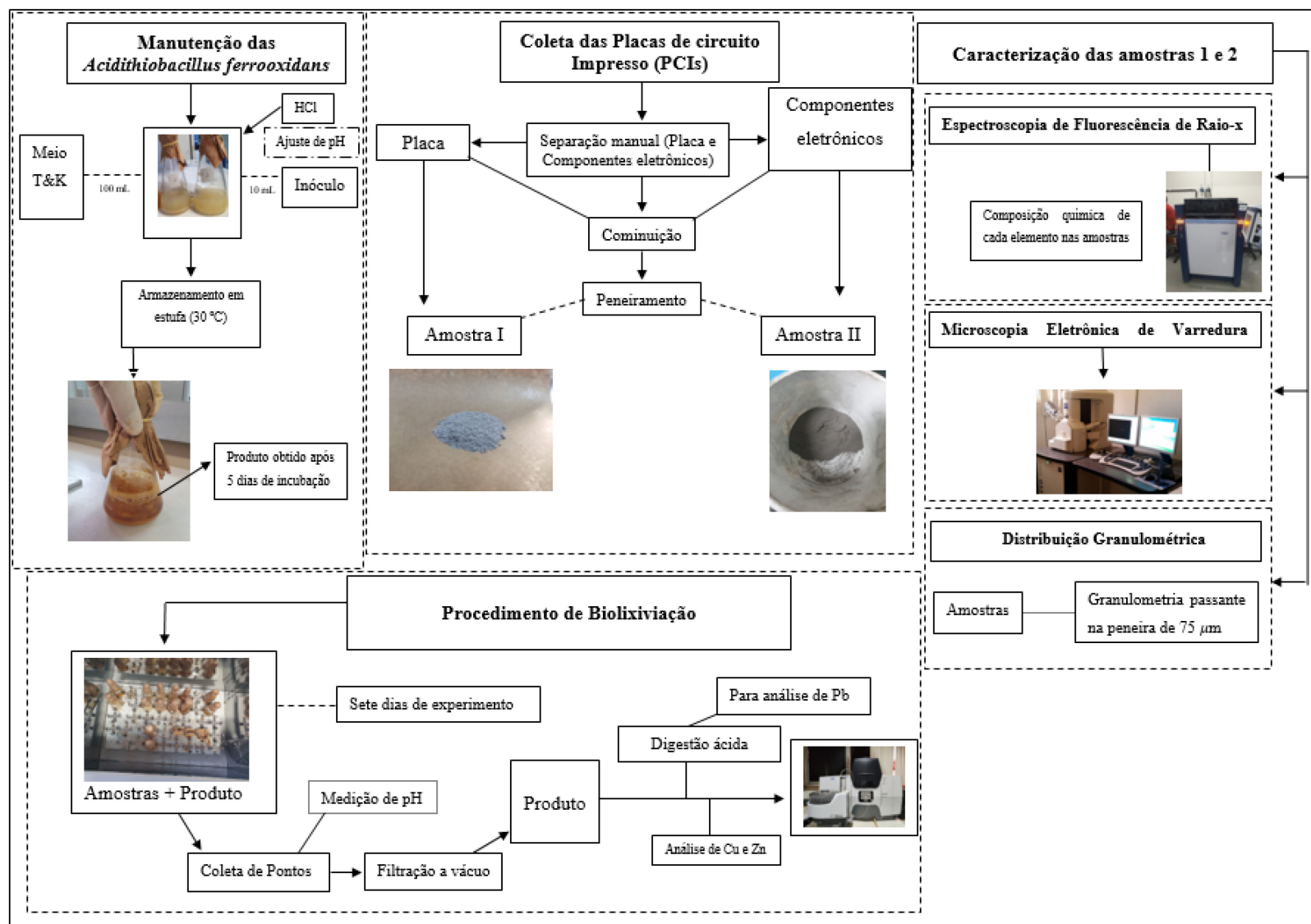
3 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção apresenta a metodologia utilizada para realização do estudo. Para isso, foi importante mostrar a preparação do material utilizado nos experimentos. No subitem 3.2 foi apresentado a preparação e caracterização das PCIs e no 3.3 os procedimentos experimentais realizados ao longo da pesquisa.

3.1 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS

O fluxograma indicado pela Figura 3 demonstra as atividades realizadas ao longo do estudo.

Figura 3: Fluxograma das atividades realizadas



3.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

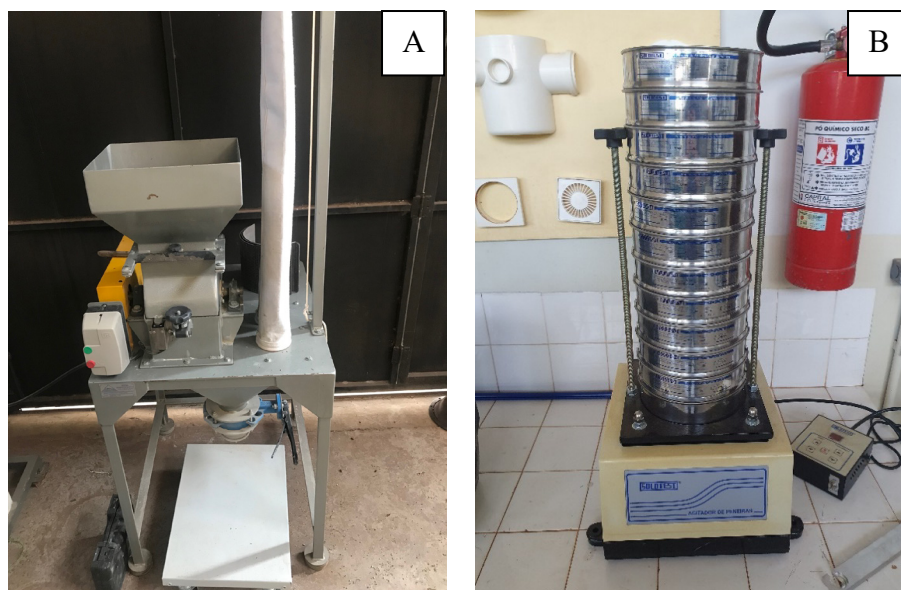
Inicialmente, um total de 26 Placas de Circuito Impresso (PCIs) foram coletadas em estabelecimentos de assistência técnica e empresas especializadas em eletrônicos na cidade de Uberlândia, MG. As PCIs foram submetidas a uma separação manual, resultando em duas amostras distintas: a primeira contendo apenas placas (designada como Amostra 1), enquanto a segunda consistia nos Componentes Eletrônicos (designada como Amostra 2), que foram mecanicamente desvinculados das placas. Vale ressaltar que as partes plásticas e as baterias foram removidas das amostras, uma vez que não tinham relevância para os propósitos do estudo. As PCIs foram devidamente preparadas para subsequente caracterização e para sua utilização nos ensaios planejados. Cumpre mencionar que as amostras do estudo foram armazenadas em recipientes plásticos hermeticamente fechados com o intuito de minimizar a oxidação.

3.2.1 Moagem e Peneiramento das amostras PCIs

As amostras foram cominuídas utilizando moedor de martelo do Laboratório de Automação Industrial, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (Figura 4 A). O processo de britagem foi realizado com o auxílio equipamentos de segurança individual como: luvas, óculos de proteção, jaleco e máscara de gás, uma vez que o contato com o pó gerado na moagem pode causar irritações na pele.

O produto obtido da moagem foi homogeneizado e levado para o Laboratório de Geotécnica da Faculdade de Engenharia Civil da UFU. As frações de diferentes tamanhos de partículas foram separadas a seco com a utilização de um agitador mecânico e peneiras de análise granulométricas com 11 frações granulométricas distintas de #75, #25, #19, #12,5, #4,75 #2,36, #2, #1,18mm e #600, #150, #75 μ m (Figura 4 B). A Amostra selecionada para os estudos foi a fração de granulometria passante na peneira de 75 μ m. As demais frações de peneiramento foram armazenadas para posterior estudos.

Figura 4: (A) Moinho de martelo utilizado para cominuição; (B) Agitador mecânico e peneiras de análise granulométrica.



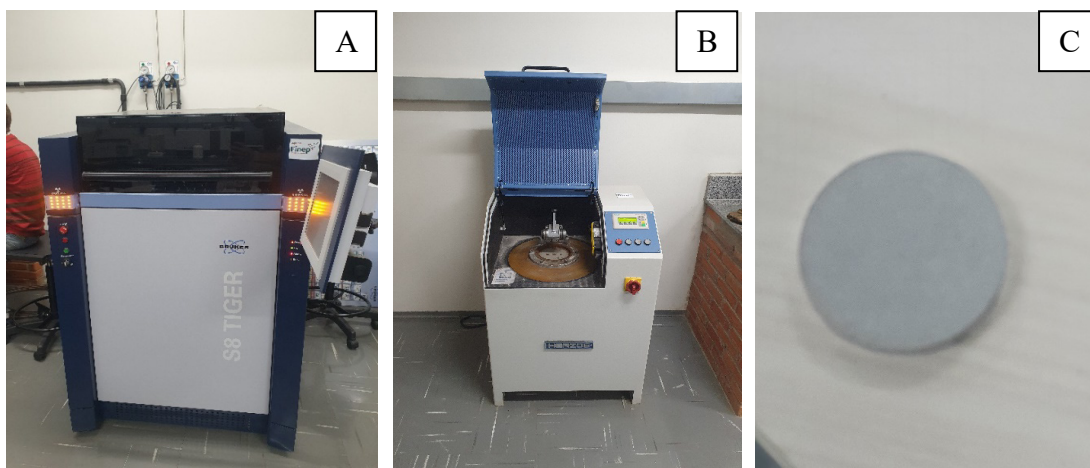
Fonte: Autor

3.2.2 Caracterização dos metais presentes nas amostras por FRX

A composição química e a proporção de que cada elemento das amostras de PCIs foram avaliadas pela técnica analítica de Fluorescência de Raios-X (FRX). Na técnica, a radiação de fluorescência normalmente é difratada por um cristal sob diferentes ângulos para separar os comprimentos de ondas dos raios X. Com isso, é possível identificar cada elemento e sua respectiva concentração através da intensidade dos picos (QUEIROZ et al., 2012).

Neste estudo, o equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo S8 Tiger (Figura 5 A). Apesar da cominuição e peneiramento já realizados, as amostras passaram por moagem de partículas em moinho de discos oscilantes da marca Herzog (Figura 5 B) e, posteriormente, uma prensa hidráulica foi usada no preparo de pastilhas prensadas (Figura 5 C). Assim, foi possível obter a composição química e a concentração dos metais de interesse para a pesquisa.

Figura 5: (A) Equipamento de espectrômetro de fluorescência de raios-x marca Bruker, modelo S8 Tiger; (B) Moinho de discos oscilantes (Herzog). (C) Pastilha.



Fonte: Autor

3.2.3 Análise morfológica das partículas nas amostras por MEV

Nesse estudo, as amostras foram fixadas em uma lâmina de carbono presa por uma fita dupla em tocos de alumínio e revestida por pulverização com ouro em um aparato para ser visto sob o MEV, procedimento esse, chamado de metalização. No processo realizado um feixe de elétrons de alta energia e pequeno diâmetro gerou sinais na superfície de amostras sólidas. A amostra foi analisada ponto a ponto, por linhas sucessivas. Os sinais gerados foram coletados por detectores e revelaram informações da região de interesse.

Foi utilizado um equipamento da marca Zeiss EVO, modelo MA10 que opera em alto vácuo ou no modo VP (pressão variável), equipado com detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSD) e um detector de espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (EDS) da marca Oxford modelo 51-ADD0048. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV).

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 Manutenção das linhagens microbianas

As bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans*, utilizadas nos ensaios de biolixiviação de metais em PCIs, foram obtidas com a 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.

As bactérias acidófilas, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, foram cultivadas em meio T&K (TUOVINEN; KELLY, 1973), formado pela mistura de 80% da solução A e 20% de solução B indicado na Tabela 3. A solução A composta de sais necessários ao crescimento de microrganismos quimiorganotróficos e a solução B composta por $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ utilizado como fonte de energia para o microrganismo. Frascos erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de meio de cultura T&K e 10 mL de inóculo foram armazenados em estufa a 30 °C para o desenvolvimento da *A. ferrooxidans*. Para manutenção periódica, o pH do meio foi ajustado em 1,8 com adição de HCl (0,50 M), condição que se mostrou ótima para o crescimento e atividade das bactérias.

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) como representado na (Figura 6). O inóculo usado a partir da incubação apresentava concentração inicial de aproximadamente 1×10^7 células por mL.

Tabela 3: Composição meio T&K para manutenção do *A. ferrooxidans*.

	Reagentes	Concentração (g.L^{-1})
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5
Solução A	KH_2PO_4	0,5
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5
Solução B	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33,3

Figura 6: Linhagem de *A. ferrooxidans* foi incubada por 5 dias com coloração vermelho tijolo.



Fonte: Autor

Além das *A. ferrooxidans* foi realizada a manutenção do fungo *Penicillium oxalicum*. O fungo em questão, empregado em alguns ensaios de biolixiviação, foi doado pela Fundação Oswaldo Cruz (ATCC 24784). Para manutenção e crescimento do *Penicillium oxalicum* foi necessário realizar o repique ao menos uma vez ao mês e então foram cultivados em placas de Petri contendo meio sintético seletivo sólido, como apresentado na Tabela 4 por um período de 4 a 7 dias a $27 \pm 3^\circ\text{C}$ para observação do desenvolvimento da cultura.

Tabela 4: Meio sintético seletivo sólido para manutenção do *P. oxalicum*.

Reagentes	Concentração (g.L ⁻¹)
C ₆ H ₁₂ O ₆	10
Ca ₃ (PO ₄) ₂	5
MgSO ₄	0,1
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5
FeSO ₄	0,0001
MnSO ₄	0,001
KCl	0,2
Extrato de levedura	0,5
Ágar	15

Fonte: (PIKOVSKAYA, 1948).

3.3.2 Contagem de células

A quantificação das células em solução foi conduzida utilizando uma câmara de contagem (Neubauer) em conjunto com um microscópio de contraste (LEICA DMI 3000B). As *Acidithiobacillus ferrooxidans* foram coletadas ao longo dos sete dias do experimento para avaliar o crescimento no período. Para a preparação da amostra destinada à câmara de contagem, o líquido contendo as células foi devidamente processado antes de ser aplicado na câmara. A amostra foi homogeneizada e diluída para assegurar uma concentração apropriada para a contagem. Após a diluição, a amostra foi cuidadosamente introduzida no espaço entre a lâmina e a câmara de Neubauer, preenchendo-o por capilaridade. Posteriormente, a câmara de contagem foi posicionada no microscópio, possibilitando a visualização da grade e dos quadrantes e assim realizar a contagem determinando o número de células presentes naquela área determinada. A contagem foi conduzida em padrão zigue-zague, visando minimizar erros e evitar a perda de contagem. A partir da contagem de células presentes e a diluição realizada foi possível determinar a quantidade de células por ml a partir da equação 1.

$$n^{\circ} \text{ de células por ml} = \frac{n^{\circ} \text{ total de células}}{n^{\circ} \text{ de quadrantes contados}} \times \text{fator de diluição} \times \text{fator de correção} \quad (1)$$

3.3.3 Biolixiviação com *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Os ensaios de biolixiviação das amostras de PCIs ocorreu simultaneamente ao crescimento bacteriano, empregando o mesmo método experimental e condições de cultivo microbiano. Foram conduzidos experimentos individuais utilizando a Amostra I (Placas) e a Amostra II (Componentes Eletrônicos). Esses experimentos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de meio de cultura T&K, com diferentes proporções iniciais de inóculo proveniente do estoque de cultura. As proporções iniciais selecionadas foram de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% (v/v) com o propósito de investigar a influência da concentração inicial de inóculo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* na eficiência da biolixiviação dos metais contidos nas PCIs. As proporções indicadas foram escolhidas com base em ensaios preliminares e com base nos resultados obtidos no trabalho realizado por Silva et al. (2023).

O pó das placas (conforme ilustrado na Figura 7 A) e dos Componentes Eletrônicos (conforme ilustrado na Figura 7 B) foi previamente pesado para garantir a adição de

quantidades calculadas como mostrado na equação 2, a fim de obter uma concentração constante de 2,5 mg/L de chumbo (Pb) nos experimentos. Subsequentemente, essas amostras foram adicionadas a 100 mL de meio de biolixiviação contendo culturas de crescimento em frascos erlenmeyer. É importante destacar que os experimentos conduzidos com a Amostra I e a Amostra II foram realizados separadamente, resultando em um total de seis tratamentos para cada material.

$$P_{pó} = \frac{[100 \times (2,5 \times V)]}{C_{Pb}} \quad (2)$$

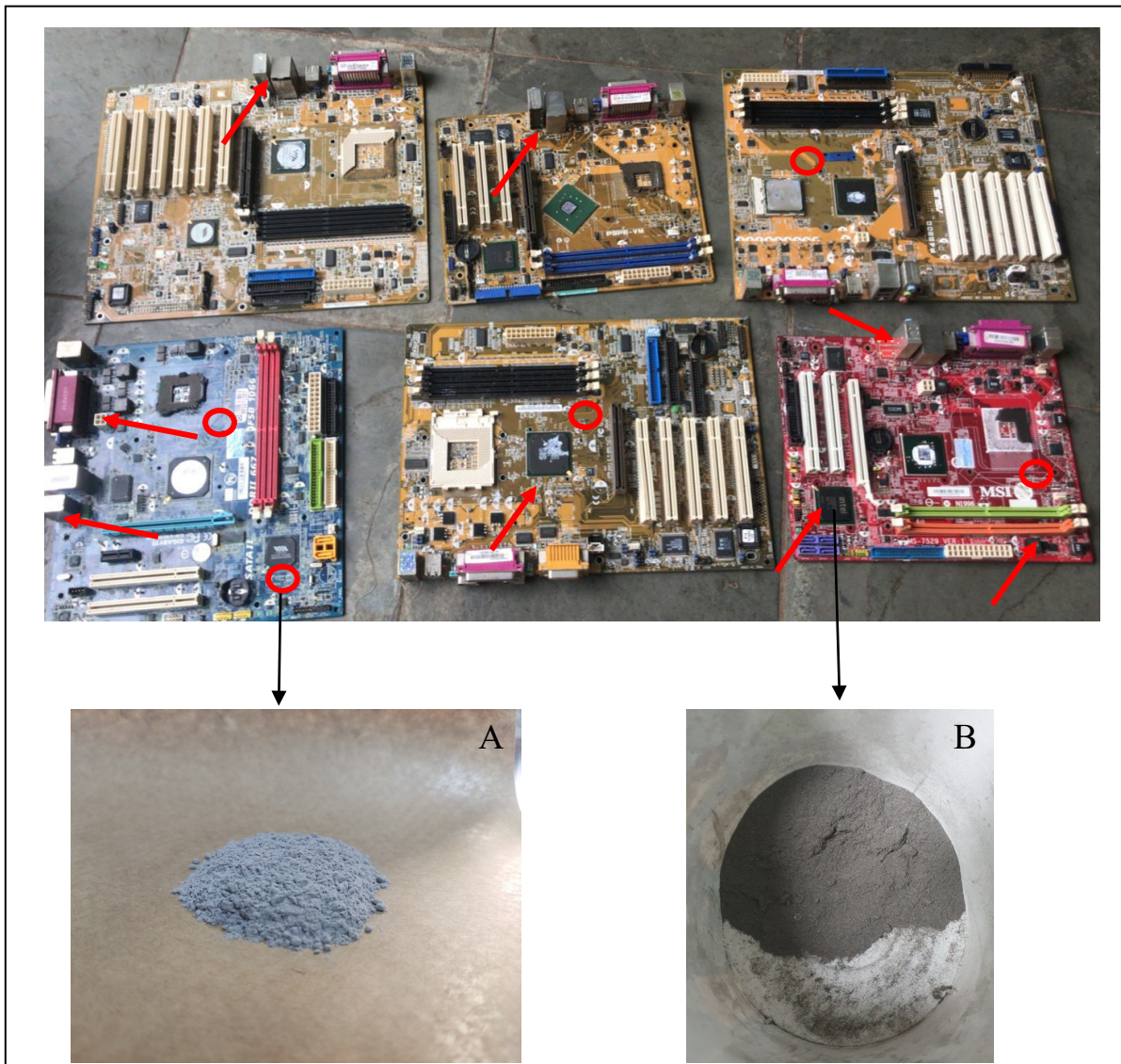
No qual:

$P_{pó}$ = quantidade de pó em (mg)

V = volume final da solução em (L)

C_{Pb} = Concentração de Pb em (%) obtida em cada amostra por meio da análise de FRX

Figura 7: Imagem de Placas de circuito Impresso com indicação de alguns Componentes eletrônicos por setas e indicação somente da Placa pelo círculo. (A) Amostra I (Placas); (B) Amostra II (Componentes eletrônicos).



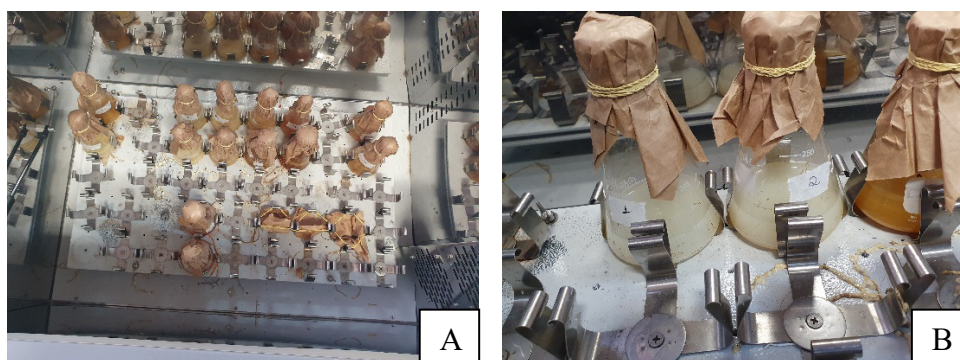
Fonte: Autor

As condições operacionais de temperatura, taxa de agitação e período de lixiviação foram definidas para temperatura de 30°C, 100 rpm e 7 dias (168 horas), respectivamente. Após a adição do pó, o pH, e a concentração de chumbo, cobre e zinco foram monitorados periodicamente. No monitoramento realizado, a concentração de microrganismos foi obtida por contagem de células. Os tratamentos de controle foram realizados com meio de biolixiviação não inoculado. Os experimentos foram realizados com frascos de sacrifício em mesa agitadora, como indicado na Figura 8. As amostras resultantes dos ensaios de biolixiviação foram lidas por espectrometria de absorção atômica em chamas (EAAC), em aparelho da marca Shimadzu modelo AA-7000 Series em boas condições. Todas as amostras

dos experimentos, antes das leituras, foram centrifugadas e filtradas com filtro de membranas de $0,22 \mu\text{m}$ da marca Kasvi.

Ao contrário do cobre e do zinco, a análise de chumbo por espectrofotometria de absorção atômica exigiu procedimentos de digestão com ácido nítrico, seguindo as diretrizes estabelecidas pela NBR 9898, com ajustes conforme suas recomendações. Após a filtração das amostras, estas foram transferidas para béqueres de vidro, e, utilizando uma solução na proporção de 4:1 (amostra - ácido nítrico em volume), procedeu-se à digestão. O volume foi reduzido em uma placa de aquecimento, evitando a ebulição das amostras. O volume foi reduzido até quase a completa evaporação, e água destilada foi adicionada para enxaguar as paredes do béquer, restaurando o volume inicial da amostra.

Figura 8: (A) Parte interna da mesa com os frascos utilizados nos experimentos; (B) Ampliação das imagens dos frascos utilizados para realização dos experimentos.



