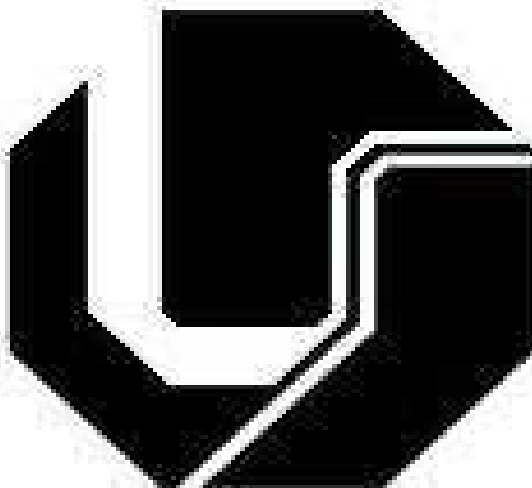


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS DE BATERIAS USADAS DE CELULARES
POR BIOLIXIVIAÇÃO**

Belmira Maria Mendonça

**UBERLÂNDIA-MG
2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS DE BATERIAS USADAS DE CELULARES
POR BIOLIXIVIAÇÃO**

Belmira Maria Mendonça

**Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
aprovação na disciplina de Projeto de
Graduação do curso de Engenharia Química.**

**UBERLÂNDIA-MG
2017**

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
PROJETO DE GRADUAÇÃO DE BELMIRA MARIA MENDONÇA APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 15/12/2017.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr. Juliana de Souza Ferreira
Orientadora- FEQUI/UFU

Prof.^a Dr. Fabiana Regina Xavier Batista
FEQUI/UFU

Luis Henrique dos Reis Menêzes
Mestrando PPGEQ/UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Selma e Antônio Carlos, pelo dom da vida, por todos os ensinamentos e pelo constante esforço em me motivar a vencer obstáculos.

Ao meu namorado Abmael, por todos os ensinamentos e pela compreensão.

Aos meus irmãos João Carlos e Juliana pelo incentivo e amizade.

A minha orientadora, professora Juliana, pelo permanente incentivo e pelas diretrizes seguras.

Aos meus professores, que contribuíram na minha formação como estudante e como pessoa.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na elaboração deste presente trabalho.

Três coisas agradam a todo o mundo: gentileza, frugalidade e humildade. Pois os gentis podem ser corajosos, os frugais podem ser liberais e os humildes podem ser condutores de homens.
(TEXTOS TAOÍSTAS)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE QUADROS.....	ii
LISTA DE SÍMBOLOS	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Crescimento no uso de eletrônicos e a necessidade de recuperar e reciclar.....	3
2.2 Legislação.....	6
2.3 Tipos de baterias e sua composição.....	10
2.3.1 Baterias primárias.....	10
2.3.2 Baterias secundárias.....	11
2.4 Métodos de reciclagem de baterias e recuperação de metais.....	13
2.5 Biolixiviação.....	17
2.5.1 Microrganismos utilizados na biolixiviação.....	17
2.5.1.1 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	18
2.5.1.2 <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	18
2.5.1.3 <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	19
2.5.1.4 <i>Sulfolobus solfataricus</i>	20
2.5.2 Fatores que influenciam a biolixiviação.....	21
2.5.2.1 pH.....	21
2.5.2.2 Temperatura.....	22
2.5.2.3 Potencial redox.....	22
2.5.2.4 Disponibilidade de oxigênio e fixação de gás carbônico.....	27
2.5.2.5 Meio de cultivo (nutrientes disponíveis).....	29
2.5.2.6 Adaptação bacteriana.....	23
2.5.3 Mecanismo de biolixiviação.....	23
2.5.3.1 Mecanismo direto.....	24
2.5.3.2 Mecanismo indireto.....	25
2.5.4 Vantagens e desvantagens da biolixiviação.....	26
2.5.5 Biolixiviação em escala industrial.....	26

2.6 Estudos sobre a recuperação de metais de lixos eletrônicos por biolixiviação.....	27
3 CONCLUSÕES.....	29
4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema representativo do funcionamento de uma bateria íon lítio. Fonte: (BOCCHI et al. 2000)	12
--	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1- Principais elementos químicos presentes em baterias e os potenciais riscos à saúde humana (SILVA et al. 2014)	5
Quadro 2.2- Legislação nos Estados Unidos, Japão e União Europeia e Tratados Mundiais para pilhas e baterias (MANTUANO et al, 2011)	8
Quadro 2.3- Fatores e parâmetros que podem influenciar a biolixiviação (YAMANE, 2012)	20

RESUMO

Nos dias atuais, o uso de eletrônicos, dentre eles os celulares, vem crescendo demasiadamente, sendo que as empresas fabricantes desses dispositivos investem constantemente na criação de equipamentos mais modernos, novos aplicativos e em marketing. A principal problemática está no descarte inapropriado de baterias, que possuem em suas composições metais pesados que contaminam o meio ambiente, atingindo os seres vivos e, conseqüentemente, acarretando várias patologias ao ser humano. Muitos governos, após graves acidentes por contaminação de metais pesados, criaram políticas, destinadas ao gerenciamento correto para descarte e reprocessamento das fontes geradoras desses metais pesados, bem como a imposição de regras e punições às empresas produtoras que não apresentarem seus planos de gerenciamento de resíduo. Contudo, faz-se necessário criar técnicas de tratamento destes lixo eletrônico e intensificar o aprimoramento de técnicas existentes. O foco deste trabalho foi a recuperação de metais de baterias usadas de íons de lítio. Fez-se um levantamento de trabalhos técnicos científicos, apresentando a problemática, assim como, rotas para o processamento das baterias. Dessas possíveis rotas, enfatizou-se o uso da biolixiviação como rota eficaz na recuperação desses metais e de baixo impacto ambiental. Quanto a esse levantamento, pode-se concluir que: a biolixiviação é uma técnica promissora na recuperação de metais pesados, todos os trabalhos conseguiram recuperações satisfatórias ao ser comparada com os outros métodos. Todavia, até este momento, necessita de mais investimentos por parte do governo e de empresas produtoras de dispositivos eletrônicos, em pesquisas científicas para aplicar esse método em escala comercial.

Palavras-chave: Biolixiviação, baterias Íons-Lítio, recuperação de metais, tratamento de resíduos sólidos

ABSTRACT

Nowadays, the use of electronics, among them cell phones, has been growing intensively, and manufacturers of these devices are constantly investing in the creation of more modern equipment, new applications and marketing. The main problem is the inappropriate disposal of batteries, which have in their compositions heavy metals that contaminate the environment, reaching the living beings and, consequently, causing several pathologies to the human being. Governments, after serious heavy metal contamination accidents, have established policies aimed at correct disposal and reprocessing of the sources of these heavy metals, as well as imposing rules and penalties on producing companies that do not submit their waste management plans. However, it is necessary to set new techniques to treat these electronic wastes and to intensify the improvement of existing techniques. The focus of this work was on the recovery of metals from used lithium ion batteries. There was a survey of scientific technical papers, presenting the problem, as well as the methods for the processing of the batteries. Of these possible routes, it was emphasized the use of bioleaching as an efficient technique in the recovery of these metals and of low environmental impact. Based on this survey, it may be concluded that: bioleaching is a promising technique for the recovery of heavy metals, the major studies have achieved satisfactory recoveries when compared with other methods. Nevertheless, so far, it more investment is demanded from government and electronics manufacturing companies in scientific research to apply this method on a commercial scale.

Key words: Bioleaching, Li-ion batteries, metal recovery, solid waste treatment

1. INTRODUÇÃO

Desde o início dos tempos, o ser humano vem usando a natureza e a transformando como forma de sobrevivência, que passou de uma simples construção de objetos de caça à construção de naves espaciais. Ao longo dos séculos, houve uma explosão de informações e tecnologia, sendo que este momento foi visto por muitos, como uma melhoria na qualidade de vida e um impulso à economia, gerando a necessidade de cada vez mais explorar, criar e gerar, sem haver uma preocupação com a escassez dos recursos naturais. Segundo Pereira (2008) e Portilho (2005), o estímulo para a geração e aperfeiçoamento de novas tecnologias vão muito além do que uma mera necessidade de sobrevivência, mas compreende uma competição de mercado. Ainda segundo Lima (2010), as providências tomadas não favorecem o bem-estar social e ambiental, buscando sempre favorecer o mercado capitalista e o acúmulo de capital, onde essas decisões colocam em risco a vida dos seres vivos. Tornando-se um problema cíclico, em que se devasta para ganhar e gerar mais produtos e, em contrapartida, gasta-se para recuperar o que devastou, quando estes danos ainda podem ser reparáveis.

Neste sentido, destacamos o advento e o poderio da tecnologia da comunicação, lançada na década de 80 com as primeiras redes de telefonia móvel. Desde a criação dessas redes, ocorreu um aumento estrondoso no uso desses aparelhos, que passaram de rústicos e necessários, a objetos sofisticados e de status. Nos últimos anos, grandes empresas multinacionais com interesses de mercado, investem pesado em novas tecnologias, materiais, criação de aplicativos e em *marketing*.

Além disso, estes aparelhos apresentam curta vida útil, sendo constituídos por baterias. Atualmente existem vários tipos de baterias recarregáveis, sendo as mais comercializadas e empregadas nos principais aparelhos eletrônicos, a do tipo íons-lítio. Pelo fato de serem constituídas por metais como cobre, alumínio, cobalto, lítio e por solventes orgânicos, contaminam diversos ecossistemas, conferindo riscos à saúde humana por contato direto ou indireto (alimentos e água contaminada) (SANTANA, 2016).

Portanto, desde que foram criadas em 1990, o uso dessas baterias em aparelhos celulares, tem sido crescente surgindo uma necessidade de recuperação destes metais, presentes nas baterias, evitando a contaminação do meio e economia de recursos naturais e monetários.

No Brasil, assim como a reciclagem do papel, vidro e garrafas PET cresce diariamente, observa-se também um aumento na reciclagem de rejeitos metálicos, como alumínio, ferro, cobre e estanho (VEIT et al., 2005). Segundo Ilvas et al. (2007), as rotas pirometalúrgia e

hidrometalúrgia são os métodos mais arcaicos e mais utilizados na recuperação de metais-base. Entretanto, pode-se apontar a biolixiviação como um método alternativo na recuperação destes metais provenientes de sucata eletrônica, por praticamente não gerar contaminantes, por não requerer energia e produtos químicos, pela simplicidade das instalações e principalmente por evitar a emissão de poluentes gasosos como aqueles gerados no processo pirometalúrgico (SANTANA, 2016).

