



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO
SUSTENTÁVEL**

IZABELLA VICENTIN MOREIRA

**DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE COMPONENTES DE PLACAS
DE CIRCUITO IMPRESSO DE *TABLETS* NO CRESCIMENTO DE
*ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS-LR***

VITÓRIA – ES

2019

IZABELLA VICENTIN MOREIRA

**DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE COMPONENTES DE PLACAS
DE CIRCUITO IMPRESSO DE *TABLETS* NO CRESCIMENTO DE
*ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS-LR***

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável, na área de concentração de Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciana Harue Yamane
Coorientador: Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman

VITÓRIA - ES

2019

Para a minha avó Lucília Júlia Vicentin, mulher sinônimo de força, humildade e trabalho. Seus exemplos e conselhos jamais serão esquecidos. Esta vitória é para ela, que tanto incentivava os estudos de todos à sua volta.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus e à Nossa Senhora Aparecida por serem meu norte, minha força e meu amparo.

À minha família pelo apoio e encorajamento, pelos exemplos e valores, pela alegria e carinho.

Ao meu namorado João Vitor Coimbra pela paciência, carinho e atenção durante este período e à toda sua família que me adotou nestes anos de Espírito Santo.

Ao meu primo Pedro Pavioti por me acolher nestes últimos meses, pela paciência e conselhos.

À minha orientadora Luciana Harue Yamane pelos incentivos, disponibilidade, pela oportunidade e por acreditar em mim.

Ao Prof Renato Siman por contribuir para que esta pesquisa pudesse se desenvolver da melhor maneira possível, e por disponibilizar o Lagesa para meu desenvolvimento intelectual e profissional.

À Prof Maria Tereza Weitzel Lima e às alunas Luiza e Larissa pelo auxílio no e por disponibilizar o Lea-Labpetro.

À Prof Geilma Lima Vieira e aos técnicos Henrique e Breno por todo apoio no Lacar/Lemac.

À Prof Eliane Zandonade, pelo auxílio no planejamento estatístico no Lestat.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) pelo financiamento da pesquisa (Processo nº 68781369/2014 e Processo nº 83757392/2018).

E aos queridos amigos e colegas de grupo de pesquisa e de Lagesa, Larisse, Rafaela, Raphaela, Vinícius, Priscila, Jéssica, Stephanie, Mariane, Layara e todos os outros com os quais dividi momentos de apoio, trabalho, risadas e companhia durante todo o mestrado. Vocês tornaram este período leve e inesquecível.

RESUMO

Os *tablets* são equipamentos eletroeletrônicos (EEE) que dividem mercado com *smartphones* e *laptops*, e atingiram a marca de 248 milhões de unidades no mundo em 2015. Tais EEE integram o grupo de novos resíduos eletroeletrônicos (REEE). A biolixiviação é um processo de reciclagem aplicado para solubilização de metais mediado por microrganismos que tem sido explorada na recuperação de metais de REEE, principalmente placas de circuito impresso (PCI). Apresenta vantagens em comparação aos processos tradicionais (hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos) por ser um processo menos dispendioso e não emitir gases tóxicos, entretanto o tempo associado é desvantajoso. Autores inferem que o tempo pode ser influenciado pela toxicidade de alguns componentes das PCI sobre o metabolismo do microrganismo. Sendo assim, o objetivo da pesquisa foi determinar se componentes das PCI de *tablets* isoladamente influenciam no crescimento de *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR, geralmente empregada no processo de biolixiviação. A metodologia foi desenvolvida em 3 etapas, sendo que a Primeira Etapa consistiu na determinação da composição das PCI de *tablets* obsoletos por meio da digestão com água-régia, resultando em 33% de material cerâmico, 32% de polímeros e 35% de metais (Cu, Ni, Sn, Pb, Zn, Ag, Au, Pt, Mn, Sr, entre outros metais não identificados). Na Segunda Etapa foi realizada a biolixiviação de referência com monitoramento do pH, concentração de Fe^{2+} e de cobre, sendo adotada a concentração de polpa de 15g.L^{-1} . Na Terceira Etapa foi determinada a influência isolada dos componentes: fibra de vidro, resina epóxi, metais e capacitores. A resina apresentou efeito microbiostático e os metais microbiocida, enquanto que a fibra de vidro e os capacitores não exerceram influência. Por fim, os metais foram avaliados individualmente, e identificou-se que Ag e Sn apresentam efeito microbiocida, enquanto que o Cu apresenta efeito microbiostático nas concentrações avaliadas ($1,89\text{mg.L}^{-1}$, $67,03\text{mg.L}^{-1}$ e $285,91\text{mg.L}^{-1}$, respectivamente). Assim, conclui-se que o aperfeiçoamento da biolixiviação para recuperação de metais de PCI de *tablets* depende do estudo de alternativas ao uso, de resina epóxi, prata, estanho e cobre, ou de processos que evitem o contato de tais materiais com *A. ferrooxidans*.

Palavras-chave: Biolixiviação; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; Placas de circuito impresso; *Tablets*; Resíduo de equipamento eletroeletrônico.

ABSTRACT

Tablets share market with smartphones and notebooks, electrical and electronic equipments (EEE), reaching the worldwide sales mark of 248 million units in 2015. These EEE are part of the group of new waste electrical and electronic equipment (WEEE). The bioleaching is a recycling process used to leach metals through microorganisms' metabolism, and has been studied to recover metals from WEEE, mainly printed circuit boards (PCB). Its advantages are related to cost and toxic gases emission, comparing to hydrometallurgy and pyrometallurgy. However the disadvantage is the process time, way higher than the others, which is a decisive aspect to the industry. Authors suggest time could be influenced by the toxicity of some PCB components to the bacterium. Thus, the main purpose of this research was to determine if PCB components influence *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR growth, applied in bioleaching process. The methodology occurred in three stages. In the First Stage the characterization of the tablets' PCB was carried through the digestion in aqua regia, resulting in 33% of ceramic, 32% of polymeric and 35% of metallic (Cu, Ni, Sn, Pb, Zn, Ag, Au, Pt, Mn, Sr, among others) portion. During the Second Stage the parameters of copper bioleaching were tested, monitoring the pH, ferrous ions and copper concentration. The pulp densities of 15g.L⁻¹ was chosen to carry out the Third Stage. At the last stage the influence of glass fiber, glass fiber with epoxy resin, metals and capacitors were determined. The epoxy resin presented microbiostatic, and the metals microbiocide effect to the bacterium growth, the other components did not presented any effect. Lastly, the metals were tested separated. Ag and Sn presented microbiocide effect to the bacterium, and Cu microbiostatic. Therefore, it is possible to conclude that studies on alternatives to the use of epoxy resin, silver, tin and copper in WEEE, or on process to avoid contact of these components and the bacterium are essential to the bioleaching process improvement.

Keywords: Bioleaching; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; Printed circuit boards; Tablets; Waste of electrical and electronic equipments.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Componentes a serem usados na pesquisa e sua influência na biolixiviação.....	18
Tabela 2 - Composição de placas de circuito impresso de diferentes REEE	21
Tabela 3- Concentração de metais (mg.g^{-1}) em PCI de diferentes resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.....	22
Tabela 4 - Taxa de recuperação de metais através da biolixiviação de resíduo de equipamentos eletroeletrônicos e os parâmetros de controle	29
Tabela 5 - Faixa de temperatura ótima encontradas em diferentes estudos.....	31
Tabela 6 - Composição das soluções A e B para meio de cultura T&K.	45
Tabela 7 – Medidas de dispersão relacionadas à da caracterização de placas de circuito impresso de <i>tablets</i>	55
Tabela 8 - Medidas de dispersão relacionadas à caracterização da fração metálica de placas de circuito impresso de <i>tablets</i>	56
Tabela 9- Comparação da composição metálica das placas de circuito impresso de REEE (% em massa)	57
Tabela 10 - Resultados obtidos nos ensaios de influência isolada dos componentes das placas de circuito impresso sobre a atividade microbiana.....	64
Tabela 11 - Variação de pH nos Experimentos contendo componentes das placas de circuito impresso	64
Tabela 12 - Variação de pH do Experimento contendo fibra de vidro com resina epóxi realizado em duplicata.....	67
Tabela 13 - Variação de pH do Experimento com adição de solução sintética de para confirmação de influência.....	69
Tabela 14 - Resultados obtidos nos Experimentos de influência dos metais das placas de circuito impresso sobre a atividade microbiana	72

Tabela 15 - Variação de pH dos Experimentos com adição de solução sintética de Fe, Ni e Mn (G2) e Sr (G4)	72
Tabela 16 - Variação de pH dos Experimentos com adição de solução sintética de Cu, Ag e Zn (G1) e suas repetições	76
Tabela 17 - Variação de pH dos Experimentos com adição de solução sintética de Al, Sn e Pb (G3) e suas repetições	76
Tabela 18 - Variação de pH dos Experimentos com adição de solução sintética de Al, Pb e Zn, separadamente.....	79
Tabela 19 - Variação de pH do Experimento com adição de solução sintética de Ag e suas repetições	80
Tabela 20 - Variação de pH do Experimento com adição de solução sintética de Sn e suas repetições	81
Tabela 21 - Variação de pH do Experimento com adição de solução sintética de Cu e suas repetições	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema da geração de energia a partir da oxidação do íon ferroso da <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	27
Figura 2 - Diagrama de Pourbaux Cu-H ₂ O a 25°C.....	32
Figura 3 - Diagrama de blocos das etapas metodológicas.....	39
Figura 4 - Diagrama de blocos da Etapa 1 de caracterização das placas de circuito impresso de <i>tablets</i>	40
Figura 5 - Pré-tratamento mecânico das PCI de <i>tablet</i> obtidas.....	41
Figura 6 - Digestão em água-régia (triplicata e branco)	42
Figura 7 - Diagrama de blocos da Etapa 2 de ensaio de biolixiviação para determinação dos parâmetros de processo.	44
Figura 8 - Diagrama de blocos da Etapa 3 de ensaios de influência dos componentes das placas de circuito impresso sobre a atividade microbiana.....	47
Figura 9 - Fases do crescimento bacteriano e o comportamento dos parâmetros de monitoramento	49
Figura 10 - Meio de cultura durante crescimento de <i>A. ferrooxidans</i> -LR	50
Figura 11 - Esquema de repique bacteriano a partir do experimento com alteração dos parâmetros de monitoramento.....	51
Figura 12 - Balanço de massa do processamento mecânico das placas de circuito impresso de <i>tablets</i>	54
Figura 13 - Composição das Placas de Circuito Impresso de <i>tablets</i> (% em massa)	55
Figura 14 - Composição metálica das placas de circuito impresso de <i>tablets</i> (% em massa)	56
Figura 15 - Extração de Cu (%) nas densidades de polpa testadas (5, 15 e 30 g.L ⁻¹) <i>versus</i> tempo.....	59

Figura 16 - Variação de pH nas densidades de polpa testadas (5, 15 e 30g.L ⁻¹) <i>versus</i> tempo.....	60
Figura 17 - Consumo de íon ferroso nas densidades de polpa avaliadas (5, 15 e 30g.L ⁻¹) <i>versus</i> tempo.....	62
Figura 18 - Evolução do repique bacteriano nos Experimentos contendo componentes das placas de circuito impresso	65
Figura 19 - Evolução do repique bacteriano no Experimento contendo fibra de vidro com resina epóxi	68
Figura 20 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de metais.....	70
Figura 21- Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de ferro, níquel e manganês (G3), e estrôncio (G4), respectivamente.....	73
Figura 22 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de cobre, prata e zinco.....	75
Figura 23 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de alumínio, estanho e chumbo	77
Figura 24 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de soluções sintéticas de Al, Pb e Zn, respectivamente	78
Figura 25 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de Ag.....	80
Figura 26 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de Sn.....	82
Figura 27 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de Cu.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EEE	Equipamento Eletroeletrônico
F AAS	Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama
FR	<i>Flame Resistant</i> (Resistente a chamas)
ICP MS	Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente
PCI	Placa de Circuito Impresso
PCB	<i>Printed Circuit Board</i> (Placa de Circuito Impresso)
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
REEE	Resíduo de Equipamento Eletroeletrônico
WEEE	<i>Waste Electrical and Electronic Equipments</i> (Resíduo de Equipamentos Eletroeletrônicos)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1	PROBLEMA DE PESQUISA.....	17
2.	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS	20
3.2	PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.....	21
3.3	RECUPERAÇÃO DE METAIS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.....	22
3.4	BIOLIXIVIAÇÃO.....	24
3.4.1	Mecanismos da Biolixiviação	25
3.4.2	Principais microrganismos utilizados na biolixiviação.....	26
3.4.3	Parâmetros de monitoramento do processo de biolixiviação bacteriana a partir de placas de circuito impresso.....	28
3.4.4	Efeitos inibitórios e/ou deletérios na atividade bacteriana.....	35
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1	PRÉ-TRATAMENTO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE <i>TABLETS</i>	40
4.2	ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE <i>TABLETS</i>	40
4.2.1	Processamento mecânico das placas de circuito impresso de <i>tablets</i>...	41
4.2.2	Digestão em água-régia	42

4.2.3	Ensaio de perda ao fogo	43
4.3	ETAPA 2 - ENSAIO DE BIOLIXIVIAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO.....	44
4.3.1	Microrganismo	45
4.3.2	Procedimento experimental do ensaio de biolixiviação para determinação dos parâmetros de processo	46
4.4	ETAPA 3 - IDENTIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE COMPONENTES DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO	47
4.4.1	Ensaio de influência isolada dos componentes das placas de circuito impresso sobre a atividade microbiana	48
4.4.2	Determinação do tipo de influência de componentes da placa de circuito impresso sobre a atividade microbiana	50
4.5	PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MONITORAMENTO	52
4.5.1	Determinação de pH	52
4.5.2	Determinação da concentração de íon ferroso (Fe²⁺).....	52
4.5.3	Análise quantitativa de metais	53
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE TABLETS	54
5.2	ETAPA 2 – ENSAIO DE BIOLIXIVIAÇÃO DE REFERÊNCIA.....	59
5.1	ETAPA 3 – IDENTIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE COMPONENTES DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO	63

5.1.1 Etapa 3.1 – Avaliação da influência da solução sintética dos metais solubilizados.....	71
6. CONCLUSÃO.....	87
REFERÊNCIAS.....	88

1. INTRODUÇÃO

O uso dos equipamentos eletroeletrônicos permite acesso a informações e facilita os processos de comunicação, aprendizado, segurança, cultura, saúde, entre outros. No entanto, o consumo motivado pela obsolescência programada e o desenvolvimento de novas tecnologias influenciam na geração de resíduos sólidos. Anualmente, são gerados mais de 40 milhões de toneladas de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), sendo que a taxa de crescimento desta geração ocorre três vezes mais rápido do que de outros tipos de resíduos sólidos (GUAN *et al.*, 2012; HONDA, KHETRIAL, KUEHR, 2016).

A fabricação destes equipamentos eletroeletrônicos (EEE) demanda a exploração de matérias-primas, tais como metais (cobre, prata, ouro, ferro, entre outros), polímeros, resinas e materiais cerâmicos. Alguns desses metais (como cobalto, paládio e platina) são escassos no ambiente (devido à extensa exploração para produção de EEE ou por naturalmente existirem reservas pequenas), e sua recuperação mostra-se como uma oportunidade econômica, além de evitar que REEE, que pode conter metais tóxicos como cádmio, chumbo, cromo, sejam descartados no ambiente (CUCCHIELLA *et al.*, 2015; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017).

Dos EEE, os computadores, *smartphones* e *tablets* aparecem entre os mais consumidos (totalizando 12.726 bilhões de unidades em 2015). E, devido ao tempo de vida de tais EEE, em cerca de 5 anos eles se tornam REEE, sendo que apenas 20% deste total é coletado e reciclado (FRAMINGHAM, 2016; BALDÉ *et al.*, 2017; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017).

Existem diferentes processos de recuperação de metais a partir de placas de circuito impresso de REEE: mecânicos, hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos, eletrometalúrgicos e biohidrometalúrgicos (ZHANG; XU, 2016).

A biolixiviação, processo biohidrometalúrgico utilizado na mineração para o processamento de minérios refratários, surgiu como alternativa para a recuperação de metais a partir de REEE, podendo alcançar até 99,9% de extração para cobre (WANG *et al.*, 2009b; KARWOWSKA *et al.*, 2014).

Comparado aos processos tradicionais, a biolixiviação se destaca, pois os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos demandam maior investimento em reagentes e energia, e adicionalmente podem gerar gases tóxicos, no caso do processo pirometalúrgico (PRADHAN; KUMAR, 2012). Comparado aos processos mecânicos, a biolixiviação tem maior taxa de extração final (até 99,9%) por serem mais seletivos, porém o tempo demandado para ocorrerem todas as reações se mostra como uma desvantagem (PRADHAN; KUMAR, 2012).

A principal desvantagem da biolixiviação é o tempo de reação, que pode chegar a 15 dias. Alguns autores reportam que a presença de componentes de PCI pode ser uma das explicações para este aumento de tempo, pois possivelmente inibem a atividade microbiana (BRANDL, BOSSHARD, WENGMANN, 2001; ILYAS *et al.*, 2007; XIANG *et al.*, 2010; KARWOWSKA *et al.*, 2014; LAMBERT *et al.*, 2015; SYED, 2016).

Dentre tais componentes, se destacam a fibra de vidro, a resina epóxi, os capacitores e os metais. Os componentes fibra de vidro e a resina epóxi são sugeridos devido à alcalinidade do material e por tornarem a cinética das reações mais lentas (ILYAS *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2015; VALIX, 2017). Já os componentes metais e capacitores são sugeridos devido à alcalinidade e toxicidade dos materiais empregados (BRANDL, BOSSHARD E WANGMANN, 2001; ILYAS *et al.*, 2007; VALIX, 2017).

A presença de tais componentes pode influenciar o crescimento microbiano, podendo ser de característica microbiostática, inibindo processos bioquímicos essenciais para o crescimento celular, ou de característica microbiciida (deletério), que se liga à célula microbiana levando-a à morte (MADIGAN *et al.*, 2016).

1.1 PROBLEMA DE PESQUISA

A principal dificuldade relacionada à adoção da biolixiviação como técnica para recuperação de metais de REEE, em especial das placas de circuito impresso, em escala comercial é o tempo de reação. O processo pode durar dias, enquanto que as rotas tradicionais (hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas) duram algumas horas.

Apesar da possibilidade da adaptação bacteriana para ajuste do tempo de reação, alguns autores sugerem que componentes das PCI inibem a atividade microbiana, como relatado na Tabela 1.

Tabela 1- Componentes a serem usados na pesquisa e sua possível influência na biolixiviação.

Componente	Influência sugerida	Autor
Fibra de vidro	Alcalinidade; Cinética mais lenta das reações	RODRIGUES <i>et al.</i> , 2015; ILYAS <i>et al.</i> , 2007
Resina epóxi	Alcalinidade; Cinética mais lenta das reações	RODRIGUES <i>et al.</i> , 2015; ILYAS <i>et al.</i> , 2007; VALIX, 2017
Metais	Alcalinidade; toxicidade	BRANDL, BOSSHARD E WANGMANN, 2001; ILYAS <i>et al.</i> , 2007
Capacitores	Alcalinidade; toxicidade	BRANDL, BOSSHARD E WANGMANN, 2001; ILYAS <i>et al.</i> , 2007; VALIX, 2017

Apesar das possíveis influências listadas na Tabela 1, ainda não existem estudos publicados sobre o efeito da presença de componentes de PCI sobre a atividade metabólica de *A. ferrooxidans*. Adicionalmente, as pesquisas envolvendo o REEE como *tablets* ainda são escassas, visto que sua geração ainda é recente.

Assim, a presente pesquisa visa responder à pergunta: Os componentes das placas de circuito impresso de *tablets* influenciam no crescimento de *A. ferrooxidans*-LR, empregada usualmente na biolixiviação de cobre a partir de PCI? Se sim, qual(is) componente(s) influenciam e que tipo de efeito é observado (deletério ou inibidor)?

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse estudo é determinar a influência isolada dos componentes capacitores, fibra de vidro, resina epóxi e metais de placas de circuito impresso de *tablets* no crescimento de *A. ferrooxidans*-LR, bactéria empregada no processo de biolixiviação de cobre.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo principal do presente estudo são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar placas de circuito impresso de *tablets*;
- Determinar os parâmetros do processo para estudo da influência dos componentes das placas de circuito impresso de *tablets* no crescimento de *A. ferrooxidans*-LR;
- Identificar e classificar a influência dos componentes das placas de circuito impresso isoladamente sobre o crescimento de *A. ferrooxidans*-LR;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

O consumo de equipamentos eletroeletrônicos tende a aumentar devido a diversos fatores. Tais fatores incluem as facilidades e os benefícios associados às tecnologias, a compactação dos equipamentos eletroeletrônicos, a rapidez das inovações tecnológicas e a constante troca de equipamentos eletroeletrônico (EEE) (BALDÉ *et al.*, 2015; MAGALINI, KUEHR, BALDÉ, 2015).

Entre os anos de 2012 e 2017, a venda de *tablets* superou o de *notebooks* e *desktops*, chegando a quase 3,8 milhões de unidades e ficando atrás apenas dos *smartphones* (48 milhões de unidades) (ABDI, 2017).

Este quadro resulta no aumento da geração de REEE, que tem seu tempo de vida médio estimado em 5 anos. Estes REEE concentram mais metais do que os minérios utilizados como fonte primária de matéria prima para a indústria (até 10 vezes). Além disso, tais metais podem estar em processo de esgotamento, serem tóxicos, ou ainda valiosos (CUCCHIELLA *et al.*, 2015; KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

Assim, a reciclagem torna-se interessante para a recuperação de tais recursos. Com base no valor que pode ser obtido pelo REEE reciclado, *smartphones*, *tablets* e *notebooks* são os mais rentáveis para a reciclagem, 25€/kg, 4,2€/kg e 2,6€/kg, respectivamente. Em comparação, os outros REEE estudados podem render de 0,8 a 2,2€/kg. Tais valores consideram a concentração e o valor de mercado de metais preciosos e/ou raros (CUCCHIELLA *et al.*, 2015).

Adicionalmente, a recuperação de metais de REEE também promove: conservação de energia, comparando à obtenção destes a partir de minérios primários; conservação de recursos naturais, por meio da diminuição da extração de matéria prima; menor disponibilidade de metais potencialmente tóxicos no meio, provenientes do descarte incorreto de REEE; entre outros (ROCHA, 2009; VAN EYGEN *et al.* 2016; ZHANG E XU 2016; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017).

A PCI é o principal componente de interesse para a recuperação de metais, representando cerca de 40% do valor obtido no REEE, devido à elevada concentração de metais e à presença de metais preciosos (GHOSH *et al.*, 2015; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017).

3.2 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

A PCI é a base na qual microcomponentes, que definem a função do EEE, são interconectados eletricamente pelas camadas metálicas que atuam como condutores (LADOU, 2006). O arranjo dos componentes nas PCI depende do objetivo da estrutura projetada. Contudo, alguns componentes são comuns à maior parte das placas, como os capacitores, resistores, indutores, baterias, dentre outros (MARQUES; CABRERA; MALFATTI, 2013).

Existem diferentes tipos de PCI, sendo a multicamadas, combinação de placas laminadas com camadas de microfilme metálico e material inerte de forma intercalada, utilizadas em praticamente todos os equipamentos fabricados (CAVALCANTI, 2002; COOMBS, 2008; ABRACI, 2017).

As composições de PCI de alguns REEE são comparadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição de placas de circuito impresso de diferentes REEE

Material	Tablet ¹	Computador ²	Computador ³	Lâmpadas de LED ⁴	Celulares ³
Metal	36	35	45	50	63
Cerâmico	33	-	28	24	24
Polimérico	31	-	27	36	13

Fonte: Produzido a partir de Motta (2018); Veit (2001); Yamane *et al.* (2011); Rebello (2018).

As diferenças de composição dos REEE, e as técnicas empregadas podem explicar a discrepância nos valores exibidos na Tabela 2. Segundo He *et al.* (2006), em geral, as PCI são compostas por 30% de material plástico, 30% de material cerâmico (sílica, mica, alumina, titânio de bário) e 40% de metal, sendo a fração metálica de maior interesse econômico (HE *et al.*, 2006).

As composições metálicas das PCI de diferentes tipos de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Concentração de metais (mg.g⁻¹) em PCI de diferentes resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

Metais	PCI de diferentes tipo de REEE			
	Desktop	Notebook	Celular	Tablet
Alumínio	18	18	15	
Cobalto	0,048	0,08	6,3	
Cobre	200	190	330	
Ouro	0,24	0,63	1,5	
Chumbo	23	9,8	13	
Níquel	2,7	5,7	11,5	
Prata	0,57	1,1	3,8	
Ferro	13	37,0	18	
Zinco	2,7	16	5,0	
Estrôncio	18	16	35	
Paládio	0,15	0,2	0,3	
Bário	1,9	5,6	19,0	
Tântalo	0,007	5,8	2,6	

Fontes: Produzido a partir de OGUCHI *et al.* (2011); CUCCHIELLA *et al.* (2015); ISILDAR *et al.* (2016); MOTTA (2018).

Conforme apresentado na Tabela 3, observa-se que a concentração de metais varia devido à diferente composição das PCI dos REEE. Isso pode ser explicado pelo uso de componentes SMD, sigla em inglês para dispositivos montados em superfície, que exigem o uso de substâncias nobres e com elevado nível de eficiência para possibilitar o funcionamento de equipamentos menores (CUCCHIELLA *et al.*, 2015).

Além disso, pelo desenvolvimento de PCI mais compactas, a concentração de metal por quilograma de PCI tende a ser maior. Por exemplo, ouro, prata, níquel, cobalto, cobre, estrôncio e bário são encontrados em maior concentração em PCI de celular do que de *desktops* (ISILDAR *et al.*, 2015).

Esta compactação dificulta a recuperação dos metais com elevado nível de pureza, muitas vezes exigido para a reutilização destes na indústria, por diferentes técnicas como as biohidrometalúrgicas (GHOSH *et al.*, 2015).

3.3 RECUPERAÇÃO DE METAIS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Processos de reciclagem das PCI estão em desenvolvimento através do estudo de novas técnicas e da combinação de técnicas já existentes para recuperação dos metais. Dentre estes processos se destacam os mecânicos, pirometalúrgicos, eletrometalúrgicos, hidrometalúrgicos, sumarizados no Quadro 1 (GHOSH *et al.*, 2015; ZHANG, XU, 2016).