Fonte: Autor

3.3.4 *Biolixiviação com Acidithiobacillus ferrooxidans e Penicillium oxalicum*

O mesmo procedimento realizado para os tratamentos com *A. ferrooxidans* apenas, foi realizado com utilização de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*. Esses experimentos também foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de meio de cultura T&K, com diferentes proporções iniciais de inóculo proveniente do estoque de cultura de *A. ferrooxidans* e da cultura estoque contendo *Penicillium oxalicum*. As proporções iniciais selecionadas foram de 10% e 25% (v/v) de inóculo (*A. ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum*) com o propósito de investigar a influência da adição do *Penicillium oxalicum* no tratamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são abordados os diferentes resultados obtidos ao longo do desenvolvimento da pesquisa a partir da aplicação da metodologia proposta. Inicialmente são apresentados e analisados os resultados de caracterização das Amostras utilizadas no estudo. Na sequência são apresentados os resultados de pH obtidos nos tratamentos de biolixiviação ao longo de sete dias de experimento. No subitem 4.3 os resultados de crescimento de microrganismos são apresentados. Os resultados de remoção de metais estão apresentados no subitem 4.4. Por fim, nos subitens 4.5 e 4.6, são apresentados os resultados de relação entre pH e crescimento, assim como a influência do pH na taxa de remoção de metais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS I (PLACA) E II (COMPONENTES ELETRÔNICOS)

4.1.1 *Composição das Amostras I (Placa) e II (Componentes Eletrônicos)*

Para a quantificação nas amostras I e II por meio da Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X (FRX), foram realizadas três leituras. De forma geral, os desvios padrão obtidos foram baixos, indicando uma consistente replicação da análise. Os valores registrados nas Tabelas 5 a seguir, servirão como ponto de referência nesta pesquisa, uma vez que foram os dados mais representativos. Adicionalmente, de acordo com Queiroz (2012), os dados obtidos por FRX são mais confiáveis e apresentam maior resolução em comparação com os resultados da Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). Além disso, a análise por EDS não é aconselhável para concentrações abaixo de 2%.

O teor de Pb, Cu e Zn, encontrado nas amostras I (Placa) e II (Componentes Eletrônicos), analisadas por Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X (FRX), está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Proporções dos metais de interesse lidas na amostra I e II por FRX.

Amostra I (Placa)		Amostra II (Componentes Eletrônicos)	
Elemento	Concentração %	Elemento	Concentração %
Cu	4,31	Cu	6,21
Pb	0,4	Pb	0,26
Zn	0,05	Zn	1,19

A caracterização das amostras de Placas e de Componentes eletrônico revelou a maior quantidade de metais. Para a amostra I, a concentração do elemento cobre (Cu) foi de 4,31%, enquanto na amostra II, esse valor foi maior, atingindo uma média de 6,21%. No que diz respeito ao chumbo (Pb), para a amostra I, o teor obtido na análise de FRX foi de 0,4, já para o mesmo elemento na amostra II a concentração foi de 0,26 %. Quanto ao zinco, a amostra I apresentou uma concentração baixa, com média de 0,05%, enquanto na amostra II, esse valor foi maior, atingindo 1,19%. Comparando as amostras I e II, fica evidente que o único elemento analisado que apresenta maior concentração na amostra I é o chumbo.

Outros estudos anteriores também examinaram as proporções desses elementos nas Placas de Circuito Impresso. Na maioria desses estudos, os pesquisadores caracterizaram as PCIs sem separar os componentes eletrônicos. Cui e Zhang (2008), na análise realizada em sucatas de PCIs, obtiveram valores próximos a 20% de Cu e 1,5% de Pb. Van Yken et al. (2020), realizaram a caracterização das PCI e avaliaram o conteúdo de metais em diferentes frações granulométricas. Para o elemento zinco, por exemplo, a proporção variou de 0,07% até 1,24%. No caso do Cu, a concentração obtida foi bastante alta, com valores superiores a 50%. Segundo os autores, os teores de Cu foram ligeiramente maiores na fração de menor tamanho, enquanto o Zn foi mais abundante na fração de maior tamanho.

Işildar et al. (2016) avaliaram a biolixiviação de Cu em PCIs descartadas. Os autores obtiveram nos resultados concentração de cobre entre 18% e 23%. Segundo esses autores, a placa de circuito impresso sem os componentes eletrônicos apresentou menor concentração de metal.

Park e Fray (2009) realizaram uma análise da composição de metais nas Placas de Circuito Impresso (PCIs) e identificaram que estas continham aproximadamente 16% de Cu e 1% de Zn. Por outro lado, Yang et al. (2009) conduziram um estudo no qual determinaram que as PCIs apresentavam cerca de 25,06% de Cu, 0,8% de Pb e 0,04% de Zn na sua composição. Notavelmente, no que se refere ao Zn, o valor encontrado no estudo conduzido

por Yang et al. (2009) se assemelhou à concentração detectada na amostra I (Placa) deste experimento. Em resumo observa-se que as concentrações de Cu e Pb nos estudos mencionados foram superiores às porcentagens apresentadas nas Tabela 5.

Silva et al. (2023) conduziram a caracterização das PCIs utilizando Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X e mostraram nos resultados obtidos concentrações de 3,72% para Cu, 0,12% para Pb e 0,46% para Zn. Os resultados deste estudo realizado por Silva et al. (2023) apresentaram semelhanças com os resultados observados nesta pesquisa em questão.

A Tabela 6 foi elaborada para proporcionar uma visão comparativa dos diferentes estudos e dos resultados das proporções de metais obtidos na caracterização das PCIs.

Tabela 6: Proporções dos metais de interesse nas Placas de Circuito Impresso, obtidas em diferentes trabalhos já realizados.

Elemento	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)
Cui e Zhang (2008)	20	1,5	-
Park e Fray (2009)	16	-	1
Yang et al. (2009)	25,06	0,8	0,04
Korf et al. (2019)	7,57	-	0,62
Van Yken et al. (2020)	> 50	-	0,07-1,24
Esmacili e Arshadi (2021)	14,5	0,08	0,31
Silva et al. (2023)	3,72	0,12	0,46
Peixoto (2024) (Amostra I)	4,31	0,4	0,05
Peixoto (2024) (Amostra II)	6,21	0,26	1,19

Ao examinar a Tabela 6, fica evidente que, ao comparar os resultados de concentração de cobre nas amostras I e II (Tabela 5), a maioria dos estudos apresentaram valores superiores às proporções encontradas neste estudo. A exceção a essa tendência foi observada somente no trabalho realizado por Silva et al. (2023), no qual foram identificadas proporções de cobre inferiores às quantidades encontradas na presente pesquisa.

No que diz respeito ao zinco, os resultados desta pesquisa se assemelharam consideravelmente às proporções indicadas nos estudos anteriores. Nota-se que, próximo ao valor de 0,05% identificado na amostra I, o estudo de Yang et al. (2009) apresentou uma concentração de 0,04%. Para a amostra II, com uma concentração de zinco de 1,19%, o

estudo de Van Yken et al. (2020) mostra valores com variação entre 0,07% e 1,24%. Portanto, os valores encontrados nas pesquisas estiveram dentro da faixa de 0,04% a 1,24%. Ao analisar o elemento chumbo, nas Tabelas 5 e 6, constata-se que os valores obtidos nesta pesquisa estiveram em consonância com a faixa encontrada em diversos estudos prévios.

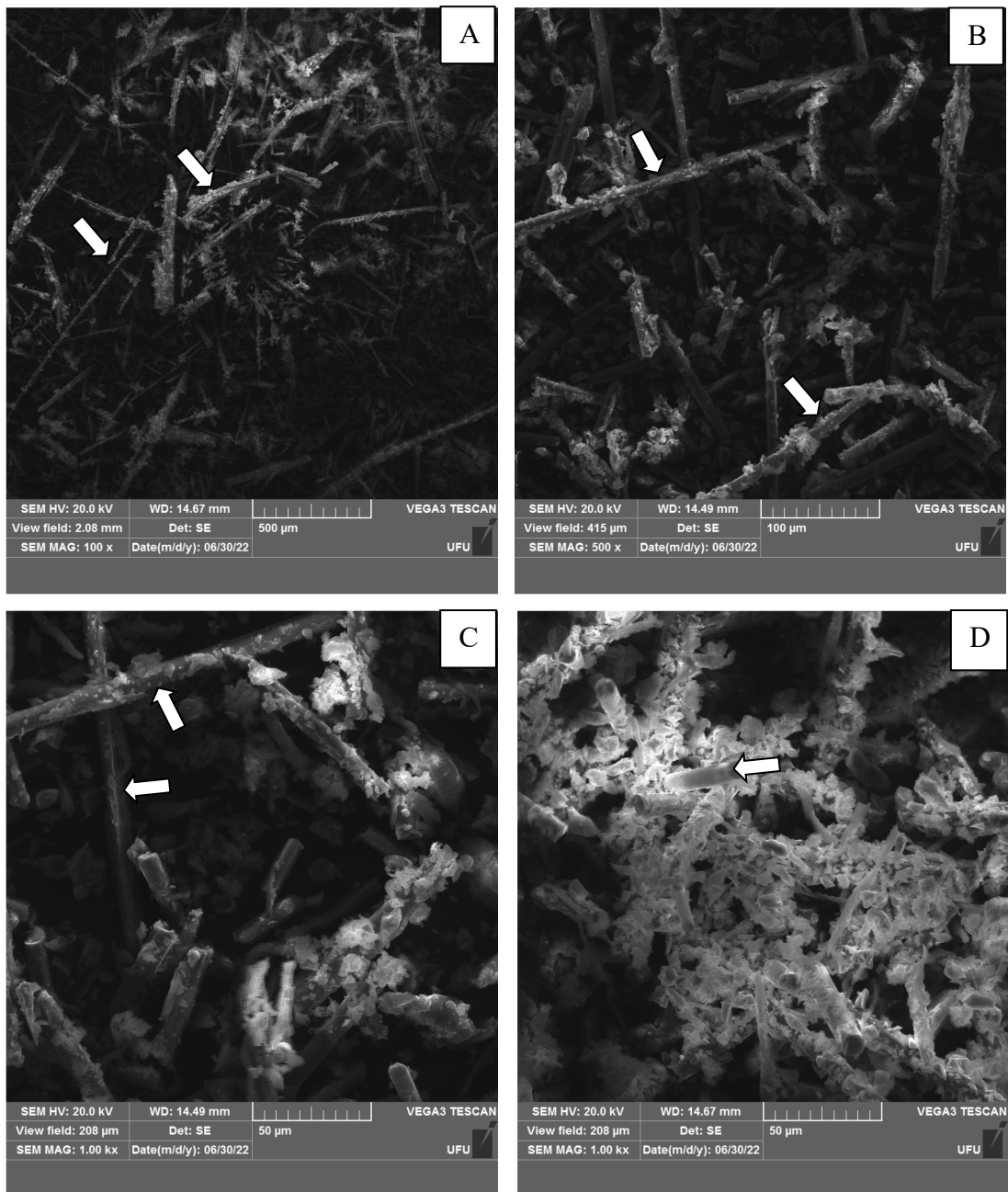
Touze et al. (2020) ressaltaram a incerteza associada à quantificação de metais em PCIs, observando que a variação dos resultados está diretamente relacionada com a preparação dos materiais, incluindo o tamanho e homogeneização das partículas e a quantidade da amostra utilizada na análise.

A partir dos resultados obtidos do FRX foi possível avaliar a porcentagem de recuperação de metal de cada experimento realizado.

4.1.2 Caracterização morfológica do pó das PCIs para as amostras I e II

As amostras utilizadas no trabalho foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com os resultados obtidos foi possível visualizar as estruturas das amostras e relacionar com os demais resultados. A morfologia superficial das frações finas iniciais da amostra I (Placa) e da amostra II (Componentes eletrônicos), conforme observada por MEV, é apresentada nas Figuras 9 e 10.

Figura 9: Micrografia eletrônica da amostra I (Placa). A) Aumento de 100 x; B) Aumento de 500 x; C) Aumento de 1000 x e D) Aumento de 1000 x.



Fonte: Autor

As frações finas resultantes da cominuição e trituração das Placas de Circuito Impresso (PCIs), analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentaram uma morfologia superficial, conforme ilustrado na Figura 9. A observação dessa morfologia na amostra I, revelou partículas com uma aparência mais brilhante. Esse aspecto mais brilhante das partículas também foi observado no estudo de Priya e Hait (2020), que identificaram essas

partículas como sendo compostos metálicos presentes em amostras de frações finas de PCIs. Esse estudo evidenciou a presença abundante de metais comuns e metais preciosos nas frações finas resultantes da cominuição das PCIs.

Conforme demonstrado nas micrografias, a amostra I apresentou variação considerável no tamanho e na forma das partículas. Isso fica evidente nas marcações indicadas pelas setas na Figura 9. As setas indicam estruturas parecidas com bastões com diferentes texturas, formas e tamanhos. Essas estruturas de acordo com Esmaeili e Arshadi (2021), sugere a presença de silício como componentes principais.

Outros estudos, como os conduzidos por Rizki et al. (2019), Esmaeili e Arshadi (2021) e Silva et al. (2023), já observaram a presença de partículas com forma tubular ou de bastão. Conforme indicado por Olson et al. (2013) e Rizki et al. (2019), essas partículas em formato de tubo desempenham um papel fundamental ao proporcionar suporte mecânico necessário para a manutenção das camadas de partículas metálicas (Figura 10). Além disso, de acordo com esses mesmos autores, a britagem não só resulta em amostras mais homogêneas, mas também facilita a separação das camadas metálicas das pastilhas de silício, à medida que partículas menores e fios de Cu também são pulverizados.

Com o intuito de ilustrar de maneira mais eficaz o suporte mecânico das camadas de partículas metálicas mencionado anteriormente, foi apresentada uma micrografia (Figura 10), que comprova essa observação.

Figura 10: Micrografia eletrônica da amostra I (Placa), com indicação das partículas metálicas sobre o suporte mecânico.

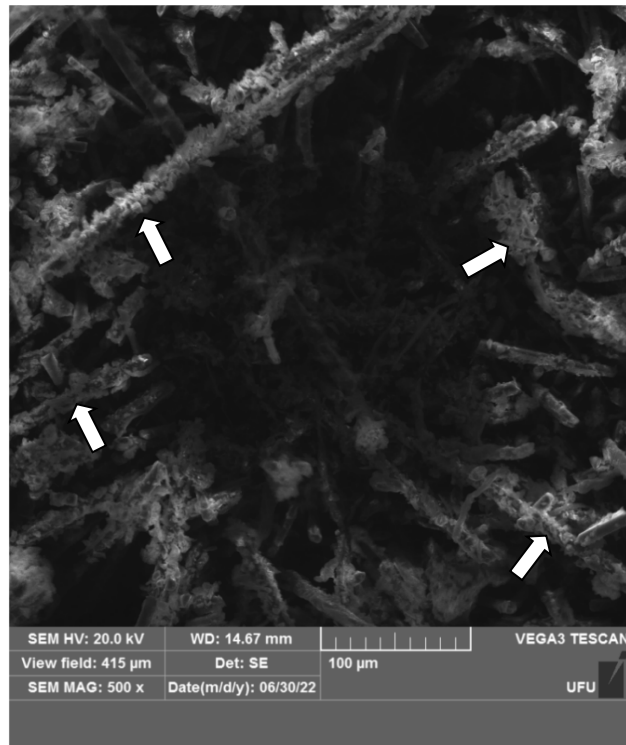
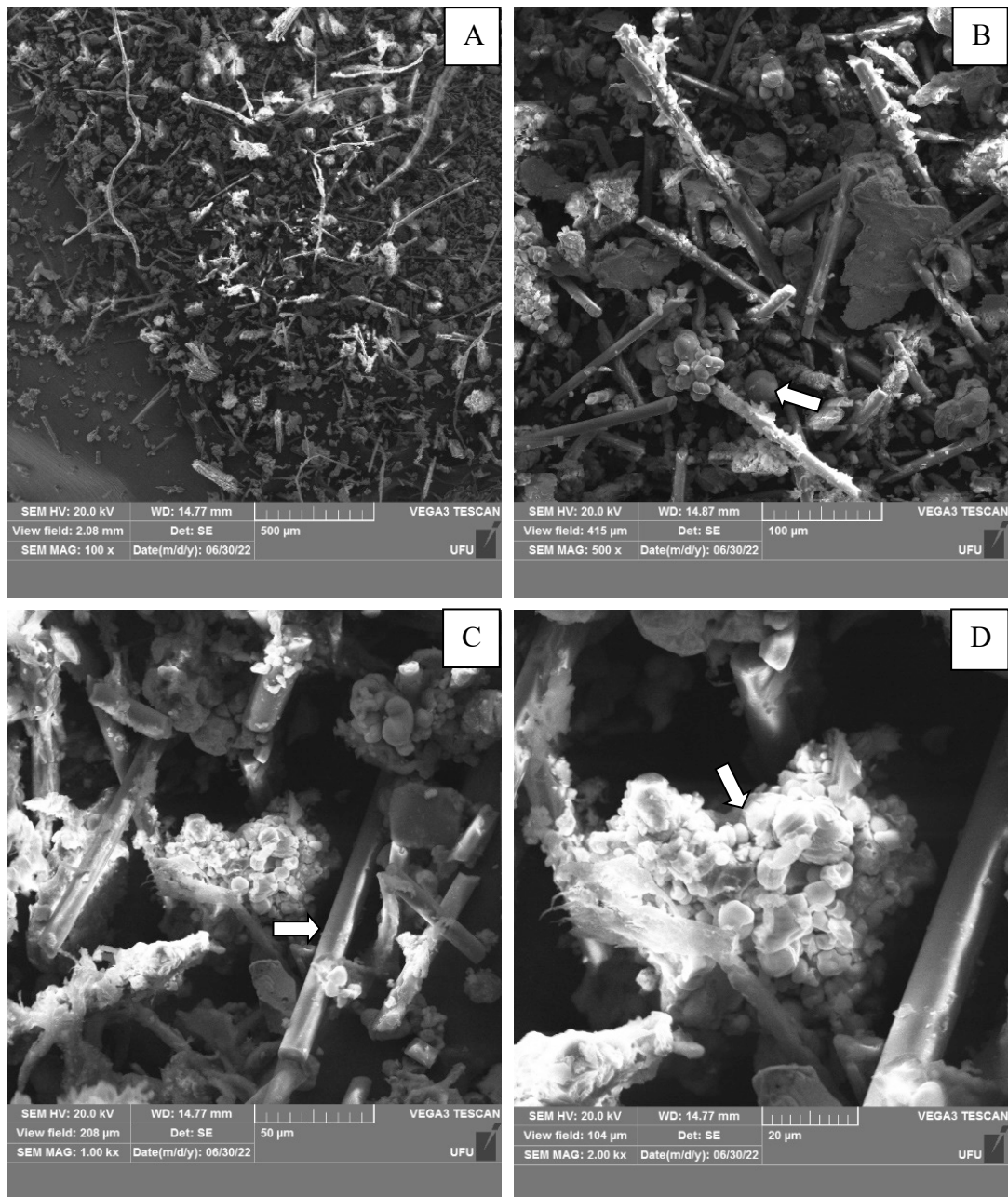


Figura 11: Micrografia eletrônica da amostra II (Componentes eletrônicos). A) Aumento de 100 x; B) Aumento de 500 x; C) Aumento de 1000 x e D) Aumento de 2000 x.



Fonte: Autor

As frações finas obtidas após a cominuição e trituração dos componentes eletrônicos, analisadas por MEV, exibiram uma morfologia superficial, conforme representado na Figura 11. A observação dessa morfologia na amostra II, semelhante à amostra I, revelou a presença de partículas com uma aparência mais brilhante, sugerindo a presença de compostos metálicos nos componentes eletrônicos das PCIs.

Conforme demonstrado nas micrografias, a amostra II também apresentou variação considerável no tamanho e no formato das partículas. Adicionalmente, as estruturas parecidas com bastões (Figura 11 C), que sugere a presença de silício, também foram observadas nessas amostras. Na Figura 11 (D), a indicação da seta mostra um aglomerado de partículas com formato de cristais romboédricos. Já na Figura 11 (B), a seta indica uma estrutura esférica

Todas as estruturas destacadas nas micrografias da Figura 11 também foram identificadas em pesquisas anteriores que caracterizaram amostras de PCIs de maneira semelhante à presente investigação. Esmaeili e Arshadi (2021), por exemplo, no estudo sobre a biolixiviação de Cu, Ni e Al a partir de placas de circuito impresso de computador utilizando *Penicillium simplicissimum*, descreveram as morfologias superficiais do pó de PCIs antes do processo de biolixiviação. Nos resultados, esses autores observaram a presença de partículas esféricas, muito semelhantes à estrutura indicada pela seta na Figura 11 (B).

Em uma análise geral, tanto a amostra I quanto a amostra II exibiram um material heterogêneo, com partículas de tamanhos, formatos e texturas diversos. Muitas dessas partículas mostravam configurações de bastão ou poligonais, com superfícies fragmentadas. As características observadas neste estudo coincidem com as descritas no estudo de Işildar et al. (2016).

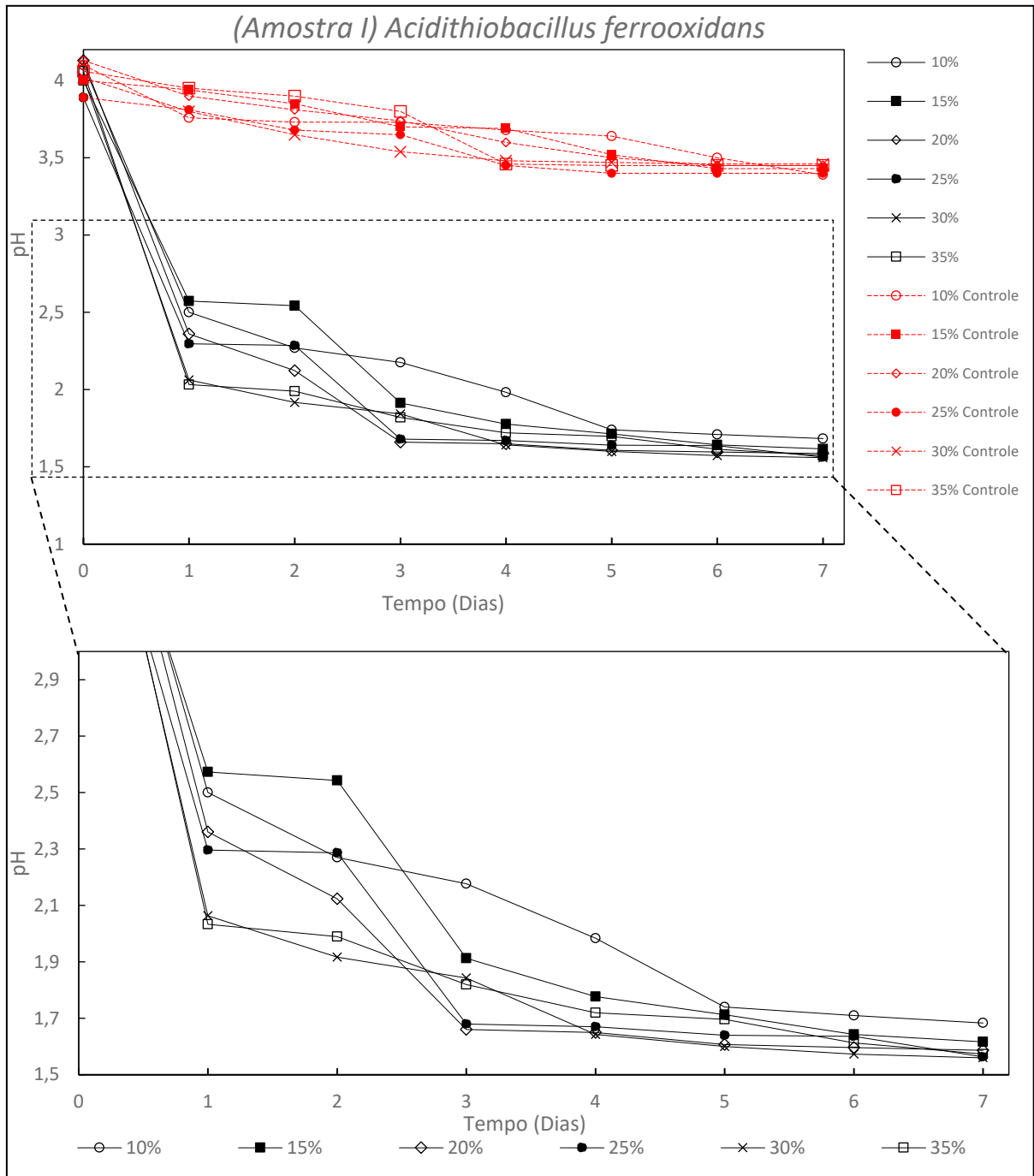
4.2 RESULTADOS DE EXPERIMENTOS DE BIOLIXIVIAÇÃO

A seguir, serão apresentados os resultados de pH obtidos a partir dos oito experimentos conduzidos com a amostra I e outros oito realizados com a amostra II. Para cada amostra, seis experimentos foram realizados utilizando apenas *A. ferrooxidans*, variando a proporção inicial do inóculo em (v/v) da seguinte forma: 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%. Os dois experimentos restantes foram realizados utilizando uma combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*, com proporções de inóculo de 10% e 25%. A densidade inicial do inóculo para todos os experimentos foi na ordem de 10^7 células/mL.