Desta forma, neste trabalho será abordada a biolixiviação como uma rota alternativa na recuperação de metais presentes em baterias usadas de celulares. Para o desenvolvimento do tema, foram utilizadas pesquisa bibliográfica, fundamentada em publicações científicas da área de biotecnologia e engenharias e para o estudo de caso, foi utilizado duas análises acerca da recuperação de metais de baterias de íons de lítio.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Crescimento no uso de eletrônicos e a necessidade de recuperar e reciclar

O final do século XX foi marcado pela ascensão da revolução tecnológica, que possibilitou um fluxo muito alto de tecnologia, ciência e informações em tempo real que, agregados ao crescimento da indústria e das cidades, conduziu a um mundo globalizado capitalista, o que predispôs a sociedade ao consumismo e modelaram o mercado consumidor de produtos eletrônicos, dentre eles os aparelhos celulares móveis, que proporcionam facilidade, localização, *status*, pesquisa, trabalho e divertimento (DANTAS, 2010).

O primeiro celular pesava 40 kg e foi desenvolvido em 1956, pela Ericsson. E em, 1973 criou-se o primeiro celular móvel do modelo Motorola que pesava 1 kg e suas dimensões eram 25 cm de comprimento e 7 cm de largura. A telefonia celular comercial foi desenvolvida em 1978, no Golfo Pérsico, no ano subsequente, uma operadora japonesa inaugurou uma rede comercial que cobria Tóquio e essa tecnologia, foi difundida para as Américas e a Europa em 1981 e 1982. O uso desses serviços, teve início no Brasil no final de 1990, na cidade do Rio de Janeiro (DANTAS, 2010).

A constante disputa por mercado, a redução de tarifas, o investimento na criação de aplicativos, funcionalidades e *marketing* por grandes multinacionais que dominam o mercado, foram responsáveis pelo crescimento do mercado de telefonia móvel. Conforme dados inferidos pela Agência Nacional de Telecomunicações e pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, em outubro de 2010, o Brasil ultrapassou mais de um aparelho móvel por pessoa, o qual reflete o progressivo uso desses aparelhos (OLIVEIRA, 2010).

Como a tecnologia está em constante renovação a uma velocidade rápida, a substituição de um celular por outro se tornou frequente. Além disso, observa-se um aumento no consumo de baterias alimentadoras suficiente ao funcionamento desses aparelhos. Todavia, essas fontes de energia, apresentam durabilidade reduzida, com uma vida útil menor que a dos aparelhos. As baterias podem ser compostas de um ou mais metais pesados, tais como, chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag), lítio (Li), zinco (Zn) e manganês (Mn), que são produtos magnetizados. Devido à falta de conhecimento do consumidor, a curta vida útil dos eletrônicos e a carência de políticas de destinação adequada, esses aparelhos são descartados de forma inadequada no meio ambiente, gerando problemas não só pelo volume produzido, mas também pela presença de contaminantes, uma vez que ao serem descartadas no

meio ambiente, os metais contaminam os lençóis freáticos, as lavouras e a vida aquática, causando riscos à saúde humana, além dos prejuízos ao meio ambiente (MENDES; BUOSI, 2010).

Portanto, no contexto histórico, no final da década de 70, surgiu a discussão a respeito dos riscos causados pelo descarte dessas baterias. Em 1968, a doença Itai-Itai, foi reconhecida, como a primeira doença causada por poluição do ambiente, por metais pesados. Os casos dessa doença, surgiram no Japão na década de 40, através da contaminação da água, que era utilizada na irrigação do arroz, por cádmio (Cd). Este, que é um dos principais elementos usados em baterias de celulares, na época, atingiu a bacia do Rio Jinzu, na região de Toyama, devido a atividades mineradoras na bacia. Essa doença causava intensa desmineralização dos ossos, prejudicava os rins e os pacientes apresentavam intensa dor (MENDES; BUOSI, 2010).

Outra doença, causada por contaminação do meio ambiente, por metais pesados foi a Doença de Minamata. Também ocorreu no Japão, entre as décadas de 1950 e 1960, na cidade de Minamata, onde milhares de pessoas foram intoxicadas por mercúrio (Hg), proveniente do despejo de resíduos industriais na Bahia de Minamata. Esse mercúrio contaminou peixes e frutos do mar que eram consumidos pela população. Na ocasião mais de 2 mil pessoas morreram e, como a doença foi transmitida de mães para bebês, estima-se que atualmente mais de 3000 pessoas ainda sofram com sequelas da doença. O Mal de Minamata, se caracteriza por degeneração neurológica e deformidades físicas, com sintomas desde fadiga, dor de cabeça, comprometimento da visão, audição, fala e coordenação motora a convulsões e mortes (LEGAT; BRITO, 2010).

Atualmente a cidade de Minamata é vista como um modelo ambiental, em agosto de 2017 foi assinado um tratado internacional, durante a Convenção de Minamata, para evitar contaminações por mercúrio. Cujo objetivo, é regulamentar o uso de produto químico e proibir até 2020, a fabricação e comercialização de produtos contendo mercúrio em baterias. (RODRIGUES et al.,2017). Nos dias atuais, em países com forte indústria eletrônica de produção de componentes de aparelhos celulares como México, Japão, China, Filipinas, EUA e Tailândia, a grande parte de seus solos e mananciais, próximos as áreas comerciais, estão contaminados por metais pesados (CONTE, 2016).

No Quadro 2.1, estão representados os principais elementos químicos presentes em baterias de celulares e o seu potencial de risco a saúde humana.

Quadro 2.1- Principais elementos químicos presentes em baterias e os potenciais riscos à saúde humana.

Metais	Principais Efeitos a Saúde	Cuidados especiais
Cd	✓ a meia-vida do cádmio em seres humanos é de 20-30 anos; ✓ acumula-se principalmente nos rins, fígado e ossos, podendo levar a disfunções renais e osteoporose; ✓ agente cancerígeno e teratogênico; ✓ causa danos ao sistema reprodutivo.	✓ o contato com agentes oxidantes fortes (nitratos e HNO_3) provoca incêndio ou explosão; ✓ compostos de cádmio (clorato e bromato) podem explodir sob a ação do calor, por choque ou por contato com produtos redutores.
Pb	✓ pode provocar danos ao cérebro e ao sistema nervosocentral; ✓ pode causar anemia, disfunção renal, dores abdominais, problemas pulmonares, elevar a pressão arterial; ✓ agente teratogênico.	✓ a inalação do pó ou dos gases gerados durante o processo para a obtenção do chumbo metálico ou em reações químicas é tóxica; ✓ compostos de chumbo (clorato e bi cromato) explodem sob a ação do calor, por choque ou por contato com produtos redutores.
Co	✓ causa lesões pulmonares e no sistema respiratório; ✓ causa distúrbios hematológicos, lesões e irritações na pele, distúrbios gastrintestinais e alterações cardíacas; ✓ possível agente carcinogênico em seres humanos.	✓ estável, sem riscos se armazenado e estocado adequadamente.
Li	✓ causa disfunções renais e respiratórias; ✓ disfunções do sistema neurológico, queimaduras em contato com pele e mucosas; ✓ agente teratogênico.	✓ reage violentamente com a água, liberando gás H_2, altamente inflamável.
Mn	O excesso acumulado no fígado e no sistema nervoso central; ✓ provoca alterações no metabolismo central, gerando sintomas como os do Mal de Parkinson; A concentração no sistema respiratório: ✓ enfraquece o organismo, tornando-o sujeito à incidência de pneumonia	✓ incompatibilidade com água, ácidos fortes, fósforo e agentes oxidantes fortes.

Quadro 2.1 (Cont)

Metais	Principais Efeitos a Saúde	✓ Cuidados especiais
Hg	Uma intoxicação aguda: ✓ efeitos corrosivos violentos na pele e nas membranas da mucosa; ✓ náuseas fortíssimas, vômito, dor abdominal e diarreia com sangue; ✓ danos aos rins e morte em um período aproximado de 10 dias. Uma intoxicação crônica ✓ Gera sintomas neurológicos como tremores, vertigens, irritabilidade e depressão, associados à salivação. ✓ Provoca estomatite e diarreia. ✓ Descoordenação motora progressiva, perda de visão e audição e deterioração mental decorrente de uma neura encefalopatia tóxica. ✓ Agente teratogênico, mutagênico e possível carcinogênico.	✓ envenenamento por vapores tóxicos, quando aquecido; ✓ incompatível com ácidos fortes.
Ni	✓ Causa câncer, lesões no sistema respiratório, distúrbios gastrintestinais, dermatites e alterações no sistema imunológico. ✓ Agente teratogênico, tóxico ao genoma e mutagênico.	✓ O metal pulverizado e os fumos de níquel podem inflamar-se espontaneamente. ✓ Incompatível com alumínio, cloreto de alumínio, p-dioxinas, hidrogênio, metanol, não-metais, oxidantes e compostos de enxofre. ✓ Reage violenta ou explosivamente com anilina, sulfeto de hidrogênio, solventes inflamáveis, hidrazina e pós metálicos (especialmente zinco, alumínio e magnésio).
Zn	Em excesso no organismo, provoca. ✓ Paladar adocicado e secura na garganta. ✓ Tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febres, náuseas e vômitos.	✓ Puro é atóxico. ✓ Se inalado, os gases liberados pelo aquecimento do metal, ou por reações químicas podem irritar as vias respiratórias.

2.2 Legislação

Devido às grandes tragédias provocadas pela má disposição de resíduos tóxicos como baterias e as constantes pressões sociais, muitos países e blocos econômicos criaram políticas e leis de controle do uso de metais pesados em baterias e destinação correta para estas.

No Brasil, a primeira política de controle do descarte de resíduos perigosos foi a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 401/2008, que definiu os limites máximos de metais perigosos (chumbo, cádmio e mercúrio) em baterias e pilhas, assim como critérios para um gerenciamento ambiental de destinação adequado destas baterias comercializadas no Brasil. Conforme essa resolução, pilhas e baterias tipo zinco-manganês e alcalino-manganês, devem ter uma composição máxima de chumbo, mercúrio e cádmio de 0,1%, 0,0005% e 0,002% respectivamente e baterias tipo chumbo-ácido, não poderão ter fração em peso superior a 0,005% de mercúrio e a 0,010% de cádmio, esta também define como será a destinação de baterias chumbo ácido, óxido de mercúrio e níquel-cádmio, nas quais o repasse dessas deve ser diretamente a recicladores licenciados, não devem ser dispostas em aterros sanitários e não podem ser incineradas (CONAMA, 2008).