Quadro 1. Processo empregados na recuperação de metais de REEE

	Mecânicos	Pirometalúrgicos	Hidrometalúrgicos
Definição	Separação mecânica dos materiais	Separação térmica de materiais	Lixiviação dos materiais de interesse entre as fases sólido/líquido
Características	Geralmente empregado como pré-tratamento. Técnicas: moagem, separação eletrostática e magnética, classificação granulométrica, e outros	Altas temperaturas (>1200°C); Obtenção de ligas de cobre fundido com outros metais, como ouro, escória e particulado; Técnicas: incineração, fusão e pirólise	Agente lixiviante pode ser ácido, alcalino ou salino; comumente utiliza-se água-régia (disponibiliza diversos metais no meio com elevado nível de pureza). Outros agentes são o tiosulfato, tiouréia e cianeto, a temperatura varia entre 10°C a 300°C;
Vantagens	Retirada de componentes que podem ser prejudiciais aos processos subsequentes, de interesse para reciclagem específica	Seletividade comparados aos processos mecânicos	Seletividade, comparados aos processos mecânicos e pirometalúrgicos; Economia de energia e controle do processo, comparado ao processo pirometalúrgico
Desvantagens	Dificuldade para desmontar peças compactas; tempo; seletividade	Emissão de gases tóxicos (dioxinas e furanos) devido à degradação térmica de polímeros que contém retardantes de chama; custo elevado pela demanda de energia	Custo relacionado à necessidade de insumos e de mão de obra especializada, comparado aos processos mecânicos; Gera efluentes tóxicos a depender do agente lixiviante usado, comparado aos processos pirometalúrgicos e mecânicos
Referências	MORAES, 2011; FUJITA <i>et al.</i> , 2014; GHOSH <i>et al.</i> , 2015; RAZI, 2016; RUAN, XU, 2016; LI, JIANG, XU, 2017; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017	CUI, ZHANG, 2008; SANTOS, SOUZA, 2010; MORAES, 2011; NAMIAS, 2013; FUJITA <i>et al.</i> , 2014; BIDINI <i>et al.</i> , 2015; EVANGELOPOULOS, KANTARELIS, YANG, 2015	CIMINELLI <i>et al.</i> , 2006 ; CUI, ZHANG, 2008; PARK & FRAY, 2009; MORAES, 2011; VEIT, JUCHNESKI, SCHERER, 2014; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017;

Além dos processos sumarizados no Quadro 1, a recuperação de metais de REEE pode ser realizada através da biohidrometalurgia, destacando-se a biolixiviação. Neste processo ocorre a solubilização de metais na interface sólido/líquido através da atividade metabólica de microrganismos que utilizam substratos inorgânicos como fonte de energia (GARCIA JÚNIOR, 1989).

Inicialmente utilizada em mineração, principalmente de cobre, a biolixiviação é estudada para aplicação em outras áreas, como obtenção de metais de baterias (SANTANA, 2016), REEE (BRANDL, BOSSHARD, WENGMANN, 2001; ISILDAR *et al.*, 2016; VERMULEN, NICOLAY, 2017) cabos (LAMBERT *et al.*, 2015), remediação de áreas contaminadas (FONTI, DELL'ANNO, BEOLCHINI, 2016) e tratamento de efluentes (CHEN *et al.*, 2016).

Esse processo, comparado aos hidrometalúrgicos, é mais econômico, visto que não requer consumo excessivo de insumos, e evita o uso de compostos perigosos que geram resíduos tóxicos (GARCIA JÚNIOR & URENHA, 2002). Comparado com os processos pirometalúrgicos, a biolixiviação se torna vantajosa por não emitir gases tóxicos como dioxinas e furanos, além do menor consumo energético (GARCIA JÚNIOR & URENHA, 2002).

A principal desvantagem desse processo é o tempo de reação, que dura em média de 3 a 15 dias, comparado aos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos que duram algumas horas (SANTANA, 2016). Silvas (2014) estudou a lixiviação de metais de PCI obsoletas utilizando o processo de biolixiviação, e ao comparar o tempo de reação, o processo hidrometalúrgico (8h) se mostrou vantajoso em comparação ao biohidrometalúrgico (4 dias).

Além disso, pode ser necessária a adaptação do microrganismo para aplicação em plantas com elevadas concentrações metálicas que podem ser tóxicas ao seu metabolismo (GARCIA JÚNIOR, 1989; KREBS *et al.*, 1997; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017).

3.4 BIOLIXIVIAÇÃO

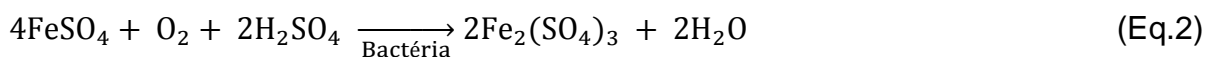
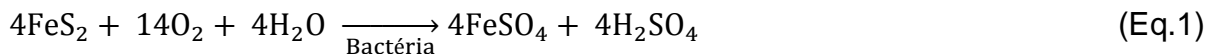
O fenômeno da biolixiviação, apesar de observado desde 1000 a.C., teve seu primeiro registro em 1670 na Espanha, quando identificada a solubilização de cobre

no Rio Tinto (MANCHEE, 1979). Apenas em 1947 o processo pôde ser detalhado, quando isolou-se a bactéria *Thiobacillus ferrooxidans*, mais tarde reclassificada como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, sugerindo sua aplicação para a recuperação de metal em minas onde não havia teor metálico no mineral suficiente para a técnica de fundição (COLMER & HINKLE, 1947; MANCHEE, 1979; KELLY & WOOD, 2000).

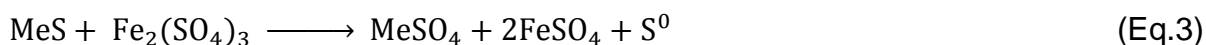
3.4.1 Mecanismos da Biolixiviação

A biolixiviação pode ocorrer de forma direta, quando o microrganismo ataca o sulfeto metálico, ou de forma indireta, quando subprodutos do metabolismo do microrganismo oxidam sulfetos metálicos, e pode ser intermediada por bactérias e fungos (GARCIA JÚNIOR, 1989).

O mecanismo direto envolve a interação do metal de interesse no metabolismo do microrganismo, que se liga diretamente à superfície metálica através de ligações de *van der waals* (BOSECKER, 1997; TAO, DONGWEI, 2014). A reação direta é descrita nas Equações 1 e 2:



O mecanismo indireto ocorre quando um subproduto do metabolismo do microrganismo oxida o metal de interesse, solubilizando-o, como descrito na Equação 3 (BOSECKER, 1997).



O íon férrico que fica disponível na solução é um poderoso oxidante (0,77V quando pH 2) e pode oxidar metais presentes no meio (Equação 3). Após ser reduzido a Fe^{2+} , o íon ferroso fica novamente disponível para ser oxidado a Fe^{3+} através da ação bacteriana (Equações 1 e 2), formando um ciclo $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ (ARSHADI, MOUSAVI, 2014; YAZICI, DEVICI, 2014), caracterizando dessa forma, uma vantagem do processo, que recicla o agente oxidante (íon férrico) gerando a economia de insumos.

3.4.2 Principais microrganismos utilizados na biolixiviação

Segundo estudo de Lee & Pandey (2012), as espécies de microrganismos mais utilizadas nos processos de biolixiviação de metais de PCI são as bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*.

Sulfobacillus thermosulfidooxidans é uma espécie de bactéria acidófila heterotrófica, que cresce preferencialmente em temperaturas de 50 a 55°C, e obtém energia através da oxidação de Fe^{2+} , S^0 , compostos reduzidos de enxofre (ILYAS *et al.*, 2007). Ilyas *et al.* (2007) recuperaram 81% de Ni, 89% de Cu, 79% de Al e 83% de Zn através da biolixiviação de REEE por *S. thermosulfidooxidans*.

Leptospirillum ferrooxidans é uma bactéria quimiolitotrófica, mesófila e oxida Fe^{2+} para obtenção de energia (SAND *et al.*, 1992). Bas, Devici e Yazici (2013) desenvolveram estudo sobre a biolixiviação de cobre de PCI de televisores por uma cultura mista de bactérias (*A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans* e *L. ferrooxidans*), e obtiveram resultados de até 84% de recuperação do metal.

A espécie *Acidithiobacillus thiooxidans* é capaz de reduzir enxofre elementar a sulfato, sendo que o enxofre pode ser produzido através da oxidação de sulfeto, que durante o metabolismo da bactéria é reduzido a ácido sulfídrico (MADIGAN, 2016). A biolixiviação de cobre de REEE por *A. thiooxidans* foi estudada por XIANG *et al.* (2010) e a recuperação alcançou 74,9%.

A. ferrooxidans se diferencia de *A. thiooxidans* por obter energia através da oxidação de sulfetos metálicos e também de íon Fe^{2+} (GARCIA JUNIOR, 1989).

3.4.2.1 *Acidithiobacillus ferrooxidans*

O Gênero *Acidithiobacillus*, descoberto em 1902 por Nathanson, possui a capacidade de crescer em ambientes com acidez entre pH 1,5-4,0, é resistente à presença de metais, e obtém energia através da oxidação de compostos reduzidos de enxofre (GARCIA JUNIOR, 1989; MADIGAN *et al.*, 2016).

A espécie *A. ferrooxidans* é uma proteobactéria mesófila, quimiolitotrófica e acidófila estrita (MADIGAN *et al.*, 2016). Esta espécie é gram-negativa não patogênica,

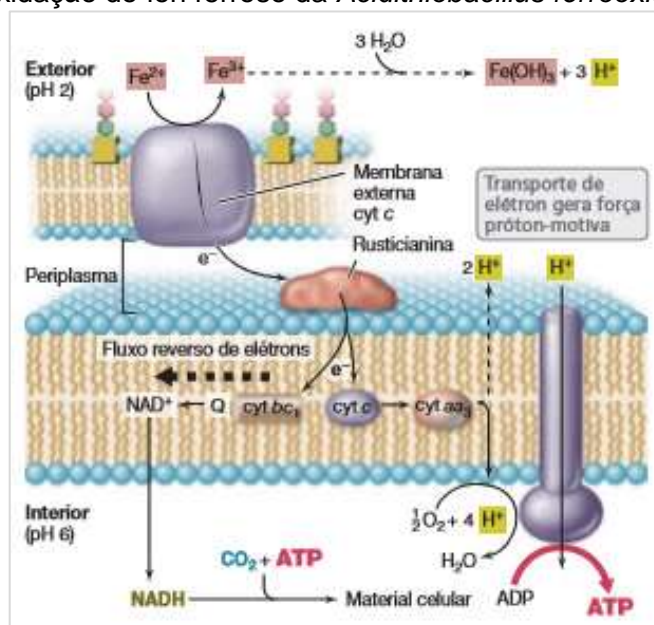
possui forma de bastonete e um flagelo polar, raramente ocorre em cadeias de tamanho reduzido, não produz esporos, e sua reprodução ocorre por divisão binária simples (GARCIA JUNIOR, 1989).

Essa bactéria, geralmente isolada de drenagens ácidas de minas, obtém energia a partir da oxidação de Fe^{2+} e compostos reduzidos de enxofre, gerando íon férrico e ácido sulfúrico, importantes agentes oxidantes (NEMATI *et al.*, 1998).

A *Acidithiobacillus ferrooxidans* foi a primeira espécie bacteriana descrita para a oxidação de sulfetos metálicos, sendo extensivamente utilizada nos processos de biolixiviação por ser tolerante à presença de metais pesados (MANCHEE, 1979; GARCIA JUNIOR, 1989; KELLY & WOOD, 2000). Estudos (WANG *et al.*, 2009b; YANG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2014) sobre biolixiviação por *A. ferrooxidans* foram realizados, e alcançaram a recuperação de até 99,9% de cobre.

No mecanismo direto, o transporte de elétrons da membrana externa à molécula de oxigênio nas bactérias da espécie *A. ferrooxidans* (Figura 1) ocorre rapidamente, devido ao potencial redutor de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de +0,77V (pH 2) (MADIGAN *et al.*, 2016).

Figura 1- Esquema da geração de energia a partir da oxidação do íon ferroso da *Acidithiobacillus ferrooxidans*



Fonte: MADIGAN *et al.* (2016).

Conforme observado na Figura 1, a geração de energia a partir da oxidação do íon ferroso segue os seguintes passos (GARCIA JÚNIOR, 1989; MADIGAN *et al.*, 2016):

- Na membrana externa o citocromo c promove a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} ;

- O elétron é transferido para a rusticianina, e o Fe^{3+} formado é imediatamente consumido para a formação de outros compostos na solução;
- O elétron passa para o citocromo c subsequente, e para o citocromo aa_3 ;
- O citocromo aa_3 reduz o oxigênio formando uma molécula de água;
- O ATP é então sintetizado na membrana citoplasmática.

As Equações de 4 a 6 resumem as reações que ocorrem na formação de ATP por *A. ferrooxidans* ao oxidar o íon ferroso (NEMATÍ *et al.*, 1998; MADIGAN *et al.*, 2016):



O citoplasma apresenta pH por volta de 6, enquanto que no periplasma o pH é volta de 2, formando, naturalmente, um gradiente de prótons que impulsiona as reações descritas nas Equações 5 e 6 (GARCIA JÚNIOR, 1989).

A formação de NADH dá-se pelo ciclo de Calvin, pois energia é doada pelo íon ferroso oxidado, e essa é consumida nas reações do fluxo reverso de elétrons, assim é obtido o poder redutor para fixação de CO_2 atmosférico (NEMATÍ *et al.*, 1998).

A atividade desta espécie é geralmente medida pelo consumo do íon ferroso (Fe^{2+}) e pela formação de íon férrico (Fe^{3+}), que possui coloração avermelhada permitindo detecção visual imediata, pois para produzir material celular a bactéria necessita oxidar quantidades elevadas de íon ferroso (MADIGAN *et al.*, 2016). Para a formação de ATP são consumidas cerca de 14kcal, sendo que na oxidação de Fe^{2+} são produzidos apenas 7kcal/mol, assim, para a formação de 1mol de ATP, utilizado na fixação de CO_2 atmosférico, é necessária a oxidação de 2mol de Fe^{2+} (TOUVINEN; KELLY, 1973).

3.4.3 Parâmetros de monitoramento do processo de biolixiviação bacteriana a partir de placas de circuito impresso

A atividade bacteriana e o processo de biolixiviação podem ser influenciados por fatores físico-químicos e microbiológicos. Dentre tais fatores estão a concentração de substrato e de nutrientes, a temperatura, a disponibilidade de dióxido de carbono e oxigênio, a presença de substâncias que possam inibir a atividade bacteriana e a adaptação da bactéria. Outros fatores são as características do substrato e do método utilizado, utilizando-se frequentemente como parâmetros de controle o pH e concentração de ferro (BOSECKER, 1997; BRANDL, 2001).

Na

Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos em estudos de biolixiviação e os parâmetro de monitoramento utilizados, que podem demonstrar influências no crescimento microbiológico.

Tabela 4 - Taxa de recuperação de metais através da biolixiviação de resíduo de equipamentos eletroeletrônicos e os parâmetros de controle

Microrganismo	Metal (eficiência) – Tempo de reação	Parâmetros de controle	Fonte
<i>A. ferrooxidans</i> , <i>A. thiooxidans</i>	Cu, Al, Ni, Zn (>90%) – 7 dias	pH	BRANDL, BOSSHARD, WENGMANN, 2001
<i>A. ferrooxidans</i>	Cu (99,9%) – 9 dias	pH, Eh	WANG <i>et al.</i> , 2009b
<i>A. ferrooxidans</i>	Cu (99,9%) – 3 dias	pH, [Fe ²⁺]	YANG <i>et al.</i> , 2009
<i>A. thiooxidans</i>	Cu (74,9%) – 15 dias	pH, [Fe ²⁺]	XIANG <i>et al.</i> , 2010
<i>A. ferrooxidans</i> , <i>A. thiooxidans</i>	Cu (99,9%) – 15 dias	pH, [Fe ²⁺]	XIANG <i>et al.</i> , 2010
<i>At. ferrooxidans</i> , <i>L. ferrooxidans</i> , <i>At. Thiooxidans</i>	Cu (89%) – 4 dias	pH, [Fe ²⁺]	BAS; DEVICI; YAZICI, 2013
<i>Acidithiobacillus sp.</i>	Cd (100%), Cu (>90%), Zn (68%), Ni (58%) – 15 dias	pH	KARWOWSKA <i>et al.</i> , 2014
<i>A. ferrooxidans</i>	Cu (96,8%), Zn (83,8%), Al (75%) – 3 dias	pH, Eh	YANG <i>et al.</i> , 2014

Fonte: Autoria própria.

Na

Tabela 4 pode-se observar que dentre os parâmetros de monitoramento, o pH é o mais utilizado e o cobre o principal metal extraído.

3.4.3.1 pH

O pH é o principal parâmetro de controle da atividade bacteriana, pois influencia tanto no crescimento bacteriano quanto na solubilização do metal, e até na adesão da bactéria à superfície do substrato (BOSECKER, 1997; ROHWERDER *et al.*, 2003). Diao *et al.* (2014) demonstraram que para *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*, quando em soluções com pH próximo de 2 a adesão é maior, e quanto maior o valor do pH menor a adesão. A *A. ferrooxidans* tem sua faixa de pH ótimo entre 1,5-3,5, enquanto que a oxidação de Fe^{2+} ocorre principalmente na faixa de pH entre 2-2,5 (BOSECKER, 1997).

Yang *et al.* (2009) estudaram a influência do pH na biolixiviação de cobre por *A. ferrooxidans* e constataram que o pH entre 1,5-1,7 seria o ideal para otimizar a taxa de recuperação do metal, valores acima limitariam a solubilização de cobre do substrato. Xiang *et al.* (2010) também sugerem que pH fique próximo de 1,5.

Quanto à atividade bacteriana, Nemati *et al.* (1998) mostram que valores de pH acima de 3,5 e abaixo de 1,2 podem inibir o crescimento de *A. ferrooxidans*. Além disso, o sistema para produção de ATP de *A. ferrooxidans* a partir de uma força próton-motiva ocorre pela diferença de pH entre a região periplasmática (valores próximos de 2) e citoplasmática (pH entre 5,5 e 6) (GARCIA JÚNIOR, 1989; MADIGAN *et al.*, 2016).

3.4.3.2 Temperatura

A faixa de temperatura para o crescimento da *A. ferrooxidans* fica entre 28-40°C, sendo que autores sugerem que a faixa ótima esteja entre 28-30°C (Tabela 3) (BOSECKER, 1997).

Tabela 5 - Faixa de temperatura ótima encontradas em diferentes estudos

Fonte	Temperatura
BOSECKER, 1997	28-30°C
RIBEIRO <i>et al.</i> , 2011	30°C
KELLY & WOOD, 2000	30-35°C
HAGSHENAS <i>et al.</i> , 2009	33°C

Fonte: Autoria própria.

Segundo Nemati *et al.* (1998), o valor de temperatura ótima para o crescimento de *A. ferrooxidans* está diretamente ligado ao pH da solução, sendo que quanto maior o valor do pH menor a temperatura que deverá ser empregada.

Temperaturas acima de 40°C podem desnaturar a célula, e temperaturas abaixo de 5°C podem promover a gelificação da membrana, inibindo o crescimento de *A. ferrooxidans* e a extração de metais decrescerá (GARCIA JÚNIOR, 1989; BOSECKER *et al.*, 1997; NEMATI *et al.*, 1998; MADIGAN *et al.*, 2016).

A temperatura também influencia nas reações de redução do íon férrico, e consequente dissolução dos metais, e segundo Bosecker (1997) a faixa ótima está entre 28°C e 30°C.

3.4.3.3 Potencial de oxirredução (Eh)

O potencial de oxirredução (Eh) no monitoramento da atividade bacteriana de *A. ferrooxidans* é determinado pela oxidação de íons ferrosos (Fe^{2+}), e pode ser descrito pela equação de Nernst (Equação 7), onde valores acima do potencial de equilíbrio (+0,75V) denotam a formação de íon férrico, e valores abaixo a de íon ferroso (SILVAS, 2014). É um parâmetro relacionado com a razão entre os íons de ferro, conforme pode ser descrito pela Equação 7.

$$Eh = 0,75 - \frac{2,3003RT}{F} \cdot \log \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} \quad (\text{Eq.7})$$

Onde,

Eh = potencial de oxirredução na solução (V)

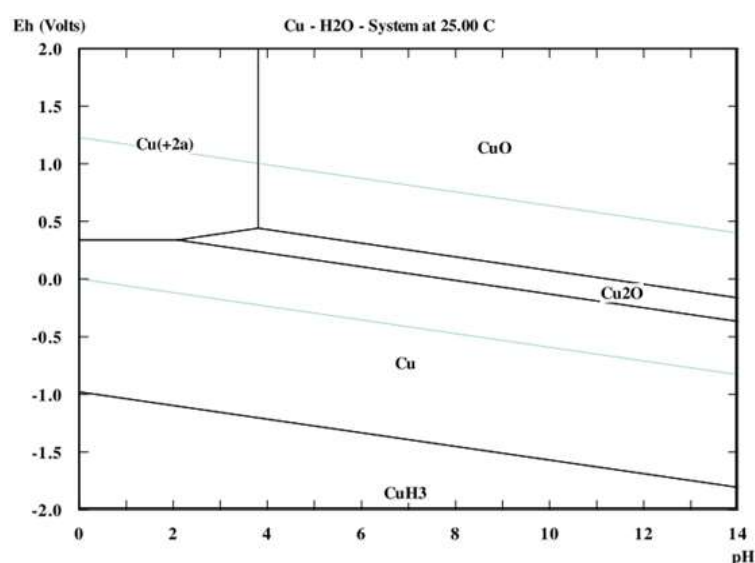
R = constante dos gases ($\frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$)

T = temperatura (K)

$F = \text{constante de Faraday } \left(\frac{J}{\text{mol.V}}\right)$

O potencial de oxirredução mede a tendência da solução de oxidação ou redução, e na lixiviação de metais esta medida se relaciona diretamente com o pH, como mostra a Figura 2 (POURBAIX, 1966)

Figura 2 - Diagrama de Pourbaux Cu-H₂O a 25°C



Fonte: Moraes (2011).

O exemplo de Diagrama de Pourbaix (Figura 2), que demonstra o equilíbrio eletroquímico para o sistema cobre-água a 25°C, evidencia a relação do Eh e pH na lixiviação de cobre, e mostra que a estabilidade da forma dissolvida deste metal (Cu²⁺) depende da manutenção destes parâmetros em pH de 0 a 4, e Eh entre 0,4V e 2,0V (MORAES, 2011).

3.4.3.4 Disponibilidade de oxigênio e dióxido de carbono

A. ferrooxidans é uma bactéria aeróbia, sendo assim possui o oxigênio como aceptor final de elétrons na redução do íon ferroso (MADIGAN *et al.*, 2016). Brandl (2001) e Yamane (2012) sugerem que para ensaios em bancada, a manutenção de rotação em frascos nos quais pretenda-se promover a biolixiviação submetidos à rotação acima de 170rpm pode ser suficiente para introduzir O₂ no meio. Além da técnica de

frascos agitados, outras formas de introduzir oxigênio na solução são aeração, e uso de agitadores magnéticos e misturadores rotativos (BOSECKER, 1997).

Como organismos autotróficos, *A. ferrooxidans* utiliza moléculas de CO₂ para o anabolismo celular, sendo esse indispensável para que a bactéria continue desempenhando suas funções (BRANDL, 2001).

3.4.3.5 Densidade de polpa

A densidade de polpa pode ser definida como a massa de REEE por volume de solução (ISILDAR *et al.*, 2016). Yamane (2012) e Yang *et al.* (2014) estudaram a influência da densidade de polpa sobre a biolixiviação de cobre por *A. ferrooxidans*. Constataram que quanto maior a densidade de polpa na solução menor a taxa de biolixiviação, e definiram 15g.L⁻¹ como a densidade de polpa ideal considerando as condições que foram testadas.

A partir dos estudos citados pode-se concluir que a alcalinidade do material e toxicidade dos metais pode influenciar no crescimento bacteriano. Dessa forma, nestes casos, para baixas densidades de polpa a taxa de biolixiviação tende a ser maior.

3.4.3.6 Volume de solução oxidada de cultivo

A solução oxidada de cultivo, solução contendo o meio de cultura e o microrganismo, na qual todo o Fe²⁺ já foi oxidado a Fe³⁺ indicando que o crescimento bacteriano atingiu seu limite pela disponibilidade de substrato, é utilizada como inóculo bacteriano para os ensaios de biolixiviação (YAMANE; ESPINOSA; TENÓRIO, 2013).

Yamane (2012) estudou a influência da concentração de solução oxidada de cultivo na biolixiviação de metais de PCIs por *A. ferrooxidans* e observou que em testes com concentração de 10% de solução oxidada o crescimento bacteriano era favorecido, considerando os volumes testados (5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60% v/v).

3.4.3.7 Disponibilidade de nutrientes

Os organismos quimiolitotróficos utilizam apenas compostos inorgânicos para obtenção de elétrons que são usados na fixação de CO₂ atmosférico e manutenção das condições ideais da célula (MADIGAN *et al.*, 2016). Para o crescimento de *A. ferrooxidans* são utilizadas variações de meios de cultura contendo sais de amônia, fosfato e magnésio, além de compostos de enxofre (BRANDL, 2001; YAMANE, 2012).

O meio de cultura T&K é o meio mais utilizado para o crescimento de *A. ferrooxidans*, possui íon ferroso e sais de N, Mg e P como fonte de energia, e pH próximo de 1,8 (SANTANA, 2016). Outro meio de cultura utilizado é o 9K, que possui como principal fonte de energia o enxofre elementar e sais de N, Mg e P, o pH é próximo de 2,8 (GARCIA JÚNIOR, 1989).

O pH do meio T&K (pH ~1,8) impede a formação de precipitados de ferro (jarosita) que normalmente ocorre no meio 9K, e que prejudicam o processo de biolixiviação (GARCIA JÚNIOR, 1989).

3.4.3.8 Concentração de íon ferroso e íon férrico

A presença de íon ferroso favorece o crescimento de *A. ferrooxidans* por meio da sua oxidação a íon férrico, sendo um dos meios da bactéria obter energia (GARCIA JR, 1989; NEMATÍ *et al.*, 1998; YANG *et al.*, 2009; YAMANE, 2012).

O íon férrico é o principal agente oxidante no mecanismo indireto de lixiviação bacteriana de metais, sendo sua concentração determinante para as taxas de solubilização de metais por *A. ferrooxidans*. Porém, concentrações elevadas deste íon podem inibir a atividade microbiana, pois reduz a disponibilidade de oxigênio e dióxido de carbono, essenciais para o desenvolvimento do processo (GARCIA JR, 1989; NEMATÍ *et al.*, 1998; DEVECI & PHILIPS, 2010).

