

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

PAULO HENRIQUE REIS PIRES

**ESTUDO DO POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE COBRE E PALÁDIO
DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO ATRAVÉS DA LIXIVIAÇÃO EM
ÁGUA RÉGIA E BIOLIXIVIAÇÃO FÚNGICA**

Santo André – SP

2018

PAULO HENRIQUE REIS PIRES

**ESTUDO DO POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE COBRE E PALÁDIO
DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO ATRAVÉS DA LIXIVIAÇÃO EM
ÁGUA RÉGIA E BIOLIXIVIAÇÃO FÚNGICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luísa Helena dos Santos Oliveira

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Lúcia Helena Gomes Coelho

Santo André – SP

2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Reis Pires, Paulo Henrique
ESTUDO DO POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE COBRE E PALÁDIO DE PLACA
CIRCUITO IMPRESSO ATRAVÉS DA LIXIVIAÇÃO EM ÁGUA RÉGIA E
BIOLIXIVIAÇÃO FÚNGICA / Paulo Henrique Reis Pires. — 2018.

63 fls. : il.

Orientador: Luisa Helena dos Santos Oliveira
Coorientador: Lúcia Helena Gomes Coelho

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2018.

1. Sucata eletrônica. 2. *Aspergillus niger*. 3. biometalurgia. 4. Cobre.
5. Paládio. I. dos Santos Oliveira, Luisa Helena. II. Gomes Coelho, Lúcia
Helena. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
Ambiental, 2018. IV. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 05 de JULHO de 2018.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

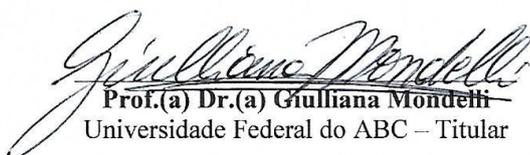


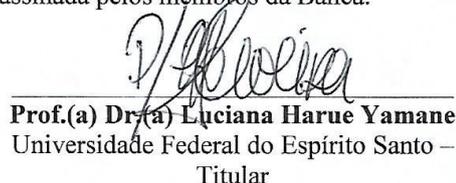
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

No vigésimo terceiro dia do mês de abril de dois mil e dezoito, às quatorze horas, na sala 404, 4º andar do Bloco B, da Universidade Federal do ABC, no campus Santo André, realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada “**RECUPERAÇÃO DE METAIS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO ATRAVÉS DA ASSOCIAÇÃO DE HIDROMETALURGIA E BIOLIXIVIAÇÃO FÚNGICA**” de autoria do candidato **Paulo Henrique Reis Pires**, RA nº 131610042, discente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da UFABC. Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, o candidato foi considerado aprovado pela Banca Examinadora.

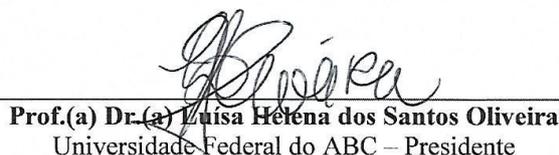
E, para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca.


Prof.(a) Dr.(a) Giuliana Mondelli
Universidade Federal do ABC – Titular


Prof.(a) Dr.(a) Luciana Harue Yamane
Universidade Federal do Espírito Santo –
Titular

Prof.(a) Dr.(a) Tatiane Araujo de Jesus
Universidade Federal do ABC – Suplente

Prof.(a) Dr.(a) Iolanda Cristina Silveira
Duarte
Universidade Federal de São Carlos –
Suplente


Prof.(a) Dr.(a) Luisa Helena dos Santos Oliveira
Universidade Federal do ABC – Presidente



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

Ressalvas e sugestões da Banca examinadora:

Amoado, realizando as modificações sugeridas pela Banca.