A referida resolução, ressalva a importância da educação ambiental, por meio de materiais publicitários e nas próprias embalagens, alertando dos riscos causados pela disposição desses resíduos em locais inadequados e orientando ao consumidor, que as encaminhe, após o fim da vida útil, a revendedores ou a rede técnica autorizada. Além disso, os estabelecimentos de venda de baterias e pilhas, devem possuir locais adequados para a coleta e fabricantes devem investir em pesquisas que visam a não utilização ou redução de metais tóxicos na composição desses itens (CONAMA, 2008).

Com a Lei 12.305 de 02/08/2010, criou-se uma complementação do CONAMA, 2008, através da Política Nacional de Resíduos Sólidos. Segundo essa lei, indústrias químicas estariam propensas a criar um plano de gerenciamento de resíduos sólidos e se registrarem no Cadastro Nacional de Operadores de Resíduos Perigosos, desta forma, estas se responsabilizariam pela produção e destinação de seus produtos. A lei visa a prevenção e a redução do volume, a partir de hábitos de consumo sustentável e a criação de ferramentas que proporcionam um aumento do reaproveitamento e reciclagem. Buscando estabelecer, uma responsabilidade mútua aos fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e titulares responsáveis pelo manejo dos resíduos sólidos urbanos, a fim de

eliminar lixões e colaborar na elaboração de mecanismos de planejamento urbano, em nível nacional a municipal. Neste contexto, os fabricantes de resíduos danosos a saúde, tem o prazo de 12 meses para propor um plano de gerenciamento, de acordo as orientações da Lei e no caso de descumprimento, estarão sujeitos a penalidades sancionadas pela mesma (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2010).

Internacionalmente, cada país apresenta um tipo de legislação, acerca do controle e destinação correta para resíduos tóxicos, como as baterias. No Quadro 2.2 são apresentadas as principais legislações nos Estados Unidos, Japão e União Europeia e os tratados mundiais para pilhas e bateria.

Quadro 2.2- Legislação nos Estados Unidos, Japão e União Europeia e Tratados Mundiais para pilhas e baterias.

Legislação	Determinações
<i>Universal Waste Rule</i> , estabelecida em 1995 (EUA).	✓ reduzir a quantidade de resíduos destinados aos aterros sanitários; ✓ incentivar a reciclagem e a disposição adequada de resíduos perigosos; ✓ facilitar o cumprimento exigências regulamentares por parte das empresas geradoras de resíduos, diminuindo exigências; ✓ proporcionar a padronização dos procedimentos de coleta, armazenamento e transporte de pilhas e baterias Ni/Cd e de certas baterias contendo mercúrio.
<i>Mercury-Containing and Rechargeable Battery Management Act</i> aprovado em 1996 (EUA).	✓ padronização da rotulagem de baterias recarregáveis e de produtos que as contenham; ✓ exigência para que sejam facilmente removíveis dos equipamentos; ✓ proibição da comercialização ou da oferta para fins promocionais de pilhas alcalina-manganês e zinco-carbono que contenham mercúrio, a menos que o fabricante ou importador identifique local de coleta; ✓ os fabricantes e importadores deverão propor cronograma para eliminar a produção e comercialização de certas baterias contendo mercúrio em sua composição; ✓ o rótulo deve conter a composição química, o símbolo de reciclagem e frase indicativa de que o consumidor deve encaminhá-la para reciclagem ou disposição adequada; ✓ os comerciantes com vendas anuais superiores a US\$ 1 milhão devem instalar pontos de coleta e receber pilhas e baterias de todos os tipos e marcas, bem como fazer campanhas publicitárias sobre os benefícios da reciclagem; para vendas pela internet, devem informar do retorno das baterias, sem custo, ou como fazer sua disposição adequada.
<i>Law for the Promotion of the Effective Utilization of Resources</i> , aprovada em 1999 e revisada em 2001 (Japão).	✓ contempla as baterias usadas Ni-Cd, Ni-MH, íons de Lítio e chumbo-ácido; ✓ utilização de símbolos de reciclagem, letras e cores específicas de identificação, inclusive para as embalagens, conforme lei específica para a reciclagem de embalagens; ✓ rotulagem do tipo de material usado no corpo das baterias; ✓ promoção de novos designs para facilitar a remoção de pilhas e baterias dos aparelhos; ✓ responsabilidade dos fabricantes de reciclar as baterias coletadas; ✓ metas de reciclagem superiores a 60% para as baterias Ni-Cd, a 55% para as Ni-MH, 30% para íons Lítio e 50% para chumbo-ácido; ✓ fabricantes de eletroeletrônicos devem reciclar ou contratar empresa especializada ou ainda transferir as baterias coletadas para os fabricantes de baterias que deverão recebê-las, sem custo.

Quadro 2.2. (cont)

Legislação	Determinações
Directive 1991/157/EC atualizada pela Directive 2006/66/EC (União Europeia).	✓ válida para todos os tipos de pilhas e baterias, exceto as de equipamentos de segurança, fins militares e aquelas lançadas no espaço; ✓ proibição daquelas com teor de mercúrio superior a 0,0005% em peso (exceto para pilhas-botão, cujo teor de mercúrio pode ser inferior a 2% em peso) e com teor de cádmio acima de 0,002% em peso (exceto as de sistemas de alarme e emergência, equipamentos médicos e ferramentas elétricas sem fio); ✓ adotar medidas para promover coleta seletiva e minimizar o descarte no lixo doméstico; ✓ garantir que os distribuidores de pilhas e baterias portáteis aceitem sua devolução, sem custos, e que os fabricantes de baterias industriais, ou terceiros em seu nome, aceitem dos consumidores a devolução das baterias esgotadas; ✓ coletar ¼ de todas as pilhas/baterias usadas até 26/09/2012, aumentando para 45% até 26/09/2016; garantir que todas as pilhas e baterias recolhidas sejam tratadas e recicladas; ✓ reciclar, no mínimo 65% das baterias de chumbo, 75% das Ni-Cd e 50% dos demais tipos; ✓ incentivar o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem/tratamento e de inovações tecnológicas que melhorem o desempenho ambiental das pilhas e baterias ao longo do seu ciclo de vida; ✓ informar aos consumidores dos efeitos potenciais das substâncias presentes sobre a saúde humana e ao meio ambiente, da necessidade de encaminharem tais resíduos aos revendedores, dos sistemas de coleta e reciclagem disponíveis, da importância da participação do indivíduo nesse processo e do significado dos símbolos constantes nos rótulos e embalagens; ✓ os rótulos deverão constar potência, símbolo químico Hg, Cd e Pb para aquelas que contenham teores superiores a 0,0005% de mercúrio, 0,002% de cádmio ou 0,004% de chumbo, respectivamente, além de simbologia para não descarte no lixo comum; ✓ todos os produtores de pilhas e baterias devem ser registrados, nos países onde comercializam seus produtos, junto aos órgãos competentes.
Tratado de Minamata em 2017 na Suíça, (Mundial).	✓ listagem das principais fontes de mercúrio; ✓ adoção de melhores técnicas e práticas ambientais (novas fontes); ✓ medidas de controle para a redução de emissões, por fontes (usinas de energia a carvão, incineração de resíduos, produção de cimento e outras) já existentes de mercúrio; ✓ controle do uso de mercúrio na mineração artesanal de ouro através de planos de ação nacionais; ✓ eliminação do uso de mercúrio em lâmpadas fluorescentes, pilhas, cimentos, baterias e termômetros, até 2020.

2.3 Tipos de baterias e a sua composição

As baterias são formadas por um conjunto de pilhas agrupadas em série ou paralelo, a fim de fornecer uma maior potência ou corrente. Estas baterias, são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica e vice-versa, através de uma reação de oxirredução. São constituídas de um polo negativo no qual ocorre a oxidação, chamado ânodo e de um polo positivo onde ocorre a redução denominado cátodo, assim a energia elétrica é gerada, pelo fluxo de elétrons do polo negativo para o polo positivo. Esses sistemas eletroquímicos, diferem-se um dos outros pela capacidade de serem recarregáveis ou não. Assim, são classificados em baterias primárias, as quais não podem ser recarregáveis e a baterias secundárias que são recarregáveis e podem ser reutilizadas várias vezes. (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000)

2.3.1 Baterias primárias

Existem vários tipos de baterias primárias, dentre elas destacam-se no mercado nacional: zinco/dióxido de manganês (Leclanché), zinco/dióxido de manganês (alcalina) e lítio/dióxido de manganês, estas são normalmente encontradas na forma cilíndrica (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

A Pilha de zinco/dióxido de manganês (Leclanché), é as mais comuns das baterias primárias, foram inventadas em 1860 pelo químico francês George Leclanché. O cátodo dessa bateria é constituído por um bastão de grafite, seu ânodo é formado por uma chapa de zinco metálico, contendo pequenas quantidades de chumbo e cádmio e o seu eletrólito é composto por uma mistura de cloreto de amônia e cloreto de zinco. Essas pilhas não podem ser recarregáveis, pois, durante seu uso, verifica-se a ocorrência de uma reação de redução irreversível e, a partir do momento que o dióxido de manganês é todo consumido, sua atividade cessa. Ocorre vazamento com frequência até mesmo durante o uso, pois as reações redox causam a ruptura do cilindro de zinco, apresentando grande potencial de contaminação do meio ambiente (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

As pilhas alcalinas (pilhas de zinco/ dióxido manganês) apresentam os mesmos eletrodos das pilhas de Leclanché, todavia, o seu eletrólito passa a ser composto por uma solução aquosa de hidróxido de potássio concentrada (30% em massa) com adição de uma dada quantidade de óxido de zinco e recipiente externo elaborado em chapa de aço. O revestimento

por chapa de aço confere a essas pilhas uma melhor vedação, diminuindo os riscos de vazamento, além de não conterem metais tóxicos como mercúrio, chumbo e cádmio (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Com o advento da exploração espacial em 1960, necessitou-se de sistemas armazenadores de energia duráveis e confiáveis, surgiram pesquisas que utilizavam o lítio como ânodo para esses fins, daí surgiram as pilhas de lítio/dióxido de manganês e na fabricação destas, foram utilizados eletrólitos não aquosos, devido à reatividade do lítio com água. Estes dispositivos têm alto custo e apresentam grande risco associados à reatividade do lítio metálico e à umidade do ar, por isso devem ser bem vedadas para precaver de chamas (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