Yamane (2012) determinou a concentração de 6,75 g.L⁻¹ de íon ferroso como ótima para a biolixiviação. Xiang *et al.* (2010) sugerem que a concentração inicial de Fe²⁺ seja de 9 g.L⁻¹ para que ocorra a maior taxa de biolixiviação sem precipitados de jarosita, composto de sulfato de ferro e sais minerais, que pode diminuir a taxa de recuperação metálica.

3.4.3.9 Concentração de metais

Durante a biolixiviação, a concentração de metais solubilizados aumenta de acordo com o tempo de reação, e, caso a concentração do metal alcance um nível tóxico para a bactéria, o crescimento desta pode ser inibido, influenciando na extração final de metais (NAMIAS, 2013; MADIGAN *et al.*, 2016).

A espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* apresenta resistência à zinco ($9,8 \text{ g.L}^{-1}$), cobalto ($10,02 \text{ g.L}^{-1}$), manganês ($9,89 \text{ g.L}^{-1}$), cobre ($10,17 \text{ g.L}^{-1}$), alumínio ($9,98 \text{ g.L}^{-1}$), cromo ($5,20 \text{ g.L}^{-1}$) e urânio ($2,38 \text{ g.L}^{-1}$) naturalmente (GARCIA JÚNIOR, 1989). Segundo Bosecker (1997) alguns microrganismos, entre eles *A. ferrooxidans*, podem tolerar elevadas concentrações de metais, como 50 g.L^{-1} Ni, 55 g.L^{-1} Cu e 112 g.L^{-1} Zn.

Estudos (ILYAS *et al.*, 2007; YAMANE, 2012; ARSHADI & MOUSAVI, 2014) mostram que a bactéria pode ser adaptada gradualmente à crescentes concentrações metálicas, tolerando a presença de íons anteriormente tóxicos ao crescimento do microrganismo, e assim, aumentando a taxa de recuperação metálica.

3.4.4 Efeitos inibitórios e/ou deletérios na atividade bacteriana

A diminuição ou ausência de atividade microbiana podem ser resultantes de dois tipos de efeitos que substâncias tóxicas, geralmente exógenas, e/ou fatores expostos no item 3.6.3 podem exercer sobre a população microbiológica: efeito inibitório e efeito deletério (NASCIMENTO, 2012).

O efeito inibitório, resultante da ação microbiostática, é denotado pelo bloqueio da multiplicação celular do microrganismo (por ligação reversível aos ribossomos, inibindo a síntese proteica), e conseqüente morte lenta da população microbiana (MADIGAN *et al.*, 2016). Quando expostos a condições favoráveis ao crescimento bacteriano, os microrganismos voltam a se reproduzir e a população a crescer (NASCIMENTO, 2012; TIMENETSKY, 2017).

O efeito deletério, resultante da ação microbiocida, é caracterizado pela perda irreversível da capacidade de reprodução dos microrganismos, e conseqüente morte, rapidamente notada, da população microbiana (MADIGAN *et al.*, 2016).

Mesmo que colocados em um ambiente altamente favorável à reprodução estes não teriam mais a capacidade de se reproduzir (NASCIMENTO, 2012; TIMENETSKY, 2017)

O tamanho da população (quantidade de células), o tempo de exposição do microrganismo à substância tóxica, e o tipo de substância, são os principais fatores que influenciam em qual efeito ocorrerá, bem como os fatores físico-químicos da solução (NASCIMENTO, 2012; MADIGAN *et al.*, 2016; TIMENETSKY, 2017).

As substâncias tóxicas podem agir de diferentes maneiras: alteração da permeabilidade da membrana, causando vazamento do conteúdo celular; danos às proteínas, resultando na desnaturação das células; danos ao DNA, que causam falhas no processo de reprodução (NASCIMENTO, 2012; MADIGAN *et al.*, 2016).

Componentes de placas de circuito impresso podem exercer influência na atividade bacteriana. Segundo Nascimento (2012), os metais representam um tipo de substância que, ao depender da concentração, podem ser tóxicos ao microrganismo que está em contato, e causam a desnaturação proteica, sendo geralmente bacteriostáticos.

Alguns elementos são tóxicos à *A. ferrooxidans* mesmo em baixas concentrações, como prata ($0,001\text{g.L}^{-1}$), mercúrio ($0,0201\text{g.L}^{-1}$) e molibdênio ($0,096\text{g.L}^{-1}$) (GARCIA JÚNIOR, 1989). Yan *et al.* (2017) estudaram a tolerância de *A. ferrooxidans* – BYQ-12 a arsênio no processo de biolixiviação, e observaram que a bactéria tolerava até $4,157\text{g.L}^{-1}$ de arsenito e $8,891\text{g.L}^{-1}$ de arseniato.

Xin *et al.* (2012) pesquisaram a biolixiviação de zinco e manganês de baterias, e notaram que com o aumento da densidade de polpa havia um decréscimo na eficiência da biolixiviação devido à liberação de matéria alcalina que inibia a atividade das bactérias *Alicyclobacillus sp.* e *Sulfobacillus sp.*

Valix (2017) observou que a presença de retardantes de chama bromados nas resinas epóxi das PCI as tornam tóxicas para os microrganismos em concentrações elevadas.

Os capacitores presentes nas PCI dos EEE podem conter além de tântalo – metal terra rara – as bifenilas policloradas (PCB), que podem apresentar efeitos tóxicos

para os microrganismos por alterar a permeabilidade da célula (TORMA, ITZKOVITCH, 1976; GARLAPATI, 2016; VALIX, 2017).

Lambert (2015) discute que a alcalinidade relativa à presença de polímeros favorece o consumo da acidez, podendo limitar e até inibir a biolixiviação de cobre de cabos por *A. ferrooxidans*. Além disso, no estudo também é salientado que o aumento de temperatura e consequente aumento na cinética das reações também faz com que a acidez seja consumida rapidamente, sendo outro fator determinante para a biolixiviação.

A salinidade também é outro importante fator que pode influenciar na atividade bacteriana, Diao *et al.* (2015) confirmaram em seu estudo que a salinidade influencia na produção de biopolímeros, dentre eles substâncias essenciais para o metabolismo de *A. ferrooxidans*, bem como para o desempenho da biolixiviação, além disso, com o aumento da salinidade aumenta a repulsão entre as células bacterianas e a superfície do substrato.

Considerando a presença de metais e de materiais alcalinos na composição de PCI, alguns autores sugerem que o tempo gasto no processo de biolixiviação de metais com *A. ferrooxidans* é dispendioso, comparado ao tempo de crescimento bacteriano, possivelmente pela presença de componentes que contenham substâncias inibidoras e/ou deletérias à bactéria.

Bryan *et al.* (2015) destacam que ainda não se sabe qual componente da PCI pode inibir a biolixiviação, impedindo o desenvolvimento do processo e deixando-o desinteressante para a indústria.

Rodrigues *et al.* (2015), em seu estudo sobre a extração de cobre de PCIs através da ação da bactéria *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, sugerem que a presença de polímeros e fibra de vidro contribuem para uma cinética mais lenta das reações, pois aumentam o tempo de difusão das substâncias, agindo como um obstáculo, mesmo com o material cominuído.

Brandl, Bosshard e Wangmann (2001), ao estudarem a solubilização de metais de resíduo de equipamentos eletroeletrônicos pelas bactérias *A. thiooxidans* e *A. ferrooxidans*, e pelos fungos *Aspergillus niger* e *Penicillium simplicissimum*,

observaram que a alcalinidade do material influenciou nos resultados da biolixiviação por alterar o pH a valores acima do valor ótimo para crescimento dos microrganismos, além disso salientou que apesar dos microrganismos estudados apresentarem resistência à altas concentrações de metais, o resíduo eletroeletrônico apresenta certa toxicidade à eles quando não adaptados.

Ilyas *et al.* (2007) salientam que o REEE é alcalino, porém ainda não foi descoberto quais componentes que influenciam essa característica. Em seu estudo sobre a biolixiviação de metais utilizando *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* e uma bactéria heterotrófica acidófila não identificada (A1TSB), observaram que as partes não metálicas também contribuem para o aumento do pH durante o processo, apesar de

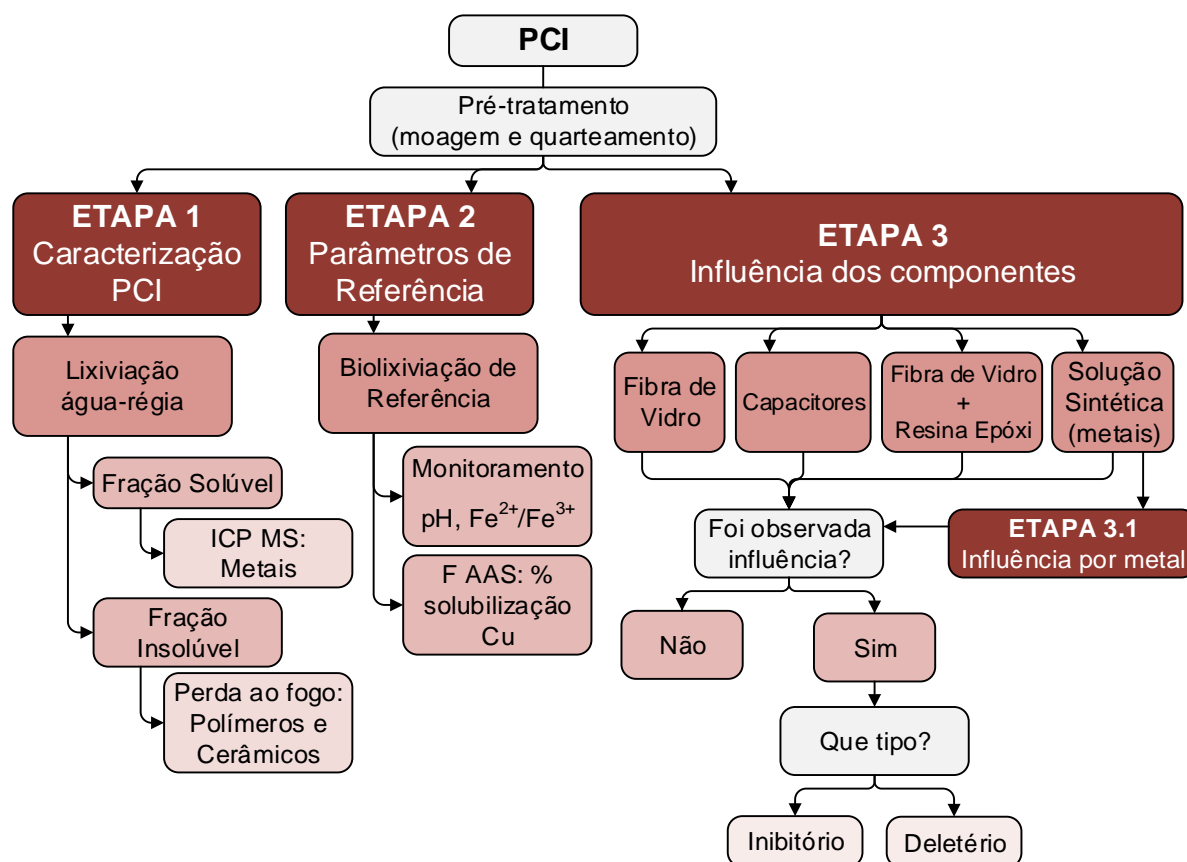
Diante do exposto, a análise da influência isolada dos componentes presentes em placas de circuito impresso, sugeridos em diferentes estudos como obstáculo para a evolução da escala laboratorial para comercial da biolixiviação, como forma de tratamento de REEE, se faz necessária.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa possui caráter aplicado em relação à sua finalidade, é explicativa com relação aos objetivos e buscou por meio da experimentação avaliar quais os componentes de PCI de *tablets* influenciam no crescimento de *A. ferrooxidans*-LR. Além do emprego de pesquisa bibliográfica, houveram experimentos laboratoriais como ambiente de investigação e coleta de dados.

O procedimento experimental foi realizado seguindo três etapas. A primeira se deu pela caracterização das PCI de *tablets*, e a segunda pelo teste da biolixiviação de cobre das amostras de PCI de *tablets* para determinação dos valores dos parâmetros de processo para as etapas subsequentes. Em sequência, determinou-se a ocorrência de influência de componentes de PCI isoladamente no crescimento de *A. ferrooxidans*-LR, e, então, se a influência foi inibitória ou deletéria. A Figura 3 resume as etapas executadas, detalhadas nos tópicos a seguir.

Figura 3 - Diagrama de blocos das etapas metodológicas.



Legenda: PCI - Placas de circuito impresso; ICP MS - Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado; FAAS - Espectrômetro de absorção atômica com atomização com chama.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE TABLETS

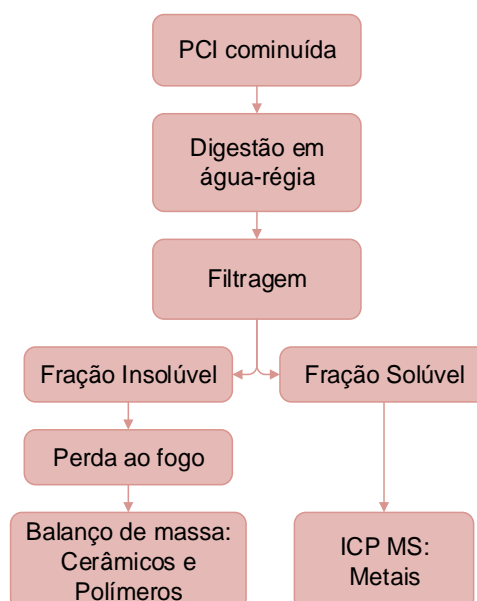
Adotou-se placas de circuito impresso de *tablets* como material de estudo por se tratar de um REEE de geração recente, visto que começaram a ser comercializados no Brasil em 2010 (IDC, 2014), formando juntamente com *laptops* e *smartphones* o grupo de novos REEE. Segundo Tesfaye *et al.* (2017), apesar de ser um grupo de produtos relativamente novo e ainda não tenham acumulado grandes quantidades serão a reciclagem mais lucrativa de REEE. Equipamentos com menos tempo de mercado, como é o caso dos *tablets*, ainda carecem de estudos tanto de caracterização quanto de reciclagem (MARTINHO *et al.*, 2017).

Dessa forma, foram empregados aproximadamente 1,4 kg de PCI proveniente de lote misto, obtidas por meio de empresas de assistência técnica e de consumidores.

4.2 ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE TABLETS

A primeira etapa teve por objetivo determinar a composição das PCI, e foi realizada por meio da abertura das amostras de PCI cominuídas em água régia, conforme apresentado no diagrama de blocos da Figura 4.

Figura 4 - Diagrama de blocos da Etapa 1 de caracterização das placas de circuito impresso de *tablets*



Legenda: PCI - Placas de circuito impresso; ICP MS - Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os detalhes dos processos indicados na Figura 4 serão apresentados a seguir.

4.2.1 Processamento mecânico das placas de circuito impresso de *tablets*

O processamento mecânico das placas de circuito impresso de *tablets* foi realizado no Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção (Lemac) da Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes) em setembro de 2017.

As PCI obtidas foram submetidas ao corte em guilhotina manual, resultando em frações de aproximadamente 1cm², com o objetivo de adequar o tamanho à abertura do moinho. Para que fossem trituradas, adicionou-se cerca de 40g de PCI fracionadas no moinho de pratos vibratórios por 60 segundos de ciclo de funcionamento (Figura 5A e 5B).

Figura 5 – Pré-tratamento mecânico das PCI de *tablet* obtidas.



Legenda: A – Amostra guilhotinada posicionada no moinho de pratos vibratórios. B – Classificação granulométrica da amostra cominuída.

Fonte: Acervo pessoal.

Após esse procedimento, o material cominuído foi classificado pelo tamanho das partículas em peneiras da marca “Granutest”, de abertura 1,2mm, até que a fração triturada fosse depositada na base do conjunto de peneiras. O material retido na peneira (maior granulometria) foi novamente submetido à cominuição em moinho de pratos vibratórios.

Essa etapa é essencial para que o metal seja liberado e as reações aconteçam, Yamane (2012) observou que em partículas de granulometria superior a 2mm a digestão de metais não era completa. O material cominuído e separado granulometricamente ($< 2\text{mm}$) foi homogeneizado e quarteado em amostras de aproximadamente 3-4g para utilização nas etapas seguintes.

4.2.2 Digestão em água-régia

O ensaio teve por objetivo a caracterização abertura da amostra por meio da digestão dos metais presentes nas amostras de PCI cominuída, e foi realizada no Laboratório de Caracterização Ambiental de Resíduos (LACAR/UFES), em triplicata, no em setembro de 2017.

Para o preparo da água-régia foram misturados os ácidos nítrico e clorídrico na proporção 1:3, após destilação dos mesmos em destilador da marca Bergho, modelo Distillacid BSB-939-IR no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA/LabPetro).

A essa solução foram adicionadas as 3g das amostras de PCI cominuídas e classificadas, na proporção 1:20, conforme pode ser visualizado na Figura 6. Com a intenção de evitar a perda de solução por evaporação, a suspensão foi imediatamente coberta com vidro relógio. Para facilitar o contato da amostra com o agente lixiviante, a suspensão foi mantida sob agitação manual ocasional por 24h de tempo de reação (PARK & FRAY, 2009).

Figura 6- Digestão em água-régia (triplicata e branco)



Fonte: Acervo pessoal.

Após o tempo de reação, toda a suspensão foi então filtrada em papel filtro de porosidade 125mm, tendo o conjunto de filtração passado por lavagem com água ultrapura para melhorar a eficiência da filtragem. Finalmente, o papel de filtro

contendo a fração insolúvel foi levada a estufa (marca Logen Scientific) em cadinho cerâmico por 48h a 70°C. Para esclarecimento, antes do processo de filtragem o conjunto papel de filtro e cadinho tiveram seus aferidos em balança analítica (Quimis/Q-500L210C).

Após conferir que o conjunto cadinho e papel de filtro contendo a suspensão alcançou peso constante na etapa de secagem (48h), todo o conjunto foi transferido para dessecador para esfriamento sob atmosfera isenta de umidade, e finalmente o conjunto teve seu peso novamente aferido em balança analítica, seguindo posteriormente para ensaio de perda ao fogo.

A fração solúvel da digestão, chamada aqui de lixívia, foi avolumada em balão volumétrico para 250mL. Após homogeneização da solução, alíquotas de 15mL foram retiradas e armazenadas em tubos Falcon para posterior quantificação dos metais em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS), especificado no subtópico 4.5.3 - Análise quantitativa de metais. Foram analisados os seguintes metais: Cu, Al, Fe, Ni, Sn, Mn, Pb, Zn, Au, Ag, Pt, Sr.

4.2.3 Ensaio de perda ao fogo

Para a determinação das frações polimérica (orgânica) e cerâmica (inorgânica) das frações insolúveis resistentes ao ensaio de digestão em água régia, foi realizado o ensaio de perda ao fogo no Lemac/Ufes.

Para tal, submeteram-se os cadinhos com o papel filtro secos em estufa e com pesos já aferidos em mufla (marca Elektro, modelo Linn Elektro Therm) por um período de 2h mantidos a 800°C. Após esse período, a mufla foi ajustada para temperatura de 100°C para resfriamento adequado do cadinho. Atingida essa temperatura, o cadinho foi então transferido para dessecador para esfriamento sob condições de ausência de umidade, quando finalmente o cadinho contendo as cinzas teve seu peso aferido em balança analítica. As massas finais desconsideram o peso do cadinho e do papel de filtro.

Assim, calculou-se o balanço de massa seguindo as Equações 8 e 9:

$$M = M_i - C - P \quad (\text{Eq. 8})$$

$$C = M_{ff} - M_{fi} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde,

M: massa fração metálica (g);

Mi: massa inicial amostra seca em estufa (g);

C: massa fração cerâmica (g);

P: massa fração polimérica (g);

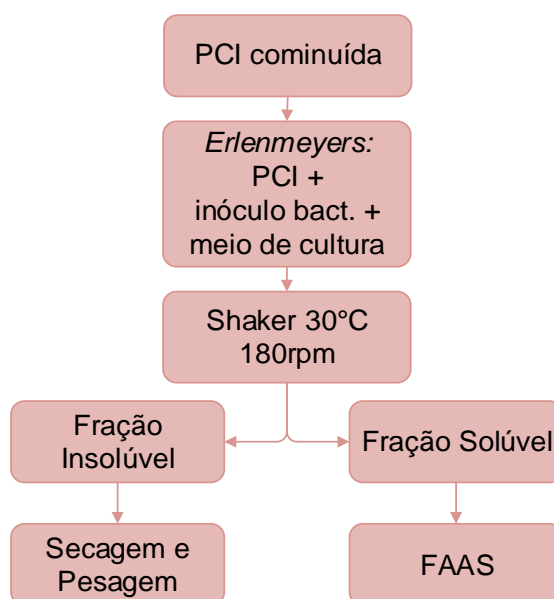
Mfi: massa amostra retida no papel de filtro (g);

Mff: massa amostra após perda ao fogo (g).

4.3 ETAPA 2 - ENSAIO DE BIOLIXIVIAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO

A Etapa 2 foi executada para que se pudesse obter os valores dos parâmetros de monitoramento pH e concentração de Fe^{2+} , além da densidade de polpa a ser utilizada através da taxa de biolixiviação de cobre, por 5 dias, para realização das etapas subsequentes, seguindo a sequência descrita na Figura 7.

Figura 7 - Diagrama de blocos da Etapa 2 de ensaio de biolixiviação para determinação dos parâmetros de processo.



Legenda: PCI - Placa de circuito impresso; F AAS - Espectrômetro de absorção atômica com atomização com chama.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados obtidos nesta etapa serviram de parâmetro para as etapas seguintes, uma vez que a bactéria utilizada havia sido previamente adaptada a outro tipo de PCI (computadores) e não se conhecia o comportamento com PCI de *tablets*.

4.3.1 Microrganismo

A bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR, gentilmente doada pelo Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) da Universidade de São Paulo (USP), coordenado pelo Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório e pela Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa, estava adaptada à 30g.L⁻¹ de PCI de computadores. Esta linhagem (LR) foi isolada do licor de lixiviação de minério de urânio na mina de Lagoa Real, no estado da Bahia (GARCIA JÚNIOR, 1989).

Para a manutenção do inóculo bacteriano realizou-se repique bacteriano a cada três meses (desde sua obtenção) em meio T&K, cuja composição é apresentada na Tabela 6. O meio de cultura T&K é composto por duas soluções, A e B (Tabela 6), aciduladas com H₂SO₄ 5M até pH 1,8, e esterilizadas separadamente (TUOVINEN & KELLY, 1973).

Tabela 6 - Composição das soluções A e B para meio de cultura T&K.

	Solução A	Solução B
(NH ₄) ₂ .SO ₄	0,625g.L ⁻¹	
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,625g.L ⁻¹	
K ₂ HPO ₄	0,625g.L ⁻¹	
FeSO ₄ . 7H ₂ O		166,5g.L ⁻¹

Fonte: Touvinen, Kelly (1973).

A solução A foi esterilizada previamente em autoclave a 120°C durante 30 minutos e 1atm, junto com os outros materiais utilizados no processo (ponteiras, kit de filtração, *Erlenmeyers*). Já a solução B foi esterilizada através de filtração com o kit de filtração em membrana filtrante de 0,45µm (marca Millipore) com o auxílio de bomba a vácuo.

Misturou-se as soluções no momento do repique em proporção 4:1, e então adicionou-se 10mL de cultura estoque aos *Erlenmeyers*. Estes foram posteriormente incubados em *shaker*, (modelo TE-4200, marca Tecnal) a 30°C com velocidade de rotação de 180rpm.

A solução foi mantida nestas condições até sua mudança de coloração, de esverdeado para avermelhado (momento de virada), que representa a oxidação do

íon ferroso a íon férrico, denotando o crescimento bacteriano (MASCARIN, 1999), o que ocorreu em aproximadamente três dias. A solução oxidada de cultivo (ou cultura estoque) obtida foi armazenada a 4°C até o próximo repique.

4.3.2 Procedimento experimental do ensaio de biolixiviação para determinação dos parâmetros de processo

No ensaio de biolixiviação determinou-se o percentual de extração de metais, em especial, o cobre, a variação de pH diária, a duração do processo, e a concentração de Fe^{2+} durante cinco dias, que serviram como parâmetro para o controle das etapas seguintes.

O ensaio foi realizado em triplicata para três densidades de polpa, 5, 15 e 30g.L⁻¹, resultando em nove amostras. Foram utilizados *Erlenmeyers* de 250mL de capacidade nominal, nos quais foram adicionados 200mL de meio T&K, 10% (v/v) de inóculo bacteriano (solução oxidada de cultivo) e a polpa na densidade a ser testada.

As análises foram realizadas em concomitância com o controle abiótico (polpa e meio de cultura) e o branco (inóculo bacteriano e meio de cultura), a fim de comparar os resultados e avaliar a ocorrência e eficiência da biolixiviação.

Os frascos foram posicionados em *shaker* modelo TE-4200, da marca “Tecnal”, com rotação de 180rpm a 30°C, condições ótimas determinadas por Yamane (2012) em estudo de biolixiviação com *A. ferrooxidans*-LR em placas de circuito impresso de computadores obsoletos.

Retirou-se alíquotas de 15mL das amostras diariamente para determinação da concentração de metais, que foram repostas com água ácida estéril (solução de ácido sulfúrico com pH 1,8). Estas alíquotas foram centrifugadas (centrífuga marca Solab, modelo SL-700) durante 30min a 3500rpm para a separação da fase sobrenadante.