Conforme Resolução da CPG nº 05, de 26 de abril de 2016, os membros que participaram de modo remoto foram:

Luciana Harue Yamane

Por sugestão da Banca Examinadora, o novo título passa a ser:

Estado do potencial de recuperação de Cu e Pd de placas de circuito impresso através da lixiviação em água teja e biolixiviação fúngica



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Paulo Henrique Reis Pires, realizada em 23 de abril de 2018:

Prof.(a) Dr.(a) **Luísa Helena dos Santos Oliveira** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Giulliana Mondelli** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Luciana Harue Yamane** (Universidade Federal do Espírito Santo) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Tatiane Araujo de Jesus** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Iolanda Cristina Silveira Duarte** (Universidade Federal de São Carlos) – Membro Suplente

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, grandes apoiadores e incentivadores dos meus estudos. Obrigado por despertarem em mim a paixão da leitura e da curiosidade. Nada seria possível sem vocês. Minha eterna gratidão.

À orientadora Prof. Dra. Luísa Helena dos Santos Oliveira pelo acompanhamento e orientação desse trabalho, além das inúmeras conversas de apoio.

À Prof. Dra. Lúcia Helena Gomes Coelho pela competente coorientação, auxílios laboratoriais e ajuda nas horas mais difíceis.

Aos técnicos dos laboratórios didáticos da UFABC e da CEM, em especial ao Arnaldo, Marília e Vanessa, pelos inúmeros apoios e ensinamentos.

À CAPES pelo financiamento inicial deste projeto.

Aos colegas do curso de Ciência e Tecnologia Ambiental, em especial a Bruna Bartmeyer e Milena Matsubara, ouvidos e ombros amigos que me ajudaram na conclusão desta dissertação.

Às empresas San Lien e Conífera Info pelas doações de placas de circuito impresso utilizadas.

Aos meus amigos, em especial ao Victor Pirino, pela parceria, momentos de descontração e, principalmente, pelo estímulo durante o projeto, ajudando inclusive na instalação de equipamentos. Muito obrigado!

Por fim, à minha namorada Juliana, minha referência de amor, confidencialidade, transformação e amadurecimento. Agradeço eternamente seu companheirismo, estímulo, amor e dedicação.

“Absque sudore et labore nullum opus perfectum est”

Screvelius

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade”

Albert Einstein

Resumo

Com o avanço e a adoção de novas tecnologias, tem crescido também a geração de resíduos sólidos em todo o mundo, dentre eles as sucatas eletrônicas. Estas necessitam de estratégias mais adequadas de disposição final ou de reciclagem, devido ao seu alto valor agregado, além de apresentarem metais pesados em sua composição. Esse projeto tem como objetivo realizar uma biolixiviação fúngica com fungos da espécie *Aspergillus niger* para recuperar metais de placas de circuito impresso, após a dissociação da fração metálica das amostras de placas de circuito impresso por processo hidrometalúrgico com água régia. O processo de recuperação de metais se iniciou com uma etapa de segregação mecânica de componentes metálicos das placas de circuito impresso, trituração em moinho de facas e seguida por processo hidrometalúrgico com água régia para recuperação de Cobre e Paládio. A remoção hidrometalúrgica quantitativa de Cobre se deu em 120 minutos e a de Paládio em 30 minutos. Observou-se, também, que diferentes tipos de placas de circuito impresso apresentam concentrações de metais distintas, tendo as placas de *notebook* apresentado, em massa, cerca de 46% de Cobre e 0,0037% de Paládio, enquanto a amostra de PCI diversas apresentou 24% e 0,0035% em massa de Cobre e Paládio, respectivamente. Foi colocado *Aspergillus niger* em contato com diferentes concentrações de uma amostra da solução de água régia com os metais de PCI de *notebook*. Após uma semana de contato em temperatura (28 ± 2 °C) e agitação (100 rpm) constantes, foi observada uma remoção de mais de 99% de ambos os metais. Como a amostra controle apresentou uma baixa variação da concentração, de 3% e 7%, respectivamente para Cobre e Paládio, constatou-se que os valores de remoção superiores a 99% se deram pela interação fúngica com o *Aspergillus niger*.

Palavras-chave: Sucata eletrônica; *Aspergillus niger*; biometalurgia; Cobre; Paládio.