2.3.2 Baterias secundárias

São empregadas em situações que exigem altas potências e as mais comercializadas no mercado são: chumbo/óxido de chumbo (chumbo/ácido), cádmio/óxido de níquel (níquel/cádmio), hidreto metálico/óxido de níquel e íons de lítio (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

A invenção das Baterias chumbo/óxido de chumbo data de 1859, quando o físico francês Raymond Gaston Planté montou o primeiro sistema recarregável, esse tipo de bateria utiliza chumbo nos seus dois eletrodos. O processo reacional, consiste em 2 etapas: descarga e carga. Na etapa de descarga, no cátodo, o dióxido de chumbo reage com o ácido sulfúrico produzindo sulfato de chumbo e água e, no ânodo, o chumbo reage com íons sulfato formando sulfato de chumbo. No processo de carga, o sulfato de chumbo é reconvertido a chumbo no ânodo e a dióxido de chumbo no cátodo. Essas baterias são automotivas, industriais e seladas e possuiu o agravante de se empregar o chumbo que é um metal tóxico e, sendo que no Brasil não há reservas deste material (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

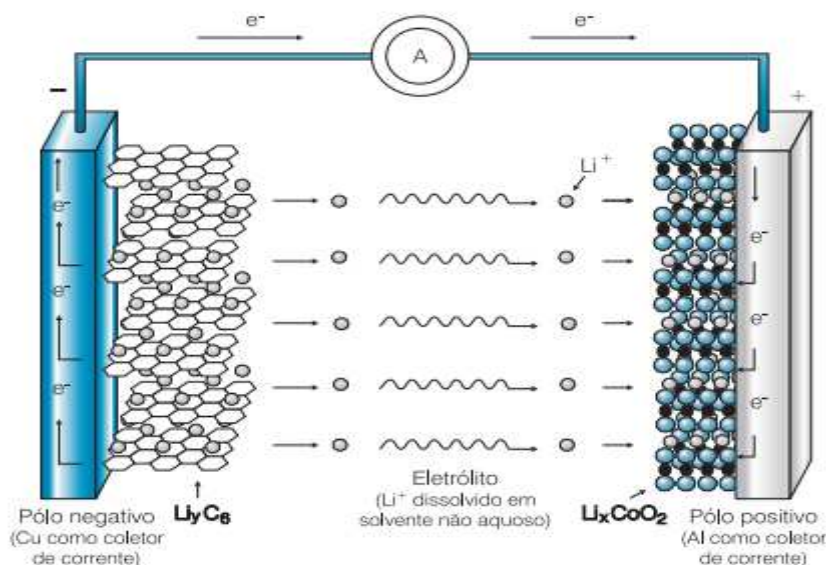
As baterias cádmio/óxido de níquel (níquel/cádmio), foram propostas em 1899, pelo sueco Waldemar Jungner e são constituídas de uma liga de cádmio e ferro no ânodo e de hidróxido de níquel no seu cátodo, submergidos em uma solução aquosa de hidróxido de potássio (20% a 28% em massa). No processo de descarga, o cádmio metálico é oxidado a hidróxido de cádmio no ânodo e o hidróxido de níquel é hidratado no catodo. A fim de evitar vazamentos estas são revestidas com uma chapa de aço inoxidável além disso apresentam correntes elétricas altas, operam em baixas temperaturas e apresentam vida útil longa, em

contrapartida, seu custo é maior comparado ao tipo chumbo/ácido e são consideradas as de maior impacto ambiental, devido à presença do cádmio (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Através do avanço tecnológico em armazenamento de hidrogênio, ocorreu uma tendência de substituição das baterias níquel/cádmio por hidreto metálico/óxido níquel, estas duas apresentam grande semelhança e apenas diferem-se no uso do hidrogênio, presente no ânodo nas baterias hidretos metálicas que apresentam desempenho superior, porém são produzidas a um custo mais elevado (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Mas recentemente, foram inseridas no mercado as baterias íons lítio que são compostas por íons de lítio sob a forma de sais dissolvidos em solventes não aquosos. A Figura 2.1 abaixo, representa o sistema de funcionamento das baterias íons lítio.

Figura 2.1 – Esquema representativo do funcionamento de uma bateria íon lítio



Na Figura 2.1 acima, observa-se o processo de descarga, nesta etapa os íons se movem do material do ânodo ao material do cátodo e os elétrons se deslocam através do circuito externo. Os materiais utilizados nos eletrodos são compostos de estrutura aberta para promover o fluxo de íons lítio no seu interior, assim, utiliza-se o grafite depositado em uma lâmina de cobre, como ânodo e um óxido de estrutura laminar, como cátodo, o óxido mais utilizado é o óxido de cobalto lítio. As reações que ocorrem na descarga da bateria, são: oxidação do carbono ocasionando a liberação dos íons de lítio no ânodo e posteriormente, redução do cobalto na

estrutura de óxido provocando a entrada de íons de lítio na estrutura do cátodo. As principais características são o bom desempenho, segurança aos usuários, menor tamanho, leveza, menor custo e representam menores riscos ambientais comparado as demais (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

2.4 Métodos de reciclagem de baterias e recuperação de metais

A reciclagem de baterias aparece em grande destaque nas últimas décadas, em decorrência das progressivas pressões políticas, sociais e de legislações ambientais, nesse contexto, vários estudos vêm sendo elaborados na direção de redução de custos e maior eficiência de métodos para reciclagem dessa sucata.

Preliminarmente essas baterias passam por uma separação, visto que, cada tipo apresenta uma composição química característica. Devido a essa diversidade de composição química, os processos de reciclagem, em sua maioria, são peculiares a cada classe. Entretanto, devido à falta de conscientização e ao déficit de informações no rótulo desses dispositivos, baterias e pilhas são misturadas no sistema de coleta e isto causa o aumento no custo de reciclagem (MANTUANO et al. 2011).

Os processos de reciclagem de baterias e pilhas, são compostos por duas etapas: preparação da sucata e processamento metalúrgico.

Na etapa de preparação da sucata, inicialmente, faz-se a separação por tipo de bateria ou pilha, que pode ser manual ou/e utilizar equipamentos desenvolvidos para esse fim, como: separação mecânica por tamanho, campo magnético, imagens de raios-X e sensores óticos para leitura eletrônica de códigos localizados no corpo do material coletado. Após isto, é realizado o tratamento de minérios, no qual possui como objetivo concentrar fração de metal presente, diminuindo os custos com operações subsequentes. operações envolvidas são britagem, em que ocorre separação das carcaças (metálica e plástica); fragmentação, que tem o propósito de diminuir a granulometria da sucata e liberação dos diversos tipos de materiais; e, por fim, as demais operações tem finalidade de separar cada componente por diferenças de suas propriedades, sendo elas separação magnética, separação eletrostática e separação em meio denso; a separação por meio denso é um processo de separação gravimétrica de minerais, onde o meio denso é constituído por um sistema heterogêneo constituído de um sólido insolúvel disperso em água, que comporta-se com propriedades de líquido, as espécies minerais a serem

separadas devem apresentar uma diferença de densidade, de maneira que os minerais mais densos afundem e os menos densos flutuem (MANTUANO et al. 2011).

Em seguida, tem-se o processamento metalúrgico que pode seguir rotas diferentes: pirometalúrgica, hidrometalúrgica ou biohidrometalurgia. A primeira é a forma mais arcaica de se produzir metais, a segunda é mais recente e se desenvolveu quando as propriedades ácidas e básicas se tornaram conhecidas e a terceira encontra-se em processo de pesquisa. Estes processos têm como objetivo processar a sucata, a fim de recuperar os metais de interesse.

De acordo a Mantuano et al. (2011), esses processos serão descritos a seguir:

a) a rota pirometalúrgica emprega técnicas que utilizam elevadas temperaturas para o tratamento da sucata, no decorrer do aquecimento dessa última, ocorrem reações de decomposição, de redução ou evaporação do composto. A reciclagem de baterias Ni/Cd, envolve prioritariamente etapas pirometalúrgicas; estes estágios ocorrem em temperaturas da magnitude de 900°C, a vácuo, com atmosfera inerte ou redutora. São obtidos como produtos o cádmio metálico com cerca de 99,9% de pureza e um material que é uma mistura de ferro, níquel e cobalto que é destinado a fabricação de aço inoxidável;

b) a via hidrometalúrgica baseia-se na lixiviação ácida ou básica da sucata resultante da etapa de preparação, em que os metais de interesse são lixiviados do sólido para a solução aquosa. Na sequência, essa solução passa por etapas seletivas de purificação para recuperar os metais: extração por solventes, troca iônica, precipitação e cementação. Na extração por solventes, utiliza-se uma fase orgânica para retirar o metal de interesse da solução aquosa. A fase orgânica contendo o metal, posteriormente, passa por uma nova extração, nesta última o metal é transferido para uma solução aquosa isenta de outros metais (2 fases distintas). A troca iônica é análoga a anterior, todavia, a solução aquosa é colocada em contato com uma resina sólida que toma para si o metal e, logo após, em contato com uma solução aquosa distinta, o metal é retirado da resina. A precipitação utilizada na recuperação de metais das baterias é a precipitação seletiva por variação do pH, via adição de reagentes específicos (NaOH, CaO e barrilha). Finalmente, a cementação emprega um metal menos nobre que reduz o íon de metal mais nobre (reação de deslocamento);

c) a biohidrometalurgia (ou biolixiviação) utiliza interações entre microrganismos e minerais a fim de recuperar metais valiosos, como: cobre, ouro, cobalto e lítio. Na recuperação de metais de sucata eletrônica a biohidrometalurgia é aplicada como biolixiviação de sulfetos metálicos ou na produção de ácidos e quelantes que auxiliam na recuperação do metal. Essa via

é análoga a via hidrometalúrgica, no qual, os microrganismos presentes são utilizados no pré tratamento da sucata ou na fase de solubilização.