A reposição com água ácida ocorreu com o objetivo de manter as taxas de transferência de massa, uma vez que a rotação inicial (180rpm) foi mantida durante todo o ensaio. O meio T&K não foi utilizado como solução de reposição pois assim

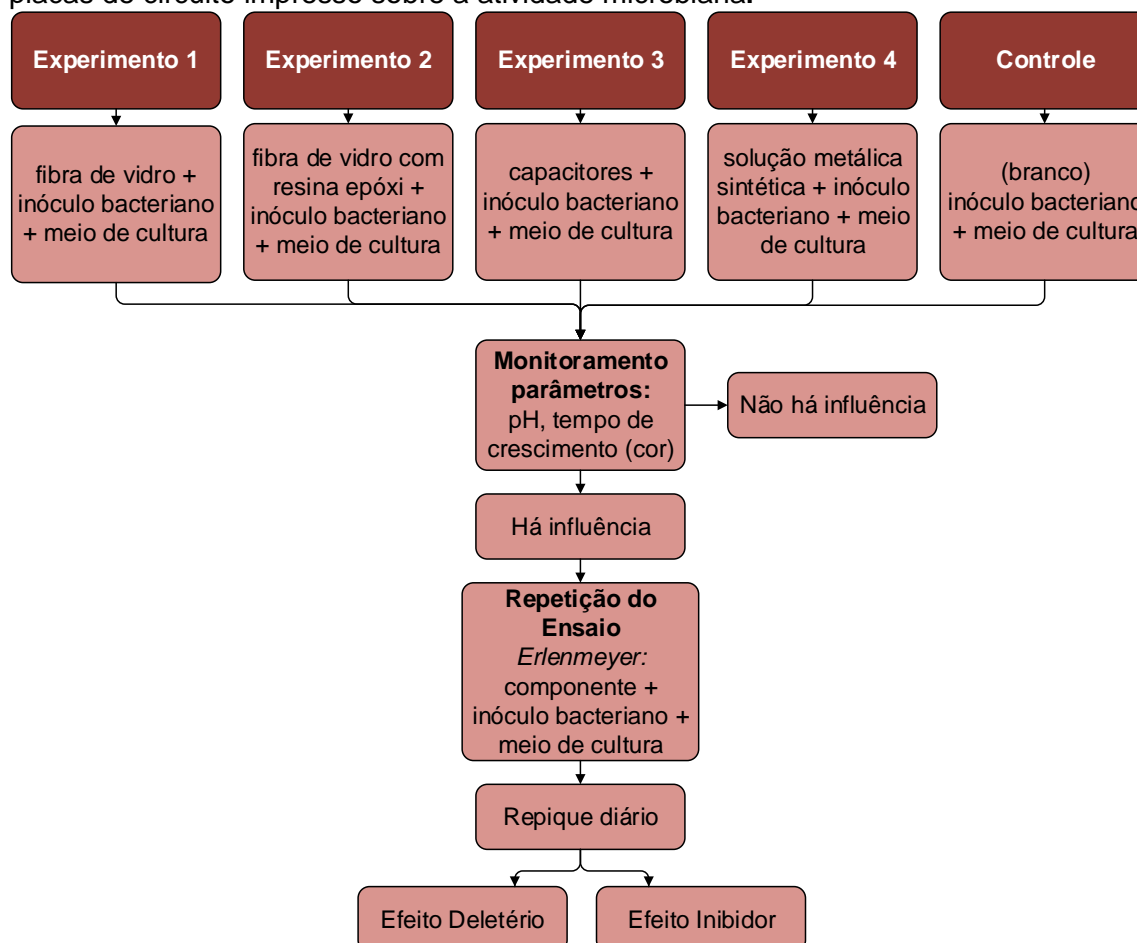
não seria alterada a concentração de ferro disponível no meio, uma vez que este era um dos parâmetros de controle monitorado.

Da fase sobrenadante destas alíquotas, preservou-se 5mL utilizando 2 gotas de HNO₃ concentrado e foram armazenadas a 4°C para posterior análise quantitativa de metais em espectrômetro de absorção atômica com atomização com chama (F AAS), especificado no item 4.5.3. Os 10mL restantes foram utilizados para determinar a concentração de íon ferroso através de titulação por dicromato de potássio. O pH foi aferido diariamente, e ajustado à 1,8 com H₂SO₄ 5M estéril quando necessário.

4.4 ETAPA 3 - IDENTIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE COMPONENTES DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

O objetivo desta etapa foi avaliar se os componentes das PCI de *tablets* influenciam no crescimento de *A. ferrooxidans*-LR, sendo analisados individualmente. Em sequência avaliou-se o tipo de influência (Figura 8).

Figura 8 - Diagrama de blocos da Etapa 3 de ensaios de influência dos componentes das placas de circuito impresso sobre a atividade microbiana.



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme observado na Figura 8, foram analisados quatro experimentos diferentes e o Controle (branco), determinadas através de levantamento bibliográfico a ser detalhado a seguir.

Após a realização desta primeira parte da Etapa 3, observou-se a necessidade de avaliar a influência por metais em duas fases, primeiro em grupos e depois individualmente.

Na primeira fase testou-se grupos de metais a partir do conjunto avaliado na solução sintética de metais, separados de acordo com sua classificação: metais de transição (Cu, Ag, Zn, Fe, Ni e Mn), alcalinos terrosos (Sr) e outros metais (Al, Sn e Pb). Na segunda fase, individualmente para os metais dos grupos que apresentaram influência na primeira fase. Assim, apenas os metais dos grupos que apresentaram influência foram avaliados individualmente, diminuindo o número de experimentos. As condições dos Experimentos foram mantidas.

4.4.1 Ensaio de influência isolada dos componentes das placas de circuito impresso sobre a atividade microbiana

Analisou-se a atividade bacteriana de *A. ferrooxidans*-LR em diferentes experimentos, com o objetivo de determinar se ocorre a influência isolada de componentes das placas de circuito impresso. Os experimentos foram realizados em triplicata com monitoramento de pH, mudança de coloração e tempo de crescimento bacteriano.

Em todos os frascos adicionou-se inóculo bacteriano 10% (v/v) com 200mL de meio de cultura T&K e o componente analisado (polpa). A densidade de polpa foi definida com base na concentração de PCI com melhores resultados na Etapa 2, exceto o Controle, seguindo o planejamento experimental.

Nos Experimentos de 1 a 3 (Figura 8), os componentes de PCI analisados foram cominuídos separadamente na mesma granulometria das etapas anteriores (<1,2mm).

A solução sintética, utilizada no Experimento 4, foi preparada pela dissolução de sais dos metais Cu, Ni, Sn, Pb, Zn, Ag, Mn, Sr, Fe e Al em água deionizada, acidificada com H₂SO₄ concentrado, utilizando como base a concentração da caracterização

das PCI de *tablets* (Etapa 1), e considerando a extração máxima de metais em 15g.L^{-1} de densidade de polpa.

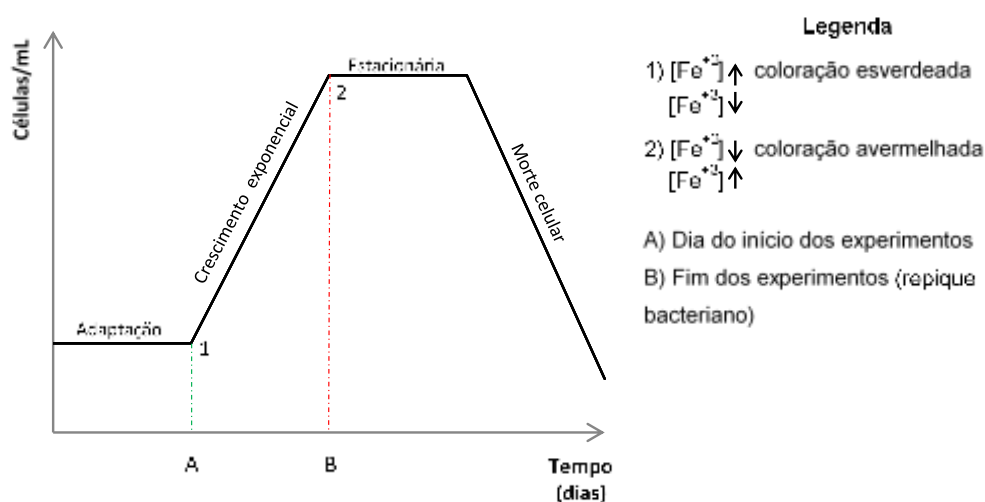
O Experimento Controle foi preparado na ausência dos componentes a serem estudados, a saber: *Erlenmeyers* de 250mL de capacidade, com 200mL de meio T&K e inóculo bacteriano 10% (v/v) da solução de cultivo, incubados num *shaker* com rotação de 180rpm a 30°C .

O Controle foi utilizado como referência dos parâmetros de monitoramento (tempo de crescimento, pH e coloração) para comparação do crescimento da bactéria no meio sem e com a presença dos componentes das PCI de *tablets*. Os experimentos foram monitorados até o atingimento do pico da fase exponencial de crescimento bacteriano, evidenciado pela mudança da coloração da solução para avermelhada.

Nos Experimentos em que não foi observada a alteração no tempo de crescimento bacteriano, pH e coloração em comparação com o Controle, considerou-se que o componente em questão não exerceu influência sobre a atividade microbiana. Nos experimentos em que se observou alteração dos parâmetros de monitoramento em comparação com o Controle, foi realizada a determinação do tipo de influência do componente da placa de circuito impresso sobre a atividade microbiana.

Para ilustrar os parâmetros de monitoramento adotados (coloração e tempo de crescimento) e a identificação das respectivas alterações observadas. A Figura 9 apresenta a curva adimensional de crescimento bacteriano.

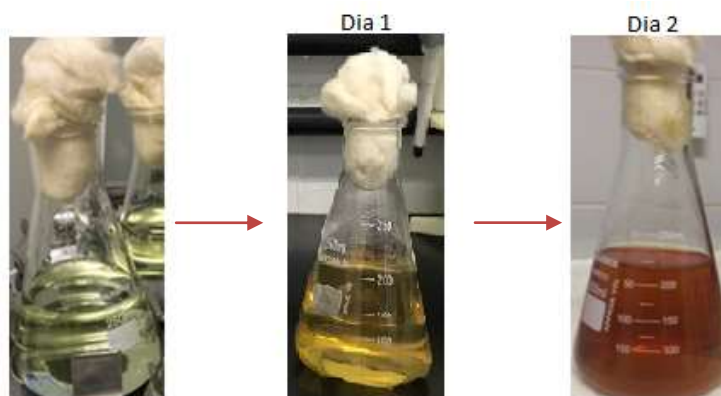
Figura 9 - Fases do crescimento bacteriano e o comportamento dos parâmetros de monitoramento



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme ilustrado na Figura 9, monitorou-se a partir do ponto A todos os experimentos. O tempo decorrido em cada Experimento e no Controle do ponto A ao ponto B determinou o tempo de crescimento bacteriano, caracterizada pela alteração da cor verde para vermelha devido à oxidação do íon ferroso, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 - Meio de cultura durante crescimento de *A. ferrooxidans*-LR



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 10 mostra a fase do crescimento exponencial, onde ocorre o consumo de Fe^{2+} por *A. ferrooxidans*, e consequente produção de Fe^{3+} , que, quando não utilizado em outra reação, torna a cor da solução avermelhada.

4.4.2 Determinação do tipo de influência de componentes da placa de circuito impresso sobre a atividade microbiana

Na segunda parte da Etapa 3, a partir dos resultados obtidos nos experimentos de influência dos componentes das placas de circuito impresso, determinou-se o tipo de influência, microbiostática (inibitório) ou microbicida (deletério), sobre a atividade microbiana.

Para isso, nos experimentos contendo componentes de PCI que apresentaram alteração dos parâmetros monitorados repetiu-se o ensaio afim de confirmar o comportamento observado (em triplicata).

Nas situações em que a mudança de coloração ocorreu depois do Controle, ou quando não houve alteração da cor, foi realizado o repique diário a partir desta amostra. Considerou-se todo o conteúdo dentro do *Erlenmeyer* como Amostra

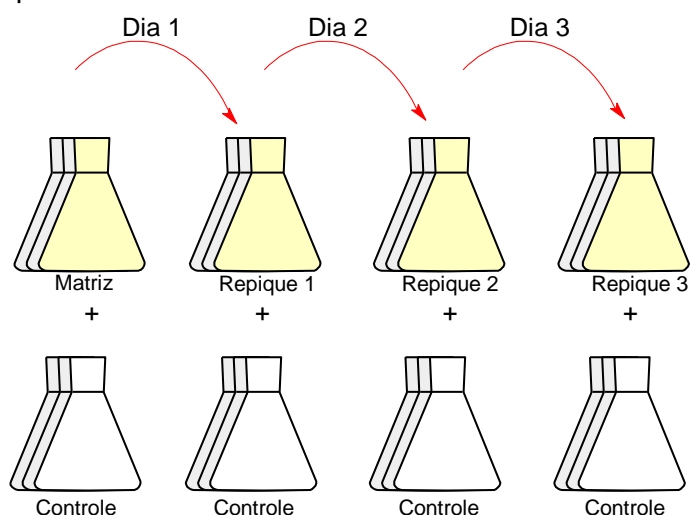
Matriz, contendo as bactérias com atividade inibida, no caso do efeito microbioestático, ou as bactérias mortas, no caso do efeito microbiocida.

Com o intuito de avaliar a presença de bactérias em fase estacionária de crescimento foram então realizados repiques bacterianos (sem adição de amostras de PCI) com inóculos bacterianos (10%v/v) retirados da Amostra Matriz. Os repiques não continham PCI, pois o objetivo era promover o crescimento bacteriano sob condições ótimas. Foram observadas duas formas de resposta:

- Efeito microbioestático: o crescimento bacteriano do repique foi igual ao Controle, pois sob condições ótimas de crescimento as bactérias que estavam em estase voltaram a crescer; ou
- Efeito microbiocida: não foi observado crescimento bacteriano no repique, pois todas as bactérias introduzidas no meio estavam mortas.

A Figura 11 ilustra o processo de repique bacteriano realizado quando foi observado alteração dos parâmetros de monitoramento nos Experimentos 1 a 4.

Figura 11 - Esquema de repique bacteriano a partir do experimento com alteração dos parâmetros de monitoramento



Fonte: Elaborado pela autora.

Sendo assim, a Amostra Matriz para retirada do inóculo bacteriano para o repique foi a solução contendo a bactéria e o componente de PCI do experimento que apresentou influência (Figura 11).

No dia em que era observado o fim da fase exponencial do Controle era iniciado o repique diário das soluções com o componente estudado, nos casos em que o crescimento bacteriano do Experimento não acompanhou o crescimento do Controle.

Uma nova solução de referência (branco) foi preparada a cada repique, a fim de garantir que a bactéria estava em condições propícias ao crescimento, comparando o tempo de desenvolvimento da população bacteriana entre a referência e a amostra.

Foram mantidas as condições ótimas e analisada a resposta do crescimento bacteriano. Nos casos em que não houve crescimento bacteriano, o efeito foi classificado como deletério, e nos casos em que ocorreu o crescimento bacteriano, como inibidor, visto que as bactérias permaneceram em estado microbiostático, mas voltaram a crescer na ausência do componente inibidor.

4.5 PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MONITORAMENTO

4.5.1 Determinação de pH

Para determinação do pH utilizou-se eletrodo de vidro da marca Kasvi de Ag/AgCl modelo K38-1465, conectado ao pHmetro de bancada da marca Kasvi, modelo K39-1014B.

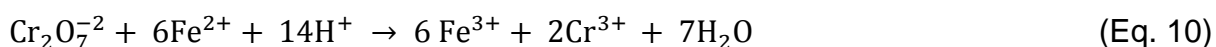
Esterilizou-se o eletrodo entre cada leitura com álcool etílico 70% para evitar contaminação das amostras.

4.5.2 Determinação da concentração de íon ferroso (Fe^{2+})

Determinou-se a concentração de íon ferroso por meio do método da dicromatometria como agente oxidante e difenilssulfonato de bário como indicador.

Para isso, 10mL da alíquota retirada foram misturados a 20mL de água deionizada e 20mL de mistura ácida (solução de 150mL de H_2SO_4 concentrado, 150mL de H_3PO_4 concentrado e água deionizada, usada para completar 1L). Adicionou-se a solução indicadora (3 gotas), e a solução contendo a amostra foi titulada usando a solução padrão de dicromato de potássio até a mudança de coloração (verde para lilás).

O volume da solução de dicromato de potássio usado na reação indica a concentração de íon ferroso na solução, seguindo a Equação 10:



O Cr^{3+} formado na reação (Equação 10) possui coloração esverdeada, porém não é possível a distinção visual precisa, por isso usou-se o indicador, além disso, a reação ocorre estavelmente apenas em soluções fortemente ácidas, como as analisadas (UFJF, 2017).

4.5.3 Análise quantitativa de metais

Para quantificar os metais solubilizados no ensaio de digestão com água-régia realizou-se análise de alíquotas de 15mL em ICP MS (modelo Nexlon 300D; marca Perkin Elmer) no LEA/LabPetro, UFES.

No ensaio de biolixiviação referência (tópico 1.2.2) realizou-se a análise de alíquotas de 5mL das amostras para quantificação de cobre e ferro no Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama (F AAS), modelo AAS ZEE nit 700 BU, marca Analytik Jena, no Lea/LabPetro - Ufes.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente a fim de determinar os valores médios e mostrar graficamente a evolução dos resultados.

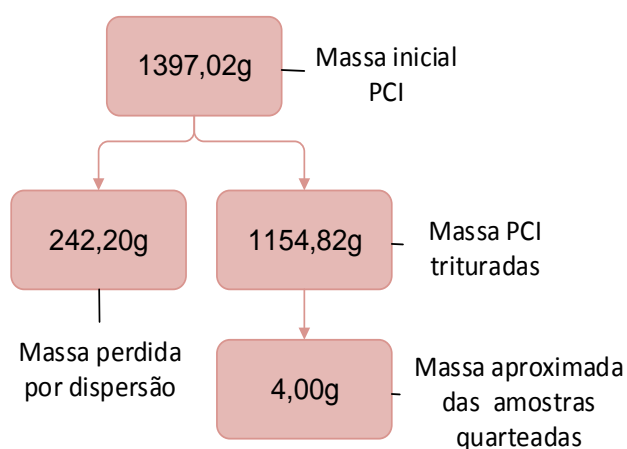
O planejamento experimental foi desenvolvido com a colaboração do Laboratório de Estatística (Lestat) da Ufes, sob supervisão da Profa. Dra. Eliana Zandonade, e os tratamentos estatísticos dos dados foram realizados no Laboratório de Gestão do Saneamento Ambiental (LAGESA) da UFES.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE TABLETS

A fim de liberar os materiais contidos nas PCI para posterior caracterização e biolixiviação de metais, procedeu-se com a cominuição das PCI obtidas partindo de uma massa inicial de 1397,02g (Figura 12).

Figura 12 – Balanço de massa do processamento mecânico das placas de circuito impresso de *tablets*



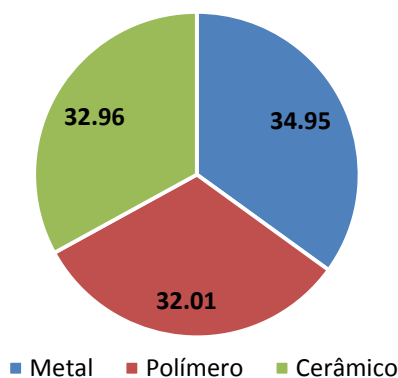
Legenda: PCI – Placa de circuito impresso.
Fonte: Elaborado pela autora.

Neste processo houve perda de aproximadamente 18% (Figura 12) por dispersão do pó, fração menor do que a estimada em literatura (40% do material cominuído) (JIANG *et al.*, 2012; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017).

A composição das placas de circuito impresso pôde ser definida após a digestão em água-régia. Durante o processo houve a formação de gás de coloração marrom (Figura 6), possivelmente dióxido de nitrogênio, e sua perda foi minimizada com o uso do vidro-relógio (MOTTA, 2018).

Por meio de balanço de massa pôde-se calcular as frações de materiais apresentadas na Figura 13.

Figura 13 - Composição das Placas de Circuito Impresso de *tablets* (% em massa)



Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores obtidos nesta pesquisa (Figura 13) denotam similaridade com os encontrados por Motta (2018) ao caracterizar PCI de *tablets*, 36% metais, 33% cerâmicos e 31% polímeros. Adicionalmente, Veit (2001), ao caracterizar PCI de computadores, e Park & Fray (2009), ao estudarem a digestão de metais de PCI por água-régia, observaram que 35% da PCI correspondiam à fração metálica, sem diferenciar as outras frações (cerâmicos e polímeros).

Outros estudos descrevem a fração metálica como sendo 40% da massa de PCI, e as frações polímeras e cerâmicas como sendo 30% cada. No entanto, tais estudos descrevem tipos diferentes de REEE, o que pode ser atribuído à diferença de composição (HE *et al.*, 2006; GHOSH *et al.*, 2015; KUMAR, HOLUSZKO, ESPINOSA, 2017).

Na Tabela 7 são exibidas as medidas de dispersão relacionadas aos resultados obtidos nos ensaios de caracterização das amostras.

Tabela 7 – Medidas de dispersão relacionadas à da caracterização de placas de circuito impresso de *tablets*

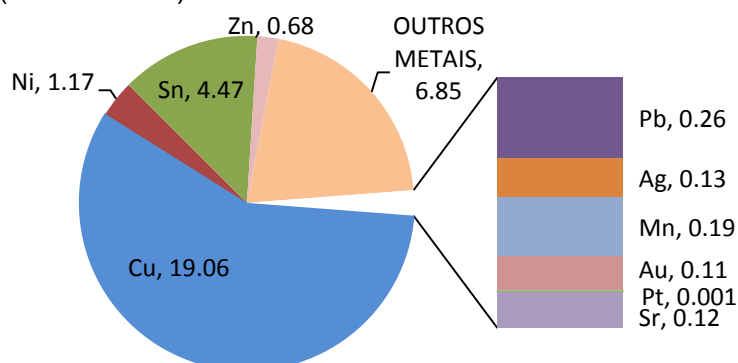
Material	Média (g)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
Metais	1,061	0,068	0,064
Polímeros	0,972	0,051	0,052
Cerâmicos	1,000	0,016	0,016

Fonte: Elaborado pela autora.

O desvio padrão (Tabela 7) indica que os valores obtidos nas triplicatas variaram pouco em torno da média, confirmado pelo coeficiente de variação que denota a homogeneidade das amostras.

A composição da fração metálica foi obtida após análise em ICP MS, sendo quantificados 10 metais, conforme a Figura 14.

Figura 14 - Composição metálica das placas de circuito impresso de *tablets* (% em massa)



Fonte: Elaborado pela autora.

Os metais ferro e alumínio (Figura 14) não puderam ser quantificados por interferência da concentração de outros metais nas amostras analisadas em ICP MS. As medidas de dispersão relacionadas à caracterização dos da fração metálica das placas de circuito impresso de *tablets* são apresentadas Tabela 8.

Tabela 8 - Medidas de dispersão relacionadas à caracterização da fração metálica de placas de circuito impresso de *tablets*

Metais	Média (mg.L ⁻¹)	Desvio Padrão	Coeficiente de variação
Cu	613,63	14,14	0,02
Ni	37,72	3,07	0,08
Sn	143,86	16,58	0,12
Pb	8,30	1,46	0,18
Zn	21,80	3,18	0,15
Ag	4,05	0,42	0,10
Mn	6,07	1,45	0,24
Au	3,61	0,54	0,15
Pt	0,04	0,01	0,14
Sr	3,81	0,40	0,10

Fonte: Elaborado pela autora.

O desvio padrão foi maior para os metais cobre, estanho e níquel, mostrando que a concentração de tais metais variou mais em relação à média comparado aos outros

analisados (Tabela 8). Entretanto, o coeficiente de variação mostra que as amostras podem ser consideradas homogêneas apesar dos valores terem variado, sendo tal variação pequena quando comparada à média (BALIEIRO, 2018)

Para os metais chumbo, manganês, ouro, o coeficiente de variação indica uma maior heterogeneidade das amostras em relação a estes metais. Isto pode ter ocorrido pela dificuldade em homogeneizar amostras sólidas. Além disso, foram realizadas apenas três repetições, o que tornam as medidas de dispersão mais sensível às variações.

O cobre, metal de interesse para a biolixiviação desse estudo, foi o encontrado em maior concentração nas PCI de *tablet* (19% em massa), conforme esperado. Este é o principal metal utilizado na fabricação de PCI por suas características de condutividade e resistência, além da possibilidade de produção de folhas finas, fundamental para o desenvolvimento de PCI cada vez menores (MEHL, 2017). Com base nestes dados, a recuperação de metais de 1ton de PCI de *tablet* equivaleria ao retorno financeiro de aproximadamente US\$1.168,60 relacionados à fração de cobre (CUCCHIELLA *et al*, 2015).

Já o estanho, segundo metal de maior concentração encontrado na amostra caracterizada (4,47% em massa), é utilizado em ligas e soldas nas PCI de *tablet* devido à adesão a superfícies (RUBIN, 2014). A recuperação deste metal equivaleria ao montante de aproximadamente US\$895,96 por tonelada de PCI de *tablet* tratado (CUCCHIELLA *et al.*, 2015).

As concentrações metálicas averiguadas são comparadas com as de outros estudos na Tabela 9.

Tabela 9- Comparação da composição metálica das placas de circuito impresso de REEE (% em massa)

Metais	Resultados obtidos	Motta (2018) ¹	Isildar (2016) ²	Yazici; Devici (2014) ³	Oguchi (2014) ³	Yamane (2012) ³	Cucchiella (2015) ⁴	Silvas (2014) ⁵	Rebello (2018) ⁶
Cu	19,06	25,76	33,0	18,5	20,0	23,79	19,0	32,50	9,45
Sn	4,47	3,58	-	4,91	-	6,23	-	0,96	-
Ni	1,17	1,36	1,15	0,43	0,27	0,37	0,57	0,34	0,076
Zn	0,68	0,63	0,5	-	0,27	4,22	1,6	0,64	-
Pb	0,26	0,40	1,3	2,66	2,3	4,19	0,98	-	-
Mn	0,19	0,02	-	-	-	-	-	-	-
Ag	0,13	-	0,38	-	0,057	0,13	0,11	0,31	0,038
Sr	0,12	0,04	3,5	-	1,8	-	1,6	-	-
Au	0,11	0,01	0,15	-	0,024	0,15	0,063	0,004	0,035
Pt	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	0,69	1,5	1,33	1,8	4,26	1,8	3,73	11,09
Fe	-	1,62	1,8	2,05	1,3	5,28	3,7	1,42	-

1- Tablets; 2- Celulares; 3- Desktops; 4- Notebooks; 5- Impressoras; 6-Lâmpadas de LED

As concentrações observadas nas PCI caracterizadas (Tabela 9) são condizentes com os estudos comparados. Os resultados obtidos por Motta (2018) para PCI de *tablets* apresentaram concentração de cobre, níquel e chumbo maiores do que as encontradas neste estudo, o que pode ser explicado pelo uso de modelos diferentes de *tablets* na composição da amostra.

A concentração de chumbo (0,26% em massa) na amostra utilizada é menor do que a dos outros estudos (entre 0,4 e 4,19% em massa), sendo este um fator positivo, visto que este é um metal tóxico (ROCHA, 2009), e também pode ser atribuída a variação das amostras com relação aos modelos, idades, fabricantes, dentre outros.

Os metais preciosos, apesar de serem encontrados em quantidades menores nas PCI de *tablets*, representam potencial de retorno financeiro equivalente ou maior por tonelada de PCI de *tablet* reciclado, sendo: platina (US\$443), ouro (US\$44.990) e prata (US\$764) (CUCCHIELLA *et al.*, 2015).