Abstract

With the advancement and adoption of new technologies, solid waste generation has also grown worldwide, including electronic waste. This kind of waste needs more suitable disposal or recycling strategies, due to its high added value and the presence of heavy metals in its composition. This project aimed to perform fungal biolixiviation with *Aspergillus niger* to recover metals from printed circuit boards after dissociation of the metal fraction from the samples of printed circuit boards by hydrometallurgical process with aqua regia. The metal recovery process began with mechanical segregation of metallic components of printed circuit boards, crushing in a knife mill followed by hydrometallurgical process with aqua regia for recovery of Copper and Palladium. The quantitative hydrometallurgical removal occurred in 120 minutes for Copper and in 30 minutes for Palladium. It has also been observed that different types of printed circuit boards have distinct metal concentrations: about 46% of the notebook boards weight is composed by Copper and 0.0037% is composed by Palladium, while the various PCI presented 24% and 0.0035% of Copper and Palladium mass, respectively. *Aspergillus niger* was put in contact with different concentrations of aqua regia solution samples with the notebook boards metals. After a week of contact in a constant temperature (28 ± 2 ° C) and agitation (100 rpm), a removal of more than 99% of both metals was stated. As the control sample presented a low concentration variation of 3% and 7%, respectively for Copper and Palladium, it was reported that removal values higher than 99% were due to the fungal interaction with *Aspergillus niger*.

Keywords: Electronic waste; *Aspergillus niger*; biometallurgy; Copper; Palladium.

Lista de Figuras

Figura 1- Quantidade de REEE coletados nos países membros da UE, em kg hab ⁻¹ , nos anos de 2008 e 2014.	8
Figura 2– Relação entre venda de telefones celulares e geração de REEE na China, com projeção até o ano de 2025.	11
Figura 3– Projeção de geração <i>per capita</i> e quantidade total de REEE gerados no Brasil, entre os anos de 2001 e 2030.	14
Figura 4– Quantidade de publicações acerca dos temas de biolixiviação bacteriana e fúngica, nas bases de pesquisa Web of Science e Scopus, entre os anos de 2001 e 2018.	19
Figura 5– Amostra de PCI de <i>notebook</i> antes do fracionamento.	25
Figura 6– Água régia produzida no Laboratório de Processos Biológicos da UFABC.	27
Figura 7– <i>Aspergillus niger</i> após crescimento em BDA por sete dias a temperatura constante de 28 ± 2 °C.	29
Figura 8– Amostra de PCI diversas após trituração em moinho de faca.	32
Figura 9– Curva granulométrica das PCIs de <i>notebook</i> e PCIs diversas após trituração com moinho de facas.	34
Figura 10– Curva cinética de Cu para diferentes fontes de PCI (dissolução de Cu em água régia ao longo do tempo).	39
Figura 11– Curva cinética de Pd para diferentes fontes de PCI (dissolução de Pd em água régia ao longo do tempo).	43

Lista de Tabelas

Tabela 1– Distribuição granulométrica das PCIs de <i>notebook</i> após trituração em moinho de facas.	33
Tabela 2– Distribuição granulométrica das PCIs diversas após trituração em moinho de facas.	33
Tabela 3– Concentração de metal magnético retirado da PCI de <i>notebook</i> , após segregação por granulometria.	35
Tabela 4– Concentração de metal magnético retirado das PCIs diversas, após segregação por granulometria.	36
Tabela 5– Valores de concentração de Cu, em g L ⁻¹ , encontrados na amostra de PCI de <i>notebook</i> .	37
Tabela 6– Valores de concentração de Cu, em g L ⁻¹ , encontrados na amostra de PCI diversas.	38
Tabela 7– Valores de concentração de Pd, em µg L ⁻¹ , encontrados na amostra de PCI de <i>notebook</i> .	41
Tabela 8– Valores de concentração de Pd, em µg L ⁻¹ , encontrados na amostra de PCI diversas.	42
Tabela 9– Determinação da massa e da % de Cu presente na PCI de <i>notebook</i> .	45
Tabela 10– Determinação da massa e da % de Cu presente na amostra PCI diversas.	46
Tabela 11– Concentração mássica, em %, de Cobre em diferentes tipos de PCI.	47
Tabela 12- Determinação da massa e da % de Pd presente na amostra PCI <i>notebook</i> .	48
Tabela 13- Determinação da massa e da % de Pd presente na amostra PCI diversas.	49
Tabela 14– Concentração mássica, em %, de Paládio em diferentes tipos de PCI.	50
Tabela 15– Remoção de Cu por <i>A. niger</i> em diferentes concentrações metálicas.	51
Tabela 16– Remoção de Pd por <i>A. niger</i> em diferentes concentrações metálicas.	51
Tabela 17– Teste de Tukey para a remoção de Cu em diferentes concentrações de metais.	52
Tabela 18– Remoção metálica em PCI por <i>A. niger</i> segundo a literatura.	53