As três rotas descritas acima apresentam vantagens e desvantagens. Os processos hidrometalúrgicos são mais complexos e tem um número maior de etapas comparado aos pirometalúrgicos, todavia, a via hidrometalúrgica apresenta vantagens em relação a via pirometalúrgica como: mais econômicos e eficientes, consomem menos energia, possui elevada seletividade, não emitem gases poluentes e os agentes lixiviantes e extratantes empregados, podem ser reutilizados várias vezes. Em contrapartida, a biolixiviação apresenta baixos custos, simplicidade do processo, não emite gases poluentes e o seu custo energético é menor quando comparada às duas técnicas anteriores e apresenta como principais desvantagens o longo tempo requerido no processo e a necessidade do metal de estar exposto (CONTE, 2016).

Atualmente, existem algumas empresas responsáveis pela reciclagem de metais provenientes de eletrônicos e baterias, nesse âmbito, existem diferentes tipos de empresas; algumas dessas são responsáveis pela coleta da sucata, preparação e exportação para as empresas responsáveis pela reciclagem, outras, coletam e reciclam e ainda tem-se as empresas recicladoras internacionais que atuam em diversos países, na coleta da sucata eletrônica e exportam essa sucata para outra sede da empresa, para ser reciclada; empresas tais como a Suzaquim Indústrias Químicas Ltda, Umicore, Lorene, Cimélia Resource Recovery PTE LTD, entre outras.

Nos *websites* das empresas Suzaquim e Umicore tem-se informações sobre seus processos.

A Umicore é uma empresa de origem belga e é líder no mercado mundial no refino de metais preciosos, a empresa fornece níquel e cobalto para ser utilizado na fabricação de baterias recarregáveis e sua planta de refino encontra-se na Bélgica. Esta opera no Brasil desde 2005, onde as baterias coletadas em diversos países são encaminhadas a sede brasileira que somente exporta o material e não realiza a reciclagem, não se tem informações das etapas do processo de reciclagem dessa última (UMICORE, 2017).

A Suzaquim é uma empresa brasileira, localizada em Suzano no Estado de São Paulo, que principiou suas atividades de beneficiamento de resíduos industriais, baterias e pilhas, com o propósito de utiliza-los para a produção de sais e óxidos metálicos, onde a coleta é coordenada pelo Grupo Santander. Desde o início de suas atividades, a empresa vem investindo no crescimento e conquista de espaço, a partir das melhorias em equipamentos, instalações e processos, visando a preservação ambiental (SUZAQUIM, 2017).

Conforme dados divulgados pela Suzaquim (2017), o processo de reciclagem de baterias emprega técnicas pirometalúrgicas, apresenta as seguintes etapas: separação da sucata por semelhança de matéria prima; corte de pilhas e baterias, onde a parte plástica (não aproveitável), segue para empresas que reciclam esse material; moagem, na qual ocorre a separação dos metais, como o aço que é destinado a empresas que o reciclam e o produto obtido nessa etapa é o pó químico; reação, no reator o pó químico é convertido em variados compostos; filtração e prensagem, acontece uma separação de líquidos e sólidos; aquecimento dos elementos sólidos no calcinador; moagem dos sólidos e por fim são obtidos os óxidos metálicos e sais.

O Brasil não possuiu empresas de recuperação de metais que utilizam a técnica de biohidrometalúrgia. A biolixiviação é usada nos EUA e em outros países, na mineração, até o momento, existem apenas pesquisas sobre a viabilidade do seu uso na reciclagem de metais presentes em baterias (FERREIRA, 2014).

Este trabalho tem como intuito o levantamento de informações acerca da rota biohidrometalúrgica como eficaz na recuperação de metais, a seguir será detalhado este processo.

2.5 Biolixiviação

A biolixiviação caracteriza-se pela solubilização de metais através da ação de microrganismos e esta rota apresenta uma ótima opção na recuperação de metais de interesse econômico, todavia um número limitado de pesquisas tem sido desenvolvido para a biolixiviação de sucata de baterias (YAMANE, 2012).

De acordo a Vaisbich et al. (1979) a biolixiviação é um processo natural que determinadas espécies de bactérias acidofílicas e algumas espécies de fungos, que produzem ácidos orgânicos e quelantes, são capazes de dissolver sulfetos. Assim, em 1958 nos EUA foi realizado o primeiro estudo para o possível aproveitamento de minerais sulfetados resultantes da biolixiviação, em 1964 foi empregado comercialmente e atualmente a biolixiviação é utilizada em países como Chile, Peru, Austrália, Espanha e EUA, como forma de enriquecer minérios durante a sua extração, evitando assim possíveis perdas (FRANCISCO JUNIOR et al., 2007). Todavia, Gerbase et al. (2012) ressalta a biolixiviação como rota viável para a recuperação de metais presentes em baterias e eletrônicos, por trazer benefícios econômicos e ecológicos.

2.5.1 Organismos utilizados na biolixiviação

Os principais microrganismos utilizados na biolixiviação encontram-se naturalmente em minas e possuem características próprias, como pH e temperatura característicos. (SANTANA, 2016).

Estes microrganismos utilizam oxigênio para seu crescimento, assim as condições do processo devem ser aeróbicas e são classificados como quimioautotóxicos, pois oxidam sulfetos metálicos para a obtenção de energia e autotóxicos ao utilizar o gás carbônico como fonte de carbono na biossíntese de seus componentes celulares (SCHAA, 2007).

2.5.1.1 *Acidithiobacillus ferrooxidans*

As *ferrooxidans* são uma espécie não patogênica do gênero *Acidithiobacillus*, apresenta-se sob a forma de bastão com diâmetro médio variando de 0,3 a 0,8 μm e comprimento médio variando de 1,0 a 2,0 μm , pode ser encontrada sozinha ou em pares, suas células locomovem-se pela presença de um flagelo e se reproduz por divisão binária (GARCIA JUNIOR, 1989).

Estas bactérias são classificadas como quimioautotóxicas, mesófilas e acidofílicas; a primeira classificação deve-se ao fato, que a energia necessária para assimilar o carbono em suas células para o crescimento e manutenção destas, é obtida da oxidação de enxofre (sob forma reduzida), íons tiosulfato, minerais sulfetados e ferro carbono e este carbono utilizado pelas células provém da oxidação do CO_2 da atmosfera; a segunda e a terceira classificação corresponde as condições favoráveis do ambiente onde essa espécie se desenvolve, que corresponde a temperatura em torno de 30°C e pH entre 1,5 a 3,0, respectivamente (GÓMEZ e CANTERO, 2005 *apud* BLAUTH, 2008).

Conforme Garcia Jr. (1989), as bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* apresentam características favoráveis, que possibilita o emprego dessas na biolixiviação de metais de interesse de sucata de baterias, essas características são:

- a) crescimento em condições ambientais extremas em meios com acidez e concentração de metais;
- b) crescimento autotóxico (fixação de CO_2 da atmosfera) resultante da oxidação de formas reduzidas do enxofre, íons tiosulfato, minerais sulfetados e ferro carbono, que liberou energia suficiente para esta fixação;
- c) resistência a concentrações de metais tóxicos;

- d) capacidade de solubilizar metais valiosos através do seu metabolismo oxidativo que produz agentes de lixiviação ácida de metais;
- e) capacidade de adaptação em ambientes com concentrações tóxicas de variados elementos.

2.5.1.2 *Acidithiobacillus thiooxidans*

As bactérias *thiooxidans*, são do mesmo gênero das *ferrooxidans*, portanto são morfologicamente semelhantes. As *thiooxidans* diferentemente das *ferrooxidans*, não capazes de obter energia através da oxidação do íon ferroso, todavia, as primeiras são capazes de crescer em ambientes com elevada acidez, produzindo e tolerando concentrações maiores de ácido sulfúrico (LIU et al.; 2015).

A espécie pode crescer em ambientes com faixa de pH entre 0,5 a 5,5, com pH ótimo na faixa de 2,0 a 3,0 e semelhante a *ferrooxidans*, com temperatura ótima próxima de 30°C (XIANG et al., 2010). Esta espécie é bastante empregada na biolixiviação, por ser capaz de oxidar o enxofre elementar produzindo ácido sulfúrico que mantêm o sistema reacional na faixa ácida interessante ao processo (JENSEN; WEBB, 1995).

2.5.1.3 *Leptospirillum ferrooxidans*

A *ferrooxidans* são bactérias do gênero *Leptospirillum*, morfologicamente pode ter a forma de um espirilo, possui um único flagelo responsável pela locomoção, sua reprodução ocorre por divisão binária e suas células possuiu diferentes dimensões, que variam entre 0,2 e 0,4 µm e outras 0,9 a 1,1 µm (SAND et al., 1992).

Esta espécie pode crescer em ambientes com pH entre 1,5 a 3,0, com extremos de pH limite de 1,3 e 4,0; a temperatura do meio ótima encontra-se na faixa de 32 a 35°C e sobrevivem em temperaturas de até 45°C (HOLT; KRIEG, 1994 *apud* SANTANA, 2016). A *Leptospirillum ferrooxidans* oxidam o ferro, principalmente na sua forma íon ferroso e não oxidam o íon sulfeto; ao ser comparada as bactérias do gênero *Acidithiobacillus*, crescem em baixo pH, possui tolerância a temperaturas superiores a 30°C e a ambientes com alta relação de íon férrico e íon ferroso ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), portanto são mais utilizadas quando tem-se condições próximas as descritas acima (SCHAA, 2007).

2.5.1.4 *Sulfolobus solfataricus*

As *Sulfolobus solfataricus* são bactérias que pertencem ao gênero *Sulfolobus* e são muito utilizados na biolixiviação por serem termofílicos, no qual a temperatura ótima de crescimento e atividade varia de 65°C e 85°C, morfologicamente apresentam forma esférica com lobos com diâmetro de 0,8 a 2 µm (ROSSI, 1990).

Esta espécie é aeróbica e oxida o enxofre elementar como fonte de energia na presença de extrato de levedura e obtêm ácido sulfúrico que mantêm o pH do meio variando de 1 a 5; podem oxidar também os íons férrico e ferroso, por esse motivo é utilizado na recuperação de ferro (SANTANA, 2016).

O consórcio microbiano destas bactérias acidófilas vem sendo utilizado em alguns estudos recentes, todavia a maioria das análises ainda utilizam linhagens puras de microrganismos; nesse novo método utiliza-se mais de uma espécie de microrganismo para realizar a lixiviação bacteriana (QIU et al., 2005).