Dependendo do metal que se deseja recuperar, como no caso dos metais preciosos, nem sempre é viável economicamente utilizar uma categoria de REEE, já que a composição, ainda que dentro da mesma categoria, também varia, conforme demonstrado por Yamane *et al.* (2011), cuja pesquisa evidenciou ser mais vantajoso reciclar celulares e computadores separadamente quando o metal de interesse é o ouro.

Dessa forma, caracterizar o resíduo de equipamento eletroeletrônico contribui diretamente na definição do seu respectivo potencial/rota de reciclagem, e se é mais vantajoso separar ou agregar equipamentos da mesma categoria. Equipamentos com menos tempo de mercado, como é o caso dos *tablets*, ainda carecem de estudos tanto referentes à composição quanto à reciclagem (MARTINHO *et al.*, 2017).

Com relação aos metais não quantificados (6,85%p/p), em comparação com as caracterizações citadas na

Tabela 9, além dos metais que não foram determinados pela técnica de ICP MS, como ferro e alumínio, outros metais que poderiam compor esta fração são o

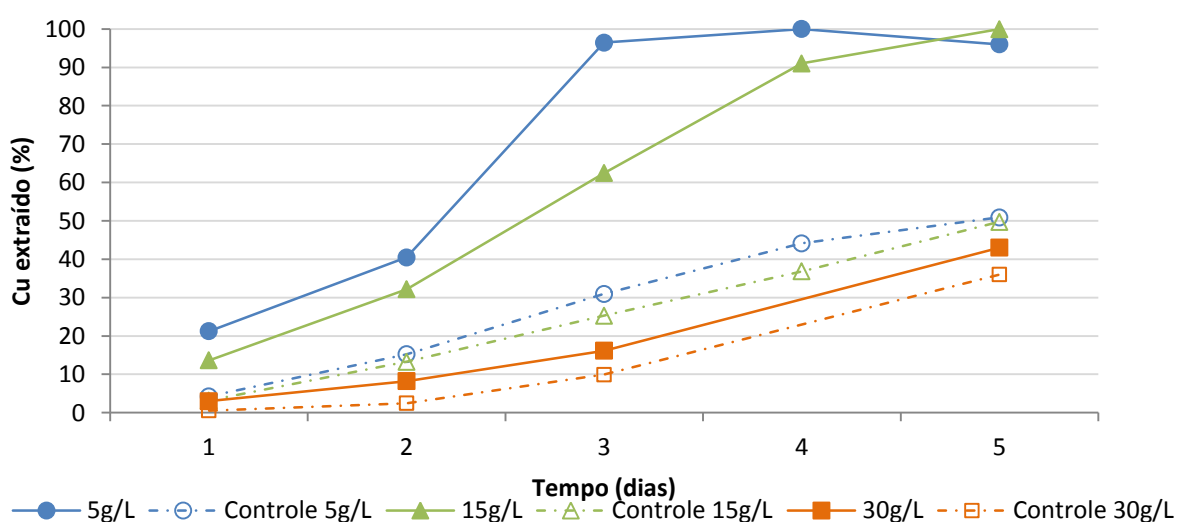
cobalto, bário e tântalo (OGUCHI *et al.*, 2011; CUCCHIELLA *et al.*, 2015; ISILDAR *et al.*, 2016).

As concentrações obtidas na caracterização da fração metálica e as concentrações de ferro e alumínio obtidas por Motta (2018) foram consideradas para o preparo da solução sintética de metais da Etapa 3 (avaliação de influência).

5.2 ETAPA 2 – ENSAIO DE BIOLIXIVIAÇÃO DE REFERÊNCIA

Os ensaios desta etapa foram realizados com densidade de polpa de 30g.L^{-1} , à qual a bactéria já estava adaptada, 15g.L^{-1} e de 5g.L^{-1} para comparação dos resultados e avaliação da densidade de polpa ótima para as etapas seguintes. A extração de cobre é apresentada na Figura 15.

Figura 15 - Extração de Cu (%) nas densidades de polpa testadas ($5, 15$ e 30g.L^{-1}) versus tempo



Fonte: Elaborado pela autora.

A extração de cobre em meio com densidade de polpa de 30g.L^{-1} ao final de 5 dias se comportou de maneira semelhante ao controle abiótico (Figura 15), sendo uma evidência de que esta densidade de polpa inibiu a atividade microbiana. A extração atingida na amostra de 30g.L^{-1} foi de 43%, enquanto que no controle abiótico a extração chegou a aproximadamente 36% do cobre disponível na solução, evidenciando majoritariamente a ação da lixiviação química em ambas soluções (YANG *et al.*, 2009; HONG & VALIX, 2014).

Por meio da comparação da solubilização de cobre nas densidades de polpa avaliadas, podemos observar que a maior taxa (99,9%) foi atingida com densidade de polpa de 5g.L^{-1} , sendo a mais rápida a atingir o pico de extração (quatro dias). Entretanto, na densidade de polpa de 15g.L^{-1} atingiu-se 99,9% de solubilização do metal, com apenas um dia de diferença para o pico de 5g.L^{-1} .

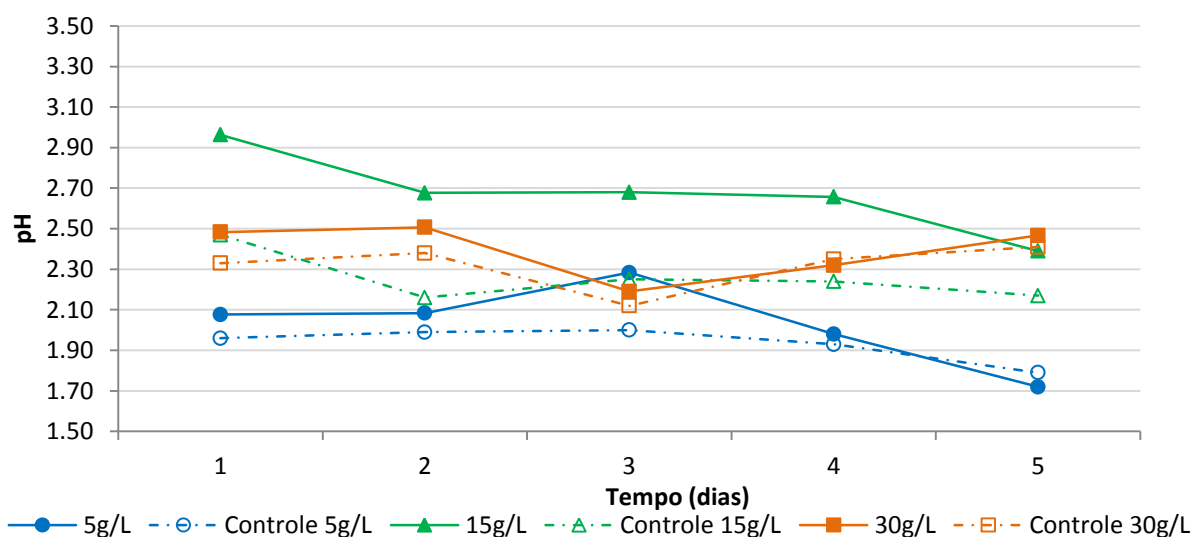
Em termos numéricos, na concentração intermediária de densidade de polpa (15g.L^{-1}) obteve-se $2.896,3\text{mg.L}^{-1}$ de cobre, enquanto que na menor densidade de polpa (5g.L^{-1}) a extração máxima foi de $1.033,3\text{mg.L}^{-1}$.

No meio com 15g.L^{-1} de polpa foi possível observar a ação microbiana por meio da comparação da recuperação de cobre em meio biótico e abiótico, sendo esta a maior densidade de polpa à qual a bactéria resistiu nos ensaios realizados nesta pesquisa, apresentando taxa de recuperação de Cu de cerca de 99,9%. Esta é considerada também a densidade de polpa ótima por outros autores (YAMANE, 2012; YANG *et al.*, 2014).

Na densidade de polpa de 5g.L^{-1} observou-se um declínio na curva de extração de cobre após o 4º dia devido à precipitação do metal. O metal pode ter precipitado como jarosita (resultado da combinação de hidróxido de ferro com íons solúveis presentes na solução – NH_4^+ , Na^+ ou K^+) assim como observado por Silvas (2014) (BRANDL, 2001).

A medição do pH e da concentração de íon ferroso é utilizada para monitorar a atividade bacteriana e os resultados complementam o entendimento do processo. O comportamento do parâmetro pH é mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Variação de pH nas densidades de polpa testadas ($5, 15$ e 30g.L^{-1}) versus tempo



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme observado na Figura 16, o comportamento do pH na densidade de polpa de 30g.L⁻¹ comparado com o controle evidencia que não houve diferenças significativas corroborando com a inibição do crescimento bacteriano observado na Figura 15.

Quanto aos controles abióticos, observou-se que os valores de pH na densidade de polpa de 5g.L⁻¹ foram os menores, enquanto que os de 15g.L⁻¹ intermediários e os de 30g.L⁻¹ os maiores, sendo esperado devido à alcalinidade do REEE adicionado ao meio (BRANDL, 2001; ILYA *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2015).

Nas condições bióticas com densidade de polpa de 5 e 15g.L⁻¹, os valores foram mantidos até o pico de biolixiviação de cobre, havendo a partir de então decréscimo no valor de pH, ficando mais próximo do valor ajustado (~1,8).

Na biolixiviação ocorre o consumo de H⁺ para a oxidação de íon ferroso, o que configura uma reação que consome ácido, sendo esperado o aumento do pH até que o pico de biolixiviação de cobre fosse atingido, conforme ocorreu. Após este ponto, o pH manteve-se próximo do valor de ajuste (BAS *et al.*, 2013).

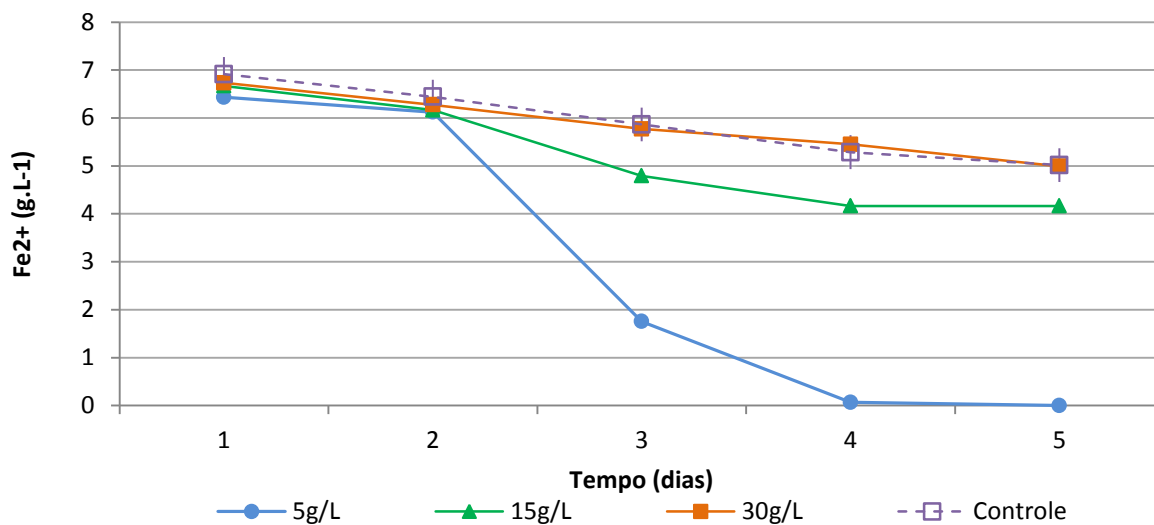
Os controles da densidade de polpa de 5g.L⁻¹ e 15g.L⁻¹ apresentaram valores abaixo do observado na amostra biótica correspondente. O aumento dos valores de pH nestes meios é mais lento e está relacionado ao consumo pelas reações de lixiviação abiótica que se intensificam geralmente após 7 a 8 dias de ensaio, o que não ocorreu nesta pesquisa (YAMANE, 2012; YANG *et al.*, 2014)

A variação de pH nas outras densidades de polpa avaliadas (5 e 15g.L⁻¹) manteve-se dentro da faixa ótima 1,5-3,5 (BOSECKER, 1997) onde foram observadas a influência da atividade microbiana na solubilização do cobre (acima de 90%) com relação aos controles abióticos.

A correção do pH, quando necessária, é essencial para manutenção das funções biológicas da bactéria, bem como para evitar a precipitação de ferro, que atrapalha a eficiência do processo (MOUSAVI *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2014).

A concentração de íon ferroso (Fe²⁺) foi aferida diariamente e é apresentada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Figura 17 - Consumo de íon ferroso nas densidades de polpa avaliadas (5, 15 e 30g.L⁻¹) versus tempo



Fonte: Elaborado pela autora.

Por meio da Figura 17, podemos observar que na densidade de polpa de 5g.L⁻¹ houve consumo total de íon ferroso a partir do dia 4, evidenciando o pico de lixiviação biológica de cobre, conforme esperado, sendo *A. ferrooxidans*-LR responsável pela oxidação dos íons ferrosos da solução na fase de crescimento exponencial.

Por meio da curva do meio com densidade de polpa de 15 g.L⁻¹ podemos observar que, apesar de apresentar um comportamento diferente do controle com consumo de íon ferroso mais acentuado, a taxa de consumo diminuiu ao longo dos dias, principalmente entre os dias 3 e 5, referente ao pico da biolixiviação de cobre. Isto pode indicar um efeito negativo dos metais biolixiviados sobre o metabolismo da população bacteriana (BRANDL, BOSSHARD, WEGMANN, 2001; ILYAS *et al.*, 2007).

Pode-se observar que com densidade de polpa de 30 g.L⁻¹, até o quinto dia o consumo de íon ferroso foi igual ao do meio abiótico, denotando a ausência da oxidação de íon ferroso pela ação de *A. ferrooxidans*-LR, e reforçando a influência inibidora da concentração de PCI sobre o microrganismo.

O decréscimo diário na concentração de Fe²⁺ no controle abiótico e na amostra 30 g.L⁻¹ ocorreu, provavelmente, por oxidação química, corroborada pelo aumento de pH entre os dias 3 e 5, mesmo com ajuste diário (Figura 16) (YANG *et al.*, 2014).

O consumo de Fe^{2+} está estritamente relacionado com o crescimento de *A. ferrooxidans*, sendo inversamente proporcional ao mesmo, como demonstrado por Nie *et al.* (2014).

Yamane (2012) estudou a influência da densidade de polpa na biolixiviação de *A. ferrooxidans*-LR, e observou que em soluções com concentração de PCI acima de 30g.L^{-1} a oxidação de íon ferroso era lenta, e atingiu níveis abaixo de 2g.L^{-1} , resultado similar ao obtido, que não chegou a 2g.L^{-1} .

Analisando apenas os resultados de variação na concentração de Fe^{2+} , sem os de concentração de cobre, não seria possível demonstrar a influência inibidora da presença de PCI de *tablet* no metabolismo de *A. ferrooxidans*-LR, visto que poderia indicar apenas que o ciclo de renovação de íon ferroso decorrente do metabolismo de *A. ferrooxidans*-LR ainda estava ocorrendo.

Entretanto, com a constatação de que as taxas de solubilização de cobre e de variação de pH foram similares às do meio abiótico, conclui-se que a concentração de PCI utilizada inibiu o metabolismo de *A. ferrooxidans*-LR no meio com densidade de polpa de 30g.L^{-1} como discutido acima.

5.1 ETAPA 3 – IDENTIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE COMPONENTES DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Com o objetivo de avaliar a influência individual de cada componente foram realizados repiques bacterianos com adição de: capacitores, fibra de vidro, fibra de vidro com resina epóxi, e solução sintética de metais solubilizados, com amostras separadas para cada componente.

A fim de definir a concentração de cada um destes componentes a ser utilizada nos ensaios da Etapa 3 tomou-se como referência a respectiva concentração na densidade de polpa de 15g.L^{-1} , que apresentou os melhores resultados para a biolixiviação de cobre em comparação com as densidades de polpa de 5 e 30g.L^{-1} , averiguadas na Etapa 2.

Além disso, no ensaio com densidade de polpa de 15g.L^{-1} , foi observado que, apesar do consumo lento de Fe^{2+} durante o ensaio, a solubilização final de cobre aumentou em função da biolixiviação, sendo, portanto, adotada nesta etapa.

Os resultados obtidos nos ensaios de influência isolada dos componentes das placas de circuito impresso sobre a atividade microbiana são apresentados na Tabela 10, enquanto que a variação do pH em cada experimento é descrita na Tabela 11. Na Figura 18 é apresentada a evolução do repique bacteriano na presença dos componentes das PCI.

Tabela 10 - Resultados obtidos nos ensaios de influência isolada dos componentes das placas de circuito impresso sobre a atividade microbiana

Componentes	Sem influência	Influência	
		Microbiostática	Microbiocida
Fibra de vidro	x		
Fibra de vidro com resina epóxi		x	
Capacitores	x		
Solução sintética de metais			x

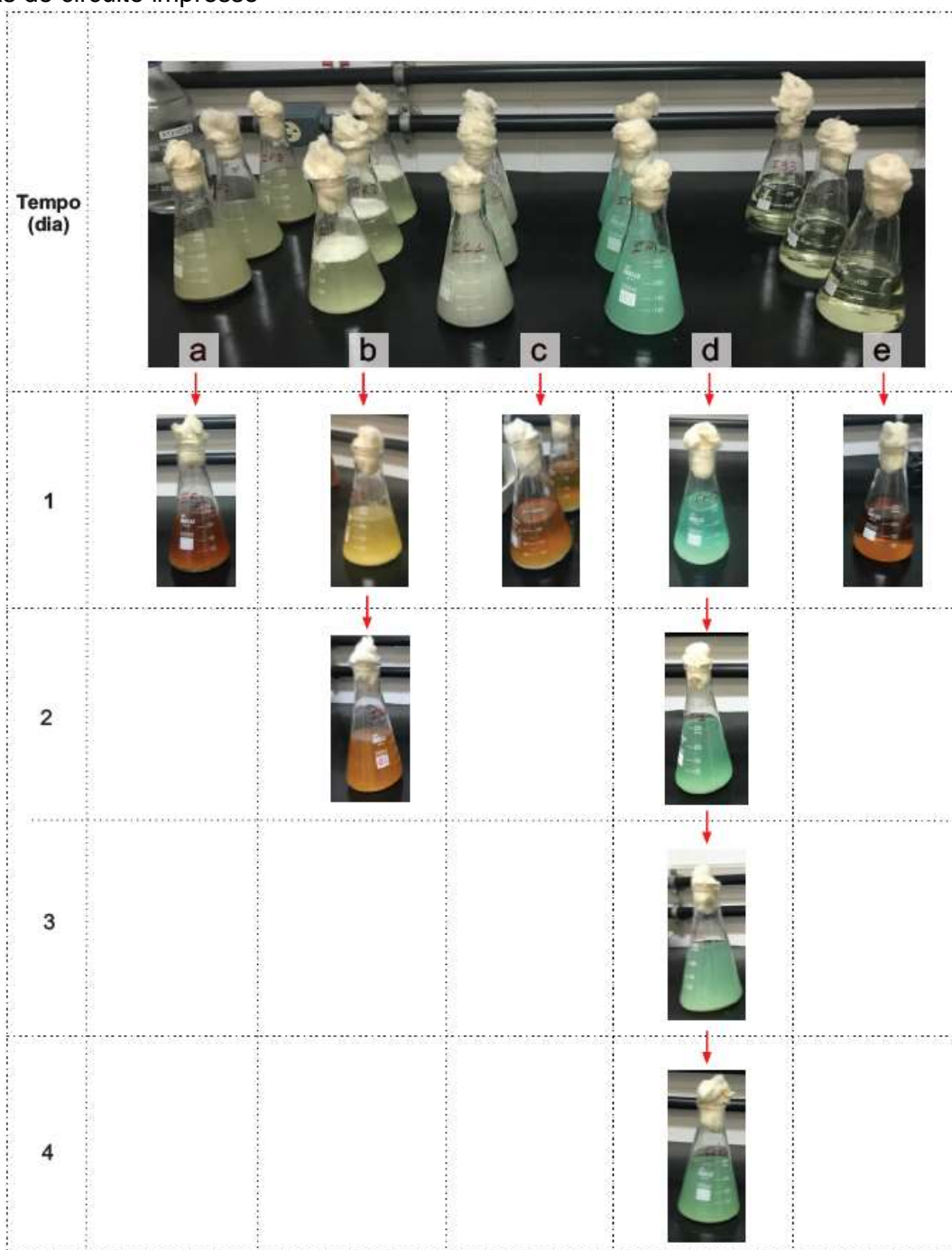
Tabela 11 - Variação de pH nos Experimentos contendo componentes das placas de circuito impresso

Tempo (dias)	Experimentos				
	Fibra de vidro	Fibra de vidro com resina epóxi	Capacitores	Solução sintética de metais	Controle
1	2,33*	2,18	2,27*	1,77	2,09*
2		2,29*		1,87	
3				1,96	
4				2,03	

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 18 - Evolução do repique bacteriano nos Experimentos contendo componentes das placas de circuito impresso



Legenda: (a) Fibra de vidro; (b) Fibra de vidro com resina epóxi; (c) Capacitores;
 (d) Solução sintética de metais; (e) Controle.
 Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados serão discutidos inicialmente sobre os componentes onde não foi observada influência (fibra de vidro e capacitores), e posteriormente, dos componentes em que foi observada a influência no metabolismo da bactéria (fibra de vidro com resina epóxi e solução sintética de metais), vide Tabela 7.

Conforme observado na Figura 18e e na Tabela 11, na condição Controle, a fase exponencial de crescimento ocorreu após 1 dia. A adição dos componentes fibra de vidro (Figura 18a) e capacitores (Figura 18c), separadamente, não apresentaram influência sobre o crescimento bacteriano, visto que a fase de crescimento exponencial também ocorreu após o primeiro dia. A determinação da influência, conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos, foi realizada através da comparação do estágio de crescimento bacteriano com a condição Controle. Trabalhos realizados por Rodrigues *et al.* (2015), Lambert (2015), Valix (2017) sugerem que a presença de fibra de vidro e/ou capacitores influenciam o crescimento bacteriano devido ao aumento no tempo de difusão das substâncias que essas barreiras causam, além da possível presença de substâncias tóxicas nos capacitores, no entanto, no presente estudo a presença de tais componentes isoladamente, na densidade de polpa avaliada, não influenciou o crescimento da bactéria (TORMA, ITZKOVITCH, 1976; GARLAPATI, 2016).

Estes resultados demonstram que para o processo de reciclagem de PCI por biolixiviação não é necessário remover os capacitores, o que é comumente realizado manualmente, bem como a fibra de vidro, que seria um entrave técnico, visto que a construção de uma PCI envolve a fixação dos componentes sobre a base da placa composta majoritariamente por fibra de vidro.

Entretanto, as soluções apresentaram discreto aumento do pH (vide Tabela 11). A faixa ótima de pH para o crescimento da bactéria *A. ferrooxidans* é 1,5-3,5 (BOSECKER, 1997; NEMATİ *et al.*, 1998; DIAO *et al.*, 2014), e mesmo com o aumento, o pH se manteve dentro da faixa ótima. No entanto, em densidades de polpa maiores de placas de circuito impresso, o aumento do pH pode interferir no metabolismo da bactéria e até inibir seu crescimento comprovando que a alcalinidade associada às PCI reportada em diferentes trabalhos (BRANDL, BOSSHARD & WANGMANN, 2001; ILYAS *et al.*, 2007; LAMBERT, 2015) está associada à presença de fibra de vidro e/ou de capacitores.

Os experimentos contendo os componentes fibra de vidro com resina epóxi e solução sintética de metais, respectivamente, apresentaram influência, conforme sugerido pelos autores Rodrigues *et al.* (2015), Ilyas *et al.* (2007) e Brandl, Bosshard e Wengmann (2001).

A Figura 18b mostra que na presença de fibra de vidro com resina epóxi, o pico de crescimento bacteriano ocorre apenas no 2º dia, além da elevação do pH em relação ao Controle, demonstrando que a presença de fibra de vidro com resina epóxi teve efeito inibidor ao crescimento bacteriano. O experimento teve como objetivo avaliar a influência da resina epóxi e foi conduzido com os dois materiais juntos devido à dificuldade de remover apenas a resina epóxi, que é utilizada em toda a superfície da PCI.

Já na presença da solução sintética de metais, o valor do pH foi o menor observado em todos os Experimentos, pela ausência de atividade microbiana, confirmada por sua coloração, mesmo após 4 dias de ensaio (Figura 18d) configurando um efeito deletério.

Além da falta de atividade microbiana, os metais já estavam solubilizados, o que também contribuiu para que o pH se mantivesse em valores abaixo do esperado, uma vez que em estado sólido a acidez é consumida pela lixiviação destes.

Com o objetivo de confirmar as influências observadas na presença de fibra de vidro com resina epóxi (efeito inibidor) e solução sintética de metais (efeito deletério), os repiques bacterianos foram repetidos. Os resultados de variação de pH e coloração das amostras na presença de fibra de vidro e resina epóxi são apresentados na Tabela 12 e na Figura 19, respectivamente.

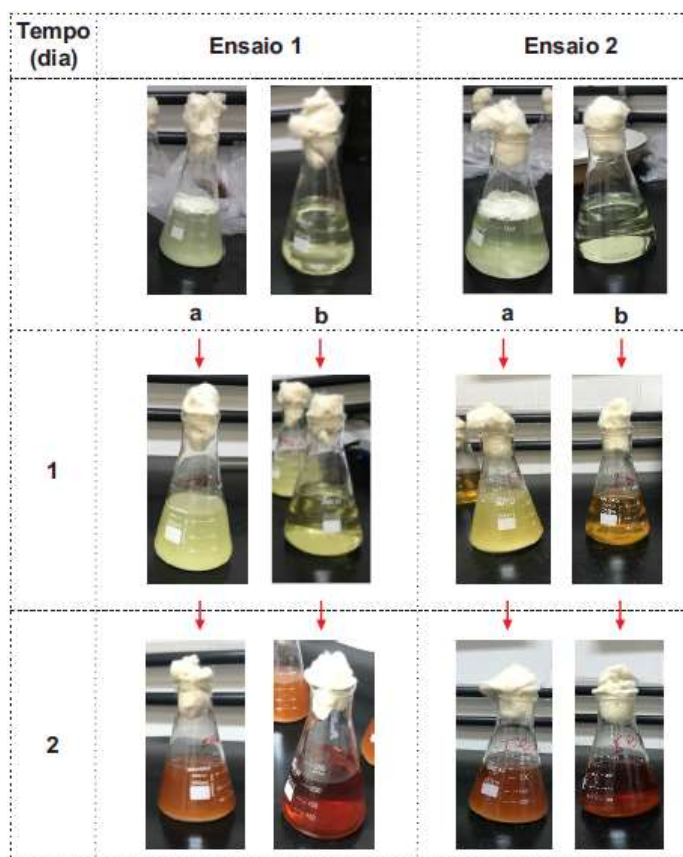
Tabela 12 - Variação de pH do Experimento contendo fibra de vidro com resina epóxi realizado em duplicata

Tempo (dias)	Fibra de vidro + resina epóxi	Controle	Fibra de vidro + resina epóxi	Controle
1	2,12	2,04	1,99	1,79
2	2,29*	2,19*	2,31*	2,07*

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 19 - Evolução do repique bacteriano no Experimento contendo fibra de vidro com resina epóxi



Legenda: (a) Fibra de vidro com resina epóxi; (b) Controle

Fonte: Acervo pessoal.