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Objetivos	6
1.2.1 Objetivo Geral	6
1.2.2 Objetivos específicos	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Geração de REEE	6
2.1.1 Contexto mundial da geração e gestão de REEE	6
2.1.1.1 União Europeia	7
2.1.1.2 China	9
2.1.1.3 Estados Unidos da América	12
2.1.2 Contexto brasileiro dos REEE	13
2.2 Hidrometalurgia aplicada aos REEE	16
2.3 Biometalurgia aplicada aos REEE	17
2.3.1 Pesquisa bibliométrica	17
2.3.2 Biometalurgia de REEE	19
2.3.2.1 Biolixiviação bacteriana	21
2.3.2.2 Biolixiviação fúngica	23
3 METODOLOGIA	24
3.1 Amostras de PCI	24
3.2 Processos físicos	25
3.2.1 Cominuição por moinho de facas	25
3.2.2 Análise granulométrica	26
3.2.3 Separação magnética	26
3.3 Digestão em água régia	26
3.3.1 Metais não magnéticos	26
3.3.2 Determinação das concentrações de Cobre e Paládio e da cinética de digestão em água régia por ICP-OES	28
3.4 Processo biológico	29
3.4.1 Crescimento dos microrganismos	29
3.4.2 Interação PCI-fungo	30

3.4.3 Cálculo de remoção	30
3.5 Análise estatística	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Processo de preparação das PCI e separação física	32
4.1.1 Trituração por moinho de facas	32
4.1.1.1 Análise granulométrica	33
4.1.1.1.1 PCI notebook	33
4.1.1.1.2 PCI diversas	33
4.1.1.2 Separação magnética	35
4.1.1.2.1 PCI notebook	35
4.1.1.2.2 PCI diversas	35
4.2. Análise cinética da lixiviação em água régia	37
4.2.1 Curva cinética	37
4.2.1.1 Cobre	37
4.2.1.2 Paládio	40
4.3 Determinação da proporção de metais nas PCIs	44
4.3.1 Cobre	44
4.3.2 Paládio	48
4.4 Remoção fúngica	50
5 CONCLUSÕES	54
6 OPORTUNIDADES E TRABALHOS FUTUROS	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

O mundo globalizado e digital trouxe inúmeros benefícios para a humanidade, principalmente no que diz respeito aos avanços em tecnologias que se viu nos últimos tempos. Essas tecnologias estão presentes na rotina diária de cada um de nós, sejam nos carros, computadores, celulares, televisores ou em qualquer equipamento eletrônico que esteja em uso. Esse acelerado avanço da tecnologia, somado com uma sociedade incentivada ao consumo, faz com que esses equipamentos se tornem obsoletos (MARTINS *et al.*, 2014). A quantidade de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) descartados, principalmente microcomputadores e celulares, continua aumentando em todo o planeta e, esse fato, acaba se tornando um problema cada vez maior. Dentro desses equipamentos descartados estão as placas de circuitos impressos eletrônicos, compostas por polímeros e metais comuns e preciosos e que, por esse motivo, agregam muito valor ao resíduo, aumentando o interesse em sua reciclagem (BERNARDES, 2009; CELINSKI *et al.*, 2011).

Os resíduos dos equipamentos eletroeletrônicos (REEE) podendo ser encontrados na literatura também como sucata eletrônica (YAMANE *et al.*, 2013), são todos os equipamentos eletroeletrônicos que chegaram ao fim de sua vida útil, foram de alguma maneira danificados, se tornaram obsoletos ou foram trocados por novos sem necessariamente estarem defeituosos ou em mau funcionamento (HAVLIK *et al.*, 2010).