4.2.1 Efeito do pH nos experimentos realizados com a amostra I (Placa).

Os resultados obtidos de pH nos experimentos realizados com a amostra I (Placas), utilizando somente *A. ferrooxidans* estão indicados na Figura 12.

Figura 12: Perfil de pH durante o tempo: Experimentos realizados com a amostra I e *A. ferrooxidans*.



No gráfico apresentado na Figura 12, estão representados os resultados dos experimentos juntamente com os seus respectivos grupos de controle. De forma a facilitar a

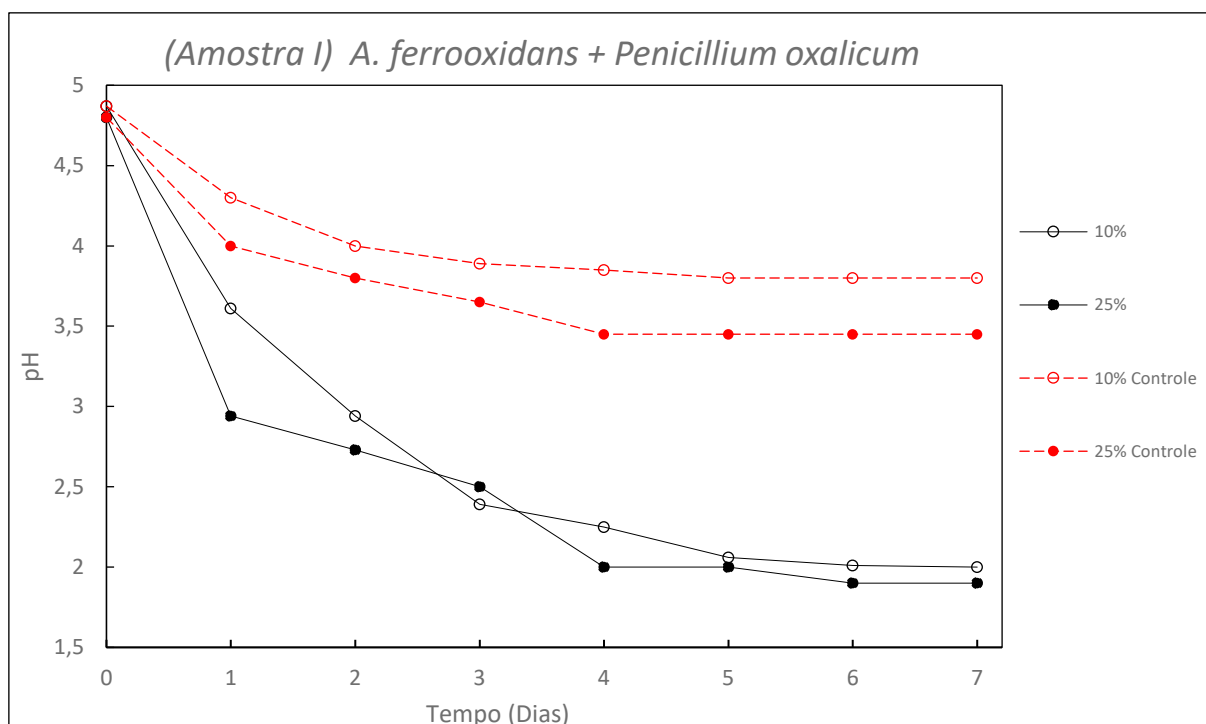
interpretação, uma ampliação da região de interesse foi realizada para melhor apresentação e discussão dos dados. Ao analisar o gráfico, fica evidente que o pH inicial, medido antes da inoculação de *A. ferrooxidans*, permaneceu próximo de 4 em todos os ensaios realizados.

No período inicial de 24 horas, observa-se uma diminuição acentuada do valor do pH em todos os experimentos. No primeiro dia surgem diferenças no pH entre os grupos, dependendo da quantidade de cultura estoque adicionada. Por exemplo, a adição de 10% resultou em um pH em torno de 2,5, enquanto a proporção mais elevada de 35% levou o pH a cerca de 2. Com o decorrer do tempo, essa variação diminui gradualmente, atingindo valores menores no sétimo dia, com variações situadas entre 1,58 e 1,68.

Ao avaliar os resultados dos controles, que indicam uma ausência de adição de cultura estoque (0%), nota-se que, embora ocorra uma diminuição no pH ao longo do tempo, essa redução é relativamente pequena quando se avalia os 7 dias de experimento. Para os controles, a análise do gráfico revela que o valor inicial estava próximo de 4 e, no último dia dos experimentos, os valores obtidos situaram-se em aproximadamente 3,5.

Os resultados obtidos de pH nos experimentos realizados com a amostra I (Placas), utilizando *A. ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* estão indicados na Figura 13.

Figura 13: Perfil de pH durante o tempo: Experimentos realizados com a amostra I e *A. ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum*.



No gráfico apresentado na Figura 13, observa-se que nos quatro primeiros dias de experimento ocorreu uma acentuada queda no valor de pH para as quantidades de cultura estoque de 10% e 25%, respectivamente. Assim como no gráfico da Figura 12, no primeiro dia, a diferença entre os valores de pH foi mais notória, variando entre 2,9 e 3,6. Com o passar dos dias, essa disparidade diminuiu progressivamente. A partir do quarto dia, o gráfico revela que o declínio no pH começou a estabilizar, aproximando-se de um valor constante. Nos últimos dias dos experimentos, o pH em ambos os grupos permaneceu próximo a 2.

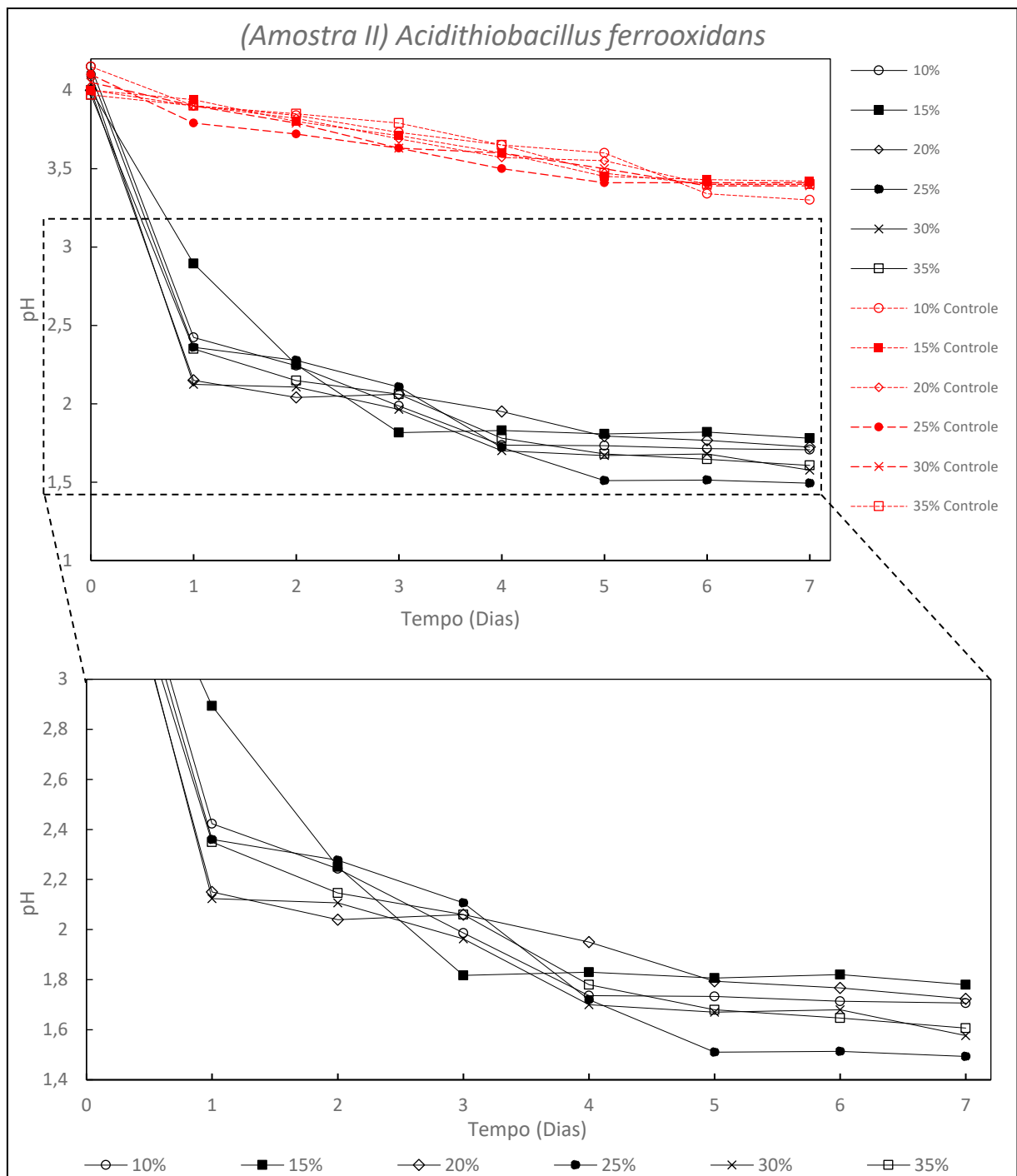
No que diz respeito aos controles, a redução do valor de pH foi menos evidente, uma vez que, inicialmente, o pH próximo a 4,6 se aproximou de valores em torno de 4 no último dia do experimento. Quando comparado ao controle (0% de inóculo), os experimentos com 10% e 25% de inóculo revelaram de forma clara que a atividade metabólica dos microrganismos exerce uma influência significativa na diminuição do pH, o mesmo ocorreu no estudo desenvolvido por Priya e Hait (2020). Essa diminuição se deve, em grande parte, à produção de produtos químicos pelos microrganismos, tais como ácidos orgânicos e inorgânicos (YAASHIKAA et al. 2022).

Conforme observado por Yu et al. (2020), o pH do meio de lixiviação destaca-se como um dos parâmetros cruciais para a regulação do crescimento e do metabolismo de microrganismos. Nesse contexto, análises das interações entre pH, crescimento microbiano e o processo de remoção biológica de metais, serão realizadas nos próximos itens desta pesquisa.

4.2.2 Efeito do pH nos experimentos realizados com a amostra II (Componentes Eletônicos).

Os resultados obtidos de pH nos experimentos realizados com a amostra II, utilizando somente *A. ferrooxidans* estão indicados na Figura 14.

Figura 14: Perfil de pH durante o tempo: Experimentos realizados com a amostra II e *A. ferrooxidans*.



No gráfico apresentado na Figura 14, estão representados os resultados dos perfis de pH ao longo do tempo nos diversos experimento, juntamente com os respectivos resultados obtidos nos frascos de controle. A análise do gráfico revela que o pH inicial, que foi medido

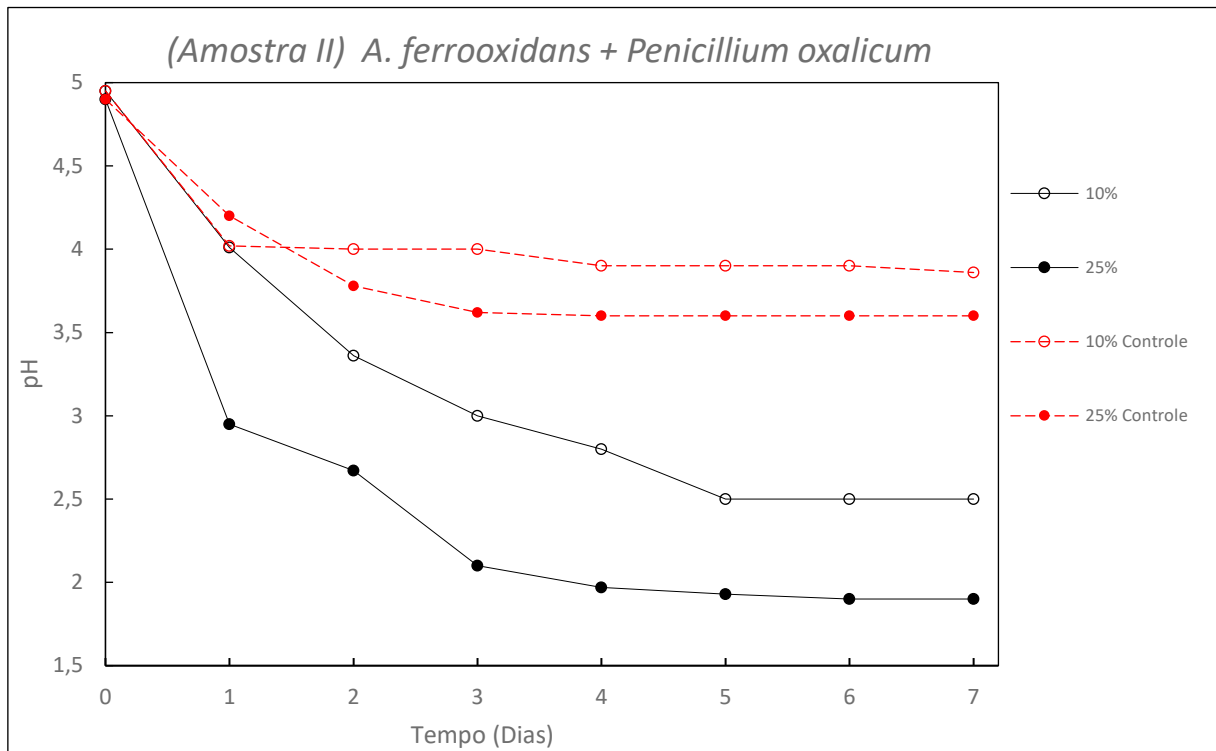
antes da inoculação do microrganismo, se manteve consistentemente próximo de 4 em todos para todas as proporções iniciais de microrganismos.

No início dos experimentos, observa-se uma acentuada diminuição nos valores de pH. É evidente que, no primeiro dia, ocorre variações substanciais nos níveis de pH, dependendo da quantidade de cultura de estoque adicionada. Por exemplo, a introdução de 15% resultou em um pH em torno de 2,9, enquanto a proporção mais elevada de 30%, por exemplo, indicou um pH de aproximadamente 2,1. Com o passar do tempo, essas disparidades diminuem de maneira gradual, alcançando valores menos marcantes no quarto dia. Além disso, é importante destacar que, para todas as concentrações de inóculo, nota-se uma redução substancial nos valores de pH ao longo do tempo.

Ao avaliar os resultados dos controles (0% de cultura estoque), nota-se que, embora ocorra uma diminuição no pH ao longo do tempo, essa redução é relativamente pequena. Para os controles, a análise do gráfico revela ao longo de todo o tempo de experimento a variação do pH ficou entre 4 e 3,5. Esses valores de pH observados nos grupos de controle podem ser explicados pela natureza do meio empregado no experimento. Adicionalmente, os níveis de pH dos controles foram mais elevados em comparação com os tratamentos contendo microrganismos. Isso se deve ao fato de que, nos tratamentos sem adição de microrganismos, não ocorreu a produção de ácidos.

Os resultados obtidos de pH nos experimentos realizados com a amostra II, utilizando *A. ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* estão indicados na Figura 15.

Figura 15: Perfil de pH durante o tempo: Experimentos realizados com a amostra II e *A. ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum*.



No gráfico apresentado na Figura 15, é perceptível que, nas proporções de 10% e 25% de inóculo, ao longo dos dias de experimento, ocorreu uma redução nos valores de pH, sendo que, essa redução foi nos três primeiros dias. Uma distinção notável em relação a outros gráficos analisados (Figuras 12, 13 e 14) é que a diferença nos valores de pH entre os experimentos permaneceu constante ao longo do tempo.

A partir do quinto dia, nas proporções de 10% e 25%, o gráfico indica que a diminuição do pH começou a estabilizar, aproximando-se de um valor constante de 2,5 para 10% de inóculo e 2 para 25% de inóculo.

No que se refere aos controles, a redução do pH foi menos evidente, uma vez que, inicialmente, o pH próximo a 5 se aproximou de valores em torno de 3,8 no último dia. Quando comparados aos controles, os experimentos com 10% e 25% de inóculo claramente demonstraram que a presença do microrganismo exerceu uma influência significativa na redução do pH.

Analisando todos os resultados de pH obtidos e apresentados nas Figuras 12, 13, 14 e 15, pode-se observar comportamentos semelhantes, com o pH diminuindo ao longo do tempo

devido a várias reações químicas que ocorrem durante o processo de biolixiviação. A diminuição do pH é uma consequência direta da produção de ácidos metabólicos pelos microrganismos.

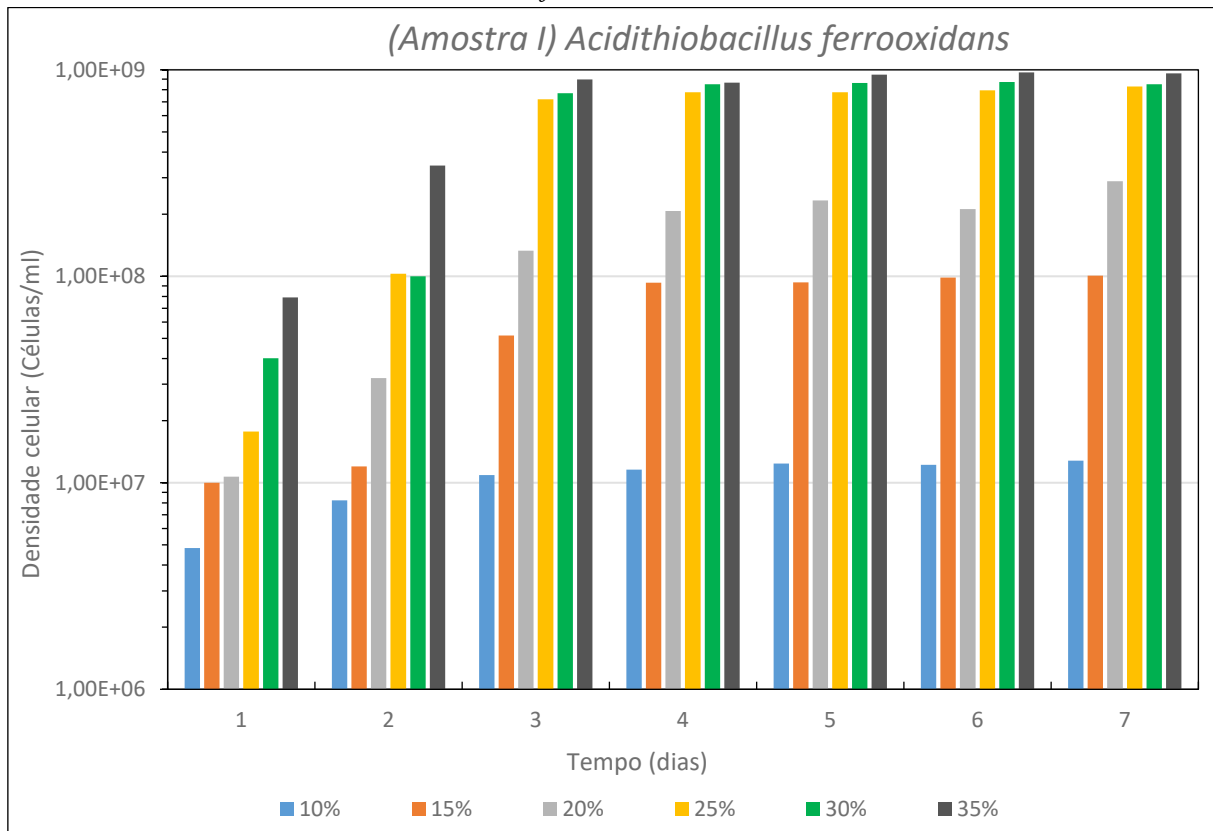
As PCIs contêm compostos sulfurados, como sulfetos metálicos. As bactérias e os fungos envolvidos na biolixiviação podem oxidar esses compostos sulfurados para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4). Além disso, esses microrganismos secretam ácidos orgânicos como parte de seu metabolismo. Todo esse processo contribui diretamente para a acidificação do meio nos tratamentos realizados.

4.3 CRESCIMENTO DOS MICRORGANISMOS

4.3.1 Crescimento dos microrganismos nos experimentos realizados com a amostra I (Placa).

Os crescimentos dos microrganismos nos diferentes experimentos realizados a partir da variação da proporção da cultura estoque/inóculo, estão ilustrados nas Figuras 16 e 17. A Figura 16 representa esse crescimento nos experimentos realizados com a amostra I (Placas) em diferentes proporções iniciais de cultura de estoque, que incluem 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.

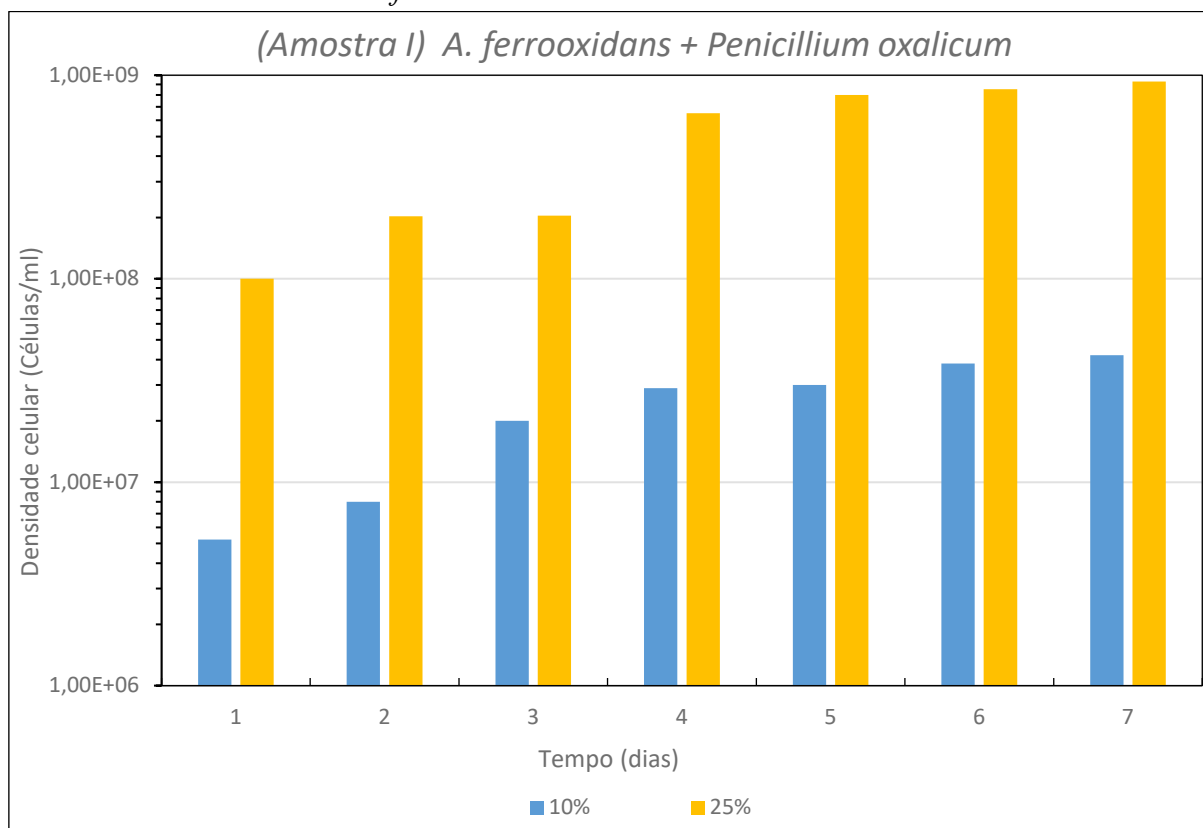
Figura 16: Densidade celular ao longo do tempo: Experimentos realizados com a amostra I e *A. ferrooxidans*.