Muitas pesquisas acreditam que as reações praticadas por uma espécie, podem ajudar o desenvolvimento de outras, dessa forma, o processo de recuperação de metais, torna-se mais rápido e eficiente (MUTCH et al., 2010); podem ser usados microrganismos que crescem em condições de temperatura e pH próximos, assim como, espécies que sobrevivem em faixas de temperaturas bastante distintas (XIANG et al., 2010).

Também há outros estudos, em menor número que utilizam fungos filamentosos como o *Aspergillus niger* e algumas espécies de *A. Penicillium*, na biolixiviação para a produção de ácidos orgânicos, como o ácido cítrico capaz de dissolver sulfatos metálicos. São seres eucariontes, unicelulares ou pluricelulares, se reproduzem de forma sexuada, podem ser encontrados nos mais variados ambientes e cada espécie requer uma condição diferente para seu crescimento e atividade metabólica (ALVES, 2012).

2.5.2 Fatores que influenciam a biolixiviação

A biolixiviação é um processo biológico, desta forma vários fatores influenciam no crescimento e atividade dos microrganismos envolvidos no processo, que por sua vez, tem ação direta na eficiência da recuperação de metais valiosos de baterias usadas.

No Quadro 2.3 abaixo, são representados os principais parâmetros que influenciam a biolixiviação.

Quadro 2.3 – Fatores e parâmetros que podem influenciar a biolixiviação.

Fator	Parâmetro
Parâmetros físico-químicos	pH
	Temperatura
	Potencial oxirredução
	Disponibilidade de oxigênio
	Disponibilidade de dióxido de carbono
	Transferência de massa
	Disponibilidade de nutrientes
	Concentração de íon férrico
	Tensão superficial
Parâmetros microbiológicos	Presença de inibidores
	Diversidade microbiológica
	Densidade populacional
	Atividade microbiana
	Distribuição espacial dos microrganismos
	Tolerância aos metais
	Habilidade de adaptação dos microrganismos
Propriedades do minério/resíduo a ser lixiviado	Tipo de minério/resíduo
	Composição do minério/resíduo
	Tamanho das partículas
	Área de superfície
	Porosidade
	Hidrofobicidade
	Interações galvânicas
Tipo de processo	Densidade da polpa
	Agitação
	Geometria da pilha

A influência de cada fator no processo depende das condições que este mesmo apresenta. Os principais fatores que interferem no processo de lixiviação microbiana são: pH,

temperatura, potencial redox, disponibilidade de oxigênio e gás carbônico, meio de cultivo, concentração de íons férrico e ferroso, presença de inibidores e adaptação bacteriana (YAMANE, 2012).

2.5.2.1 pH

Os microrganismos crescem em pH distintos, geralmente a dissolução de óxidos é favorecida por valores baixos de pH e muitas espécies são sensíveis a variações crescentes deste, por consequência pequenos aumentos nos valores desse parâmetro causam a morte do inóculo e inviabilizam o processo. As bactérias *A. ferrooxidans* durante a biolixiviação dos óxidos, consome H^+ e produz o ácido sulfúrico e esse ácido é responsável por manter o pH do meio ácido, deste modo, se uma parte significativa de microrganismos morrerem, o pH do meio aumenta muito e o processo cessa (SANTANA, 2016).

A bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* por exemplo, a manutenção do pH do meio na faixa de 2 a 2,5 é fundamental para a sua atividade de oxidação do íon ferroso e solubilização dos metais; estudos mostram que essa bactéria pode ser adaptada para suportar pH inferior a 2,0, a partir da adição sucessiva de ácido (BOSECKER, 1997).

2.5.2.2 Temperatura

Os microrganismos, apresentam classificação quanto a faixa de temperatura em que vivem, podem ser mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos, as bactérias do gênero *Acidithiobacillus*, porexemplo, são classificadas como mesofílicas por sobreviverem em condições moderadas de temperatura entre 30°C a 40°C, sendo entre 28°C a 30°C a temperatura ótima para a oxidação do íon ferroso; os termófilos moderados e extremos são aqueles que sobrevivem em altas temperaturas, superiores a 45°C, tais organismos não sobrevivem a temperaturas inferiores a 45°C, tendo como exemplo, as espécies do gênero *Sulfolobus* que sobrevivem na faixa de temperatura de 45°C a 65°C (BARRET et al., 1993).

Assim como o pH a faixa de temperatura ótima varia entre os microrganismos para microrganismos, contudo o aumento da temperatura tende a favorecer a biolixiviação (SANTANA, 2016).

2.5.2.3 Potencial redox

O potencial redox na biolixiviação é determinado pela oxidação biológica de íons ferrosos, como o crescimento bacteriano está associado ao aumento da concentração no meio destes íons, o potencial redox reflete na curva de crescimento biológico (YAMANE, 2012).

O potencial redox está associado a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ através da equação de Nernst (Eq. 1).

$$E_h = 0,75 - \frac{2,303RT}{F} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (\text{Eq. 1})$$

No qual:

E_h = potencial de oxirredução na lixívia [V]

R = constante dos gases ideais [J/(mol.K)]

T = temperatura [K]

F = constante de Faraday [J/(mol.V)]

O potencial de equilíbrio é +0,75V, valores de E_h acima favorecem a formação de íon férrico (Fe^{3+}) e valores abaixo favorecem a formação de íon ferroso Fe^{2+} .

2.5.2.4 Disponibilidade de oxigênio e fixação de gás carbônico

A disponibilidade de oxigênio é de extrema importância para as bactérias envolvidas no processo, por serem aeróbicas, a título de exemplo, a espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* utiliza o gás oxigênio na oxidação do íon ferroso. Alguns estudos utilizam frascos agitados, onde o oxigênio é introduzido ao meio lixivante através da progressiva agitação e obtiveram resultados satisfatórios, com taxas de extração acima de 70% e velocidade de agitação de 150rpm a 250 rpm (ILYAS et al., 2010).

As espécies fixam o gás carbônico atmosférico, através de um encadeamento de reações de fixação, redução e regeneração das moléculas que vai receber esse gás e estas utilizam esse carbono para o metabolismo celular (GARCIA JÚNIOR, 1989).

2.5.2.5 Meio de cultivo (nutrientes disponíveis)

As espécies de bactérias utilizadas no processo, são classificadas como quimiolitotróficas, logo, a energia requerida pelo seu metabolismo celular é obtida da oxidação de compostos inorgânicos (BOSECKER, 1997).

O meio de cultivo, deve fornecer condições suficientes para o crescimento e atividade microbiana, este deve conter sais e uma fonte de íon ferroso, em análises utiliza-se diferentes tipos de meio, a partir da variação da concentração de sais; a presença de certos nutrientes (íon prata, íon sódio ou íon amônio) no meio, pode acarretar a formação de precipitados e assim, diminuir a eficiência do procedimento (BOSECKER, 1997).

A Concentração de íons férrico e ferroso também influencia no meio de cultivo. O íon ferroso presente no meio (Fe^{+2}) é oxidado pela ação de microrganismos, a fim de fornecer a energia necessária ao metabolismo celular destes mesmos; da reação anterior, obtêm-se como produto o íon férrico (Fe^{+3}), este íon, por sua vez, oxida metais ou ligas metálicas permitindo a dissolução destes em meio ácido (YAMANE, 2016). Conforme Nemati et al. (1998) a presença de íons ferrosos no meio é proporcional ao crescimento de microrganismos, com isso, esse parâmetro é fundamental para acompanhar a taxa de crescimento do número de células, todavia, concentrações desse íon, maiores que 6g/L podem inibir a taxa de crescimento microbiana.

A presença de inibidores, é outro fator que afeta o meio de cultivo, metais em concentrações inadequadas, podem vir a matar a cultura de microrganismos presente no meio lixiviante ou mesmo inibir suas atividades, assim como pH, concentração de íons férrico e íons ferrosos, a disponibilidade de oxigênio, a densidade da polpa e a concentração de sais no meio, as bactérias possuem tolerância aos cátions metálicos pois suas células são capazes de eliminar esses cátions de sua estrutura interna (YAMANE, 2012).

2.5.2.6 Adaptação bacteriana

A adaptação bacteriana é de extrema importância para o processo, nesta etapa a bactéria tem o contato com o resíduo ou minério por meio de inúmeras repicagens, visto que, essa importância se deve ao aumento da tolerância da espécie aos íons metálicos (YAMANE, 2012).

Estudos apontam que bactérias adaptadas recuperam uma fração maior de metais, quando comparada aquelas não adaptadas (BEVILAQUA et al., 2002); há outros que afirmam que essa adaptação pode ser realizada a partir da gradual diminuição da concentração de íons ferrosos e do gradual aumento da concentração de substrato (HAGHSHENAS et al., 2009).

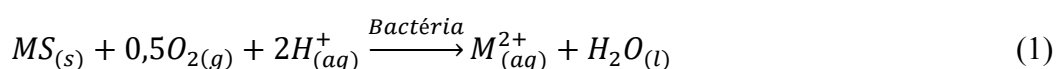
Considerando a grande quantidade de fatores que afetam o processo e a interdependência das variáveis é desejável definir métodos otimizados a partir da variação dessas variáveis a fim de obtermos uma maior eficiência na recuperação de metais (SANTANA, 2016).

2.5.3 Mecanismo de biolixiviação

A atividade microbiana é de extrema importância no ciclo dos metais na terra, por meio de processos naturais, tais como a oxidação, redução, acumulação e biolixiviação (ALEXANDER, 1961). Ao longo dos anos desenvolveu-se várias concepções dos mecanismos envolvidos nesses processos naturais e algumas dessas concepções resumem esses processos em dois mecanismos de ação: direto e indireto, esses processos são das bactérias acidófilas, pois são as mais utilizadas (CRUNDWELL, 2003).

2.5.3.1 Mecanismo direto

No mecanismo direto, a bactéria tem ação direta sobre o material, a partir da produção de enzimas que oxidam usualmente sulfetos, liberando o metal de interesse na solução (BOON et al., 1998). A equação 1 abaixo representa esse mecanismo:



A partir da equação (1) acima, conclui-se que a enzima atua em meio ácido (H^+), diretamente sobre o material (MS), não há a presença de espécies intermediárias e por fim o metal oxidado (M^{2+}) é liberado no meio lixivante juntamente com a água produzida (SILVERMAN; EHRLICH, 1964).