No primeiro Ensaio realizado para confirmação da influência da resina epóxi não houve diferença no crescimento de *A. ferrooxidans* – LR, apesar da elevação de pH observada (Tabela 12; Figura 19). Este aumento pode ter sido influenciado também pela presença da fibra de vidro, base na qual a resina epóxi é aderida.

Visto que este resultado divergiu do obtido na primeira fase da Etapa 3, repetiu-se o Ensaio pela terceira vez (Ensaio 2).

Após as repetições observou-se que no Ensaio 1 não houve influência, e que no Ensaio 2 houve influência com efeito microbiostático, verificada pela diferença de coloração no 1º dia, ainda que discreta, corroborando a diferença observada na primeira fase apresentada na Figura 18.

O pH no meio contendo fibra de vidro com resina epóxi apresenta maior acréscimo ao longo do tempo, de 0,1 a 0,3 em relação ao Controle, estudos citam a alcalinidade dos materiais não metálicos como um dos fatores responsáveis pela

elevação do pH (BRANDL, 2001; ILYA *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2015), mas que não necessariamente afetam o crescimento bacteriano, conforme discutido anteriormente.

Conforme sugerido na literatura, outros fatores associados à presença de resina epóxi no meio podem ter tido participação em tal influência observada, como a salinidade, e a presença de compostos orgânicos tóxicos à bactéria como o bisfenol A em sua composição (BRYAN *et al.*, 2015; DIAO *et al.*, 2015).

Além disso, por compor com a fibra de vidro a base das placas de circuito impresso, nela são aplicados os retardantes de chama bromados, que também são reportados como tóxicos para microrganismos (VALIX, 2017).

A divergência nos resultados ocorreu uma vez que o comportamento bacteriano não é linear, e outros fatores podem ter influenciado no crescimento bacteriano. Dentre tais fatores estão a temperatura ambiente, uma vez que o *shaker* utilizado não resfria as amostras, apenas as aquece, e diferenças na massa de amostra utilizada.

Os resultados de variação de pH e coloração na presença de solução sintética de metais são apresentados na Tabela 13 e na Figura 20, respectivamente.

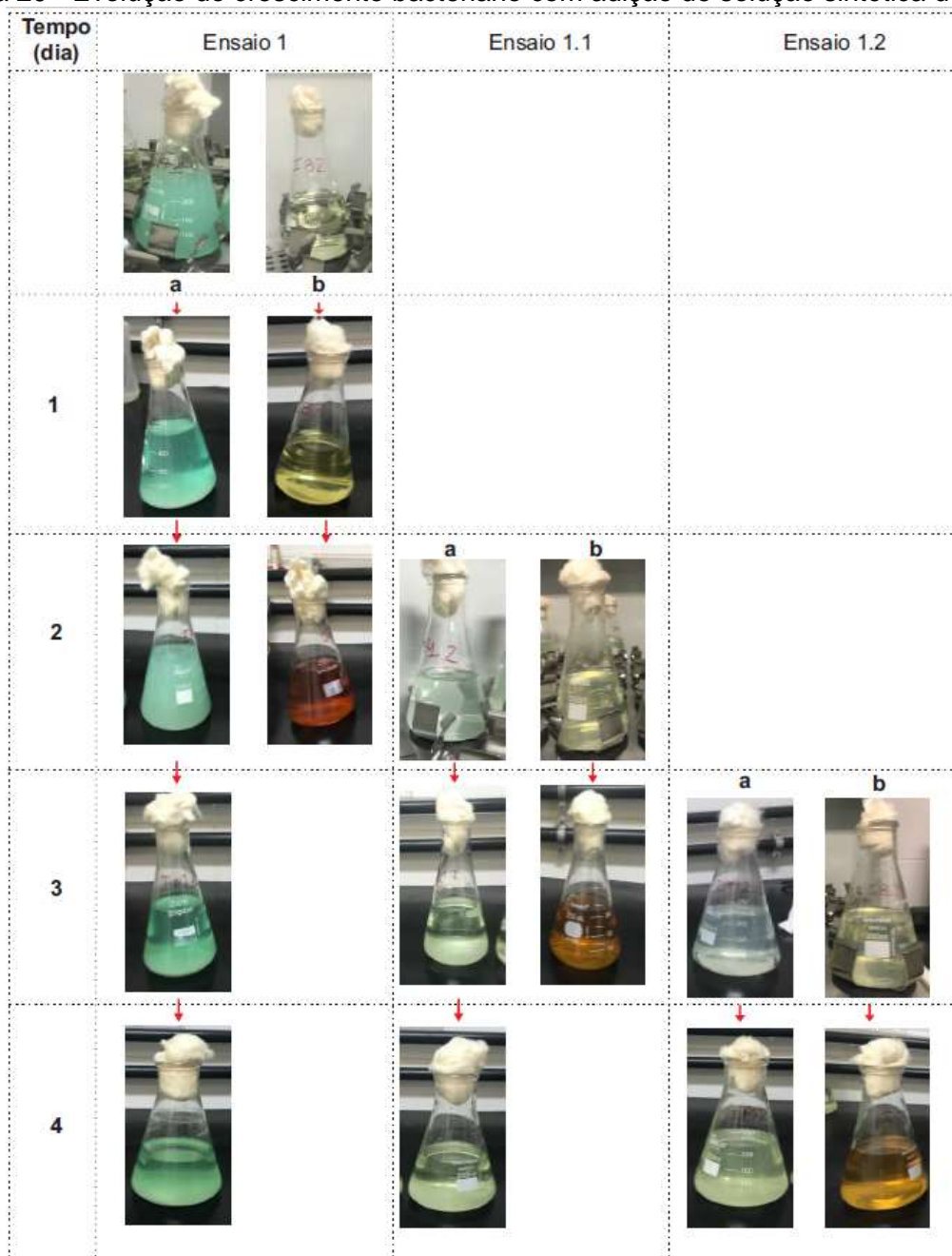
Tabela 13 - Variação de pH do Experimento com adição de solução sintética de para confirmação de influência

Dias	Amostras					
	Matriz Metais	Referência Controle	Repique dia 1 Metais	Referência Controle	Repique dia 2 Metais	Referência Controle
1	1,73	1,82				
2	1,84	2,10*				
3	1,82		1,83	2,12*		
4	1,85		1,87		1,86	2,22*

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento; Rep – Repetição.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 20 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de metais



Legenda: Ensaio 1.1 – Repique do Ensaio 1 no dia 2; Ensaio 1.2 – Repique do Ensaio 1 no dia 3; (a) Solução sintética de metais; (b) Controle.
 Fonte: Acervo pessoal.

Na Tabela 13, as tarjas “Repique dia 1” e “Repique dia 2” indicam o dia no qual foi retirada a alíquota da amostra anterior (inóculo) para o repique bacteriano.

Pode-se observar que o pH das amostras com solução sintética de metais se mantiveram baixos, próximos ao pH do meio quando preparado (1,8), indicando a ausência de atividade microbiana no meio matriz e em ambos repiques.

Vale ressaltar que a solução sintética foi preparada considerando a solubilização de todos os metais presentes na PCI, no qual a bactéria teve contato desde o primeiro dia do repique, não sendo adicionados volumes graduais, simulando o processo natural de biolixiviação, pois o objetivo foi avaliar se a bactéria *A. ferrooxidans*-LR tolera a presença dos metais solubilizados ao final do processo. Assim, foi possível inferir que os metais solubilizados na concentração estudada são microbiocidas à *A. ferrooxidans* – LR.

Considerando-se, além dos resultados exibidos na Tabela 13, as imagens da Figura 20, conclui-se que a presença de metais solubilizados na densidade de polpa estudada apresenta efeito deletério à bactéria *A. ferrooxidans* – LR, visto que em nenhuma das amostras foi observada oxidação de íon ferroso, e consequente crescimento bacteriano, sendo o pH mantido em faixas menores do que o Controle.

Diversos autores destacam a toxicidade que os metais podem oferecer à *A. ferrooxidans* e outros microrganismos biolixivantes, apurados no tópico a seguir (SUGIO *et al.*, 1984; GARCIA JÚNIOR, 1989; BOSECKER, 1997; BRANDL, BOSSHARD e WANGMANN, 2001; ILYAS *et al.*, 2007).

Além disso, a cor das soluções indica que não houve oxidação de Fe^{2+} , o que é inerente ao crescimento da bactéria neste meio, assim como ocorreu nos Controles. Este resultado pode ter ocorrido pela ação de um dos metais ou do conjunto de metais testados. O efeito dos metais no metabolismo de *A. ferrooxidans* será discutido no Tópico 5.1.1.

Assim, percebeu-se a importância de avaliar a influência dos metais no crescimento de *A. ferrooxidans*-LR de maneira mais específica, primeiramente em grupos, e posteriormente de forma individual, sendo os resultados obtidos descritos nos subtópicos que seguem.

5.1.1 Etapa 3.1 – Avaliação da influência da solução sintética dos metais solubilizados

Após a verificação da influência da solução sintética de metais no crescimento de *A. ferrooxidans*, avaliou-se a influência de grupos metálicos, a fim de identificar quais

metais afetaram o crescimento bacteriano (G1: Cu, Ag e Zn; G2: Fe, Ni e Mn; G3: Al, Sn e Pb; G4: Sr).

A síntese dos resultados obtidos pela análise da influência dos metais das PCI sobre a atividade microbiana é apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados obtidos nos Experimentos de influência dos metais das placas de circuito impresso sobre a atividade microbiana

Componentes	Sem influência	Microbiostático	Microbiocida
Fe	x		
Ni	x		
Mn	x		
Sr	x		
Zn	x		
Pb	x		
Al	x		
Cu		x	
Ag			x
Sn			x

Os resultados (Tabela 14) são detalhados inicialmente para os grupos metálicos onde não foi observada influência (Grupos 2 e 4), e posteriormente, dos grupos em que foram observadas a influência dos metais solubilizados, cobre, prata e estanho (Grupos 1 e 3).

5.1.1.1 Grupos 2 e 4

Na Tabela 15 são apresentados os valores aferidos de pH ao longo dos ensaios dos Grupos 2 e 4 em comparação com o Controle, e na Figura 21 é mostrada a evolução do repique bacteriano.

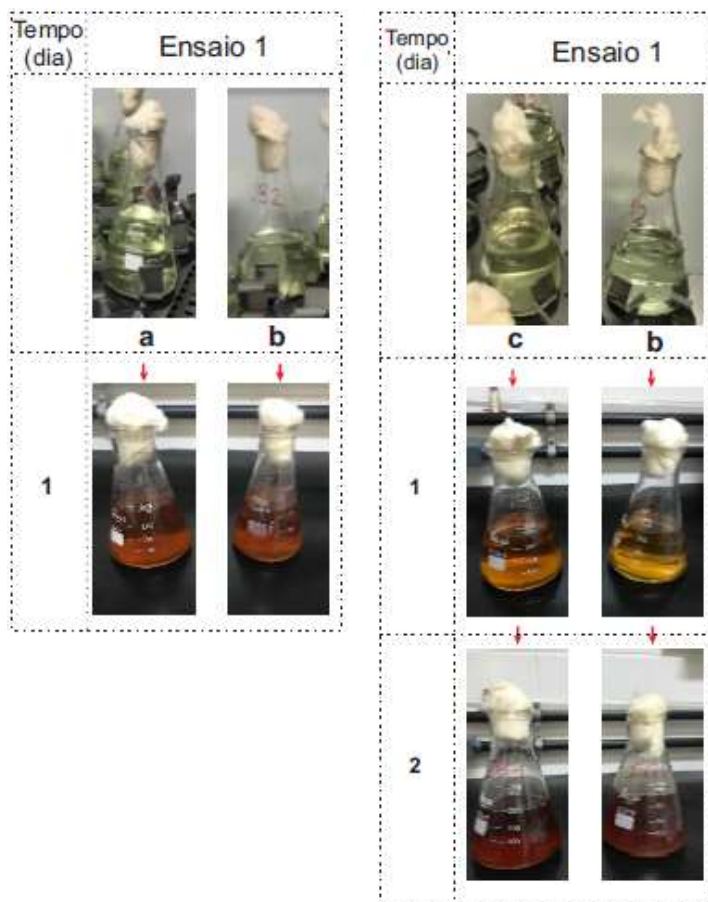
Tabela 15 - Variação de pH dos Experimentos com adição de solução sintética de Fe, Ni e Mn (G2) e Sr (G4)

Dias	Amostras			
	Grupo 2	Controle	Grupo 4	Controle
1	2,28*	2,31*	2,18	2,06
2			2,24*	2,19*

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 21- Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de ferro, níquel e manganês (G3), e estrôncio (G4), respectivamente



Legenda: (a) G2 - Fe, Ni, Mn; (b) Controle; (c) G4 - Sr.

Fonte: Acervo pessoal.

Pode-se observar que não há influência relacionada à adição de Fe, Ni, Mn e Sr, nas concentrações referentes à solubilização completa dos metais em 15 g.L^{-1} de polpa, visto que as soluções com os metais se comportaram de maneira similar ao Controle (Tabela 15, Figura 21).

Bryan *et al.* (2015) estudaram a biolixiviação de metais de PCIs de REEE e observaram influência da presença de Ni em concentrações de 3 g.L^{-1} devido ao rápido consumo de prótons e íons férricos da solução, inibindo indiretamente o crescimento bacteriano. Sugio *et al.* (1984) estudou o crescimento bacteriano na presença de alguns metais e o níquel não apresentou influência em concentrações de até $0,294 \text{ g.L}^{-1}$. Nos estudos de Cabrera *et al.* (2005), a tolerância observada foi de até 30 g.L^{-1} , e Bosecker (1997) afirma que *A. ferrooxidans* tolera concentrações de até 50 g.L^{-1} de Ni.

Nesta pesquisa utilizou-se a concentração de aproximadamente $0,175 \text{ g.L}^{-1}$ de Ni^{+2} , pois considerou-se como referência a composição obtida na etapa de Caracterização das PCI de *tablets*. Por ser uma concentração inferior a reportada na literatura, e, possivelmente, por já estar solubilizado não houve o consumo exacerbado de Fe^{3+} e H^+ (BOSECKER, 1997), o níquel não exerceu influência no crescimento de *A. ferrooxidans* – LR.

Nemati *et al.*(1998) concluíram que a concentração máxima de ferro em solução tolerada por *A. ferrooxidans* é de 6 g.L^{-1} , Yamane (2012) alcançou o valor de $6,75 \text{ g.L}^{-1}$ e Xiang *et al.* (2010) 9 g.L^{-1} por meio da adaptação bacteriana.

Neste trabalho utilizou-se a concentração de $6,7 \text{ g.L}^{-1}$ de Fe^{2+} no meio de cultura, acrescido de $0,243 \text{ g.L}^{-1}$ referente à concentração de ferro observada na composição de PCI de *tablets* por Motta (2018). Assim, o total foi de $6,943 \text{ g.L}^{-1}$ de Fe^{2+} , valor próximo ao estudado por outros autores para concentração ótima de íon ferroso no meio, o que indica a coerência do resultado obtido, negativo para a influência deste metal no crescimento bacteriano nas condições avaliadas.

Segundo Garcia Júnior (1989), a bactéria apresenta resistência de até $9,89 \text{ g.L}^{-1}$ de manganês, sendo que neste estudo foi utilizada concentração de $28,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

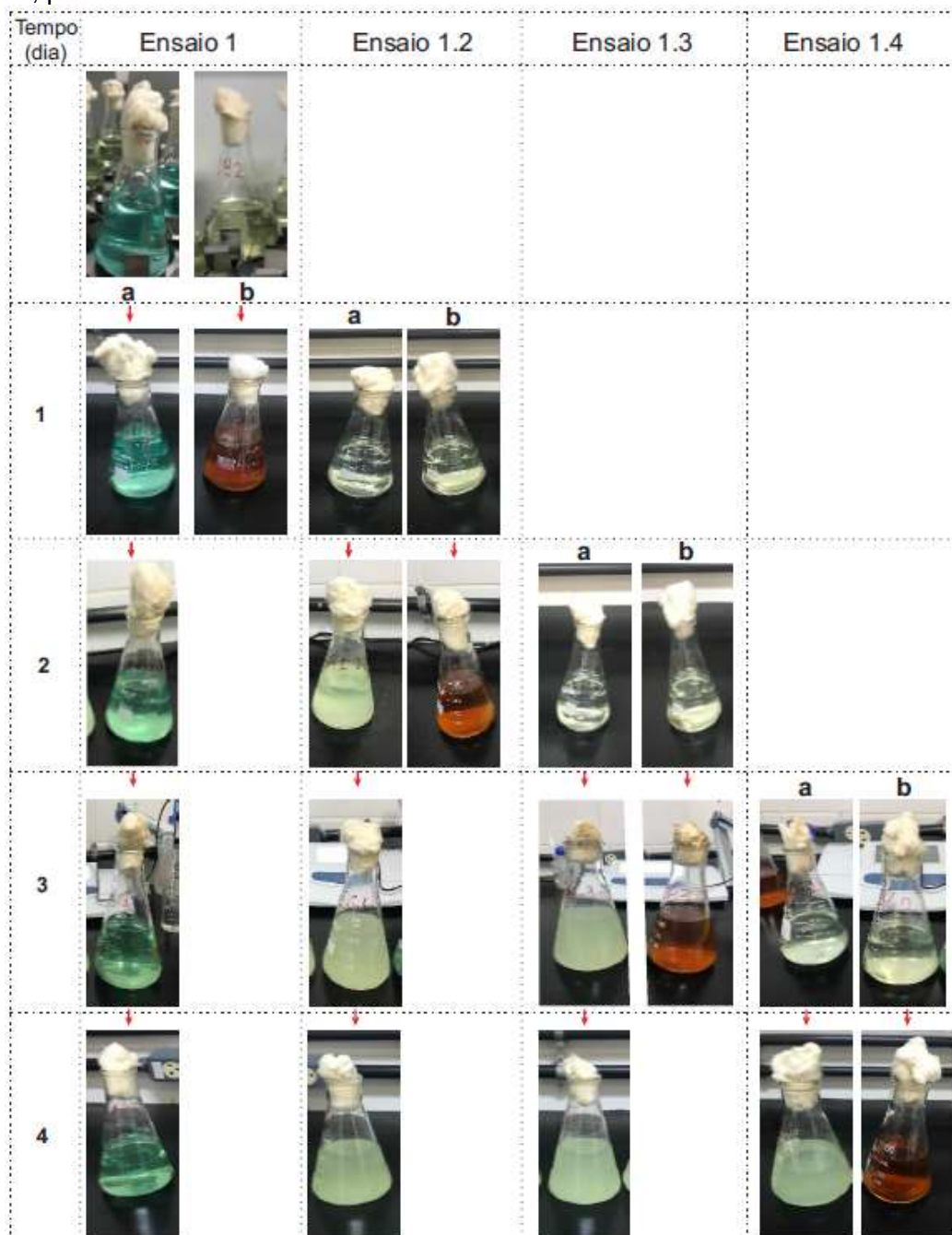
A presença de estrôncio na solução não apresentou toxicidade ao microrganismo em concentração de 18 mg.L^{-1} . Em estudo sobre a biolixiviação de Sr por *A. ferrooxidans* não é citada toxicidade do metal para a bactéria, atingindo uma taxa de remoção de 10,4% (JOWKAR *et al.*, 2018).

De maneira geral, as concentrações dos metais do Grupo 2 e 4 nas soluções sintéticas foram inferiores às reportadas na literatura, o que é atribuído a diferença de composição dos REEE, ainda que pertençam a mesma categoria, como é o caso de equipamentos como computadores, *smartphones*, *laptops*, *tablets*. Adicionalmente, os *tablets* são de geração recente, tendo entrado no mercado brasileiro somente em 2011, e não foram encontrados trabalhos de biolixiviação de *tablets* para fins de comparação.

5.1.1.2 Grupo 1

Na Figura 22 é apresentada a evolução do crescimento bacteriano e na Tabela 16 são relacionados os valores de pH durante os ensaios com adição dos metais do Grupo 1 à solução.

Figura 22 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de cobre, prata e zinco



Legenda: Ensaio 1.2 – Repique do Ensaio 1 no dia 1; Ensaio 1.3 – Repique do Ensaio 1.2 no dia 2; Ensaio 1.4 – Repique do Ensaio 1.3 no dia 3; (a) G1 – Cu, Ag, Zn; (b) Controle

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 16 - Variação de pH dos Experimentos com adição de solução sintética de Cu, Ag e Zn (G1) e suas repetições

Amostras								
Dias	Matriz		Repetição dia 1		Repetição dia 2		Repetição dia 3	
	Grupo 1	Controle	Grupo 1	Controle	Grupo 1	Controle	Grupo 1	Controle
1	1,95	2,31*						
2	1,98		1,92	2,29*				
3	2,01		1,98		1,93	2,30*		
4	2,01		1,96		1,94		1,95	2,31*

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento;

Fonte: Elaborado pela autora.

Os metais cobre, prata e zinco juntos apresentaram efeito microbicida à bactéria *A. ferrooxidans*-LR (Tabela 16; Figura 23). Os valores de pH das soluções do Grupo 1 se mantiveram em níveis mais baixos do que os das Soluções Controle. O aumento de pH também é consequência da fase exponencial de crescimento bacteriano (YAMANE, 2012).

Além disso, a cor das soluções indica que não houve oxidação de Fe^{2+} assim como ocorreu nos Controles. Autores que estudaram tais metais relataram influência em testes com adição de Cu, Ag e Zn, sendo a Ag relacionada ao efeito deletério, e Cu e Zn ao efeito microbiostático (SUGIO *et al.*, 1984; GARCIA JÚNIOR, 1989; XIN *et al.*, 2012). Estes efeitos são discutidos no fim deste tópico.

5.1.1.3 Grupo 3

Os resultados referentes ao ensaio com os metais do Grupo 3 são exibidos na Figura 23 e na Tabela 17.

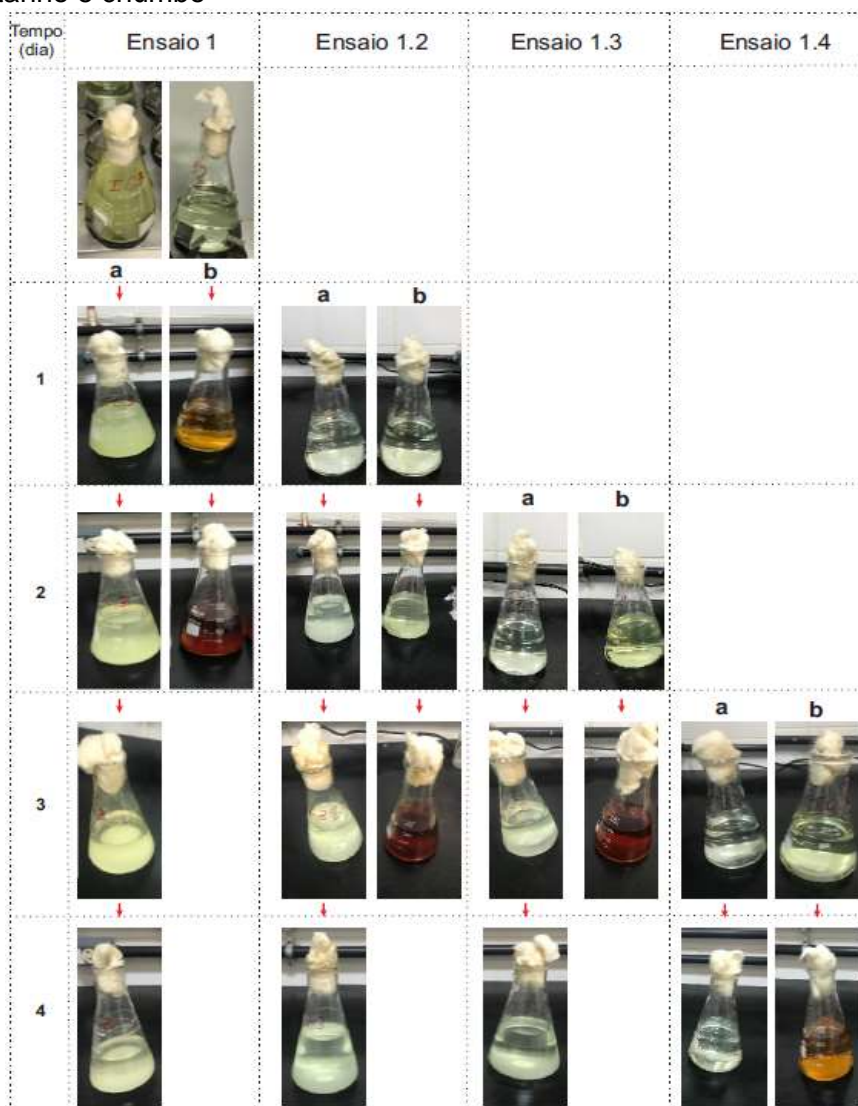
Tabela 17 - Variação de pH dos Experimentos com adição de solução sintética de Al, Sn e Pb (G3) e suas repetições

Amostras								
Dias	Matriz		Repetição dia 1		Repetição dia 2		Repetição dia 3	
	Grupo 3	Controle	Grupo 3	Controle	Grupo 3	Controle	Grupo 3	Controle
1	1,82	2,06						
2	1,75	2,19*	1,77	1,9				
3	1,72		1,77	2,2*	1,75	2,24*		
4	1,73		1,77		1,75		1,80	2,17*

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 23 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de alumínio, estanho e chumbo



Legenda: (a) G3 – Al, Sn, Pb; (b) Controle.

Fonte: Acervo pessoal.

Assim como o Grupo 1, o Grupo 3 apresentou ação microbicida à população bacteriana estudada, visto que não foi observado crescimento bacteriano nas soluções avaliadas (Tabela 17, Figura 23). O pH das soluções testadas se manteve abaixo da referência, assim como no teste do Grupo 1, demonstrando que não houve crescimento bacteriano.