De maneira geral, a Figura 16 indica que ocorre crescimento dos microrganismos ao longo do período em todos os experimentos. Ao comparar os experimentos realizados com diferentes proporções iniciais de cultura de estoque, é evidente que a condição inicial de inóculo exerce influência sobre a tendência de crescimento. A proporção mais baixa de inóculo (10%) apresentou os menores valores de densidade celular e a taxa de crescimento mais lenta. Para todos os experimentos, a taxa de crescimento é mais notória nos primeiros dias. De modo geral, a partir do quarto dia de experimento, o crescimento se estabiliza, e não se observa uma alteração até o último dia para todos os experimentos realizados.

Os resultados obtidos de crescimento celular nos experimentos realizados com a amostra I, utilizando *A. ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* estão indicados na Figura 17.

Figura 17: Densidade celular ao longo do tempo: Experimentos realizados com a amostra I e *A. ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum*

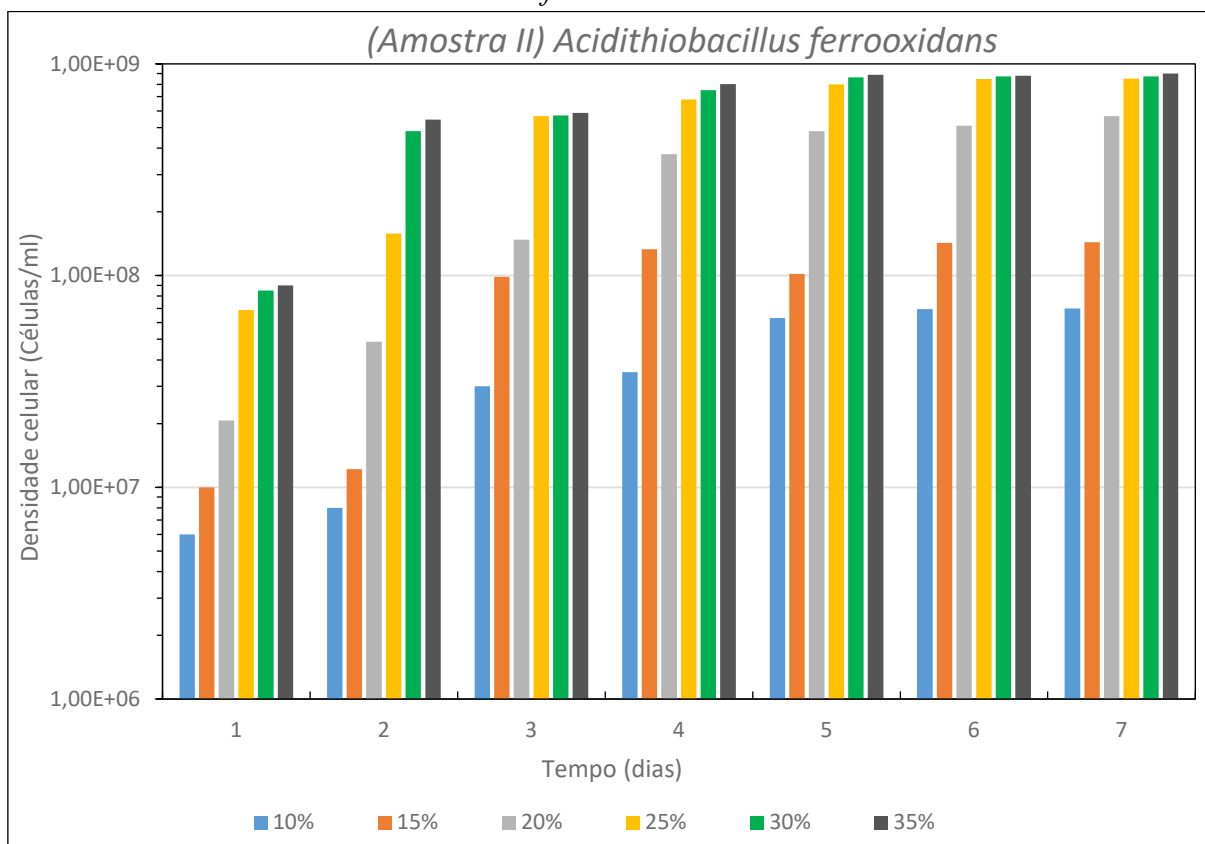


Conforme pode ser observado na Figura 17, verificou-se um aumento na densidade celular ao longo do tempo nos experimentos conduzidos com a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*. Além disso, ao compararmos as diferentes proporções de inóculo, torna-se evidente que o experimento que utilizou uma proporção de 25% de inóculo resultou na maior taxa de crescimento durante os sete dias. Vale ressaltar que a taxa de crescimento em ambos os experimentos foi mais notável nos primeiros quatro dias, sendo seguida por uma desaceleração do crescimento a partir do quinto dia, com uma estabilização da quantidade de células por mL.

4.3.2 Crescimentos dos microrganismos nos experimentos realizados com a amostra II (Componentes eletrônicos).

A Figura 18 representa o crescimento das *Acidithiobacillus ferrooxidans* nos experimentos realizados com a amostra II (Componentes eletrônicos) em diferentes proporções iniciais de cultura de estoque, que incluem 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.

Figura 18: Densidade celular ao longo do tempo: Experimentos realizados com a amostra II e *A. ferrooxidans*.



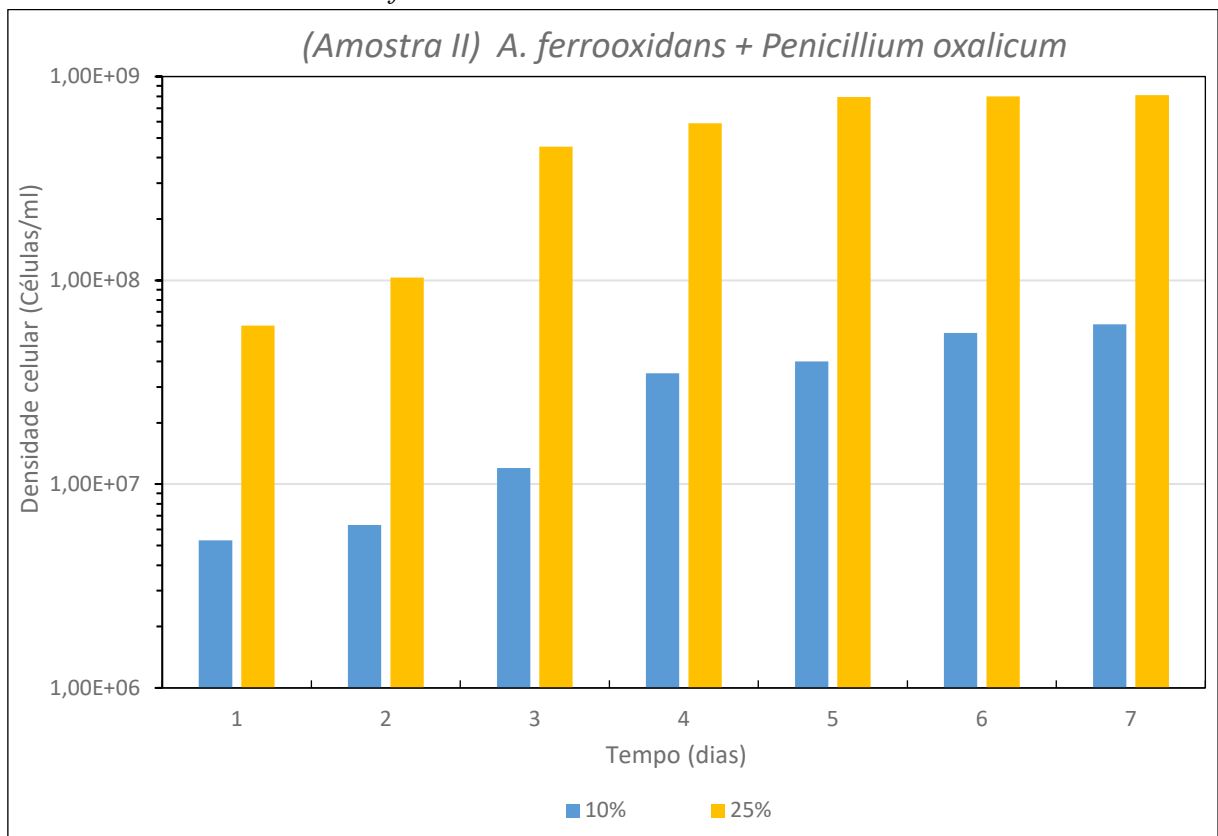
No gráfico da Figura 18, pode-se notar que o crescimento dos microrganismos ocorre ao longo do tempo em todos os experimentos. Independentemente da proporção inicial de inóculo, fica claro que a taxa de crescimento das *A. ferrooxidans* foi mais notável nos primeiros quatro dias. A partir do quinto dia, uma tendência à estabilização no crescimento dos microrganismos se torna evidente. Quando se analisa o tratamento com 35% de inóculo, por exemplo, observa-se que entre o quinto e sétimo dia a quantidade de células por ml foi de $8,03 \times 10^8$ a 9×10^8 .

A menor proporção de inóculo (10%) apresentou os níveis mais baixos de densidade celular em todos os dias, em comparação com as outras proporções avaliadas. No que diz respeito às proporções de 25%, 30% e 35%, notou-se que as taxas de crescimento são semelhantes, com valores muito próximos entre essas proporções. Isso é evidente quando se examinam os valores de densidade celular: para 25%, no primeiro dia, a quantidade de células por ml foi de $6,9 \times 10^7$, atingindo $8,5 \times 10^8$ no último dia; para 30%, a densidade celular foi de $8,5 \times 10^7$ no primeiro dia e alcançou $8,7 \times 10^8$ no último dia; valores semelhantes foram

observados para o tratamento com 35% de inóculo, onde a densidade celular variou de 9×10^7 a 9×10^8 .

Os resultados obtidos de crescimento celular nos experimentos realizados com a amostra II, utilizando *A. ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* estão indicados na Figura 19.

Figura 19: Densidade celular ao longo do tempo: Experimentos realizados com a amostra II e *A. ferrooxidans*+ *Penicillium oxalicum*.



Conforme demonstrado na Figura 19, identificou-se um aumento na densidade celular ao longo do tempo nos experimentos conduzidos com a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*. Para o tratamento com 10% de inóculo a densidade celular variou de $5,3 \times 10^6$ a $6,08 \times 10^7$. No tratamento com 25% de inóculo a quantidade de células por ml ao longo dos sete dias de experimento aumentou de 6×10^7 para $8,1 \times 10^8$.

Ao analisar as distintas proporções de inóculo inicial, fica claro que o experimento com 10% de inóculo resultou em uma taxa de crescimento menor ao longo dos sete dias, enquanto o experimento com 25% apresentou os valores mais elevados de células por mL em todos os dias. É importante destacar que o crescimento no experimento com 25% foi mais pronunciado nos primeiros quatro dias, seguido por uma desaceleração a partir do quinto dia e

subsequente estabilização. No entanto, no caso do experimento com 10% de inóculo, não houve estabilização, embora tenha ocorrido uma diminuição do crescimento a partir do quarto dia que persistiu até o sétimo dia.

Ao comparar os resultados de crescimento entre *A. ferrooxidans* isoladamente e a combinação de *A. ferrooxidans* com *Penicillium oxalicum*, para 10% de inóculo, destaca-se que a taxa de crescimento foi mais evidente para cepas mistas. Para tratamentos com inóculo de 25%, observa-se uma similaridade nas taxas de crescimento entre as cepas de *A. ferrooxidans* e a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*. Não foram evidenciadas diferenças ou melhorias substanciais no crescimento nos experimentos que empregaram a combinação desses microrganismos.

As bactérias *A. ferrooxidans* e os fungos *Penicillium oxalicum* são amplamente utilizados para biolixiviação. O crescimento e a atividade dos microrganismos são fatores fundamentais para o processo de biolixiviação. Nos resultados apresentados, observa-se um crescimento na concentração de microrganismos com o tempo. Vários parâmetros podem influenciar no crescimento microbiano em experimentos com PCIs. De acordo com Yaashikaa et al. (2022), a adaptabilidade do microrganismo e a tolerância aos metais podem prejudicar o desenvolvimento dos microrganismos. Nesse sentido, a adaptação necessária das culturas microbianas antecipadamente ao processo de extração de metal é importante.

4.4 REMOÇÃO DE METAIS

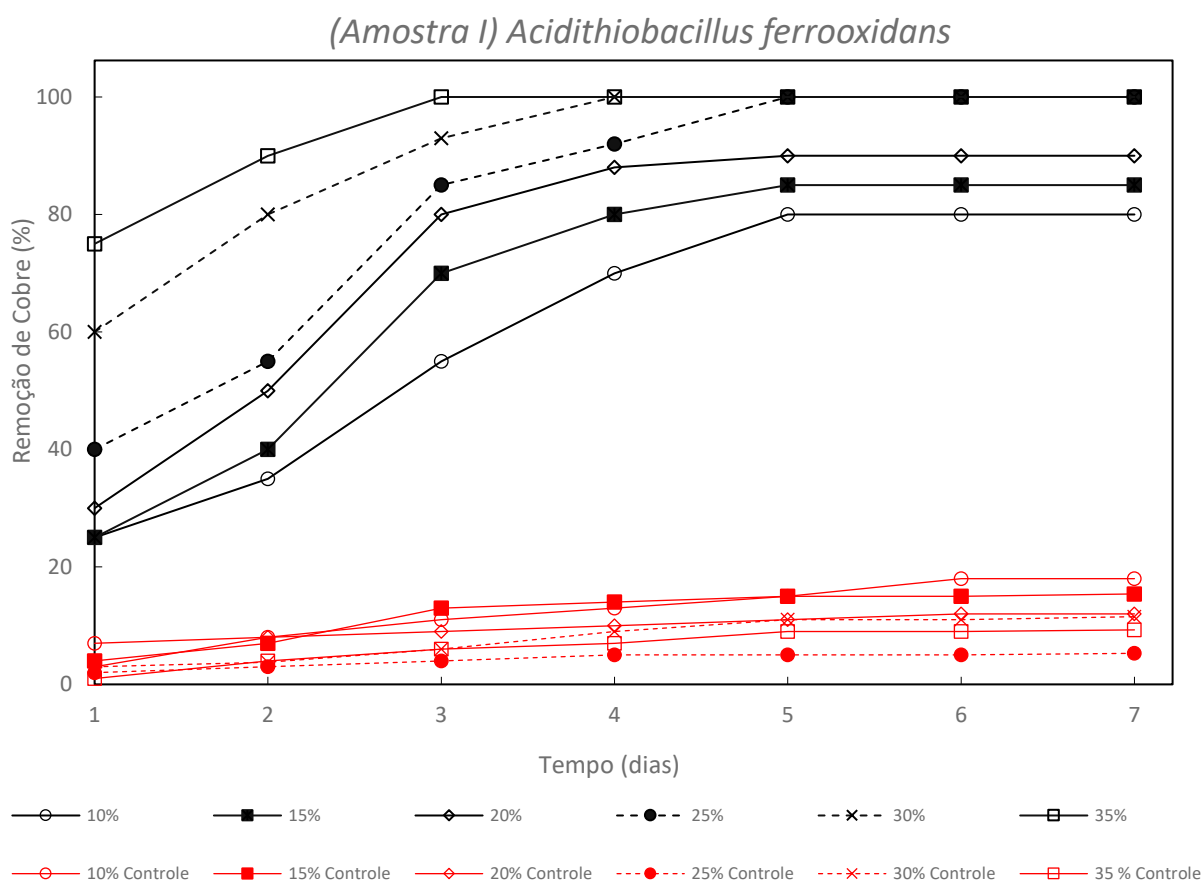
Os resultados de recuperação de metais obtidos nos experimentos foram apresentados a seguir. Nessa etapa, foram obtidos resultados de vários experimentos realizados com variação nas quantidades inoculadas da cultura estoque, objetivando chegar nos melhores resultados para efetivar e justificar o trabalho realizado. Ao longo da pesquisa a condição ideal de aplicação foi se tornando mais evidente. Os principais metais utilizados como foco da pesquisa foram o Cu, Pb e Zn.

Com o propósito de investigar a influência de diferentes quantidades de inoculação da cultura estoque na biolixiviação de PCI. As culturas de *A. ferrooxidans* foram inoculadas em meio T&K em um agitador rotativo a 100 rotações/min (rpm) a 30°C, com volumes de inóculo variando de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%. Nesses resultados serão apresentados todos os tratamentos realizados ao longo da pesquisa.

4.4.1 Remoção de Cu em experimentos realizados com a amostra I (Placa).

Os percentuais de recuperação de cobre obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* com a amostra I (placa), estão apresentados na Figura 20.

Figura 20: Porcentagem de cobre (Cu) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.



Ao analisar a Figura 20, verifica-se que, em todos os tratamentos, os percentuais de remoções de cobre aumentaram entre os dias 1 e 3. O tratamento com uma proporção inicial de inóculo de 10% exibiu as menores porcentagens de recuperação de cobre ao longo do período de estudo. Para essa proporção, no primeiro dia, a remoção de cobre foi de aproximadamente 25%, aumentando progressivamente nos dias subsequentes e atingindo 80% no quinto dia. Após esse ponto, a taxa de recuperação estabilizou, mantendo-se em 80% nos dias seguintes.

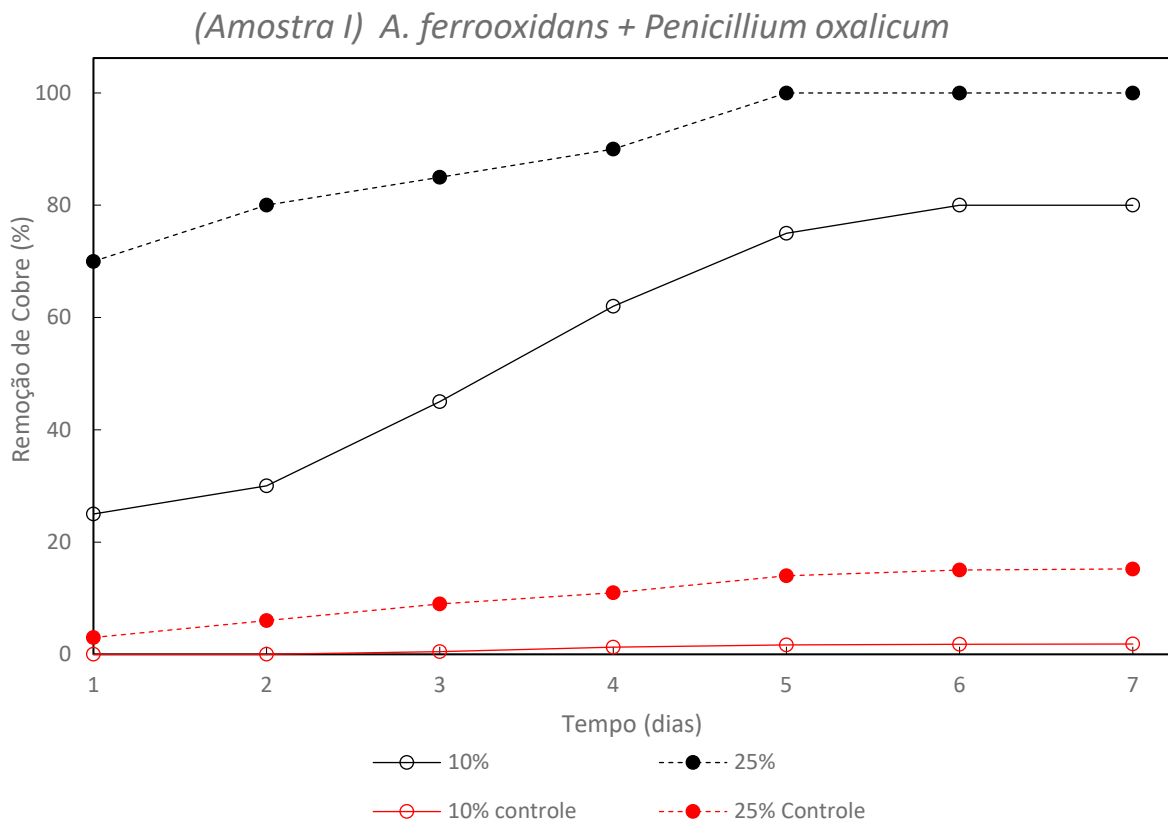
Ao considerar a maior proporção de inóculo inicial, ou seja, 35%, nota-se que esse tratamento obteve os resultados mais favoráveis em termos de remoção de Cu. No primeiro dia, o percentual de cobre recuperado alcançou cerca de 75%, um valor que continuou a aumentar até o terceiro dia de ensaio, atingindo 100% e mantendo-se nesse nível até o sétimo dia.

A remoção de 100% de Cu foi constatada nos tratamentos com concentrações de inóculo de 25%, 30% e 35%. Para os tratamentos de 10%, 15% e 20% a remoção máxima de Cu foi de aproximadamente 80%, 85% e 90% respectivamente. Alguns trabalhos semelhantes a esse presente estudo também avaliaram a remoção de cobre por biolixiviação aplicando *A. ferrooxidans*. Işildar et al. (2016), por exemplo, no estudo semelhante realizado obtiveram resultados de recuperação de 98,4% de Cu. Já, Bas et al. (2013) obtiveram remoção máxima de 83% de Cu.

Quando se analisa os resultados dos controles para cada tratamento, é evidente que os resultados são bastante semelhantes e não excedem 20% de remoção de cobre ao longo do período de análise. A taxa de recuperação nos grupos de controle (com 0% de inóculo) é baixa em comparação com os tratamentos que utilizaram proporções iniciais de inóculo mais elevadas.

Os percentuais de recuperação de cobre obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* com a amostra I (placa), estão apresentados na Figura 21.

Figura 21: Porcentagem de cobre (Cu) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.



Analisando a Figura 21, quando se compara os dois tratamentos com proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%, observa-se que a proporção mais alta de inóculo resulta em maiores índices de remoção de cobre ao longo do período de observação. Por exemplo, no tratamento com 10% de inóculo, a remoção inicial foi de aproximadamente 25%, e ao término do experimento, a recuperação se aproximou dos 80%. Por outro lado, ao considerar a proporção de 25%, a remoção no primeiro dia já atingiu cerca de 70%, e no quinto dia, esse valor chegou a 100% de recuperação de cobre. Para os dois tratamentos os valores de remoção para os controles foram menores em comparação com os tratamentos com microrganismos.