Somente na União Europeia, cerca de oito milhões de toneladas de REEE são gerados por ano, a uma taxa de 17 kg *per capita* por ano, com um crescimento estimado anual entre 3% e 5%, com uma geração *per capita* de 24 kg de resíduos sólidos em 2020 (IANNICELLI-ZUBIANI *et al.*, 2017). Mundialmente são gerados entre 20 e 50 milhões de toneladas de REEE ao ano (HAVLIK *et al.*, 2010). Kaya (2016) indica que, em 2012, 49 milhões de toneladas de REEE foram gerados, sendo que quase 20% desse total (9,4 milhões de toneladas) foram gerados somente nos EUA. Ainda segundo o mesmo artigo, no mesmo ano de 2012, o Brasil descartou cerca de 1,4 milhões de toneladas desse resíduo. Segundo Cui e Zhang (2008), os resíduos eletroeletrônicos podem ser classificados como uma mistura de materiais cerâmicos, plásticos e vários metais como, por exemplo, Cobre, Alumínio e aço.

Já existem algumas soluções para o tratamento e a destinação final desses resíduos sólidos, sendo que as principais são o reuso, a remanufatura, a reciclagem e a incineração seguida por disposição em aterros sanitários. O primeiro processo auxilia na redução do volume descartado, uma vez que no reuso, o mesmo equipamento é revendido ou doado para continuidade da sua utilização, já que está em boas condições de uso. A remanufatura requer que o produto seja desmontado, recuperando ou consertando alguma parte que esteja danificada, depois remontado e usado novamente. A incineração e posterior descarte em aterros sanitários, apesar de praticada, além de aumentar a ocupação dos aterros, as placas, quando incineradas, por conter retardantes de chama na sua composição, formam dioxinas e furanos, substâncias altamente poluentes e tóxicas. Um dos maiores benefícios de se reciclar resíduos de equipamentos eletroeletrônicos é a economia de energia, uma vez que, ao se reciclar materiais como aço e alumínio, a energia é economizada na fabricação de novos volumes desses metais (CUI; ZHANG, 2008).

Caso os REEE não sejam dispostos corretamente, há potenciais impactos ambientais associados a seu descarte inadequado. O solo apresenta capacidade de absorção e retenção de metais pesados, os quais podem incorporar em plantas e vegetais e, indiretamente, penetrar nos diferentes níveis tróficos (ALMEIDA *et al.*, 2015). Além disso, pode haver contaminação da água que percola no solo, atingindo e contaminando o lençol freático (ALMEIDA *et al.*, 2015). Como no Brasil ainda há uma carência no ramo da reciclagem de REEE, a maioria dos resíduos gerados acaba sendo destinado a aterros sanitários (MARTINS *et al.*, 2014).

Além disso, há um potencial de risco direto à saúde humana por conta dos metais presentes na sua composição. Kaya (2016) apresenta em seu artigo os principais metais que compõem o REEE e quais seus possíveis efeitos à saúde humana, cabendo destacar: Chumbo, podendo causar vômitos, diarreia, dores de cabeça e até a morte; Cádmio, podendo causar câncer de pulmão e danos aos rins; e Mercúrio, podendo causar danos ao cérebro e ao fígado.

A preocupação com a questão dos REEE é relativamente recente. Em grandes centros com histórico de preocupação ambiental, como a União Europeia, somente no ano de 2002, ou seja, há apenas 15 anos, formulou-se uma lei para a sua tratativa (GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ; PENA-BOQUETE, 2017). Já em países como o Brasil e a China, essa questão é ainda mais recente. No primeiro não há uma lei específica para esse fim, sendo

incorporada apenas na Política Nacional de Resíduos Sólidos, em 2010 (ARAÚJO *et al.*, 2012). Na China a primeira lei sobre o assunto foi promulgada em 2008, entrando em vigor apenas em 2011 (QU *et al.*, 2013).

As placas de circuito impresso (PCI) são componentes essenciais de praticamente todos os equipamentos eletroeletrônicos e são as que possuem maior interesse econômico. São a base para quase todos os equipamentos eletroeletrônicos, sendo vendidos cerca de U\$S 1 tri ao ano (YAMANE, 2012). As PCI apresentam em sua composição cerca de 30% de metais, sendo que os 70% restantes são materiais cerâmicos (50%) ou poliméricos (20%) (HUANG *et al.*, 2008; BERNARDES, 2009; WANG *et al.*, 2009; GERBASE; OLIVEIRA, 2012), correspondendo de 3-5% o peso total dos REEE (CUCCHIELLA *et al.*, 2016). Em *notebooks* este valor pode chegar a mais de 13% e 30% em telefones celulares (OGUCHI *et al.*, 2011).