A cor das soluções também indica que não houve oxidação dos íons ferrosos disponíveis no meio, assim como ocorreu nos Controles.

Com o propósito de identificar separadamente quais os metais inibidores para *A. ferrooxidans* – LR dentro dos grupos metálicos testados e que apresentaram

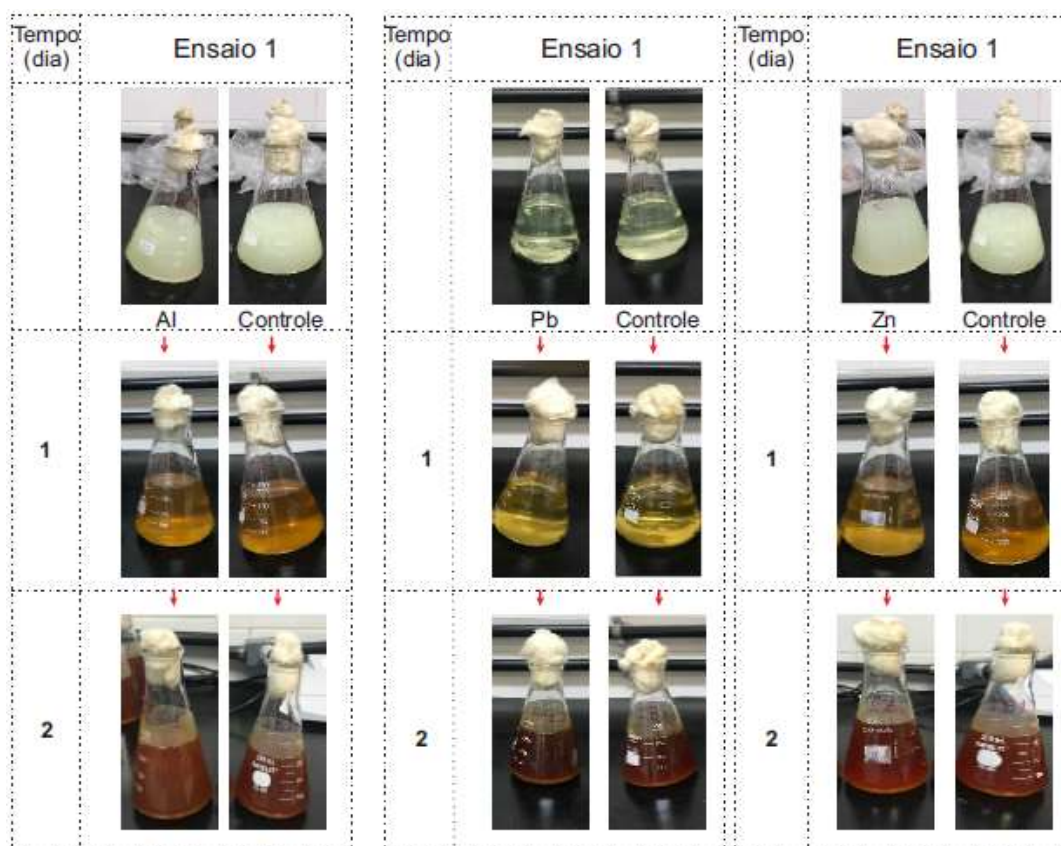
influência no metabolismo da bactéria, realizou-se a segunda parte da Etapa 3.1, avaliando os metais individualmente, sendo eles Cu, Al, Ag, Sn, Pb e Zn.

A discussão dos resultados é apresentada inicialmente com os metais que não apresentaram influência sobre o crescimento bacteriano (Al, Cu e Zn), e posteriormente, dos metais que apresentaram.

5.1.1.4 Influência de alumínio, chumbo e zinco

Na Tabela 18 e Figura 24 são apresentados a variação de pH e a evolução do crescimento bacteriano, respectivamente, dos ensaios com alumínio, chumbo e zinco, a fim de avaliar sua influência no metabolismo bacteriano.

Figura 24 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de soluções sintéticas de Al, Pb e Zn, respectivamente



Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 18 - Variação de pH dos Experimentos com adição de solução sintética de Al, Pb e Zn, separadamente

Dias	Amostras					
	Al	Controle	Pb	Controle	Zn	Controle
1	2,10*	2,13*	1,92	1,97*	2,14*	2,13*
2			2,10*	2,16*		

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento.

Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 18 reúne os resultados do pH das soluções com metais que não apresentaram influência ao crescimento da bactéria, sendo assim, Al, Pb e Zn, nas concentrações (10,4 mg.L⁻¹, 39 mg.L⁻¹ e 102 mg.L⁻¹, respectivamente) e nas condições testadas, não interferiram no processo de crescimento de *A. ferrooxidans* – LR (Figura 26).

Sugio *et al.* (1984) ao estudar a influência de metais no crescimento de *A. ferrooxidans* reportam tolerâncias ainda maiores para chumbo (2,07 g.L⁻¹) e zinco (0,33 g.L⁻¹), corroborando com os resultados observados nesta pesquisa.

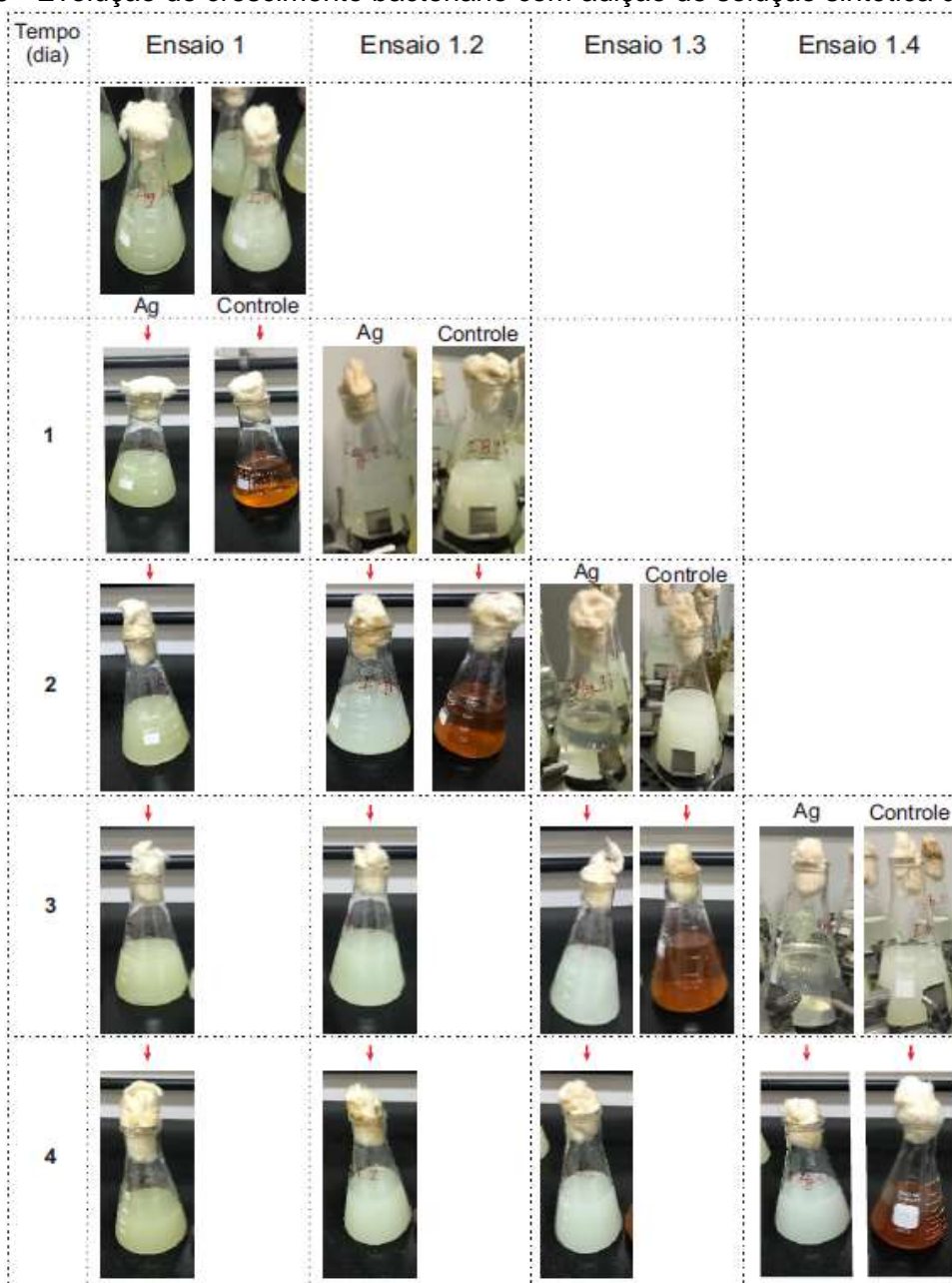
Outros valores superiores ao reportado por Sugio *et al.* (1984) podem ser encontrados para a concentração máxima de zinco tolerada por *A. ferrooxidans*, variando de 9,8 a 30 g.L⁻¹ (GARCIA JÚNIOR, 1989; CABRERA, GÓMEZ, CANTERO, 2004).

Com relação ao alumínio, Yang *et al.* (2014) estudou a biolixiviação por *A. ferrooxidans* de cobre, zinco e alumínio utilizando soluções com 15 g.L⁻¹ de PCI de computadores, contendo 63,2 mg.g⁻¹ de alumínio, e não reportou influência no metabolismo da bactéria.

5.1.1.5 Influência de prata

A Figura 25 e a Tabela 19 agrupam os resultados referentes a variação de pH e a evolução do crescimento bacteriano, respectivamente, dos ensaios com adição de prata.

Figura 25 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de Ag



Legenda: Ensaio 1.2 – Repique do Ensaio 1 no dia 1; Ensaio 1.3 – Repique do Ensaio 1.2 no dia 2; Ensaio 1.4 – Repique do Ensaio 1.3 no dia 3.

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 19 - Variação de pH do Experimento com adição de solução sintética de Ag e suas repetições

Dias	Amostras							
	Matriz		Repetição dia 1		Repetição dia 2		Repetição dia 3	
	Ag	Controle	Ag	Controle	Ag	Controle	Ag	Controle
1	2,10	2,36*						
2	2,10		2,07	2,46				
3	2,05		2,03		2,01	2,39*		
4	2,08		2,03		2,01		2,00	2,39*

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento; Rep – Repetição.

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme mostra a Figura 25, a prata na concentração avaliada ($19,5 \text{ mg.L}^{-1}$) mostrou-se microbiocida à população bacteriana, sendo que na literatura a toxicidade da prata à *A. ferrooxidans* é reportada em concentrações acima de $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ (HOFFMAN, HENDRIX, 1976; SUGIO, *et al.*, 1984; DE *et al.*, 1997).

Adicionalmente, íons de prata são acumulados na parede celular e na membrana da bactéria, podendo promover a lise celular (TUOVINEN *et al.*, 1985)

A Tabela 19 mostra que o pH não indicou crescimento bacteriano, além disso a cor da solução não indicou oxidação de Fe^{2+} (Figura 25).

A prata é utilizada nas PCI principalmente como solda e em adesivos eletricamente condutivos, além de poder ser empregada em camada fina sobreposta às camadas de cobre a fim de evitar sua oxidação (MARQUES; CABRERA; MALFATTI, 2013).

Este metal precioso geralmente não é biolixiviado, ficando concentrado na fração sólida, e posteriormente recuperado por outro processo, como a lixiviação química por HNO_3 (8M) (VOGEL, 1981; YAMANE, 2012). Assim, a toxicidade da prata à *A. ferrooxidans*-LR, não seria um entrave sob o ponto de vista da reciclagem de PCI através da biolixiviação bacteriana.

5.1.1.6 Influência de estanho

A Tabela 20 apresenta a variação de pH e a Figura 26 a evolução do crescimento bacteriano nos ensaios com adição de estanho.

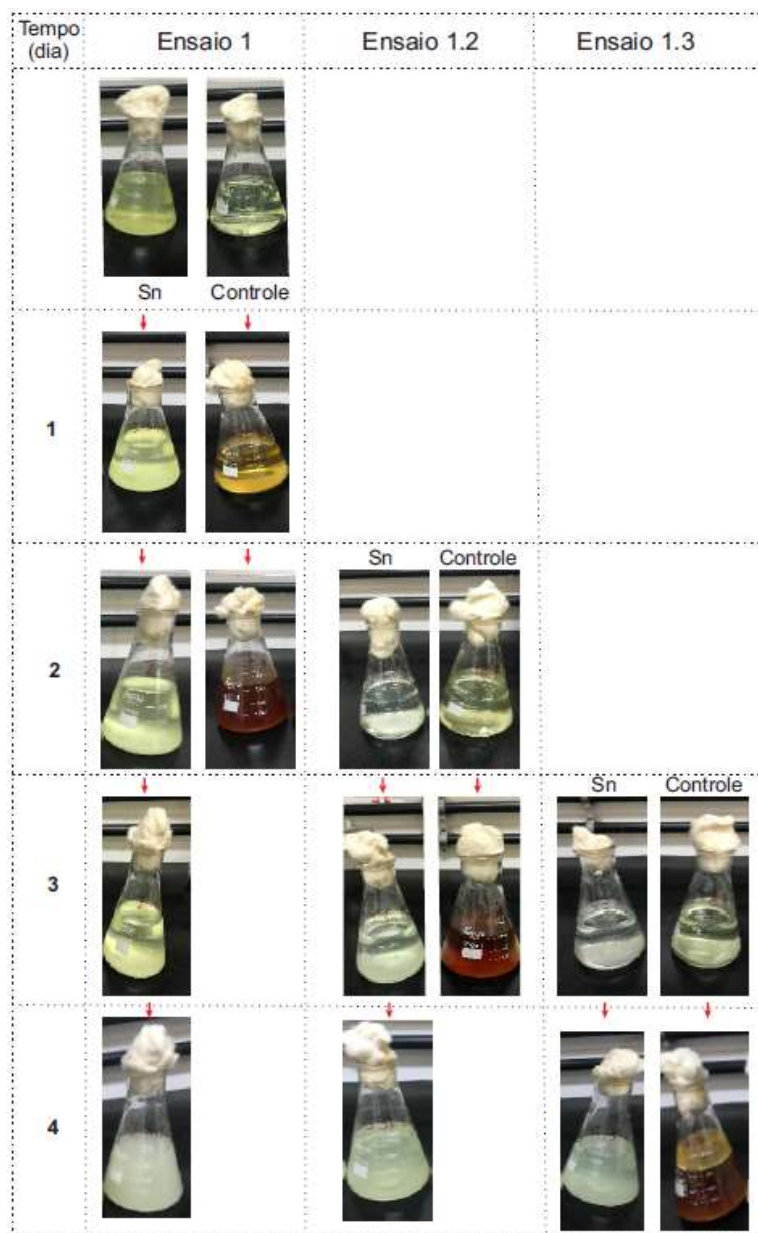
Tabela 20 - Variação de pH do Experimento com adição de solução sintética de Sn e suas repetições

Amostras						
Dias	Matriz		Repetição dia 2		Repetição dia 3	
	Sn	Controle	Sn	Controle	Sn	Controle
1	1,68	1,97				
2	1,78	2,16*				
3	1,64		1,75	2,15*		
4	1,65		1,69		1,72	2,16*

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 26 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de Sn



Fonte: Acervo pessoal.

O estanho ($0,670 \text{ g.L}^{-1}$), assim como a prata, mostrou influência microbiocida à *A. ferrooxidans* – LR, e através da comparação dos valores de pH (Tabela 20) e da cor das soluções com o Controle (Figura 26) foi possível verificar que não houve crescimento bacteriano.

Bryan *et al.* (2015) mostraram em seu estudo que o estanho pode inibir o crescimento de *A. ferrooxidans* em concentrações acima de 1 g.L^{-1} em meio com ferro previamente oxidado.

No presente estudo foi observada a influência com concentração inferior visto que o estudo citado anteriormente não testou concentração menor, além disso, o uso do metal solubilizado também pode ter influenciado no resultado. De, Oliver e Pesic (1997) demonstraram que a bactéria cresce em taxas normais quando em meio com concentração de até 10 mg.L^{-1} de estanho.

Este metal é utilizado em soldas e conexões metálicas que fixam os componentes à base da PCI devido às suas características de baixa temperatura de fusão, fácil soldagem, além de qualidades mecânicas. O estanho pode ser aplicado em conjunto com outros metais como o cobre, prata e chumbo, sendo este último evitado devido à sua toxicidade (JHA *et al.*, 2012; HOCHENG, CHAKANKAR, JADHAV, 2017).

Como o estanho pode ser parcialmente biolixiviado (20%-59,5%) e por ser componente de soldas e ligações que ficam na superfície das placas de circuito impresso, uma maneira de evitar o contato com a bactéria é a separação dos componentes e soldas das PCI como pré-tratamento (YAMANE, 2012; BLAZEK, *et al.*, 2018). Esta separação pode ser realizada por meio da imersão em solventes (JHA *et al.*, 2012).

A recuperação do metal pode ser realizada por métodos hidrometalúrgicos, evitando a geração de gases tóxicos resultantes de técnicas pirometalúrgicas. O ácido clorídrico é considerado o ideal para solubilização deste metal, em comparação com ácido sulfúrico e nítrico (VOGEL, 1981; JHA *et al.*, 2012).

O estanho pode precipitar ao combinar-se com moléculas de oxigênio, formando SnO , um precipitado branco, podendo atrapalhar o processo de biolixiviação, aumentando a colisão de partículas sólidas e células bacterianas (BRANDL, BOSCHARD, WEGMANN, 2001; BRYAN *et al.*, 2015).

5.1.1.7 Influência de cobre

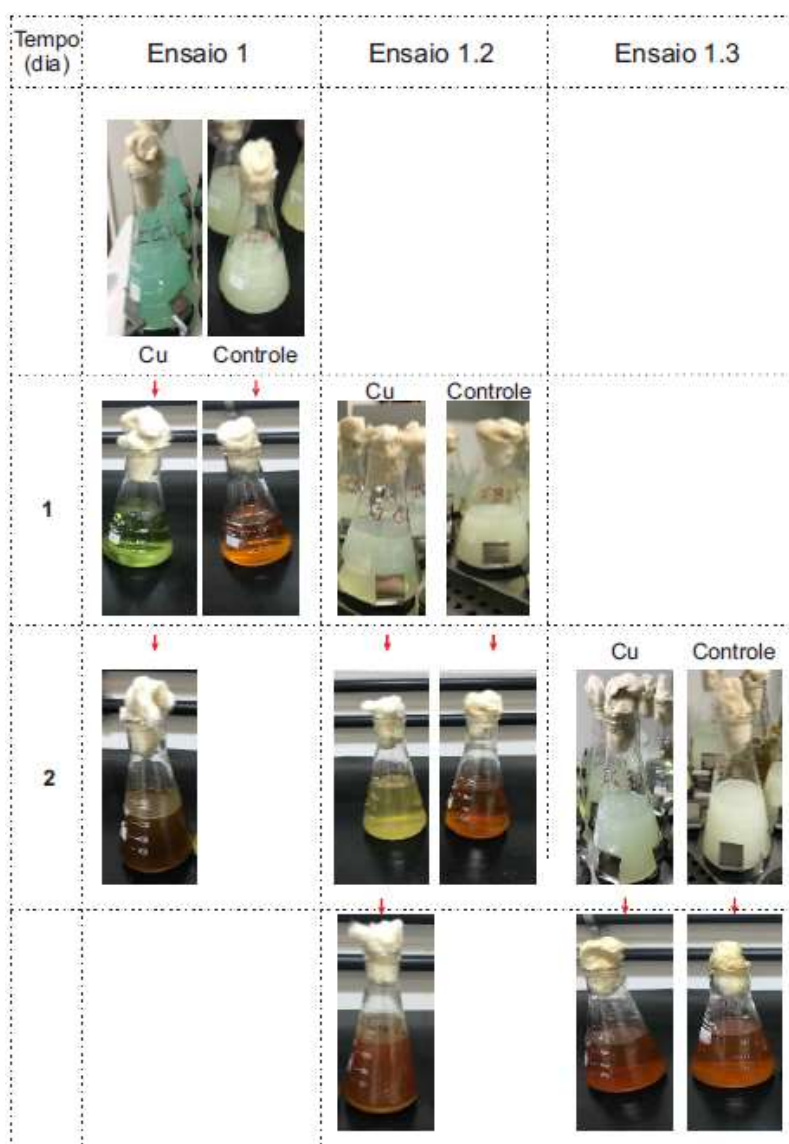
Por fim, a Tabela 21 reúne os valores de pH observados nos Experimentos com presença de solução sintética de cobre, e a Figura 27 mostra a evolução do ensaio ao longo dos dias.

Tabela 21 - Variação de pH do Experimento com adição de solução sintética de Cu e suas repetições

Amostras						
Matriz		Repetição dia 1		Repetição dia 2		
Dias	Cu	Controle	Cu	Controle	Cu	Controle
1	2,27	2,36*				
2	2,38*		2,29	2,46*		
3			2,25*		2,39*	2,39*

Legenda: * Fim da fase exponencial de crescimento; Rep – Repetição.
 Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 27 - Evolução do crescimento bacteriano com adição de solução sintética de Cu



Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados obtidos para a influência de cobre ($2,86 \text{ g.L}^{-1}$) no crescimento de *A. ferrooxidans* – LR mostram um efeito microbiostático, visto que o crescimento bacteriano pôde ser observado com atraso de 24h em comparação com o Controle, de acordo com os valores de pH e a cor da solução (Tabela 21, Figura 27)

Além disso, pôde-se observar que no Ensaio 1.3, a bactéria acompanhou os valores apresentado pelo Controle, sem atrasos, indicando recuperação das taxas de crescimento.

Mylytczuk *et al.* (2011) estudaram a influência de cobre na célula bacteriana, e conseguiram adaptar *A. ferrooxidans* até $9,53 \text{ g.L}^{-1}$ sem prejuízo à bactéria. Em outras pesquisas encontrou-se valores entre 10 e 13 g.L^{-1} (TUOVINEN, NIMELA E GYLLENBERG, 1971; DAS, MODAK e NATARAJAN, 1997; CABRERA, GÓMEZ E CANTERO, 2005).

O cobre é um metal essencial para a bactéria, componente da rusticianina, proteína que participa da cadeia respiratória como acceptor final de elétrons, entre eles os obtidos através da oxidação de íons ferrosos (LILOVA *et al.* 2007; MADIGAN *et al.*, 2016).

Deve-se considerar que a combinação de metais tóxicos tem efeito acumulativo na toxicidade do material à bactéria (DAS, MODAK, NATARAJAN, 1997).

A. ferrooxidans possui mecanismo para expulsar íons metálicos tóxicos de dentro da célula, o que pode causar uma fase de latência (lag) maior e, conseqüentemente, um atraso no crescimento (fase log ou exponencial), o que pode justificar o resultado observado no ensaio do cobre (TAKAMATSU, 1995; MYLYTCZUK *et al.*, 2011).

Diferentes mecanismos de resposta podem ser utilizados pela bactéria para se adaptar ao meio e reduzir o efeito negativo relacionado à concentração de metal tóxico na solução, entretanto estes ainda não estão completamente elucidados pela ciência (POURHOSSEIN; MOUSAVI, 2018).

Sob o estresse causado pela presença de metais tóxicos, a permeabilidade da membrana citoplasmática da bactéria tende a aumentar, assim como a fluidez do citoplasma, a fim de se adaptar à concentração dos metais do meio. Em casos de grande perturbação da membrana celular, a bactéria pode perder a capacidade de

expulsar os íons tóxicos, o que diminui a viabilidade da sobrevivência da população bacteriana (MYLYTCZUK *et al.*, 2011).

A fim de viabilizar o emprego da biolixiviação de metais de REEE, a adaptação bacteriana é utilizada, fazendo com que a bactéria suporte maiores densidades de polpa. Diversos estudos obtiveram êxito ao adaptar *A. ferroxidans* à presença de diferentes metais (ILYAS *et al.*, 2007; YAMANE, 2012; YANG *et al.*, 2014; ARSHADI & MOUSAVI, 2014; POURHOSSEIN, MOUSAVI, 2018)

Nie *et al.* (2014) demonstraram que o principal mecanismo que atua na solubilização de metais é a biolixiviação indireta, viabilizando a técnica de biolixiviação em duas etapas, que evitaria a toxicidade que o metal pode representar para a bactéria.

Na primeira etapa é realizado o crescimento bacteriano com aportes de Fe^{2+} , gerando Fe^{3+} . Na segunda, apenas o agente lixiviante entra em contato com o material, neste caso o Fe^{3+} (BRANDL, BOSSHARD, WEGMANN, 2001).

Hocheng, Chang e Jadhav (2012) estudaram este processo para o estanho e obtiveram uma taxa de remoção de $1,04mg.(h.cm^2)^{-1}$. A fim de viabilizar esta técnica devem ser realizadas pesquisas com maiores densidades de polpa (BRYAN *et al.*, 2015).

6. CONCLUSÃO

As placas de circuito impresso de *tablet* têm composição similar às PCI de outros equipamentos eletroeletrônicos, sendo a sua fração metálica composta de Cu, Ni, Sn, Pb, Zn, Ag, Mn e Sr, dentre outros metais não identificados, porém em concentrações inferiores.

É viável tecnicamente a biolixiviação de cobre de placas de circuito impresso de *tablets*, sendo imprescindível a adaptação bacteriana ao material e à concentração a serem utilizados, visto que as PCI apresentam composição metálica variada. Apesar da bactéria estudada já ser adaptada à 30g.L⁻¹ de PCI, ao ser colocada em contato com a mesma concentração de um REEE diferente não houve sinal de atividade microbiana por meio dos parâmetros monitorados.

Ainda que diversas pesquisas cite a possível influência negativa de fibra de vidro e capacitores no crescimento de *A. ferrooxidans*, e conseqüentemente no processo de biolixiviação, estes componentes não influenciaram no metabolismo quando avaliados isoladamente.

Os componentes: resina epóxi e solução sintética de metais influenciaram o metabolismo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* – LR. Dentre os metais, a prata e o estanho apresentam efeito microbiocida, e o cobre microbiostático em concentrações acima de 1,89mg.L⁻¹, 67,03mg.L⁻¹ e 285,91mg.L⁻¹ respectivamente.

Recomenda-se o estudo da influência de outros componentes das PCI de REEE no crescimento de *A. ferrooxidans*, como os resistores e outros metais não identificados. Além disso, é de suma importância estudos—sobre a ação dos componentes microbiocidas e microbiostáticos no metabolismo de *A. ferrooxidans*.

Outro campo que se destaca ao concluir esta pesquisa é o do estudo de materiais alternativos que possam substituir a prata e o estanho nas PCI, a fim de viabilizar a biolixiviação como um processo em escala industrial para recuperação de metais de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.