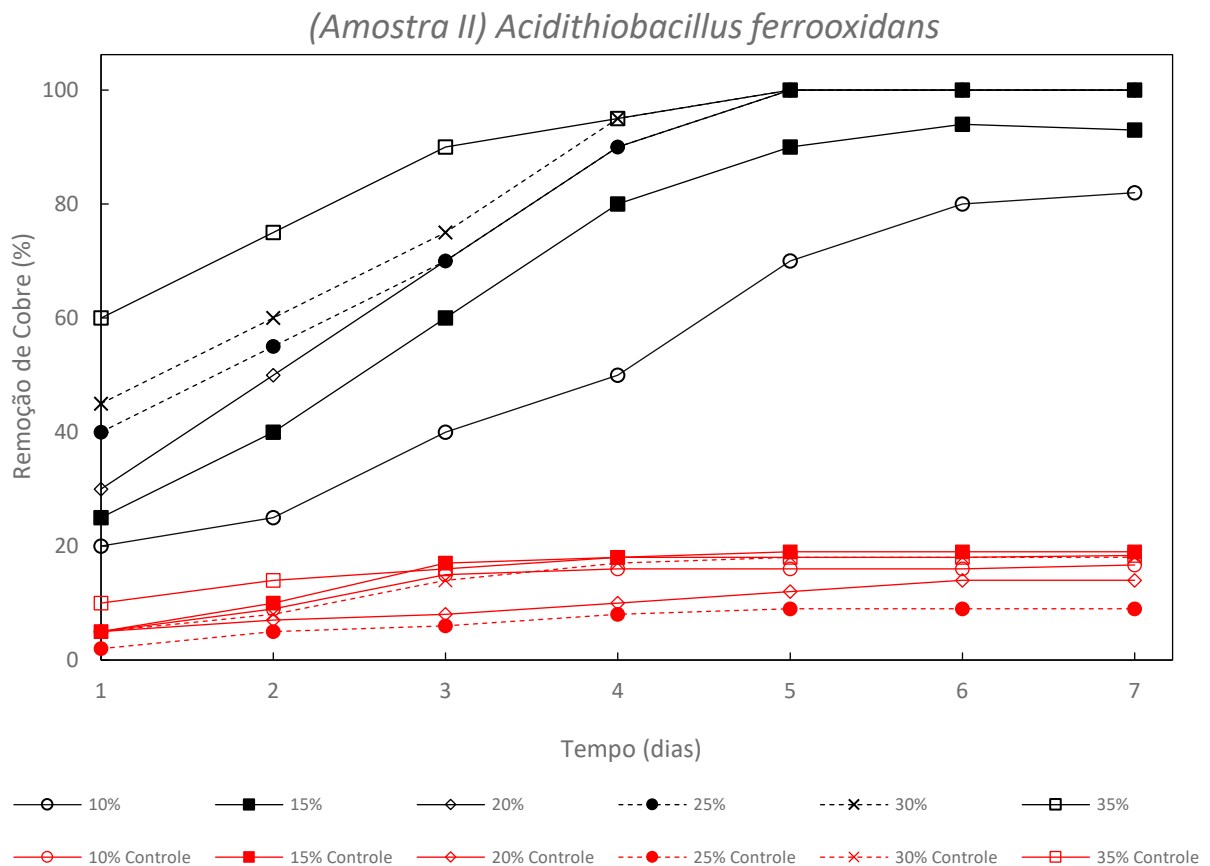
A comparação entre os tratamentos com proporções idênticas de inóculo, mas distintos entre cultura pura (Figura 20) e mista (Figura 21), também é passível de análise. Ao examinar ambas as figuras, nota-se que, para os tratamentos com 10% de inóculo, as taxas de crescimento foram notavelmente similares. Entretanto, ao considerar 25% de inóculo, o tratamento utilizando a combinação das culturas inicialmente apresentou índices de remoção mais elevados, aproximando-se de 70%, enquanto os tratamentos com *A. ferrooxidans* pura

revelaram uma remoção de 40% no primeiro dia de experimento. Com o decorrer do tempo, o tratamento com cultura pura exibiu uma taxa de recuperação superior. Para essa condição, no terceiro dia de experimento, a remoção atingiu 85%, resultado equiparado ao obtido com a cultura mista. Em ambos os tratamentos, a remoção atingiu 100% no quinto dia e permaneceu constante até o encerramento dos experimentos.

4.4.2 Remoção de Cu em experimentos realizados com a amostra II (Componentes eletrônicos).

Os percentuais de remoção de cobre obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* com a amostra II (Componentes eletrônicos), estão apresentados na Figura 22.

Figura 22: Porcentagem de cobre (Cu) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.

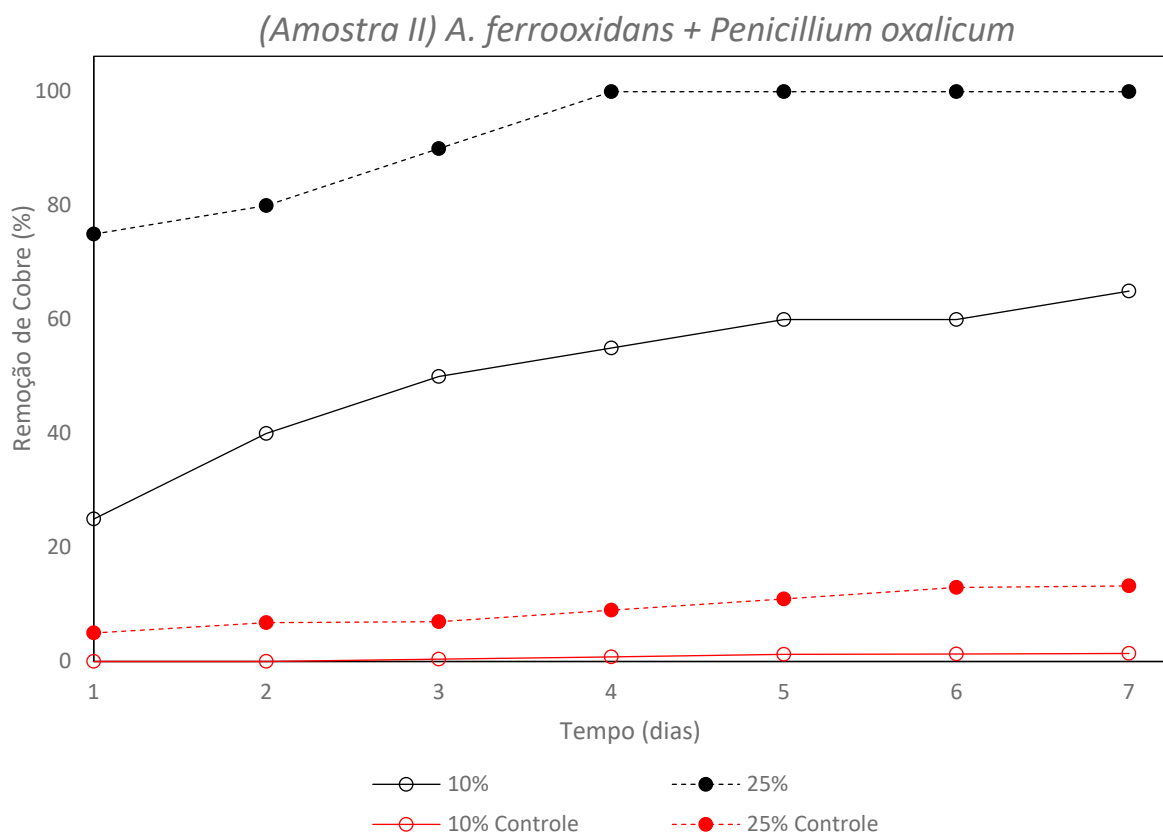


Ao examinar a Figura 22, observa-se que ocorre um aumento nos percentuais de remoção em todos os tratamentos até o quinto dia de experimento. Após esse período, nos

tratamentos com 20%, 25%, 30% e 35% de inóculo, a recuperação atinge 100% e se mantém nesse nível até o sétimo dia, repetindo o padrão observado na amostra I. Em geral, os maiores valores de proporções de inóculo resultaram em valores mais significativos de remoção. Além disso, como visualizado na amostra I, para os dois tratamentos com a amostra II os valores de remoção para os controles foram menores em comparação com os tratamentos com adição de microrganismos.

Os percentuais de recuperação de cobre obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* com a amostra II (Componentes eletrônicos), estão apresentados na Figura 23.

Figura 23: Porcentagem de cobre (Cu) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.



Ao examinar a Figura 23, fica claro que a proporção mais elevada de inóculo (25%) resulta em índices mais altos de remoção de cobre ao longo do período de observação, quando comparada com o tratamento que tem uma proporção inicial de inóculo de 10%. No tratamento com 25% de inóculo, houve um aumento no percentual de cobre recuperado até o quarto dia, a partir do qual a remoção atingiu uma taxa constante de 100%. Por outro lado, no

tratamento com 10% de inóculo, o aumento na remoção de cobre manteve-se contínuo, e no último dia, a taxa de cobre recuperado atingiu aproximadamente 65%.

Quando se analisa os resultados dos controles para cada tratamento, observa-se que os resultados são bastante semelhantes e não excedem 15% de remoção de cobre ao longo do período de observação. A taxa de recuperação nos grupos de controle, com 0% de inóculo inicial, é pouco expressiva quando comparada aos tratamentos que adotaram proporções iniciais de inóculo mais elevadas.

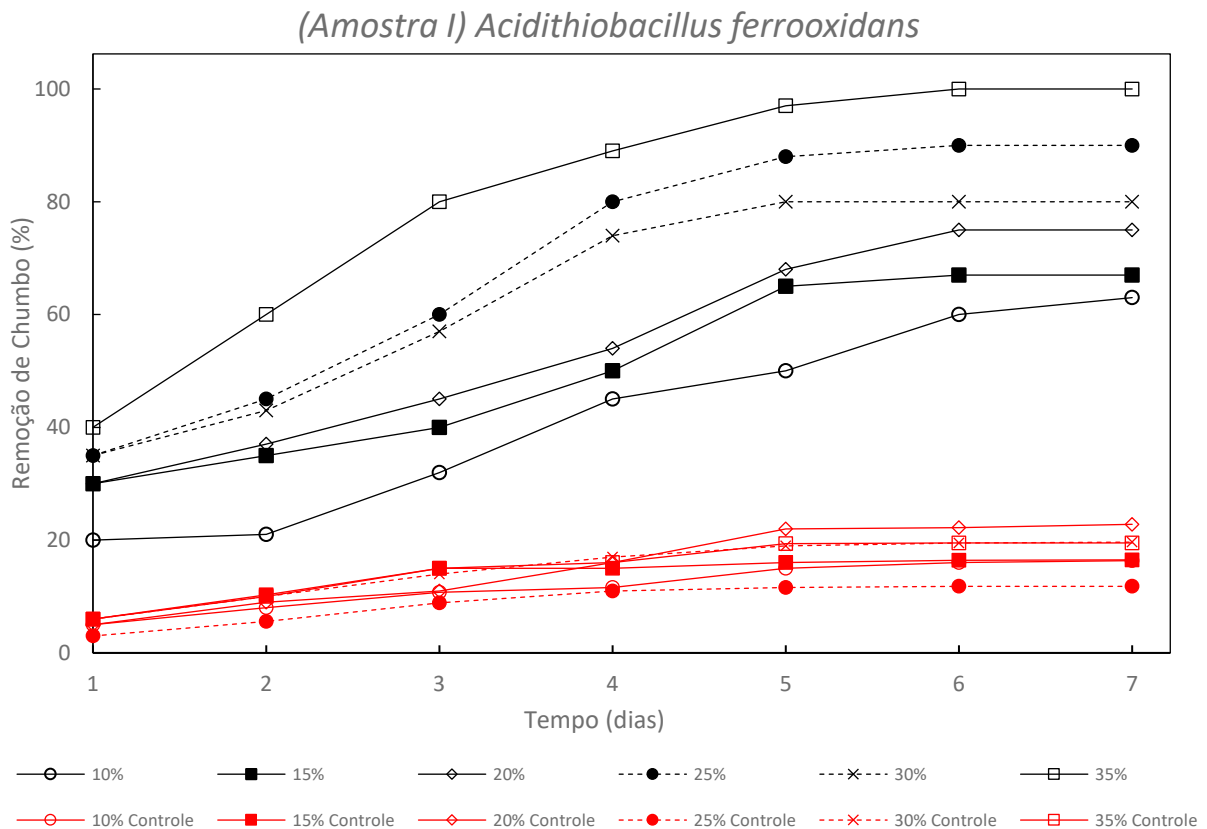
De maneira geral, ao avaliar os resultados de biolixiviação do cobre em todos os tratamentos para as amostras I e II, observa-se que a remoção de Cu teve uma tendência de crescimento inicial, seguida de uma diminuição na curva de remoção. Essa tendência também foi corroborada em pesquisas anteriores, como os estudos de Liang et al. (2013) e Işildar et al. (2016).

É importante realizar uma comparação entre os resultados dos tratamentos que possuem proporções idênticas de inóculo, mas diferem quanto à utilização de cultura pura (Figura 22) e mista (Figura 23). Ao analisar as figuras, constata-se que, nos tratamentos com 10% de inóculo, as taxas de remoção foram semelhantes. Contudo, ao analisar os resultados com 25% de inóculo, observa-se que, inicialmente, a remoção foi mais expressiva para o tratamento que incorporou o *Penicillium oxalicum*, alcançando uma porcentagem superior a 70%. Em contraste, no tratamento com cultura pura, a remoção no primeiro dia foi de 40%. Com o passar do tempo, em ambas as condições, houve um aumento gradual na porcentagem de remoção, atingindo 100% ao final dos experimentos.

4.4.3 Remoção de Pb em experimentos realizados com a amostra I (Placa).

Os percentuais de remoção de chumbo obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* com a amostra I (placa), estão apresentados na Figura 24.

Figura 24: Porcentagem de chumbo (Pb) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.



Ao analisar a Figura 24, é possível observar que todos os tratamentos, os percentuais de remoções de chumbo aumentam até o sexto dia de experimento. O tratamento com inóculo de 35%, por exemplo, apresenta remoção de 40% no primeiro dia com aumento para 100% no sexto dia de ensaio. Para 10% de inóculo, no primeiro dia a remoção foi de 20% e chegou a 60% no sétimo dia. Após o sexto dia, ocorre uma estabilização na taxa de remoção em quase todos os tratamentos, resultando em uma curva constante após esse dia.

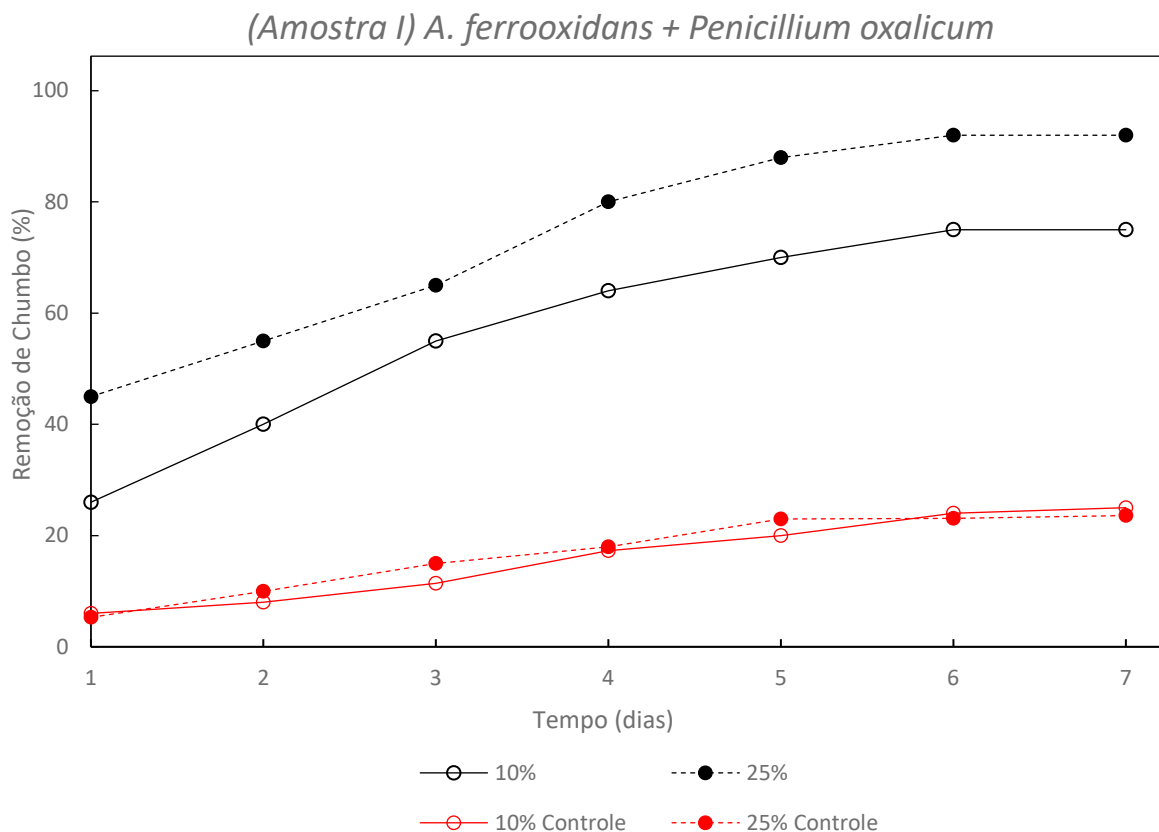
Como observado nesses resultados, o tratamento com uma proporção inicial de inóculo de 10% apresenta as menores taxas de recuperação desse metal ao longo do período de estudo. Quando se compara os tratamentos com 10% e 35% de inóculo, constata-se uma diferença nas porcentagens de Pb removido. Inicialmente, essa diferença fica próxima a 20%, aumentando progressivamente com o tempo e atingindo quase 40% no último dia de avaliação. Nesse contexto, observa-se que as proporções mais elevadas de inóculo não apenas resultam em valores de remoção mais elevados, mas também influenciam na taxa de remoção, uma vez que, durante um mesmo período de observação, o aumento nas porcentagens de

remoção é mais acentuada nas proporções mais elevadas de inóculo. Esse comportamento já era esperado, visto que a maior quantidade de microrganismos

A análise dos resultados dos controles (0% de inóculo) em cada tratamento revela que os percentuais de remoção são notavelmente semelhantes e não ultrapassam 20%. A taxa de recuperação é consideravelmente menor em comparação com os tratamentos que empregaram proporções iniciais de inóculo mais elevadas.

Os percentuais de recuperação de chumbo obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* com a amostra I (placa), estão apresentados na Figura 25.

Figura 25: Porcentagem de chumbo (Pb) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.



Em consonância com outras análises apresentadas anteriormente, observou-se que, no tratamento com a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*, a proporção mais elevada de inóculo resultou em índices superiores de remoção de chumbo ao longo do período de observação. Isso fica claro quando comparamos as proporções de 10% e 25%. Ademais,

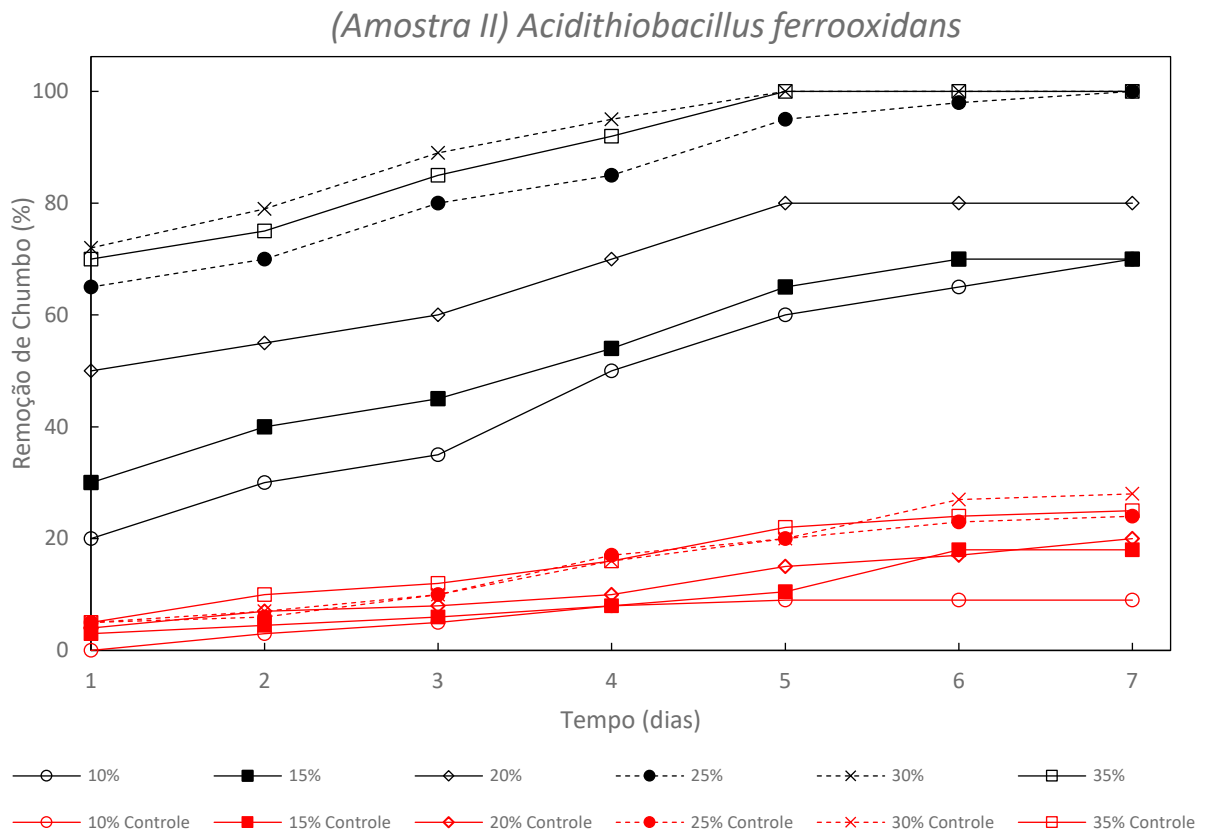
nos dois tratamentos, os valores de remoção para o controle foram bastante semelhantes, atingindo, no último dia do experimento, valores de remoção de chumbo próximos a 25%.

É importante também, realizar uma comparação entre os resultados dos tratamentos que diferem quanto à utilização de cultura pura (Figura 24) e mista (Figura 25). Ao analisar as figuras, constata-se que, tanto para os tratamentos com 10% de inóculo, quanto para os de 25% de inóculo houve uma diferença entre as porcentagens de remoção. Os resultados obtidos para os experimentos com a adição do *Penicillium oxalicum* indicaram maiores porcentagens de remoção. Para 10% de inóculo a recuperação chegou a 83%, para os tratamentos com as culturas mistas e próximo a 60%, para a cultura pura. Com relação aos tratamentos com 25% de inóculo também foi observado maiores porcentagens de recuperação para o tratamento com introdução do fungo, chegando a valores de remoção de 100%. Para as mesmas condições para cultura pura a remoção chegou próximo a 90%.

4.4.4 Remoção de Pb em experimentos realizados com a amostra II (Componentes eletrônicos).

Os percentuais de remoção de chumbo obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* com a amostra II (Componentes eletrônicos), estão apresentados na Figura 26.

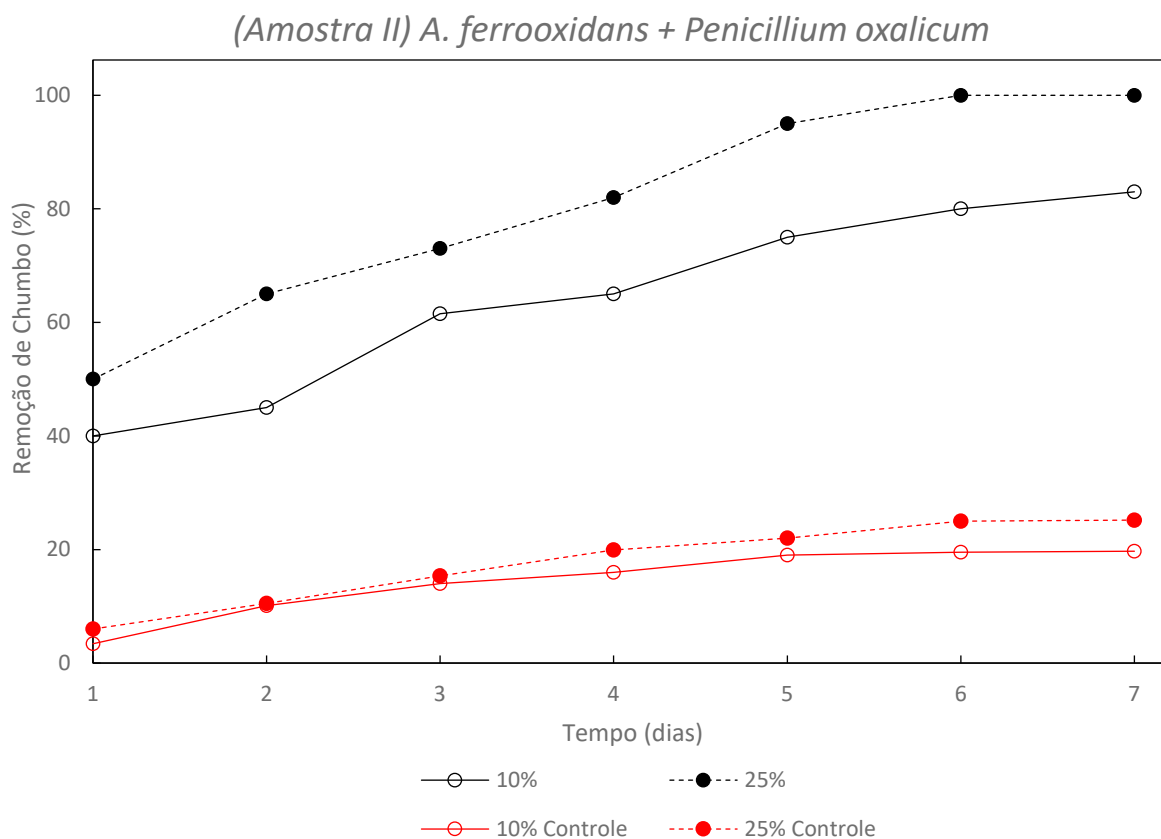
Figura 26: Porcentagem de chumbo (Pb) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.