Alguns dos principais metais que compõem as PCIs, segundo Chen *et al.* (2016), são o Cobre, o Estanho, o Chumbo, o Zinco, o Alumínio e o Ferro, podendo ainda ser encontrados metais de alto valor econômico, como Ouro, Prata e Paládio. Ainda segundo os autores, as concentrações desses metais nas PCIs vêm sendo alteradas através dos anos graças à evolução dos materiais utilizados na confecção das placas. Estima-se que, anualmente, sejam consumidos 267,3 mi ton. de Ouro e 7.275 mi ton. de Prata para a manufatura de celulares, computadores e outros eletrônicos (VATS; SINGH, 2015).

Szalatkiewicz (2014) conduziu uma pesquisa onde compara as quantidades de metais presentes em diferentes PCIs, provenientes de celulares e computadores. Os resultados mostram que, para PCIs de computadores, os resultados são: Cu (14,6-24,7%), Sn (2,3-5,6%), Pb (0,63-2,96%), Fe (0,22-4,79%), Au (0,0076-0,0205%) e Pd (0,0027-0,022%).

Os metais são utilizados em diferentes componentes nos EEE, como por exemplo: Paládio, utilizado nos capacitores multicamadas, conectores e chapeamento; Ouro, contatos, conectores e circuitos integrados; Cobalto e Lítio, componentes principais de baterias recarregáveis (ZHANG *et al.*, 2017). Já o Cobre, principal metal na composição das PCI é utilizado como condutor de corrente elétrica, sendo usado inclusive na própria placa laminada (SZAŁATKIEWICZ, 2014).

O uso destes metais para a fabricação de EEE tem aumentado no mundo nos últimos anos. Segundo Zhang *et al.* (2017), em 2005 foram utilizados 30 ton. de Paládio, sendo que

este número aumentou quase 30% em 2014, onde foram utilizados 38,8 ton. O pico de utilização do Paládio foi em 2010, com quase 44 ton.

A reciclagem das PCI pode se dar através de várias técnicas diferentes ou ainda da associação das mesmas. As técnicas correspondem aos processos mecânicos, hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos e biometalúrgicos, um exemplo é a biolixiviação (VEIT, 2005; GERBASE; OLIVEIRA, 2012; YAMANE, 2012).

O processo mecânico, aquele onde há segregação de materiais por meio físicos de separação de metais, tem sido usado como uma etapa da reciclagem de resíduos eletroeletrônicos. Segundo Veit (2005), o processo mecânico é visto como um pré-tratamento para o real processo de reciclagem ou recuperação de materiais, visando concentrar os metais para posterior recuperação. Podem fazer parte da etapa mecânica os seguintes processos: cominuição; classificação granulométrica; separação magnética e separação por propriedades elétricas (YAMANE, 2012).

Os processos hidrometalúrgicos são utilizados para separar metais através de dissolução em soluções lixiviantes, as quais podem ser ácidas ou básicas. O processo é seguido por etapas de separação, podendo essas ser filtração, destilação ou precipitação dos metais dissolvidos. Segundo estudo apontado por Veit (2005) pode-se recuperar 97% do Ouro e 95% de Prata dos circuitos impressos através de processos hidrometalúrgicos, mais especificamente com o uso de uma solução chamada de água régia. Esse processo vem sendo usado nos últimos 20 anos para remoção de Ouro de resíduos eletroeletrônicos (CYGANOWSKI *et al.*, 2017). Nos estudos de Gerbase e Oliveira (2012) é mostrado que, com esse mesmo processo, pode-se remover 98% de Estanho e 93% de Cobre das PCIs (POMBO; LANGE, 2014).

O uso de processos hidrometalúrgicos apresentam vantagens em relação aos demais processos de recuperação de metais, sendo que entre elas estão o uso reduzido de energia elétrica, menor custo, não geração de gases tóxicos, ocasionando em um menor impacto ambiental, além de poder ser aplicado em escala reduzida (VEIT, 2005; YAMANE, 2012). Comparando-se o método hidrometalúrgico com a pirólise, outro método muito utilizado no processo de reciclagem de REEE, há vantagens do primeiro em relação ao segundo, sendo elas: redução do risco de emissão de poluentes tóxicos; menor uso de energia; não geração de rejeitos de combustão, evitando-se a necessidade de disposição dos mesmos em aterros

sanitários (IANNICELLI-ZUBIANI *et al.*, 2017).