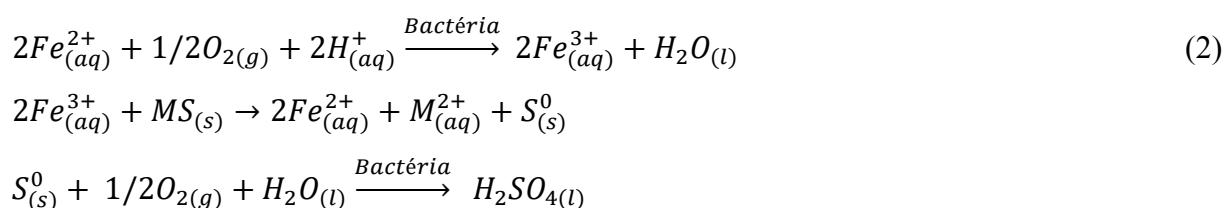
O mecanismo direto, ainda pode ser dividido em mecanismo de contato direto e mecanismo de contato indireto, essa divisão foi proposta por muitos autores, visto que essa nova segmentação leva em consideração a forma com que a bactéria interage com o material, sendo essa última de fundamental importância para a eficiência do processo. (HANSFORD; VARGAS, 2001; CRUNDWELL, 2003 *apud* BLAUTH, 2008)

No mecanismo de contato direto, a bactéria se liga diretamente a superfície do material através de interações apolares; a título de exemplo, tem-se as interações entre o enxofre e a superfície celular das bactérias, onde ambos possuem características hidrofóbicas que garantem essa interação por forças de Van der Waals. Nesse mecanismo, a densidade populacional de bactérias ligadas a superfície do material é o parâmetro mais importante, uma vez que, quanto maior o número de bactérias ligadas a superfície do metal, maiores concentrações de metais serão recuperadas (HARNEIT et al., 2006).

Por outro lado, tem-se o mecanismo de contato indireto, neste não há o contato direto da bactéria com a superfícies do material; a dissolução ocorre através de exopolissacarídeos (polissacarídeo extracelular) que algumas bactérias, como a do gênero *Acidithiobacillus* produzem; esse polissacarídeo relaciona-se com a superfície do metal através de interações eletrostáticas fornecendo uma interface favorável para a atividade das enzimas (BLAUTH, 2008).

2.5.3.2 Mecanismo indireto

A lixiviação bacteriana de sulfetos ocorre preferencialmente através de mecanismo indireto, neste mecanismo, a bactéria não tem de estar em contato com a superfície, o microrganismo tem papel catalítico, pois geram espécies químicas que oxidam os sulfetos metálicos as espécies químicas oxidadas pela bactéria, são as responsáveis por oxidar o material (BLAUTH, 2008). Através da equação 2, podemos observar a participação do íon férrico na oxidação do metal:



O processo, observado na equação (2), consiste na oxidação do íon ferroso (Fe^{+2}) pela bactéria a fim de obter energia para a manutenção da sua atividade metabólica, como produto tem-se a água e o íon férrico (Fe^{+3}), esse por sua vez oxida sulfetos metálicos, liberando o metal livre (M^{2+}), o enxofre (S^0) e reconstituindo o íon ferroso; o íon ferroso será reutilizado

pelo microrganismo e o enxofre é oxidado por ação microbiana e produz ácido sulfúrico, este ácido é responsável por manter o Ph do meio ácido (SANTANA, 2016).

Existem sulfetos como ZnS, CdS, PbS, CuS, que após ser oxidados produzem enxofre elementar e há outros como FeS₂, MoS₂ e WS₂ que produzem sulfatos, a equação (2) apresentada acima compreende o primeiro grupo de sulfetos. Assim como o mecanismo direto, o mecanismo indireto possuiu dois segmentos que são: tiosulfato e polissulfetos, essa divisão deve-se a existência de sulfetos solúveis e insolúveis em ácido; no mecanismo indireto tiosulfato o íon férrico oxida os sulfetos minerais em meio ácido e em contrapartida no mecanismo indireto polissulfeto os sulfetos metálicos são oxidados por íons férricos e por prótons (SAND, 1999).

2.5.4 Vantagens e desvantagens da biolixiviação

Segundo Yamane, (2012), a biolixiviação vem sendo uma alternativa economicamente viável devido ao esgotamento de minérios valiosos, alguns fatores também fazem com que esse processo seja viável, como:

- a) Economia de insumos (ácidos e agentes oxidantes) comumente utilizados em um processo hidrometalúrgico;
- b) Baixo requerimento de energia, ao compara-lo aos processos pirometalúrgicos;
- c) Baixo investimento de capital inicial e custo operacional, devido á simplicidade das instalações;
- d) Reduzida mão de obra especializada;
- e) Não emite gases poluentes, como o SO₂, gerado no processo pirometalúrgico.

Comparado aos outros métodos a principal desvantagem da lixiviação bacteriana é o processo ser mais lento.

2.5.5 Biolixiviação em escala industrial

Atualmente a lixiviação bacteriana é mais utilizada no pré tratamento de minerais sulfetados refratários de ouro, nesse processo os microrganismos oxidam a pirita, pirrotita ou arsenopirita, a fim de expor o ouro ocluso da matriz do mineral sulfetado, após isto, o ouro é extraído e recuperado por processos hidrometalúrgicos (OLSON et al. 2003).

Conforme Ilyas et al. (2007), é possível recuperar metais de sucata eletrônica, através da lixiviação bacteriana, utilizando bactérias termofílicas e a pré-adaptação microbiana é fundamental para o aumento da taxa de solubilização dos metais.

Segundo Brierley (2001), o método de recuperação de cobalto, utilizando microorganismos termófilos é viável e consegue recuperar mais de 90% do cobalto presente no minério e recentemente, um método de recuperação de cobalto, tem sido aplicado pela mina de Kasesena Uganda.

No Brasil desde 1985, inúmeros estudos laboratoriais, vem sendo desenvolvidos em Universidades e institutos, acerca da biolixiviação, como alternativa para a recuperação de metais de sucata eletrônica, como a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), Universidade Federal de Uberlândia (UFU), entre outras (YAMANE, 2012).

2.6. Estudos sobre recuperação de metais de lixos eletrônicos por biolixiviação

Este presente estudo, consiste na revisão de trabalhos técnico científicos que utilizaram a técnica apresentada no item 2.5, para isto foram levantados estudos (trabalhos internacionais e teses nacionais recentes), com a aplicação da biolixiviação para tratamentos de metais, presentes em eletrônicos; o intuito da análise, foi avaliar os procedimentos utilizados, o levantamento de parâmetros e apresentar os resultados da eficiência da taxa de solubilização dos metais apresentados.

Em menor número, há estudos de biohidrometalurgia por fungos. No trabalho de Kim et al. (2015) a remoção de metais de baterias de Zn-Mn e Ni-Cd foi investigada usando seis espécies de *Aspergillus*. Comparou-se o efeito de dois nutrientes resultando na produção de diferentes ácidos orgânicos, sendo os ácidos cítrico e oxálico predominantes quando se usou extrato de malte e sacarose, respectivamente. Esses pesquisadores observaram que, ao se usar a sacarose como substrato, obteve-se maior recuperação e que 5 das espécies avaliadas promoveram níveis de extração superiores a 90% para a bateria de Zn-Mn e 95% para a bateria de Ni-Cd.

Outro trabalho que também utilizou fungos no processo de biolixiviação, foi o de Santana et al. (2014), empregou cepas da linhagem *Aspergillus niger* para recuperar metais de baterias íons-lítio descartadas. Confrontou-se a biolixiviação pela ação das cepas na presença de diferentes fontes de nitrogênio e a lixiviação química por ácido cítrico. A partir dessas

análises, conclui-se que meios encubados por mais tempo e que utilizam o sulfato de amônio ou sulfato de amônio e nitrato de amônio, apresentavam melhores taxas de recuperação ao comparar com as taxas da lixiviação química.

Santana (2016) estendeu seus estudos a bactérias acidófilas, nesta nova análise, utilizou as espécies *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans* para biolixiviar metais de baterias íons lítio usadas. Para isso, utilizou linhagens puras e consórcio e adição progressiva de fonte de energia diferentes ao meio. Constatou-se a partir dessas análises, que o consórcio não foi vantajoso e a espécie *A. ferrooxidans* apresentou melhores resultados com níveis de recuperação superiores a 50% de cobre, ao acrescentar ferro ao meio e os materiais obtidos do cobre recuperado apresentam mesma estrutura e eficiência dos sintetizados por reagentes que contem cobalto não recuperado.

Lambert et al. (2014), também utilizou uma cepa de bactéria acidófila *Acidithiobacillus ferrooxidans* para recuperar cobre de resíduos de cabos elétricos. Para tal fim, verificou a recuperação via lixiviação microbiana com adição de compostos de natureza oxidante, assim como a variação da concentração inicial de ferro férrico e da faixa de temperatura, a outra via analisada foi lixiviação química. Com isso, inferiu-se que a biolixiviação apresentou ligeiramente menores taxas de recuperação com uma limitação da regeneração de íons férrico a temperatura de 35°C, a eficiência da recuperação chegou a valores superiores a 90%.

A atividade das bactérias termófilas, heterótrofas, quimiolitotróficas e acidófilas em consórcio, foi analisado por Ilyas et al, (2009), utilizando as espécies *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* e *Thermoplasma acidophilum* este, analisou a tolerância destas a uma mistura de íons metálicos, com uma etapa preliminar de pré lixiviação ácida e posterior biolixiviação. Notou-se que as espécies se adaptaram a concentração dos metais e apresentavam tolerância a mistura de Ag^+ , Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} , recuperou-se cerca de 80% de Zn, 64% de Al, 86% de Cu e 74% de Ni.

Deste modo, a partir do trabalho de Santana (2016) e Santana et al. (2014), realizou uma análise comparativa na qual os demais mostraram resultados satisfatórios para a recuperação de Cobalto e Lítio de baterias de íons-lítio.

Ao analisar os estudos de Santana (2016), observa-se que esse autor explorou mais parâmetros que influenciam a biolixiviação e utilizou duas cepas de bactérias do mesmo gênero, uma hora isoladas, outrem em consórcio; isto garantiu bons resultados na taxa de solubilidade e prosperou para que produtos com cobalto reprocessado, tivessem características muito semelhantes a aqueles feitos com cobalto não reprocessado.