Ao analisar o gráfico na Figura 26, observa-se que em todos os tratamentos, os percentuais de remoção de chumbo aumentaram ao longo do tempo. De modo geral, quanto maior a proporção de inóculo, maior é o valor de chumbo recuperado. Os melhores resultados foram observados com 30% de inóculo, em que a taxa de remoção se estabiliza no quinto dia, atingindo 100% e mantendo-se constante até o sétimo dia. Para a proporção de 35%, o valor de 100% de remoção de chumbo foi também observado no quinto dia de análise. A análise dos resultados dos controles (0% de inóculo) em cada tratamento revela que os percentuais de remoção são semelhantes e não ultrapassam 30%.

Os percentuais de recuperação de chumbo obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* com a amostra II (Componentes eletrônicos), estão apresentados na Figura 27.

Figura 27: Porcentagem de chumbo (Pb) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.



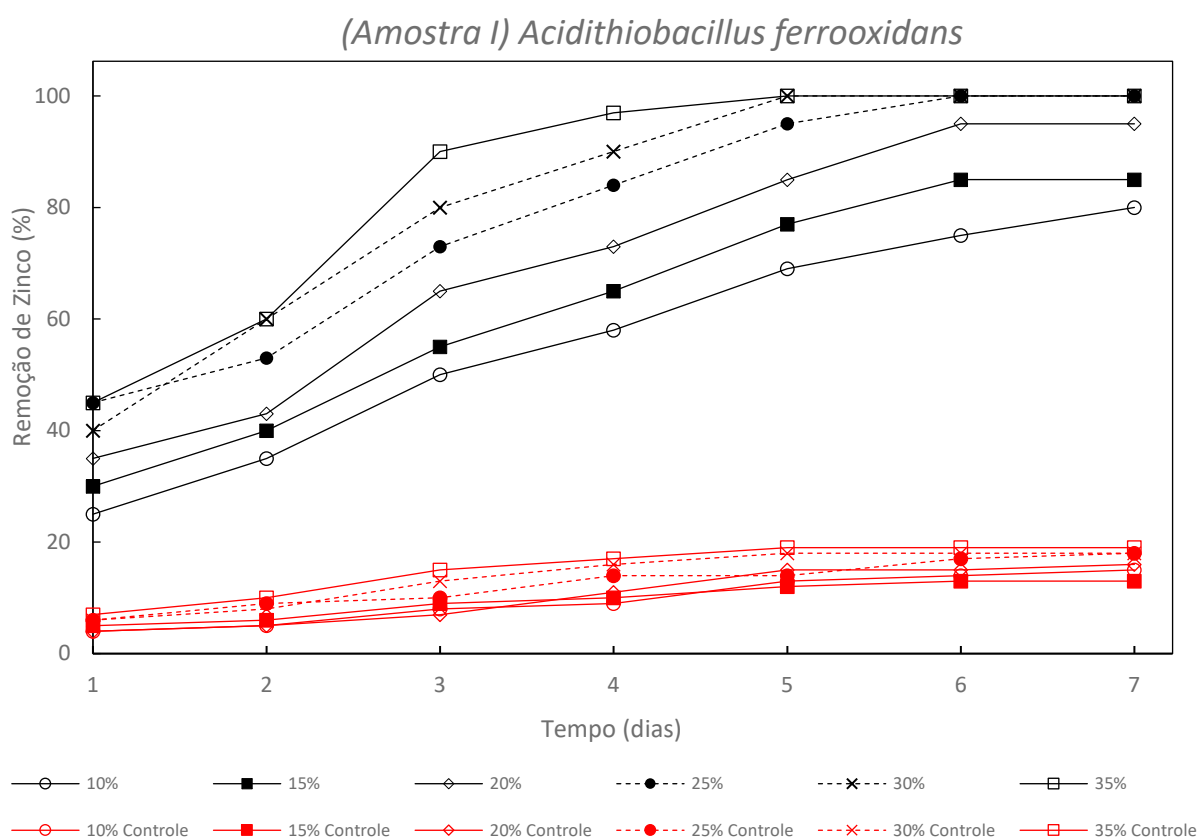
No gráfico representado da Figura 27, observou-se que, no tratamento envolvendo a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*, a proporção mais elevada de inóculo resulta em índices mais elevados de remoção de chumbo ao longo do tempo. O tratamento com 25% de inóculo, inicialmente com 50% de remoção, alcançou 100% de recuperação de chumbo no sexto dia do experimento. Em contraste, o tratamento com 10% alcançou seu valor máximo de recuperação, atingindo 83%, apenas no sétimo dia de observação. Os resultados de controle para os tratamentos foram bastante semelhantes, não indicando diferenças significativa entre os ensaios.

Ao analisar os resultados representados nas Figuras 26 e 27, é importante comparar as proporções entre o tratamento de cultura pura, exclusivamente com *A. ferrooxidans*, e o tratamento que incorpora o fungo *Penicillium oxalicum*. Ao examinar as figuras, nota-se que, para os tratamentos com 10% de inóculo, a inclusão do fungo pode ter sido eficiente, uma vez que a remoção total obtida nessa condição é 13% superior ao experimento que utiliza apenas *A. ferrooxidans*. Já nos tratamentos com 25% de inóculo, não se observaram percentuais de recuperação mais elevados com a adição do fungo.

4.4.5 Remoção de Zn em experimentos realizados com a amostra I (Placa).

Os percentuais de remoção de Zinco obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* com a amostra I (placa), estão apresentados na Figura 28.

Figura 28: Porcentagem de Zinco (Zn) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.



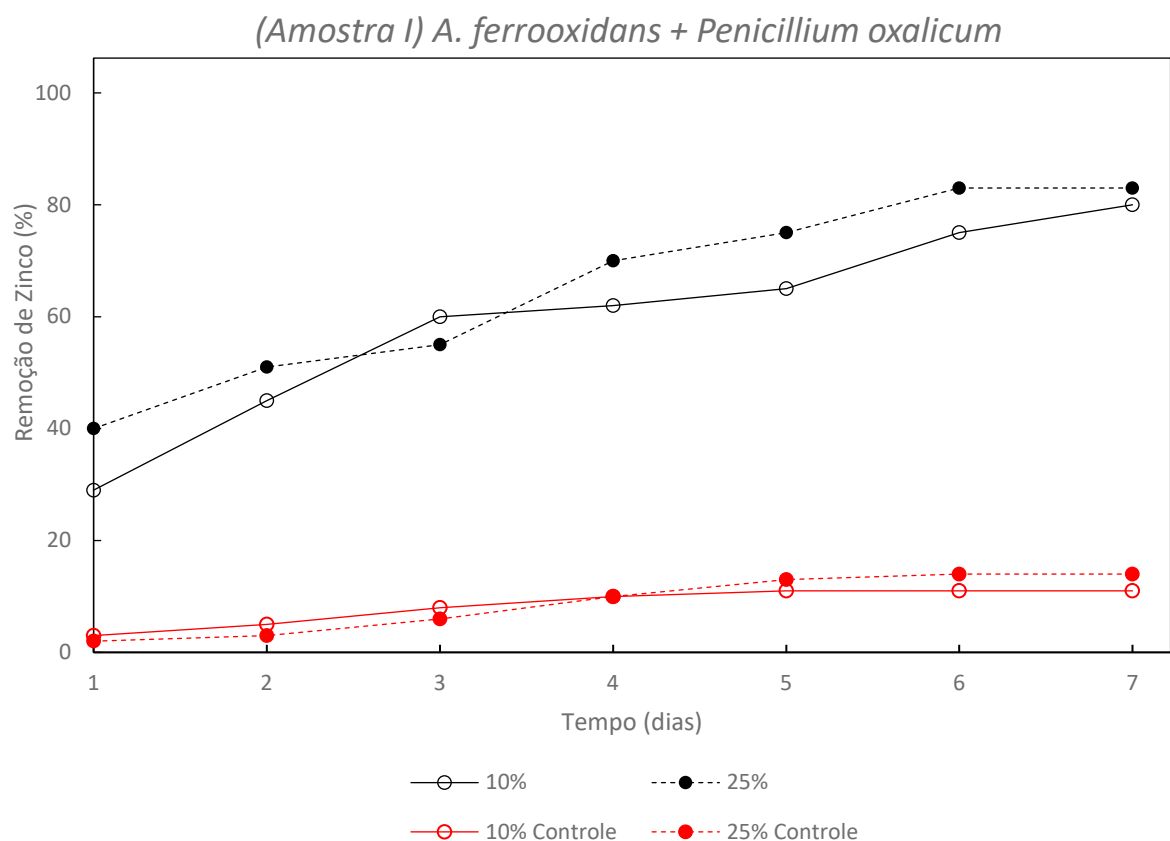
Analisando a Figura 28, fica claro que, nas proporções de 25%, 30% e 35%, os resultados de remoção de zinco atingiram 100% nos últimos dias, não apresentando diferenças entre as proporções. Em contraste, nos demais tratamentos, não se observou a recuperação completa de zinco. É relevante destacar que, no último dia de observação, todos os resultados de recuperação foram superiores a 80%, o que representa valores bastante significativos.

Como ocorreu em outros resultados já apresentados, os resultados dos controles para cada tratamento são bastante semelhantes e não excedem 20% de remoção de Zn ao longo do período de observação. A taxa de recuperação nos grupos de controle (com 0% de inóculo) é

pequena em comparação com os tratamentos que utilizaram proporções iniciais de inóculo mais elevadas.

Os percentuais de recuperação de Zinco obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* com a amostra I (Placas), estão apresentados na Figura 29.

Figura 29: Porcentagem de Zinco (Zn) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.

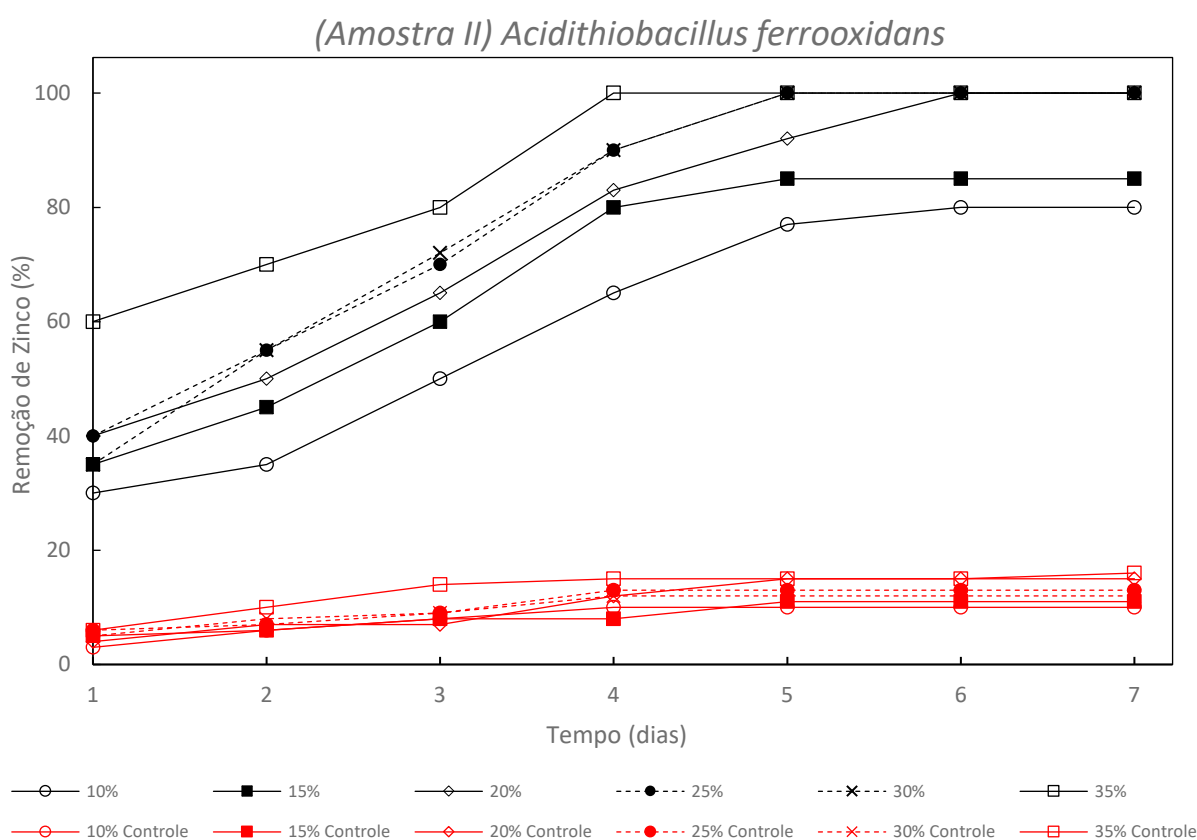


Ao analisar a Figura 29, notou-se que, no tratamento envolvendo a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*, de forma contrastante com os resultados anteriores para chumbo e cobre, a proporção mais elevada de inóculo não resultou em índices mais elevados de remoção de zinco ao longo do tempo. Os tratamentos com 10% e 25% de inóculo apresentam diferenças relativamente pequenas. No sétimo dia de observação, por exemplo, a proporção de 25% alcançou uma recuperação de 83%, enquanto a proporção de 10% atingiu uma remoção de 80%.

4.4.6 Remoção de Zn em experimentos realizados com a amostra II (Componentes eletrônicos).

Os percentuais de remoção de chumbo obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* com a amostra II (Componentes eletrônicos), estão apresentados na Figura 30.

Figura 30: Porcentagem de Zinco (Zn) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%.

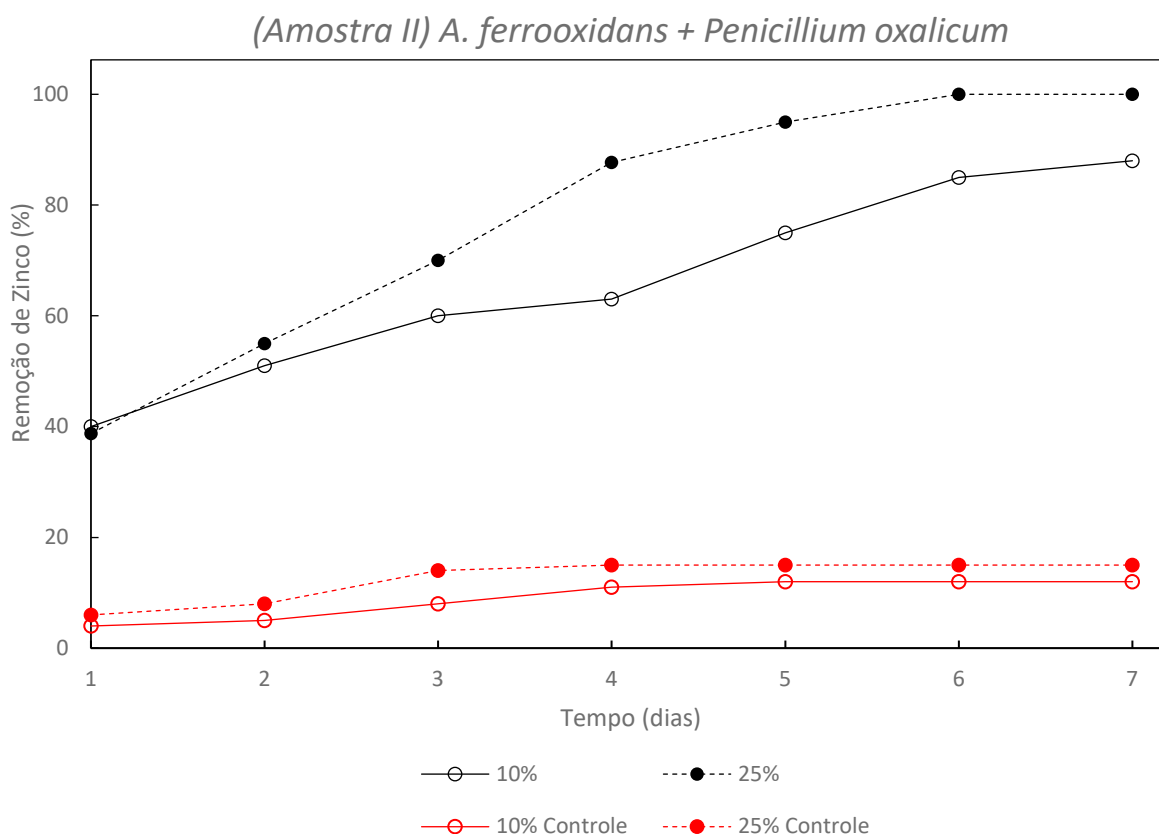


Ao analisar a Figura 30, fica claro a tendência em todos os tratamentos, na qual os percentuais de remoção de zinco aumentaram entre os dias 1 e 4. Após o quarto dia, a proporção de 35% de inóculo alcançou uma remoção de 100%, mantendo-se constante até o final do experimento. Em relação aos tratamentos com proporções de 30% e 25%, a remoção de 100% foi observada no quinto dia. No último dia de experimento, todos os tratamentos apresentaram remoção total de Zn, com exceção daqueles com proporções de inóculo de 10% e 15%. O tratamento com a menor proporção inicial de inóculo apresentou as menores porcentagens de recuperação de zinco ao longo do período de estudo.

No que diz respeito aos resultados de controle, nos quais foi utilizado um inóculo inicial de 0% em todos os tratamentos, observa-se que os resultados são notavelmente uniformes e não ultrapassam 20% de remoção de zinco ao longo do período de observação. A taxa de recuperação nos grupos de controle é menor em comparação com os tratamentos que empregaram proporções iniciais de inóculo mais elevadas.

Os percentuais de recuperação de zinco obtidos nos processos de biolixiviação por *Acidithiobacillus ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* com a amostra II (Componentes eletrônicos), estão apresentados na Figura 31.

Figura 31: Porcentagem de Zinco (Zn) removido em relação ao tempo para as proporções iniciais de inóculo de 10% e 25%.



Ao examinar o gráfico representado na Figura 31, notou-se que, no tratamento que envolve a combinação de *A. ferrooxidans* e *Penicillium oxalicum*, a proporção mais elevada de inóculo resultou em uma taxa de remoção de zinco mais alta. Inicialmente, para os dois tratamentos avaliados, a remoção de Zn situou-se em torno de 40%. No entanto, com o passar do tempo, o tratamento com a proporção mais alta de inóculo começou a demonstrar taxas de remoção mais elevadas. No sexto dia, por exemplo, a remoção de zinco atingiu seu valor

máximo para a proporção de 25%, enquanto para a proporção de 10% essa remoção aproximou-se de 80%.

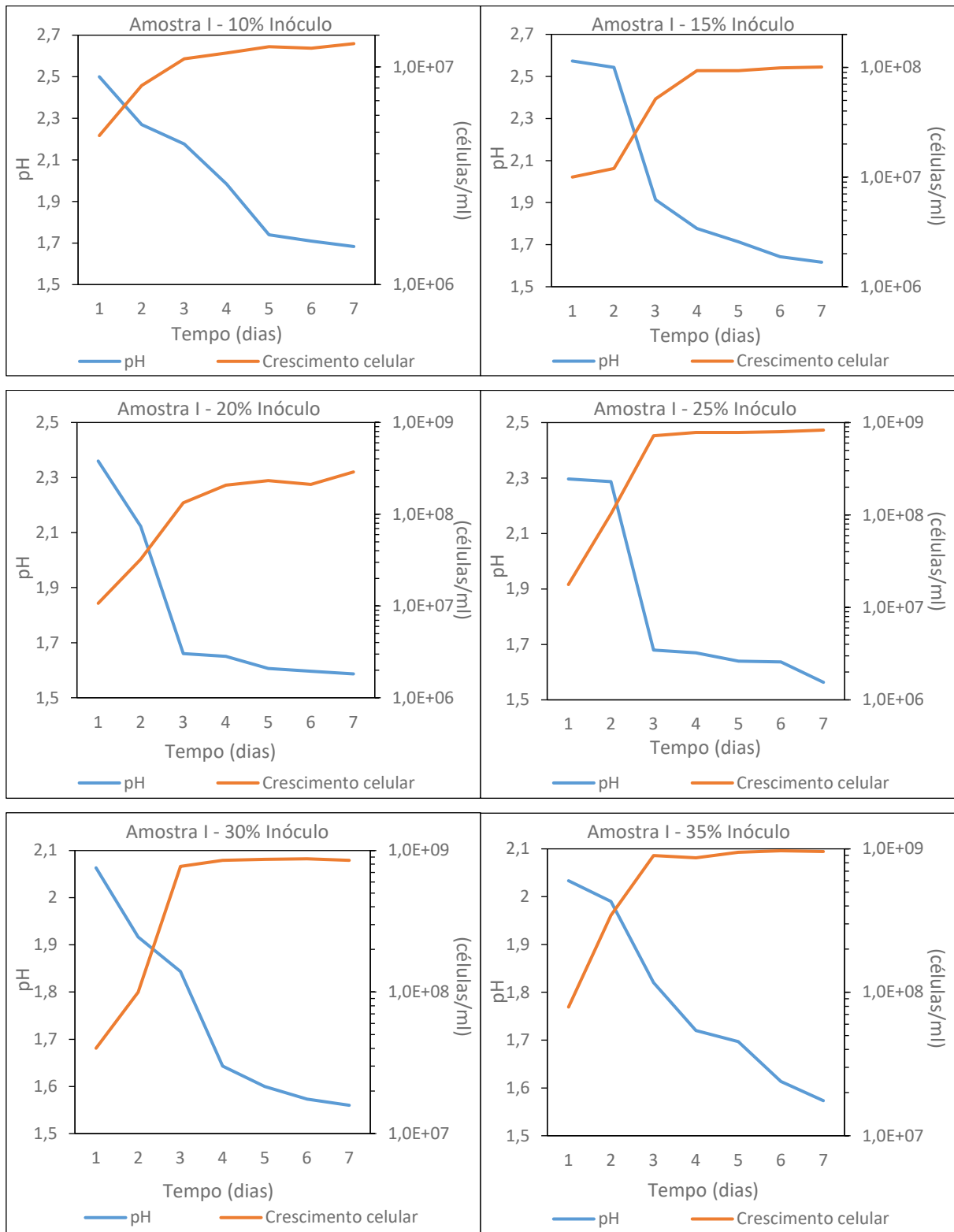
Existem poucos estudos dedicados à análise da remoção de Zn por meio da biolixiviação. Um estudo conduzido por Karwowska et al. (2014) investigou a viabilidade da biolixiviação de zinco, cobre, chumbo, níquel, cádmio e cromo de placas de circuito impresso, utilizando uma cultura de bactérias oxidantes de enxofre e uma cultura mista de bactérias. No caso do Zn, a eficiência média do processo foi registrada por esses autores foi de 48%, um valor inferior ao encontrado nos resultados desta pesquisa.

De modo geral o comportamento dos metais se mostrou semelhante ao longo do tempo, uma vez que a recuperação de todos os metais analisados aumentava progressivamente ao longo dos sete dias de experimento. Em proporções mais elevadas de inóculo, verificou-se a capacidade de alcançar uma remoção de 100% para todos os metais.

4.5 RELAÇÃO ENTRE PH E CRESCIMENTO DOS MICRORGANISMOS

Nos experimentos conduzidos, a avaliação do pH e o acompanhamento do crescimento das bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* são fundamentais na compreensão do processo de biolixiviação. Com o intuito de elucidar essa relação entre esses fatores, serão explorados e discutidos os gráficos apresentados nas Figuras 32 e 33.