REFERÊNCIAS

Nº	Referência	Classificação Qualis Engenharias I	Idioma
1	ABDI - AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. Desempenho Setorial . Disponível em: < http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon15.htm >. Acesso em: 01 de maio de 2017.		Português
2	ABRACI – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIRCUITOS IMPRESSOS SILAS ANCHIETA. Rede TSCQ . Disponível em: < http://www.abraci.org.br/arquivos/ICI.pdf >. Acesso em 09 de março de 2017.		Português
3	ARSHADI, M. & MOUSAVI, S. M. Simultaneous recovery of Ni and Cu from computer-printed circuit board using bioleaching: Statistical evaluation and optimization. Bioresource Technology , v. 174, p.233-242, 2014.	A1	Inglês
4	BALDÉ, C. P.; WANG, F.; KHUER, R.; HUISMAN, J. The global e-waste monitor. United Nations University , IAS – SCYCLE. Bonn, Alemanha, 2015.		Inglês
5	BALDÉ, C.P.; FORTI, V.; GRAY, V.; KUEHR, R.; STEGMANN, P. The global e-waste monitor. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA) . Bonn/Geneva/Vienna, 2017.		Inglês
6	BALIEIRO, J.C.C. Introdução à estatística . Universidade de São Paulo. Disponível em: < http://www.usp.br/gmab/discip/zab5711/aula1_impresao.pdf >. Acesso em: 06 de janeiro de 2019	-	Português
7	BAS, A. D.; DEVECI, H.; YAZICI, E. Y. Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. Hydrometallurgy , v. 138, p. 65-70, 2013.	Interdisc.B2	Inglês
8	BIDINI, G.; FANTOZZI, F.; BARTOCCI, P.; D'ALESSANDRO, B.; D'AMICO, M.; LARANCI, P.; SCOZZA, E.; ZAGARAOLI, M. Recovery of precious metals from scrap printed circuit boards through pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , v. 111, p. 140-147, 2015.	Interdisc. A2	Inglês
9	BLAZEK, V.; ZAVADA, J.; KUCEROVA, R.; NADKANSKA, H. Application of Acidithiobacillus ferrooxidans for recovering metals from electronic waste dust. Physicochemical Problems of Mineral Processing . v. 54, p. 249-257, 2018.	-	Inglês
10	BRANDL, H. Microbial leaching of metals. In: Rehm, H.J., Reed, G. (Eds.). Biotechnology , v. 10. Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, pp. 191–224, 2001.		Inglês
11	BRANDL, H.; BOSSHARD, R.; WENGMANN, M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. Hydrometallurgy , v. 59, p. 319-326, 2001.	Interdisc. B1	Inglês
12	BRYAN, C. G.; WATKIN, E. L.; MCCREDDEN, T. J.; WONG, Z. R.; HARRISON, S. T. L.; KAKSONEN, A. H. The use of pyrite as a source of lixiviant in the bioleaching of electronic waste. Hydrometallurgy , v. 152, p.33-43, 2015.	Interdisc.B1	Inglês
13	BOSECKER, K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiology Reviews , v. 20, p. 597-604. Hannover, Alemanha, 1997.	Biotec. A1	Inglês
14	CAVALCANTI, E. Circuitos Impressos – Noções Básicas . Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2002. Disponível em: < http://eel.ufsc.br/~lci/packaging/Curso_PCI_Parte_1_2.pdf >. Acesso em: 23 dezembro 2016.		Português

15	CHEN, Z.; HU, M.; CUI, B.; LIU, S.; GUO, D.; XIAO, B. The effect of bioleaching on sewage sludge pyrolysis. Waste Management , v. 48, p. 383-388, 2016.	A1	Inglês
16	CIMINELLI, V. S. T.; SALUM, M. J. G.; RUBIO, J.; PERES, A. E. C. Água e mineração. In: REBOUÇAS, A. Da C., BRAGA, B., TUNDISI, J. G. (Org.). Águas Doces no Brasil , ed. 3, p. 433-458, São Paulo: Escrituras, 2006.		Português
17	COLMER, A. & HINKLE, M. The role of microorganisms in acid mine drainage: a preliminary report. Science , v. 106, p. 253-256, 1947.	A1	Inglês
18	COOMBS JR, C. F. Printed Circuits Handbook . 6. ed. Estados Unidos da América: McGraw-Hill Companies, p.5.6-5.9, 1648f., 2008.		Inglês
19	CUCCHIELLA, F.; D'ADAMO, I.; KOH, S.C.L.; ROSA, P. Recycling of WEEES: An economic assessment of present and future e-waste streams. Renewable and Sustainable Energy Reviews , n. 51, p. 263-272, 2015.	A1	Inglês
20	CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A Review. Journal of Hazardous Materials , v. 158, p. 228-256, 2008	A1	Inglês
21	DAS, A.; MODAK, J.M.; NATARAJAN, K.A. Studies on multi-metal ion tolerance of <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> . Minerals Engineering , v.10, p.743-749, 1997.	A2	Inglês
22	DE, G.C.; OLIVER, D.J.; PESIC, B.M. Effect of heavy metals on the ferrous iron oxidizing ability of <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> . Hydrometallurgy , v.44, p.53-63, 1997.	Interdisc.B1	Inglês
23	DEVECI, H. & PHILIPS, C.V. Oxidation of ferrous iron by mesophilic and thermophilic bacteria. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING SYMPOSIUM, 12, 2010, Capadócia, Turquia. Proceedings of the XIIth. International Mineral Processing Symposium . Universidade de Hacettepe, p. 729-734, 2010.		Inglês
24	DIAO, M.; NGUYEN, T. A. H.; TARAN, E.; MAHLER, S. M.; NGUYEN, A. V. Differences in adhesion of <i>A. thiooxidans</i> and <i>A. ferrooxidans</i> on chalcopyrite as revealed by atomic force microscopy with bacterial probes. Minerals Engineering , v. 61, p. 9-15, 2014.	A2	Inglês
25	DIAO, M.; NGUYEN, T. A. H.; TARAN, E.; MAHLER, S. M.; NGUYEN, A. V. Effect of energy source, salt concentration and loading force on colloidal interactions between <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> cells and mineral surfaces. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces , v. 132, p. 271-280, 2015.	Interdisc. A1	Inglês
26	EVANGELOPOULOS, P.; KANTARELIS, E.; YANG, W. Investigation of the thermal decomposition of printed circuit boards (PCBs) via thermogravimetric analysis (TGA) and analytical pyrolysis (Py-GC/MS). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , v. 115, p. 337-343, 2015.	Interdisc. A2	Inglês
27	FONTI, V.; DELL'ANNO, A.; BEOLCHINI, F. Does bioleaching represent a biotechnological strategy of remediation for contaminated sediments? Science of the Total Environment , v. 563, p. 302-319, 2016.	A1	Inglês
28	FRAMINGHAM, M. Low-cost detachables and slates in the lead as table market slump persists in the third quarter, According to IDC. International Data Corporation . 2016. Disponível em: < http://www.idc.com/getdoc.jsp?containerId=prUS41885416 >. Acesso em: 20 de junho de 2016.		Inglês
29	FUJITA, T.; ONO, H.; DODBIBA, G.; YAMAGUCHI, K. Evaluation of a recycling process for printed circuit board by physical separation and heat treatment. Waste Management , v. 34, p.	A1	Inglês

	1264-1273, 2014.		
30	GARLAPATI, V.K. E-waste in India and developed countries: Management, recycling, business and biotechnological initiatives. Renewable and Sustainable Energy Reviews , v. 54, p. 874-881, 2016.	A1	Inglês
31	GARCIA JÚNIOR, O. Isolation and purification of Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans from some coal and uranium mines of Brazil. Revista de Microbiologia , v. 20, p. 1-6, 1989.	B1	Inglês
32	GARCIA JÚNIOR, O.; URENHA, L.C. Lixiviação bacteriana de minérios. In: LIMA, U.L. Biotecnologia Industrial. Edgard Blücher , v. 3, p. 485-512. São Paulo, 2002.		Português
33	GHOSH, B.; GHOSH, M. K.; PARHI, P.; MOKHERJEE, P. S.; MISHRA, B. K. Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. Journal of Cleaner Production , v. 94, p. 5-19, 2015.	A1	Inglês
34	GUAN, J.; WANG, J.; MIN, X.; WU, W. The products characteristics of calcium-basic compounds pyrolysis with waste printed circuit boards (PCB). The 7 th International Conference on Waste Management and Technology. Procedia Environmental Sciences , v. 16, p. 461-468, 2012.	Interdisc. B3	Inglês
35	HAGHSHENAS, D.F.; ALAMDARI, E. K.; BONAKDARPOUR, B.; DARVISHI, D.; NASERNEJAD, B. Kinetics of sphalerite bioleaching by <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> . Hydrometallurgy , v. 99, p. 202-208, 2009.	Interdisc. B1	Inglês
36	HE, W.; LI, G.; MA, X.; WANG, H.; HUANG, J.; XU, M.; HUANG, C. WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. Journal of Hazardous Materials , v. B136, p. 502-512, 2006.	A1	Inglês
37	HOCHENG, H.; HONG, T.; JADHAV, U. Microbial Leaching of Waste Solder for Recovery of Metal. Applied Biochemistry and Biotechnology , v. 173, p.193-204, 2014	A1	Inglês
38	HOFFMAN, L.E.; HENDRIX, J.L. Inhibition of <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> by soluble silver. Biotechnology and Bioengineering , v.18, p.1161-1165, 1976.	Biotec./ Ciências Ambientais A1	Inglês
39	HONDA, S.; KHETRIWAL, D.S.; KUEHR, R. Regional e-waste monitor: East and Southeast Asia. United Nations University & Ministério de Meio Ambiente do Japão , 213f., 2016.		Inglês
40	HONG, Y.; VALIX, M. Bioleaching of electronic waste using acidophilic sulfur oxidising bacteria. Journal of Cleaner Production , v.65, p.465-472, 2014	A1	Inglês
41	IDC - International Data Corporation. IDC Releases: Vendas de tablets crescem 21% no primeiro semestre, 2014. Disponível em: < http://www.idclatin.com/releases/news.aspx?id=1725 >. Acesso em 10 out 2018.		Português
42	ILYAS, S.; ANWAR, M. A.; NIAZI, S. B.; GHOURI, M. A. Bioleaching of metal from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. Hydrometallurgy , v. 88, p.180-188, 2007.	Interdisc. B1	Inglês
43	ISILDAR, A.; VAN DE VOSSENBERG, J.; RENE, E. R.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; LENS, P.N.L. Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). Waste Management , v. 57, p. 149-157, 2016.	A1	Inglês
44	JHA, M.K.; CHOUBEY, P.K.; JHA, A.K.; KUMARI, A.; LEE, J.; KUMAR, V.; JEONG, J. Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap. Waste Management , v.32, p.1919-1925, 2012.	A2	Inglês
45	JIANG, P.; HARNEY, M.; SONG, Y.; CHEN, B.; CHEN, Q.; CHEN, T.; LAZARUS, G.; DUBOIS, L.H.; KORZENSKI, M.B. Improving the	Interdisc. B3	Inglês

	end-of-Life for electronic materials via sustainable recycling methods. The 7th International Conference on Waste Management and Technology. Procedia Environmental Sciences , v. 16, p. 485-490, 2012.		
46	KARWOWSKA, E.; MORZUCH, D.A.; LEBKOWSKA, M.; TABERNACKA, A.; WOJTKOWSKA, M.; TELEPKO, A.; KONARZEWSKA, A. Bioleaching of metals from printed circuit boards supported with surfactant-producing bacteria. Journal of Hazardous Materials , v. 264, p. 203-210, 2014.	A1	Inglês
47	KELLY, D.P. & WOOD, A.P. Reclassification of some species of <i>Thiobacillus</i> to the newly designated genera <i>Acidithiobacillus</i> gen. nov., <i>Halothiobacillus</i> gen. nov., and <i>Thermithiobacillus</i> gen. nov. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology , v. 50, p. 511-516, 2000.	Interdisc A2	Inglês
48	KREBS, W.; BROMBACHER, C.; BOSSHARD, P. P.; BACHOFEN, R.; BRANDL, H. Microbial recovery of metals from solids. FEMS Microbiology Reviews , v. 20, p.605-517, 1997.	Biotec. A1	Inglês
49	KUMAR, A.; HOLUSZKO, M.; ESPINOSA, D. C. R. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. Resources, Conservation and Recycling , v. 122, p. 32-42, 2017.	A1	Inglês
50	LADOU, J. Printed circuit board industry. International journal of hygiene and environmental health , v. 209, p. 211-219, 2006.	Interdisc. A1	Inglês
51	LAMBERT, F.; GAYDARDZHIEV, S.; LÉONARD, G.; LEWIS, G.; BAREEL, P. F.; BASTIN, D. Copper leaching from waste electric cables by biohydrometallurgy. Minerals Engineering , v. 76, p.38-46, 2015.	A2	Inglês
52	LEE, J.; PANDEY, B.D. Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction - A Review. Waste Management , v. 32, p. 3-18, 2012.	A1	Inglês
53	LI, J.; JIANG, Y.; XU, Z. Eddy current separation technology for recycling printed circuit boards from crushed cell phones. Journal of Cleaner Production , v. 141, p. 1316-1323, 2017.	A1	Inglês
54	LILOVA, K.; KARAANEV, D.; FLEMMING, R.I.; KARAMANEVA, T. Biological oxidation of metallic copper by <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> . Biotechnology and Bioengineering , v.97, p.308-316, 2007.	Biotec./ Ciências Ambientais A1	Inglês
55	MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; BENDER, K. S.; BUCKLEY, D. H.; STAHL, D. A. Microbiologia de Brock. Artmed , ed. 14, p. 176-177; 396-398; 2016.		Português
56	MAGALINI, F.; KUEHR, R.; BALDÉ, C. P. eWaste in Latin America: Statistical analysis and policy recommendations . United Nations University – Institute for the Advanced Study of Sustainability. Tóquio, 36f., 2015.		Inglês
57	MARTINHO, G.; MAGALHÃES, D.; PIRES, A. Consumer behavior with respect to the consumption and recycling of smartphones and tablets: An exploratory study in Portugal. Journal of Cleaner Production , v. 156, p. 147-158, 2017.	A1	Inglês
58	MANCHEE, R. Microbial Mining. Trends in Biochemical Sciences , v. 4, ed. 4, p. 77-80, 1979.	Interdisc. A1	Inglês
59	MASCARIN, D. B. Solubilização da calcopirita e da bornita por <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> . Universidade Estadual Paulista - UNESP, Instituto de Química de Araraquara, dissertação de mestrado, 91f. Araraquara, 1999.		Português
60	MARQUES, A. C.; CABRERA, J. M.; MALFATTI, C. F. Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. Journal of Environmental Management , v. 131, p. 298-306, 2013.	A1	Inglês

61	MEHL, E. L. M. Conceitos Fundamentais sobre Placas de Circuito Impresso . Universidade Federal do Paraná – UFPR. Disponível em: < http://www.eletrica.ufpr.br/mehl/te232/textos/PCI_Conceitos_fundamentais.pdf >. Acesso em: 20 de janeiro de 2017.		Português
62	MORAES, V. T. Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos . Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, tese de doutorado, 119f. São Paulo, 2011.		Português
63	MOTTA, V. C. N. Extração de cobre de placas de circuito impresso de tablets por lixiviação ácida e precipitação seletiva . Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, dissertação de mestrado, 66f. Vitória, 2018.		Português
64	MOUSAVI, S.M.; YAGHMAEI, S.; SALIMI, F.; JAFARI, A. Influence of process variables on biooxidation of ferrous sulfate by an indigenous <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> . Part I: Flask experiments. Fuel , V. 85, p.2555-2560, 2006.	A1	Inglês
65	NAMIAS, J. The future of electronic waste recycling in the United States: Obstacles and domestic solutions. Columbia University , Department of Earth and Environmental Engineering, dissertação de mestrado, 59f., 2013.		Inglês
66	NASCIMENTO, T. Controle da população microbiana . Microbiologia. Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF. Disponível em: < http://www.ufjf.br/microbiologia/files/2012/03/Controle-da-Popula%C3%A7%C3%A3o-Microbiana.pdf >. Acesso em: 27 de março de 2017.		Português
67	NEMAT, M.; HARRISON, S.T.L.; HANSFORD, G.S.; WEBB, C. Biological oxidation of ferrous sulphate by <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> : a review on the kinetic aspects. Biochemical Engineering Journal , v. 1, p. 171-190, 1998.	Interdisc. B1	Inglês
68	NIE, H.; YANG, C.; ZHU, N.; WU, P.; ZHANG, T.; ZHANG, Y.; XING, Y. Isolation of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> strain Z1 and its mechanism of bioleaching copper from waste printed circuit boards. Journal of Chemical Technology & Biotechnology , 2014.	A1	Inglês
69	OGUCHI, M.; MURAKAMI, S.; SAKANAKURA, H.; KIDA, A.; KAMEYA, T. A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. Waste Management , v. 31, ed. 9-10, p. 2150-2160, 2011.	A1	Inglês
70	PARK, Y. J. & FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. Journal of Hazardous Materials , v. 164, p. 1152 – 1158, 2009.	A1	Inglês
71	POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Oxford , Pergamon Press, ed. 1, 1966.		Inglês
72	POURHOSSEIN, F.; MOUSAVI, S.M. Enhancement of copper, nickel and gallium recovery from LED waste by adaptation of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> . Waste Management , v. 79, p.98-108, 2018.	A1	Inglês
73	PRADHAN, J. K.; KUMAR, S. Metals bioleaching from electronic waste by <i>Chromobacterium violaceum</i> and <i>Pseudomonas</i> . Waste Management & Research , v. 30, p. 1151-1159, 2012.	A1	Inglês
74	REBELLO, R.Z. Recuperação de ouro e prata de lâmpadas de LED inservíveis por lixiviação em tiouréia . Universidade Federal do Espírito Santo, Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental, 68f. Vitória, 2018.	-	Português

75	RIBEIRO, D.A.; MARETTO, D. A.; NOGUEIRA, F. C. S.; SILVA, M. J.; CAMPOS, F. A. P.; DOMONT, G. B.; POPPI, R. J.; OTTOBONI, L. M. M. Heat and phosphate starvation effects on the proteome, morphology and chemical composition of the biomining bacteria <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> . World Journal of Microbiology and Biotechnology , v. 27, p. 1469-1479, 2011.		Inglês
76	ROCHA, G. H. T.; GOMES, F. V. B.; STREICHER-PORTE, M.; PORTUGAL, S. M.; ALMEIDA, R. N.; RIBEIRO, J. C. J. Diagnóstico da geração de resíduos eletroeletrônicos no estado de Minas Gerais . Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), 80f. Governo Minas Gerais, Minas Gerais, Brasil, 2009.		Português
77	RODRIGUES, M. L. M; LEÃO, V. A.; GOMES, O.; LAMBERT, F.; BASTIN, D.; GAYDARDZHIEV, S. Copper extraction from coarsely ground printed circuit board boards using moderate thermophilic bacteria in a rotation-drum reactor. Waste Management , v. 41, p.148-158, 2015.	A1	Inglês
78	ROHWERDER, T.; GEHRKE, T.; KINZLER, K.; SAND, W. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. Applied Microbiology and Biotechnology , v. 4, n. 3, p. 72-75, 2003.	A2	Inglês
79	RUAN, J. & XU, Z. Constructing environment-friendly return road of metals from e-waste: Combination of physical separation Technologies. Renewable & Sustainable Energy Reviews , v. 54, p. 745-760, 2016.	A1	Inglês
80	RUBIN, R. S. Método de desmontagem de placas de circuito impresso provenientes de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos para reciclagem . Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Elétrica, 186f. São Carlos, 2014.		Português
81	SAND, W.; ROHDE, K.; SOBOTKE, B.; ZENNECK, C. Evaluation of <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> for leaching. Applied and Environmental Microbiology , v. 58, p. 85-92, 1992.	A2	Inglês
82	SANTANA, L.K. Investigação da rota biohidrometalúrgica com <i>Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans</i> para recuperação de cobalto de baterias de íons de lítio descartadas. Universidade Federal de Uberlândia , Instituto de Ciências Agrárias, dissertação de mestrado, 148f., 2016.		Português
83	SANTOS, F.H.S.; SOUZA, C.E.G. Resíduos de origem eletrônica. Série Tecnologia Ambiental . CETEM/MCT, 55f., 2010.		Português
84	SILVAS, F. P. C. Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para reciclagem de placas de circuito impresso . Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, tese de doutorado, 144 p. São Paulo, 2014		Português
85	SUGIO, T.; DOMATSU, C.; TANO, T.; IMAI, K. Role of ferrous ions in synthetic cobaltous sulfide leaching of <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> . Applied and Environmental Microbiology , v.48, p.461-467, 1984.	A2	Inglês
86	SYED, S. Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. Waste Management , v. 50, p. 234-256, 2016.	A1	Inglês
87	TAKAMATSU, A.A. Avaliação da biolixiviação de metais pesados por bactéria do gênero <i>Thiobacillus</i> em lodos biológicos para utilização agrícola como fertilizante . Universidade Federal do Paraná, dissertação de mestrado, 93f. Curitiba, 1995.		Português
88	TAO, H.; DONGWEI, L. Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy - a presentation. Biotechnology Reports , v. 4, p. 107-119, 2014.	B2	Inglês

89	TESFAYE, F.; LINDBERG, D.; HAMUYUNI, J.; TASKINEN, P.; HUPA, L. Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e-waste. Minerals Engineering , v. 111, p. 209-221, 2017.	A2	Inglês
90	TIMENETSKY, J. Controle de microorganismos . Laboratório de bactérias oportunistas, Departamento de microbiologia – ICB/Universidade de São Paulo. Disponível em: < http://www.icb.usp.br/bmm/ext/index.php?option=com_content&view=article&id=90&Itemid=53&lang=br >. Acesso em: 27 de março de 2017.		Português
91	TORMA, A.E.; ITZKOVITCH, I.J. Influence of organic solvents on chalcopyrite oxidation ability of <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> . Applied and Environmental Microbiology , v. 32, n. 1, p. 102-107, 1976.	A2	Inglês
92	TUOVINEN, O. H. & KELLY, D. P. Studies on the growth of <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> . I - Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison CO2 fixation and iron oxidation as measures of growth. Archives of Microbiology , vol. 88, p.285-298, 1973.	Interdisc. B1	Inglês
93	TUOVINEN, O.H.; PUHAKKA, J.; HILTUNEN, P.; DOLAN, K.M. Silver toxicity to ferrous iron and pyrite oxidation and its alleviation by yeast extract in cultures of <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> . Biotechnology Letters , v.7, p.389-394, 1985.	B1	Inglês
94	UFJF – UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. Volumetria de Oxirredução , 17f. Disponível em: < http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula_pratica_11.pdf >. Acesso em: 18 de julho de 2017.		Português
95	VALIX, M. Bioleaching of Electronic Waste: Milestones and Challenges. In: WONG, J.W.C.; TYAGI, R.D.; PANDEY, A (Ed). Current Developments in Biotechnology and Bioengineering . Netherlands: Elsevier, 2017. p. 407-442.		Inglês
96	VAN EYGEN, E.; DE MEESTER, S; TRAN, H.P.; DEWULF, J. Resource savings by urban mining: the case of desktop and laptop computers in Belgium. Resources, Conservation and Recycling , v. 107, p. 53-64, 2016.	A1	Inglês
97	VEIT, H. M. Emprego do processamento mecânico na reciclagem de sucatas de placas de circuito impresso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul , Escola de Engenharia, dissertação de mestrado, 96f. Porto Alegre, RS, 2001.		Português
98	VEIT, H.M.; JUCHNESKI, N.C.F.; SCHERER, J. Use of gravity separation in metals concentration from printed circuit board scraps. Revista Escola de Minas , v. 67, n. 1, p. 73-79, 2014.	B2	Inglês
99	VERMULEN, F.; NICOLAY, X. Sequential bioleaching of copper from brake pads residues using encapsulated bacteria. Mineral Engineering , v. 106, p. 39-45, 2017.	A2	Inglês
100	XIANG, Y.; WU, P.; ZHU, N.; ZHANG, T.; LIU, W.; WU, J.; LI, P. Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage. Hydrometallurgy , v. 184, p. 812-818, 2010.	Interdisc. B1	Inglês
101	XIN, B.; JIANG, W.; ASLAM, H.; ZHANG, K.; LIU, C.; WANG, R.; WANG, Y. Bioleaching of zinc and manganese from spent Zn-Mn batteries and mechanism exploration. Bioresource Technology , v. 106, p.147-153, 2012.	A1	Inglês
102	YAMANE, L. H. Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico . Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, tese de doutorado, 128f. São Paulo, 2012.		Português
103	YAMANE, L. H.; DE MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R. & TENÓRIO, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. Waste	A1	Inglês

	Management , v. 31, p.2553-2558, 2011.		
104	YAMANE, L. H.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. Lixiviação bacteriana de sucata eletrônica: influência dos parâmetros de processo. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração , v. 10, n. 1, p. 50-56, 2013.	Eng. II B2	Português
105	YAN, L.; HU, H.; ZHANG, S.; CHEN, P.; WANG, W.; LI, H. Arsenic tolerance and bioleaching from realgar based on response surface methodology by <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> isolated from Wudalianchi volcanic lake, northeast China. Electronic Journal of Biotechnology , v. 25, p.50-57, 2017.	B1	Inglês
106	YANG, T.; XU, Z.; WEN, J.; YANG, L. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> . Hydrometallurgy , v. 97, p. 29-32, 2009.	Interdisc. B1	Inglês
107	YANG, Y.; CHEN, S.; LI, S.; CHEN, M.; CHEN, H.; LIU, B. Bioleaching waste printed circuit boards by <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> and its kinetics aspect. Journal of Biotechnology , v. 173, p. 24-30, 2014.	A2	Inglês
108	YAZICI, E. Y. & DEVICI, H. Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards. International Journal of Mineral Processing , v. 133, p. 39-45, 2014.	Interdisc. B1	Inglês
109	WANG, J.; BAI, J.; XU, J.; LIANG, B. Bioleaching of metals from printed wire boards by <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> and <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> and their mixtures. Journal of Hazardous Materials , v. 172, p. 1100-1105, 2009b	A1	Inglês
110	ZHANG, L. & XU, Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. Journal of Cleaner Production , v. 126, p. 19-36, 2016.	A1	Inglês
TOTAL PERIÓDICOS CLASSIFICADOS WEB QUALIS		73	
TOTAL PERIÓDICOS CLASSIFICADOS WEB QUALIS NO IDIOMA INGLÊS		72	
RELAÇÃO % ENTRE PERIÓDICOS WEBQUALIS E PUBLICADOS INGLÊS		99%	