Por outro lado, nos experimentos de Santana et al. (2014) utilizou-se uma única cepa de fungo o *Aspergillus niger* e esta espécie apresenta vantagens com relação a facilidade de manipulação, maior resistência a variações das condições e situações de estresse ambiental, a possíveis contaminações e como colonizam grandes áreas pela ramificação das hifas, o contato superficial com o metal é mais efetivo, dessa forma observa-se uma melhor eficiência no processo de biolixiviação, comparada as espécies de bactérias utilizadas no estudo anterior, todavia, um menor número de parâmetros, foram aferidos, mas ao ser comparado com a lixiviação ácida, conseguiu resultados satisfatórios.

3. Conclusão

A partir da revisão bibliográfica levantada, pode-se concluir que a biolixiviação é um método promissor, com grande possibilidade de ser empregado em escala industrial, através das vantagens apresentadas, frente aos demais métodos de recuperação de metais de sucata eletrônica. Todavia, necessita-se de mais investimento por parte do governo, por meio de pesquisas na área e campanhas de conscientização, com o propósito de amenizar os problemas ambientais e sociais, causados pela má disposição de resíduos contendo metais pesados.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M. **Introduction to soil microbiology**. N. York: John Wiley & Sons. 1961.

ALMEIDA, S. K. **Detecção de bactérias redutoras de sulfato em efluente e sedimento de mina de urânio**. 2005. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2005.

ALVES, G. F. BRASIL. **Solubilização do fosfato de rocha por *Aspergillus Niger***. 2012. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. 146 p. 2012.

BARRETT, J. et al. **Metal extraction by bacterial oxidation of minerals**. *Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry*, v. 28, p. 27-52, junho 1993.

BEVILAQUA, D. et al. **Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks**. *Process Biochemistry*, Araraquara, v. 38, n. 4, p. 587–592, dezembro 2002. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00169-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00169-3).

BIONDI, J. C. et al. **Geologia e petrologia da mina de ouro Schramm**. *Revista Brasileira de Geociências*, Gaspar, v. 31, n. 3, p. 287-298, set. 200.

BLAUTH, P. L. **Oxidação da Calcopirita ($Cu FeS_2$) por *Acidithiobacillus ferrooxidans* em presença de cisteína e de *Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans***. Tese de Mestrado. Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista. 82p, 2008.

BOCCHI, N. et al. **Pilhas e baterias funcionamento e impacto ambiental**. *Química e Sociedade*, nº 11, maio de 2000.

BONN, M. et al. **The oxidation kinetics of zinc sulphide with *Thiobacillus ferrooxidans***. *Hydrometallurgy. The Netherlands*, v. 48, p. 171-186, abril. 1998.

BOSECKER, K. **Bioleaching: metal solubilization by microorganisms.** **IEMS Microbiology Reviews**, vol. 20, 3-4, p.591-604, 1997.

BRASIL. **Lei Federal Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010.** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e das outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm...>. Acesso em: dezembro, 2017.

BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C. L. **Present and future commercial applications of 125 biohydrometallurgy.** **Hydrometallurgy, Englewood/Highlands Ranch**, v. 59, p. 233-239, fevereiro 2001.

CONTE, A. A. Ecoeficiência, logística reversa e a reciclagem de pilhas e baterias: revisão. **RBCIAMB**, nº 39, p. 124-139, março de 2016.

CRUNDWELL, F. K. **How do bacteria interact with minerals?.** **Hydrometallurgy, Randburg**, v. 71, p. 75-81, Out. 2003.

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

FERNANDES, R. G. **Estudo de técnicas de recuperação de metais de resíduos de equipamentos eletrônicos.** Monografia. Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos USP. 80p. 2014.

FERREIRA, F. A.; GOMES, R de C.; NASCIMENTO, M. **Uso de agentes oxidantes/precipitantes permanganato/carbonato e peróxido/ureia para precipitação seletiva do íon cério**, 2014. Rio de Janeiro, Brasil.

FRANCISCO Jr., W. E.; BEVILAQUA, D.; GARCIA Jr., O. **Estudo da dissolução oxidativa microbiológica de uma complexa amostra mineral contendo pirita (FeS₂), pirrotita (Fe₁₋₂S) e molibdenita (MoS₂).** Química Nova, Araraquara, v. 30, n. 5, p. 1095-1099, julho 2007.

GARCIA Jr., O. **Estudos da biolixiviação de minérios de urânio por *Thiobacillus ferrooxidans*.** 1989. 37 f. Tese (Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Genética), Universidade de Campinas, Campinas, 1989.

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. **Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química.** Química Nova, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1486-1492, abril 2012. ISSN 0100-4042.

HAGHSHENAS, D. F.; ALAMDARI, E.K.; TORKMAHALLEH, M. A.; BONAKDARPOUR, B.; NASERNEJAD, B. **Adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* to High Grade Sphalerite Concentrate.** Minerals Engineering, vol. 22, p. 1299-1306, 2009.

HARNEIT, K. et al. **Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*.** Hydrometallurgy, Hamburg, v. 83, n. 1-4, p. 245-254, agosto 2006. DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.03.044.

ILYAS, S. et al. **Column bioleaching of metals from electronic scrap.** Hydrometallurgy, 101, p.135-140, 2007.

JENSEN, A. B.; WEBB, C. **Ferrous Sulphate Oxidation Using *Thiobacillus ferrooxidans*: a Review.** Process Biochemistry, Manchester, v. 30, n. 3, p. 225-236, Dezembro 1995. DOI: 10.1016/0032-9592(95)85003-1.

KIM, M. et al. **Bioleaching of spent Zn–Mn or Ni–Cd batteries by *Aspergillus* species.** Waste Management, 51, p 168-173, 2015.

LAMBERT, F. et al. **Copper leaching from waste electric cables by biohydrometallurgy.** Minerals Engineering, 76, p.38-46, 2015.

LEGAT, L. N. A; BRITO, J. L. **O mercúrio em cetáceos (Mammalia, Cetacea): uma revisão.** *Revista Oecologia Australis*, Rio de Janeiro, dez. 2010.

LIMA, A. K. F. G. **Consumo e Sustentabilidade: Em busca de novos paradigmas numa sociedade pós-industrial.** In: XIX ENCONTRO NACIONAL DO CONPEDI, 2010, Fortaleza. *Anais...* Florianópolis: Fundação Boiteux, 2010. 1686 – 1698.

LIU, W. et al. **Catalytic effects of activated carbon and surfactants on bioleaching of cobalt ore.** *Hydrometallurgy*, Shenyang, v. 152, p. 69-75, Fev. 2015.

MANTUANO, D. P. et al. **Pilhas e baterias portáteis: legislação, processos de reciclagem e perspectivas.** *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n.21, setembro de 2011.

MENDES, A. P; BUOSI, D. R. **Impactos a saúde humana e ao meio ambiente causados pelo descarte inadequado de pilhas e baterias usadas.** Tese de mestrado. Programa de pós-graduação em Biociências, PUC Goiás, 2010, 20p.

NEMATI, M.; HARRISON, S. T. L.; HANSFORD, G.S.; WEBB, C. **Biological oxidation of ferrous sulfate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspect.** *Biochemical Engineering Journal*, vol. 1, p. 171-190, 1998.

OLIVEIRA, C. R. **Alternativas tecnológicas para o tratamento e reciclagem do lixo de informática.** Monografia. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 65p. 2010.

OLSON, G. J.; BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C. L. **Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries.** *Applied Microbiology and Biotechnology*, Golden, v. 63, n. 3, p. 249-57, outubro 2003. DOI 10.1007/s00253-003-1404-6.

PEREIRA, A. R. B; FREITAS, D. A. F. **Uso de microorganismos para a biorremediação de ambientes impactados**. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, volume 6, nº6, p. 975-1006, 2012.

PORTILHO, F. **Sustentabilidade ambiental, consumo e cidadania**. São Paulo- SP, CORTEZ EDITORA, 2005, 129 p.

Processo Produtivo Suzaquim. Disponível em:<www.suzaquim.com.br>. Acesso em: 10 nov. 2017.

Processo Produtivo Umicore. Disponível em:<www.umicore.com.br>. Acesso em: 10 nov. 2017.

QIU, M. Q. et al. **A comparison of bioleaching of chalcopyrite using pure culture or a mixed culture**. *Minerals Engineering, China*, v. 18, n. 9, p. 987–990, Jul. 2005. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.01.004.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_401.pdf>. Acesso em: 5 de dezembro de 2017.

RODRIGUES, R. S. et al. **Convenção de Minamata: análise dos impactos socioambientais de uma solução em longo prazo**. *Saúde Debate*, Rio de Janeiro, v.41, n. especial, p. 50-62, junho de 2017.

ROSSI, G. **Biohydrometallurgy**. New York: McGraw-Hill, Hamburg. 1990.

SAND, W. et al. **Evaluation of *Leptospirillum ferrooxidans* for leaching**. *Applied Environmental Microbiology*, Hamburg, v. 58, n. 1, p. 85-92, janeiro 1992.

SANTANA, L. K. **Investigação da rota biohidrometalúrgica com *Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans* para a recuperação do cobalto de baterias íons lítio descartadas**. Tese de Mestrado. Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia. 151p. 2016.

SANTANA, L. K. et al. **Biolixiviação do $LiCoO_2$ proveniente de baterias íon-lítio por *Aspergillus Niger***. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21, Cuiabá-MT, 09 A 13 de novembro de 2014. Resumo, p. 1569- 1576.

SCHAA, K. I. H. **Cuantificación de bacterias em procesos de biolixiviación mediante nmp-pcr**. Monografia. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas da Universidad de Chile, 76 p., 2007, p. 15.

SILVERMAN, M. P.; EHRLICH H. L. **Microbial formation and degradation of minerals. Advances in Applied Microbiology**, v. 6, p. 153-206, 1964.

VAISBICH, S.; PINTO, M. L. M.; BORZANI, W. **Lixiviação Bacteriana de Rejeito de Minério de Cobre de Camaquã pela Ação de Bactéria Isolada do Próprio Rejeito**. Revista Brasileira de Tecnologia, São Paulo, v. 10, p. 289, Dec. 1979.

VEIT, H. M. **Reciclagem de Cobre de Sucatas de Placa de Circuito Impresso**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 101p, 2005.

XIANG, Y. et al. **Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage**. Journal of Hazardous Materials, China, v. 184, p. 812–818, dezembro 2010.

YAMANE, L. H.; ESPINOSA, D. C. R.; TENORIO, J. A. S. **Biolixiviação de cobre de sucata eletrônica**. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 64, n. 3, p. 327-333, jul. 2011. ISSN 0370-4467.

YAMANE, L.H. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 145 p. 2012.