Figura 32: Crescimento celular e pH ao longo do período estudado para a amostra I (Placas) com 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% de inóculo.



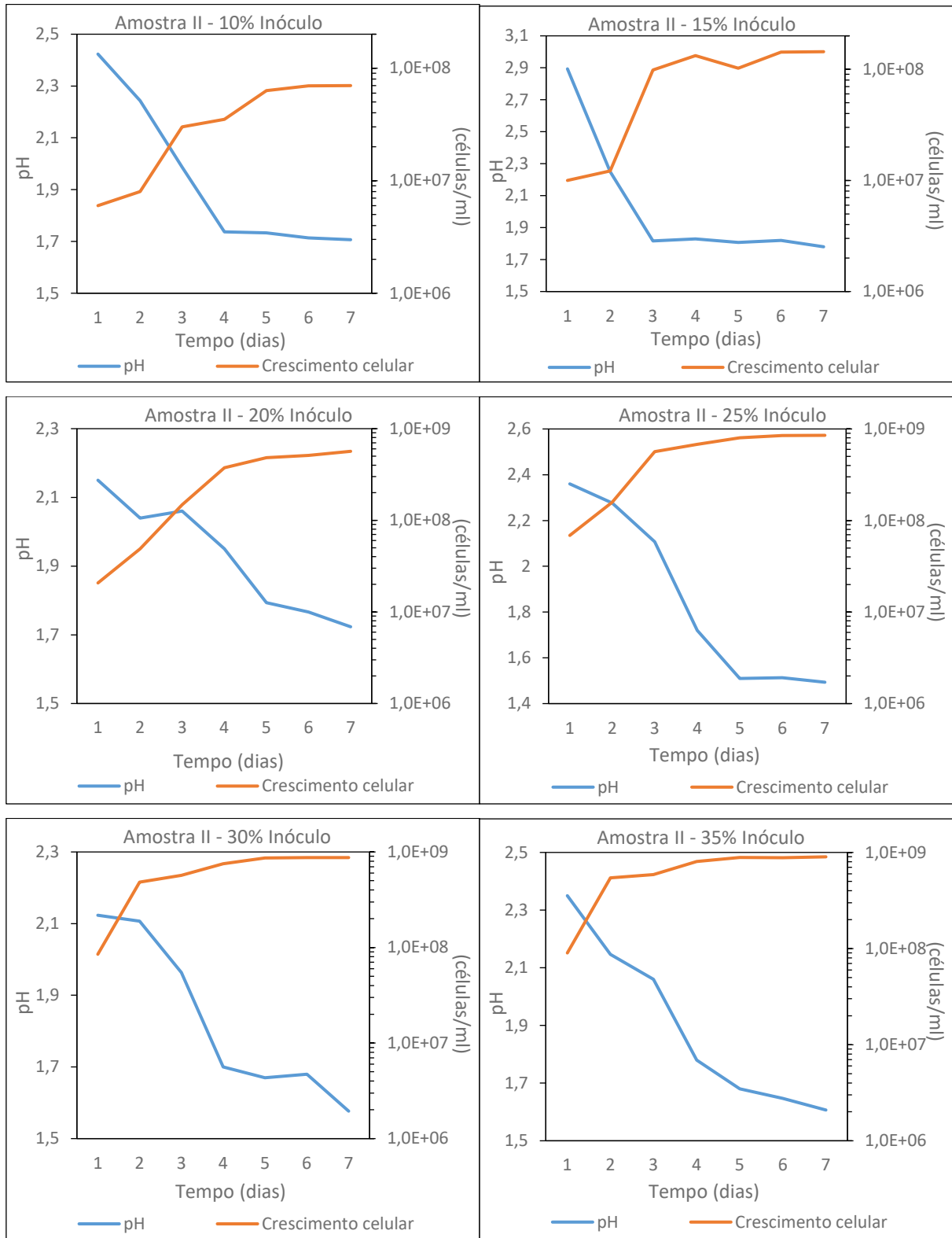
Ao analisar os gráficos representados na Figura 32, observa-se uma tendência geral de diminuição do pH ao longo do período de análise para todos os tratamentos, cada um com

diferentes quantidades iniciais de culturas de estoque adicionadas. Por exemplo, ao examinar o tratamento com 10% de inóculo, observa-se que o pH, inicialmente próximo a 2,5, diminui ao longo do tempo, atingindo 1,7 no último dia de avaliação. Nos tratamentos com 20% e 25%, é possível observar um comportamento semelhante entre eles, com a taxa de queda do pH diminuindo a partir do terceiro dia e a curva se aproximando de uma constante com uma diminuição mais lenta do pH.

Ao comparar as variações no pH com o crescimento das células, observa-se que existe uma correlação, entre a diminuição do pH e o crescimento dos microrganismos ao longo do tempo. Embora não seja possível estabelecer uma relação exata entre esses fatores, existem fortes indícios de que o crescimento celular tem um impacto direto no pH. De acordo com Yaashikaa et al. (2022), o crescimento das *A. ferroxidans* resulta na produção de produtos pelos microrganismos, que incluem íons sulfato, cianetos e ácidos orgânicos e inorgânicos capazes de influenciar diretamente o pH da solução. Além disso, para Yu et al. (2020) o pH do meio de lixiviação é um dos parâmetros mais significativos que regulam o crescimento e o metabolismo das bactérias.

A relação identificada no presente estudo, que envolve a diminuição do pH e o aumento do crescimento celular, é consistentemente observada em outros estudos relacionados ao tema. Priya e Hait (2020), por exemplo, em uma pesquisa sobre a recuperação biometalúrgica de metais a partir de resíduos de PCI usando cepas puras e mistas de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidiphilium acidophilum*, demonstraram um crescimento sinérgico das cepas bacterianas ao longo do tempo, o que resultou na diminuição dos valores de pH. Os resultados obtidos por esses autores revelaram que o pH, inicialmente próximo a 2,5, diminuiu para cerca de 2 nos últimos dias de análise. Notavelmente, ao contrário do que foi observado no presente estudo, os resultados de pH no estudo de Priya e Hait mostraram um aumento inicial no pH, porém esse aumento foi seguido por uma diminuição progressiva do pH a partir do primeiro dia.

Figura 33: Crescimento celular e pH ao longo do período estudado para a amostra II (Componentes eletrônicos) com 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% de inóculo.



Analisando os gráficos apresentados na Figura 33, é possível notar uma tendência consistente de diminuição do pH e um aumento na concentração de células por mL ao longo

do período de análise, independentemente do tratamento considerado. No tratamento com 30% de inóculo, por exemplo, observa-se que o pH inicial estava em torno de 2,1, mas ao longo dos dias, ocorreu uma redução progressiva desse valor, chegando próximo a 1,6. Em relação ao pH no primeiro dia, a maioria dos tratamentos variou entre 2,1 e 2,5, sendo a exceção o tratamento com 15% de inóculo, que apresentou um pH inicial de 2,9. Já no último dia de observação, em todos os tratamentos, o pH se situou na faixa de 1,4 a 1,8.

O crescimento celular foi identificado em todos os tratamentos ao longo do período de análise. Quando se analisa a evolução das curvas de crescimento, é relevante notar que uma maior porcentagem de inóculo resultou em concentrações mais elevadas de células/mL. Por exemplo, nos tratamentos com 30% e 35% de inóculo, a quantidade de células/mL no último dia do experimento atingiu aproximadamente 1×10^9 , enquanto no tratamento com 10% de inóculo, esse valor não chegou a 1×10^8 células/mL.

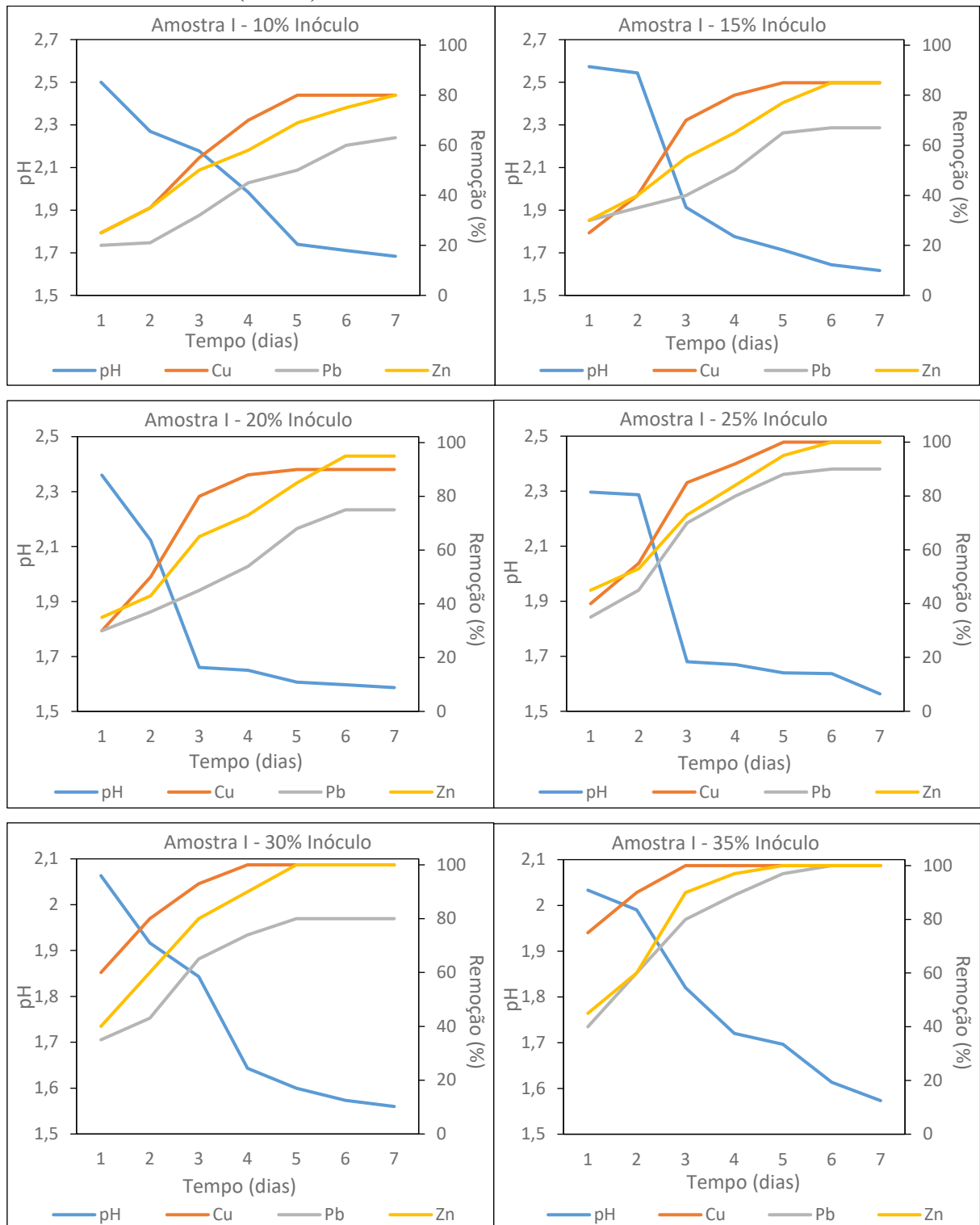
Em todos os tratamentos avaliados, é notável a manifestação de uma fase inicial de crescimento exponencial, seguida por uma fase estacionária subsequente. Além disso, destaca-se a importância de analisar o impacto das diferentes proporções iniciais de culturas estoque na trajetória do crescimento celular, visto que uma maior porcentagem de inóculo geralmente resulta na transição para a fase estacionária em um intervalo temporal mais reduzido.

Conforme evidenciado nos gráficos indicados na Figura 32, ao comparar as variações no pH com o crescimento das células, observa-se que a diminuição do pH e o crescimento dos microrganismos ao longo do tempo tem alguma correlação. Isso é corroborado pelos achados de Gholami, Borghei e Mousavi (2011), que realizaram um estudo sobre o processo de lixiviação bacteriana utilizando as *A. ferrooxidans*. Nesse trabalho, os autores demonstram que o número de bactérias aumentou do nível inicial de 1×10^7 para $7,6 \times 10^7$ e depois diminuiu para quase $5,6 \times 10^7$ células/mL. Notavelmente essa redução do número de células foi acompanhada no aumento de pH.

4.6 INFLUÊNCIA DO PH NA TAXA DE REMOÇÃO DE METAL POR BIOLIXIVIAÇÃO

Nos experimentos realizados, a avaliação do pH e do comportamento da remoção de Cu, Pb e Zn por biolixiviação é muito importante. Na Figura 34 é apresentado o comportamento da remoção de metais e pH ao longo do tempo.

Figura 34: Taxa de remoção por biolixiviação e pH ao longo do período estudado para a amostra I (Placas) com 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% de inóculo.

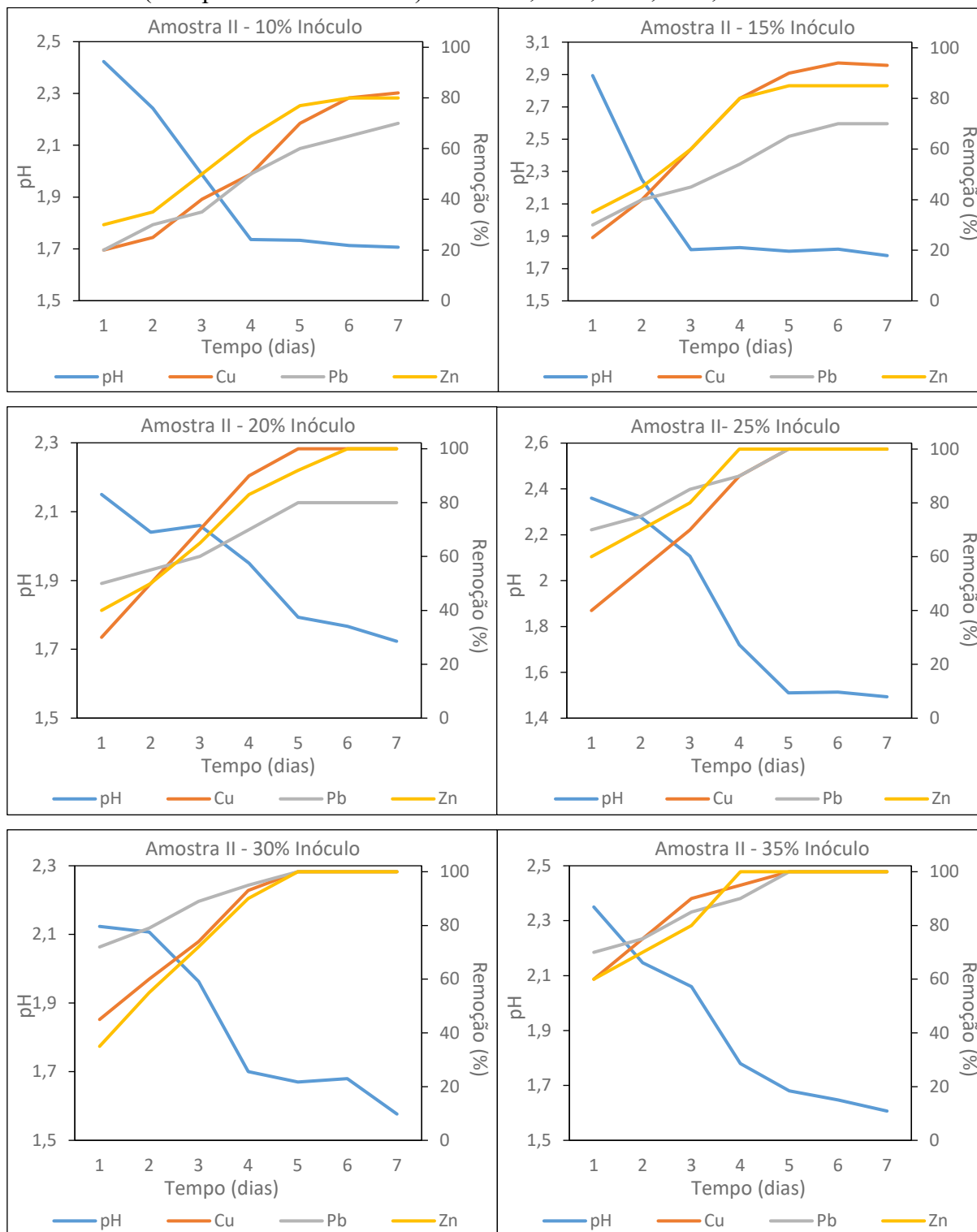


A análise da Figura 34 revela uma tendência consistente em todos os tratamentos, caracterizada pelo aumento da remoção de metais e pela diminuição do pH ao longo do período de observação. Conforme indicado por Ilyas et al. (2022), a dinâmica da biolixiviação

de metais pode ser associada às variações no pH. O estudo conduzido por esses pesquisadores apresenta comportamentos semelhantes de biolixiviação e pH aos observados na presente pesquisa. Durante os 18 dias de investigação, foi notável um incremento na remoção de Cu, Zn e Ni, acompanhado por uma acentuada queda no valor de pH. Inicialmente próximo a 4, o pH atingiu um valor de 1,9 no último dia da análise. Além disso, os resultados obtidos pelos autores demonstraram uma taxa de remoção de aproximadamente 90% para o cobre (Cu) e o zinco (Zn), valores que guardam semelhança com as porcentagens alcançadas nos tratamentos com 20% de inóculo neste estudo.

Em um estudo recente, conduzido por Silva et al. (2023), foi realizada uma avaliação da biolixiviação de metais presentes em placas de circuito impresso por meio da ação do *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Os resultados obtidos nessa pesquisa também revelaram um decréscimo no valor de pH, concomitante a um aumento na remoção dos metais ao longo do período de investigação. De acordo com os autores, essa redução do pH está diretamente relacionada à formação de ácido biogênico, gerado a partir do sulfato ferroso, bem como ao ácido produzido pela *A. ferrooxidans*.

Figura 35: Taxa de remoção por biolixiviação e pH ao longo do período estudado para a amostra II (Componentes eletrônicos) com 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% de inóculo.



Ao analisar a Figura 35, observa-se que, semelhante ao padrão observado nos gráficos da Figura 34, há um comportamento em todos os tratamentos. Esse comportamento se caracteriza pelo aumento na remoção dos metais e pela redução do pH ao longo do período de

observação. Como destacado por Yaashikaa et al. (2022), a diminuição do pH cria um ambiente propício para que as bactérias intensifiquem a oxidação, promovendo assim a remoção de metais por meio da biolixiviação.

A variação do pH durante esse processo desempenha um papel fundamental na eficiência da remoção dos metais. No estudo conduzido por Van Yken et al. (2020), os resultados obtidos se alinharam com os achados desta pesquisa. Os autores destacaram observações significativas ao analisar os rendimentos finais de biolixiviação em diferentes níveis de pH para vários metais, indicando que uma redução no pH promoveu uma maior extração de metal. Essa constatação está em consonância com conclusões de pesquisas anteriores que ressaltaram a relevância do pH na extração de metais de PCIs, como evidenciado por Yang et al. (2014).

O processo de biolixiviação que ocorre nos experimentos apresentados neste estudo é elucidado com base na abordagem teórica de Roy, Cao e Madhavi (2021). Conforme proposto por esses pesquisadores, as células microbianas aderidas à superfície do material metálico facilitam a uma transferência direta de elétrons dos metais reduzidos para os substratos metálicos. Nesse processo o enxofre elementar e os íons ferrosos (Fe^{2+}) são os nutrientes primários que atuam como doadores de elétrons. Os microrganismos oxidam $\text{S}^0 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, e assim, produzem ácido biogênico e íons férricos que desempenham o papel de agente oxidante e leva à solubilização dos íons metálicos das PCIs.

5 CONCLUSÕES

A análise quantitativa dos metais presentes nas amostras de Placas de Circuito Impresso (Amostra I) e Componentes Eletrônicos (Amostra II) por meio da Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) evidenciou a abundância de metais nas PCIs. A partir dos resultados obtidos do FRX foi possível avaliar a porcentagem de recuperação de metal de cada experimento realizado.

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram morfologias superficiais semelhantes nas amostras I e II, destacando a presença de partículas brilhantes, estruturas tubulares, e formas cristalinas. Essas observações coincidem com estudos anteriores, reforçando a heterogeneidade dos materiais presentes nas PCIs.

Os resultados de caracterização das PCI obtidos nessa pesquisa e corroborados por comparações com estudos anteriores, contribuem para uma compreensão mais aprofundada da composição de metais em PCIs, especialmente no que diz respeito a Pb, Cu e Zn. Essas informações são cruciais para o desenvolvimento de estratégias eficazes de reciclagem e gerenciamento de resíduos eletrônicos.

Em síntese, com relação ao pH, os resultados dos experimentos de biolixiviação, representados nos gráficos das Figuras 12, 13, 14 e 15, fornecem informações importantes sobre a dinâmica do pH ao longo do tempo e sua relação com a quantidade de cultura de microrganismos adicionada. Durante as primeiras 24 horas, houve uma queda acentuada nos valores de pH em todos os experimentos, com variações dependendo da quantidade de cultura estoque adicionada. No entanto, ao longo do tempo, essas disparidades diminuíram progressivamente, estabilizando-se em valores menores no sétimo dia. A análise dos resultados também ressalta a relevância do pH como um parâmetro crucial na regulação do crescimento e metabolismo dos microrganismos envolvidos no processo de remoção biológica de metais.

Os experimentos de biolixiviação evidenciam padrões no crescimento dos microrganismos, dependendo das diferentes proporções iniciais de cultura de estoque/inóculo. Para todos os experimentos verificou-se aumento da densidade celular ao longo do tempo. Comparando o crescimento entre *A. ferrooxidans* isoladas e a combinação com *Penicillium oxalicum*, observa-se que não são evidenciadas diferenças ou melhorias substanciais no crescimento nos experimentos que empregaram a combinação desses microrganismos.

Com relação aos resultados de remoção dos metais cobre, chumbo e zinco, conclui-se que os dados obtidos corroboram com padrões observados em outros estudos, e as taxas de recuperação de metais foram influenciadas diretamente pela concentração inicial de inóculo. Para todos os metais analisados nesta pesquisa, as proporções mais elevadas de inóculo demonstraram maior eficácia, alcançando 100% de remoção, enquanto proporções mais baixas atingiram valores mais baixos.

Ao comparar tratamentos com cultura pura e mista, notou-se que, para alguns metais e concentrações de inóculo, a inclusão de *Penicillium oxalicum* contribuiu para taxas de remoção mais elevadas, destacando, portanto, a possibilidade de a interação entre microrganismos influenciar na eficiência do processo de biolixiviação.

Portanto é evidente que os resultados experimentais sugerem que a biolixiviação usando *A. ferrooxidans* e a combinação *A. ferrooxidans* + *Penicillium oxalicum* pode ser um método útil para solubilizar metais como Pb, Cu e Zn. Além disso, é importante a continuação dos trabalhos utilizando os microrganismos combinados.

Finalmente, pode-se concluir que a biolixiviação emerge como uma estratégia inovadora e sustentável para a recuperação de metais em Placas de Circuito Impresso (PCIs), contribuindo significativamente para a gestão de resíduos eletrônicos e a obtenção de materiais de interesse. Contudo, desafios ainda subsistem, incluindo a necessidade de aprimorar os processos e alcançar uma implementação efetiva em larga escala, a fim de estabelecer essa técnica como uma prática comum na reciclagem de PCIs.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É fundamental a continuação das pesquisas a respeito do tema, por isso, sugere-se para trabalhos futuros:

- Analisar os ácidos produzidos nas reações de biolixiviação de metais em PCIs
- Identificar o mecanismo do processo de biolixiviação
- Realizar mais experimentos com aplicação da cultura mista.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADIMALLA, Narsimha. Heavy metals pollution assessment and its associated human health risk evaluation of urban soils from Indian cities: a review. **Environmental geochemistry and health**, v. 42, n. 1, p. 173-190, 2020.

AL SUKAITI, Waleed S. et al. Lead poisoning epidemiology, challenges and opportunities: First systematic review and expert consensus of the MENA region. **Environmental Advances**, p. 100387, 2023.

AL SUKAITI, Waleed S. et al. Lead poisoning epidemiology, challenges and opportunities: First systematic review and expert consensus of the MENA region. **Environmental Advances**, p. 100387, 2023.

AL-SALEH, Iman; ABDULJABBAR, Mai. Heavy metals (lead, cadmium, methylmercury, arsenic) in commonly imported rice grains (*Oryza sativa*) sold in Saudi Arabia and their potential health risk. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 220, n. 7, p. 1168-1178, 2017.

ALVES, Renato IS et al. Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: human health risks. **Environmental research**, v. 133, p. 149-155, 2014.

ARSHADI, M.; MOUSAVI, S. M. Simultaneous recovery of Ni and Cu from computer-printed circuit boards using bioleaching: statistical evaluation and optimization. **Bioresource technology**, v. 174, p. 233-242, 2014.

ARSHADI, Mahdokht; NILI, Sheida; YAGHMAEI, Soheila. Ni and Cu recovery by bioleaching from the printed circuit boards of mobile phones in non-conventional medium. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 250, p. 109502, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109502>.

ASRAMI, Mahdiah Razi et al. Solvent extraction of metals: role of ionic liquids and microfluidics. **Separation and Purification Technology**, v. 262, p. 118289, 2021.

BALALI-MOOD, Mahdi et al. Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic. **Frontiers in pharmacology**, p. 227, 2021.

BARD, AllenJ. **Standard potentials in aqueous solution**. Routledge, 2017.

Baldé, C.P., Forti V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P. : The Global E-waste Monitor – 2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.

BAS, Ahmet Deniz; DEVECI, Haci; YAZICI, Ersin Y. Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 65-70, 2013.

BEHNAMFARD, Ali; SALARIRAD, Mohammad Mehdi; VEGLIO, Francesco. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. **Waste management**, v. 33, n. 11, p. 2354-2363, 2013.

BELLINGER, David C.; MATTHEWS-BELLINGER, Julia A.; KORDAS, Katarzyna. A developmental perspective on early-life exposure to neurotoxicants. **Environment international**, v. 94, p. 103-112, 2016.

BIDONE, Francisco Ricardo Andrade; POVINELLI, Jurandyr. Conceitos básicos de resíduos sólidos. 1999.

BIRLOAGA, Ionela et al. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. **Waste management**, v. 33, n. 4, p. 935-941, 2013.

BORGES, Simone Soares de Oliveira et al. Estratégias analíticas para a determinação direta de alumínio, chumbo e cobre em amostras de bebidas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. 2016.

BRANDL, Helmut; BOSSHARD, R.; WEGMANN, M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 319-326, 2001.

BRASIL, 2010. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: < https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm >. Acesso em 02 jan. 2024.

BRASIL, 2020. Decreto nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020. Disponível em:<https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2019-2022/2020/Decreto/D10240.htm>. Acesso em 02 jan. 2024

CASTRO, Lucas Alves; MARTINS, Afonso Henrique. Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 649-657, 2009.

CAVALCANTE, Joyce Nunes Galvão. **Modelo de previsão de geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos no Brasil**. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

CAYUMIL, R. et al. Generation of copper rich metallic phases from waste printed circuit boards. **Waste management**, v. 34, n. 10, p. 1783-1792, 2014.

CHANCEREL, Perrine et al. Assessment of precious metal flows during preprocessing of waste electrical and electronic equipment. **Journal of industrial ecology**, v. 13, n. 5, p. 791-810, 2009.

CHEN, Tao et al. A critical review on the migration and transformation processes of heavy metal contamination in lead-zinc tailings of China. **Environmental Pollution**, p. 122667, 2023.

CHUNG, Shan-Shan; ZHANG, Chan. An evaluation of legislative measures on electrical and electronic waste in the People's Republic of China. **Waste Management**, v. 31, n. 12, p. 2638-2646, 2011.

CONCEIÇÃO, Edilene de Souza. **Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CUI, Jirang; ZHANG, Lifeng. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of hazardous materials**, v. 158, n. 2-3, p. 228-256, 2008.

DAS, Nilanjana. Recovery of precious metals through biosorption—a review. **Hydrometallurgy**, v. 103, n. 1-4, p. 180-189, 2010.

DE OLIVEIRA, Jose Diego et al. E-Waste Mistakenly Disposed of as Recyclable Waste: A Case Study from Brazil. **CLEAN–Soil, Air, Water**, v. 48, n. 11, p. 2000115, 2020.

DE QUEIROZ, José Renato Cavalcanti et al. Materials characterization methods in dentistry research. **RFO UPF**, v. 17, n. 1, p. 106-112, 2012.

DEMIRBAS, Ayhan. Oil, micronutrient and heavy metal contents of tomatoes. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 504-507, 2010.

DUAN, Chenlong et al. Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 478-482, 2009.

DUTTA, Deblina et al. A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective. **Science of the Total Environment**, v. 859, p. 160391, 2023.

ESMAEILI, Alireza; ARSHADI, Mahdokht. Simultaneous leaching of Cu, Al, and Ni from computer printed circuit boards using *Penicillium simplicissimum*. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 177, p. 105976, 2022.

FARAMARZI, Mohammad A. et al. Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic *Chromobacterium violaceum*. **Journal of biotechnology**, v. 113, n. 1-3, p. 321-326, 2004.

FENG, Wenke et al. Copper regulation of hypoxia-inducible factor-1 activity. **Molecular pharmacology**, v. 75, n. 1, p. 174-182, 2009.

FORTI, Vanessa et al. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. 2020.

FOSMIRE, Gary J. Zinc toxicity. **The American journal of clinical nutrition**, v. 51, n. 2, p. 225-227, 1990.

FRANCO, Rosana Gonçalves Ferreira; LANGE, Liséte Celina. Estimativa do fluxo dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos no município de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, p. 73-82, 2011.

GAMBINO, Jeffrey P.; ADDERLY, Shawn A.; KNICKERBOCKER, John U. An overview of through-silicon-via technology and manufacturing challenges. **Microelectronic Engineering**, v. 135, p. 73-106, 2015.

GANDOLFI, Maria G. et al. New tetrasilicate cements as retrograde filling material: an in vitro study on fluid penetration. **Journal of Endodontics**, v. 33, n. 6, p. 742-745, 2007.

GHARABAGHI, Mahdi; IRANNAJAD, Mehdi; AZADMEHR, Amir Reza. Optimization of cadmium dissolution from a hazardous waste by statistical design of experiments. **Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)**, v. 13, n. 12, 2014.

GHODRAT, Maryam et al. Techno economic analysis of electronic waste processing through black copper smelting route. **Journal of Cleaner Production**, v. 126, p. 178-190, 2016.

GHOLAMI, Roya Mafi; BORGHEI, Seyed Mehdi; MOUSAVI, Seyyed Mohammad. Bacterial leaching of a spent Mo–Co–Ni refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 106, n. 1-2, p. 26-31, 2011.

GOLEV, Artem; CORDER, Glen D. Quantifying metal values in e-waste in Australia: The value chain perspective. **Minerals Engineering**, v. 107, p. 81-87, 2017.

GOPAL, Veeramalai et al. Assessment of heavy metal contamination in the surface sediments of the Vedaranyam coast, Southern India. **Regional Studies in Marine Science**, v. 65, p. 103081, 2023.

GRANT, Kristen et al. Health consequences of exposure to e-waste: a systematic review. **The lancet global health**, v. 1, n. 6, p. e350-e361, 2013.

GU, X. Y.; WONG, J. W. C.; TYAGI, R. D. Bioremediation of heavy metals from sewage sludge for land application. **Current developments in biotechnology and bioengineering**. Elsevier, 2017. p. 241-265.

HAO, Juanjuan et al. Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 157, p. 104787, 2020.

HEMMAPHAN, Sirirak; BORDEERAT, Narisa K. Genotoxic effects of lead and their impact on the expression of DNA repair genes. **International journal of environmental research and public health**, v. 19, n. 7, p. 4307, 2022.

HOQUE, Md E.; PHILIP, Obbard J. Biotechnological recovery of heavy metals from secondary sources—An overview. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 2, p. 57-66, 2011.

HSU, Cheng-Hsien; HARRISON, Roger G. Bacterial leaching of zinc and copper from mining wastes. **Hydrometallurgy**, v. 37, n. 2, p. 169-179, 1995.

Hu, Y., Kang, Z., 1996. The bacteriological description of Thiobacillus Ferrooxidans. **Hydrometallurgy** 4, 36–40.

HUANG, Lijin et al. Chitosan/thiol functionalized metal–organic framework composite for the simultaneous determination of lead and cadmium ions in food samples. **Food chemistry**, v. 330, p. 127212, 2020.

ILYAS, Sadia et al. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 88, n. 1-4, p. 180-188, 2007.

ILYAS, Sadia et al. Biotechnological recycling of hazardous waste PCBs using *Sulfobacillus* thermosulfidooxidans through pretreatment of toxicant metals: Process optimization and kinetic studies. **Chemosphere**, v. 286, p. 131978, 2022.

IŞILDAR, Arda et al. Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). **Waste Management**, v. 57, p. 149-157, 2016.

JADHAO, Prashant Ram et al. Advancements in the field of electronic waste recycling: critical assessment of chemical route for generation of energy and valuable products coupled with metal recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 289, p. 120773, 2022.

JADHAV, U. U.; HOCHENG, H. A review of recovery of metals from industrial waste. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 54, n. 2, p. 159-167, 2012.

KARAVAIKO, G. I. et al. Role of microorganisms in spodumene degradation. **Microbiology**, v. 49, n. 3, p. 402-406, 1980.

KARWOWSKA, Ewa et al. Bioleaching of metals from printed circuit boards supported with surfactant-producing bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 203-210, 2014.

KASVI. Como é realizada a Contagem de Células. São José dos Pinhais, 2017. Disponível em: < <https://kasvi.com.br/como-e-realizada-contagem-de-celulas/> >. Acesso em 20 de agosto de 2021

KAYA, Muammer. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. **Waste management**, v. 57, p. 64-90, 2016.

KHALIQ, Abdul et al. Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective. **Resources**, v. 3, n. 1, p. 152-179, 2014.

KIANI, Behzad et al. Association between heavy metals and colon cancer: an ecological study based on geographical information systems in North-Eastern Iran. **BMC cancer**, v. 21, n. 1, p. 1-12, 2021.

KIDDEE, Peeranart; NAIDU, Ravi; WONG, Ming H. Electronic waste management approaches: An overview. **Waste management**, v. 33, n. 5, p. 1237-1250, 2013.

KINOSHITA, T. et al. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. **Hydrometallurgy**, v. 69, n. 1-3, p. 73-79, 2003.

KORDLOO, Mehrdad et al. Evaluation of the effects of L-cysteine addition on the bioleaching of zinc and cadmium from sphalerite flotation concentrate. **Minerals Engineering**, v. 204, p. 108379, 2023.

KORF, Nathalie et al. Multi-element chemical analysis of printed circuit boards—challenges and pitfalls. **Waste Management**, v. 92, p. 124-136, 2019.

KRIGMAN, Martin R. Neuropathology of heavy metal intoxication. **Environmental health perspectives**, v. 26, p. 117-120, 1978.

KUMAR, Anil; SAINI, Harvinder Singh; KUMAR, Sudhir. Bioleaching of gold and silver from waste printed circuit boards by *Pseudomonas balearica* SAE1 isolated from an e-waste recycling facility. **Current microbiology**, v. 75, p. 194-201, 2018.

KUMAR, Sunit; SILORI, Rahul; SETHY, Susanta Kumar. Insight into the Perspectives of Waste Foundry Sand as a Partial or Full Replacement of Fine Aggregate in Concrete. **Total Environment Research Themes**, p. 100048, 2023.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnology letters**, v. 10, p. 137-142, 1988.

LADOU, Joseph. Printed circuit board industry. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 209, n. 3, p. 211-219, 2006.

LAROUS, S.; MENIAI, A.-H.; LEHOCINE, M. Bencheikh. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. **Desalination**, v. 185, n. 1-3, p. 483-490, 2005.

LI, Huan; EKSTEEN, Jacques; ORABY, Elsayed. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives—A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 139, p. 122-139, 2018.

LI, Nan; BAI, Renbi. Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. **Separation and purification technology**, v. 42, n. 3, p. 237-247, 2005.

LIANG, Guobin et al. Optimizing mixed culture of two acidophiles to improve copper recovery from printed circuit boards (PCBs). **Journal of Hazardous Materials**, v. 250, p. 238-245, 2013.

LUO, Xinghua et al. Soil heavy metal pollution from Pb/Zn smelting regions in China and the remediation potential of biomineralization. **Journal of Environmental Sciences**, v. 125, p. 662-677, 2023.

MAIRIZAL, A. Q. et al. Techno-economic analysis of waste PCB recycling in Australia. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 190, p. 106784, 2023.

MECUCCI, Andrea; SCOTT, Keith. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 77, n. 4, p. 449-457, 2002.

MISHRA, Debaraj; RHEE, Young Ha. Microbial leaching of metals from solid industrial wastes. **Journal of Microbiology**, v. 52, p. 1-7, 2014.

MMEREKI, Daniel et al. The generation, composition, collection, treatment and disposal system, and impact of E-waste. **E-waste in Transition-from Pollution to Resource**, v. 10, p. 61332, 2016.

MORF, Leo S. et al. Metals, non-metals and PCB in electrical and electronic waste—Actual levels in Switzerland. **Waste Management**, v. 27, n. 10, p. 1306-1316, 2007.

N. Felix, C. Riet, Recycling of electronic scrap, in: Proceedings of the Precious Metals Conference, Vancouver, Canada, 1994, pp. 159–169.

NEEDLEMAN, Herbert. Lead poisoning. **Annu. Rev. Med.**, v. 55, p. 209-222, 2004.

NIU, Chengu; DONG, Miaoxian; NIU, Yingcai. Lead toxicity and potential therapeutic effect of plant-derived polyphenols. **Phytomedicine**, p. 154789, 2023.

OKEWALE, Ismail Adeniyi; GROBLER, Hendrik. Assessment of heavy metals in tailings and their implications on human health. **Geosystems and Geoenvironment**, v. 2, n. 4, p. 100203, 2023.

OLSON, Stephen; HUMMLER, Klaus; SAPP, Brian. Challenges in thin wafer handling and processing. In: **ASMC 2013 SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference**. IEEE, 2013. p. 62-65.

ONGONDO, Francis O.; WILLIAMS, Ian D.; CHERRETT, Tom J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste management**, v. 31, n. 4, p. 714-730, 2011.

ÖZTÜRK, Oğuz; GÜMÜŞLÜ, Saadet. Changes in glucose-6-phosphate dehydrogenase, copper, zinc-superoxide dismutase and catalase activities, glutathione and its metabolizing enzymes, and lipid peroxidation in rat erythrocytes with age. **Experimental gerontology**, v. 39, n. 2, p. 211-216, 2004.

PACYNA, Jozef M.; PACYNA, Elisabeth G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. **Environmental reviews**, v. 9, n. 4, p. 269-298, 2001.

PANDA, Ramdayal et al. Insights Into Metallurgical Processes For Sustainable Recovery Of Metals From Electronic Waste. **Solid Waste Management**. CRC Press, 2023. p. 57-78.

PANDA, Sandeep; DEVI, Niharbala; SAHU, Sushanta. Recent trends in eco-sustainable recycling of energy critical elements from low grade and secondary resources. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 39, p. 90148-90151, 2023.

PARK, Young Jun; FRAY, Derek J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. **Journal of Hazardous materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1152-1158, 2009.

PATHAK, Ashish; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: a review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2343-2353, 2009.

PENTSCHEW, A.; GARRO, F. Lead encephalo-myelopathy of the suckling rat and its implications on the porphyrinopathic nervous diseases: With special reference to the permeability disorders of the nervous system's capillaries. **Acta Neuropathologica**, v. 6, n. 3, p. 266-278, 1966.

PRABHU, G. Ganesh; HYUN, Jung Hwan; KIM, Yun Yong. Effects of foundry sand as a fine aggregate in concrete production. **Construction and building materials**, v. 70, p. 514-521, 2014.

PRIYA, Anshu; HAIT, Subrata. Biometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards using pure and mixed strains of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidiphilium acidophilum*. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 262-272, 2020.

Puckett J, Smith T. Exporting harm: the high-tech trashing of Asia The Basel Action Network. Seattle7 Silicon Valley Toxics Coalition; 2002.

QIU, Ruijun; LIN, Mi; QIN, Baojia; XU, Zhenming; RUAN, Jujun. Environmental-friendly recovery of non-metallic resources from waste printed circuit boards: a review. *Journal Of Cleaner Production*, v. 279, p. 123738, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123738>.

RASOULNIA, Payam; BARTHEN, Robert; LAKANIEMI, Aino-Maija. A critical review of bioleaching of rare earth elements: The mechanisms and effect of process parameters. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 51, n. 4, p. 378-427, 2021.

RI, PIKOVSKAYA. Mobilization of phosphorus in soil in connection with the vital activity of some microbial species. **Microbiologiya**, v. 17, p. 362-370, 1948.

RIZKI, Intan Nurul; TANAKA, Yu; OKIBE, Naoko. Thiourea bioleaching for gold recycling from e-waste. **Waste management**, v. 84, p. 158-165, 2019.

ROY, Joseph Jegan; CAO, Bin; MADHAVI, Srinivasan. A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) by the bioleaching approach. **Chemosphere**, v. 282, p. 130944, 2021.

SAIDAN, M, BROWN, B, VALIX, M. Leaching of electronic waste using biometabolised acids. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 20, p. 530–534, 2012.

SAHU, Ashish Kumar et al. Ecological and human health risk associated with heavy metals in sediments and bioaccumulation in some commercially important fishes in Mahanadi River, Odisha, India. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 5, p. 168-177, 2023.

SAJJAD, Wasim et al. Dissolution of Cu and Zn-bearing ore by indigenous iron-oxidizing bacterial consortia supplemented with dried bamboo sawdust and variations in bacterial structural dynamics: A new concept in bioleaching. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 136136, 2020.

SAMPSON, M. I. et al. Testing the ability of a low grade sphalerite concentrate to achieve autothermality during biooxidation heap leaching. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 4, p. 427-437, 2005.

SARKAR, Md Murad et al. Evaluation of heavy metal contamination in some selected commercial fish feeds used in Bangladesh. **Biological Trace Element Research**, p. 1-11, 2022.

SCHIPPERS, Axel; SAND, Wolfgang. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. **Applied and environmental microbiology**, v. 65, n. 1, p. 319-321, 1999.

SCHLEICHER, Nina J. et al. A global assessment of copper, zinc, and lead isotopes in mineral dust sources and aerosols. **Frontiers in Earth Science**, v. 8, p. 167, 2020.

SCOTT, K. et al. Electrochemical recycling of tin, lead and copper from stripping solution in the manufacture of circuit boards. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 20, n. 1, p. 43-55, 1997.

SEN, Indra S.; PEUCKER-EHRENBRINK, Bernhard. Anthropogenic disturbance of element cycles at the Earth's surface. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 16, p. 8601-8609, 2012.

SEPPÄLÄINEN, Anna Maria; HERNBERG, S. Subclinical lead neuropathy. **American journal of industrial medicine**, v. 1, n. 3-4, p. 413-420, 1980.

SETHURAJAN, Manivannan; VAN HULLEBUSCH, Eric D.; NANCHARAI AH, Yarlagadda V. Biotechnology in the management and resource recovery from metal bearing solid wastes: Recent advances. **Journal of environmental management**, v. 211, p. 138-153, 2018.

SHEMILT, H. R. Electroless Copper Plating Troubleshooting. **Circuit World**, v. 1, n. 1, p. 7-10, 1974.

SILVA, Jessica Gatti et al. Biolixiviation of Metals from Computer Printed Circuit Boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and Bioremoval of Metals by Mixed Culture Subjected to a Magnetic Field. **Current Microbiology**, v. 80, n. 6, p. 197, 2023.

STACHEL, B.; BEHRINGER, G.; SCHACHT, U. Determination of organohalogen compounds and organic carbon as sum parameter in electronic waste. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 350, p. 375-378, 1994.

TASDELEN, Cigdem et al. Gold recovery from dilute gold solutions using DEAE-cellulose. **Hydrometallurgy**, v. 96, n. 3, p. 253-257, 2009.

TOUZE, Solène et al. Sampling waste printed circuit boards: Achieving the right combination between particle size and sample mass to measure metal content. **Waste Management**, v. 118, p. 380-390, 2020.

TUOVINEN, Olli H.; KELLY, Donovan P. Studies on the growth of Thiobacillus ferrooxidans: V. Factors affecting growth in liquid culture and development of colonies on solid media containing inorganic sulphur compounds. **Archives of Microbiology**, v. 98, p. 351-364, 1974.

TUOVINEN, Olli H.; KELLY, Donovan P. Studies on the growth of Thiobacillus ferrooxidans: I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable numbers, and comparison with ^{14}C CO₂-fixation and iron oxidation as measures of growth. **Archiv für Mikrobiologie**, v. 88, p. 285-298, 1973.

ULUTURHAN, E. S. İ. N.; KUCUKSEZGIN, F. Heavy metal contaminants in Red Pandora (*Pagellus erythrinus*) tissues from the eastern Aegean Sea, Turkey. **Water research**, v. 41, n. 6, p. 1185-1192, 2007.

VAKILCHAP, Farzane; MOUSAVI, Seyyed Mohammad. Structural study and metal speciation assessments of waste PCBs and environmental implications: Outlooks for choosing efficient recycling routes. **Waste Management**, v. 151, p. 181-194, 2022.

VAN YKEN, Jonovan et al. Potential of metals leaching from printed circuit boards with biological and chemical lixivants. **Hydrometallurgy**, v. 196, p. 105433, 2020.

VEIT, Hugo Marcelo. Reciclagem de Cobre em Sucatas de Placas de Circuito Impresso. 2005. 101 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais-PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

VEIT, Hugo Marcelo et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. **Waste management**, v. 25, n. 1, p. 67-74, 2005.

VEIT, Hugo Marcelo et al. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1704-1709, 2006.

WEI, Yihui et al. Cation coordination polyhedra lead to multiple lengthscale organization in aqueous electrolytes. **Chemical Communications**, v. 59, n. 69, p. 10400-10403, 2023.

WIDMER, Rolf et al. Global perspectives on e-waste. **Environmental impact assessment review**, v. 25, n. 5, p. 436-458, 2005.

XIA, Mingchen et al. 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.

XIN, Baoping et al. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. **Bioresource technology**, v. 100, n. 24, p. 6163-6169, 2009.

XU, Ai-ling et al. Bioleaching of chalcopyrite by UV-induced mutagenized *Acidiphilium cryptum* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 2, p. 315-321, 2010.

YAASHIKAA, P. R. et al. A review on recent advancements in recovery of valuable and toxic metals from e-waste using bioleaching approach. **Chemosphere**, v. 287, p. 132230, 2022.

YAMANE, Luciana Harue et al. Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste management**, v. 31, n. 12, p. 2553-2558, 2011.

YANG, Gordon CC. Environmental threats of discarded picture tubes and printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 34, n. 2, p. 235-243, 1993.

YANG, Tao et al. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 97, n. 1-2, p. 29-32, 2009.

YANG, Yuankun et al. Bioleaching waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its kinetics aspect. **Journal of Biotechnology**, v. 173, p. 24-30, 2014.

YOKOI, Ryosuke et al. Significance of country-specific context in metal scarcity assessment from a perspective of short-term mining capacity. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 166, p. 105305, 2021.

YU, Zhengsheng et al. Recent advances in the recovery of metals from waste through biological processes. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122416, 2020.

ZHANG, Lingen; XU, Zhenming. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 19-36, 2016.

ZHOU, Shiyu et al. High energy density, temperature stable lead-free ceramics by introducing high entropy perovskite oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 131684, 2022.

APÊNDICE A

A amostra selecionada para o estudo, passante na peneira de $75 \mu\text{m}$, foi levada para o laboratório do Núcleo de Separação da Universidade Federal de Uberlândia, para determinação da distribuição granulométrica em aparelho Master Size 2000.

O equipamento utilizado possui um sistema de detectores com luz vermelha, que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior. A fonte de luz vermelha é um laser de Hélio-Neon, cujo comprimento de onda define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede (CONCEIÇÃO, 2011).

Figura 36: Distribuição granulométrica das amostras utilizadas.