Em contrapartida, há também desvantagens na utilização de processos hidrometalúrgicos em relação aos demais, sendo elas: consumo de produtos químicos; geração de água residual e maior número de etapas no processo (IANNICELLI-ZUBIANI *et al.*, 2017).

A biolixiviação pode ser definida como a dissolução de metais da sua fonte através da influência de microrganismos (BRANDL, 2008). Em outras palavras, é um processo que se utiliza de fungos ou bactérias para solubilizar metais e vem sendo empregada com sucesso na reciclagem de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos para a recuperação dos metais presentes nas PCIs (ARAÚJO *et al.*, 2015). Há vantagens em se utilizar fungos ao invés de bactérias nesses processos, uma vez que atuam em grandes variações de pH, apresentam maior tolerância a materiais tóxicos e uma cinética de lixiviação mais rápida (BAHALOO-HOREH; MOUSAVI, 2017). Há estudos mostrando que há uma maior eficiência na remoção de metais de REEE por biolixiviação do que por tratamentos químicos (PRIYA; HAIT, 2017).

A recuperação de metais das PCIs através de processos de biolixiviação tem se mostrado extremamente eficaz. Segundo Brandl *et al.* (2001), foi possível recuperar 65% de Estanho e Cobre e 95% de Alumínio, Níquel, Chumbo e Zinco utilizando-se biolixiviação com fungos do tipo *Aspergillus niger* e *Penicillium simplicissimum*. Em Wang *et al.* (2009), 99,9% do Cobre presentes nas PCI foram solubilizados utilizando-se as bactérias *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*.

De acordo com Cayumil *et al.* (2016), enquanto em uma tonelada de minério bruto é possível extrair menos de 10 g de Prata, Ouro ou Paládio, em uma tonelada de PCI, pode-se extrair 1000, 250 e 110 g desses metais, respectivamente. Veit (2005) traz números mais conservadores, porém ainda reforçando essa ideia, já que afirma que é possível recuperar 17 g de Ouro por tonelada de resíduo tratado de PCI, enquanto na mineração essa proporção não passa de 12 g por tonelada de minério lavrado.

A combinação dos métodos de hidrometalurgia e biolixiviação, ou seja, métodos químicos com biológicos, pode aumentar a eficiência na remoção dos metais, promovendo uma possibilidade ambientalmente viável e apropriada para a recuperação de recursos minerais (KIM; SEO; ROH, 2018).

Este trabalho propõe que se faça uma sequência de tratamentos, sendo eles físicos (cominuição, separação granulométrica e magnética), químicos (lixiviação com água régia) e biológicos (assimilação com *Aspergillus niger*), em placas de circuito impresso de resíduos eletroeletrônicos, a fim de que se estudar a remoção de metais de interesse econômico (Cobre e Paládio) neste crescente tipo de material descartado.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo do trabalho é recuperar Cobre e Paládio de placas de circuito impresso, utilizando processos biotecnológicos, como a hidrometalurgia em associação com a biolixiviação fúngica, por meio do fungo *Aspergillus niger*.

1.2.2 Objetivos específicos

- Verificar a cinética de remoção de Cobre e Paládio através da hidrometalurgia com água régia;
- Verificar a remoção de Cobre e Paládio pelo *Aspergillus niger* em diferentes densidades de polpa;
- Avaliar se o tipo de placa de circuito impresso é um fator determinante para a remoção dos metais presentes nas mesmas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Geração de REEE

2.1.1 Contexto mundial da geração e gestão de REEE

O desenvolvimento acelerado de novas tecnologias, somado com o avanço econômico mundial nas últimas duas décadas, são os principais responsáveis pelo aumento considerável da geração de resíduos eletroeletrônicos em todos os centros urbanos. Esse aumento fica evidente quando se observa que, em 2018, o volume mundial de REEE estimado será 50% maior do que em 2010 (PARAJULY; HABIB; LIU, 2016).

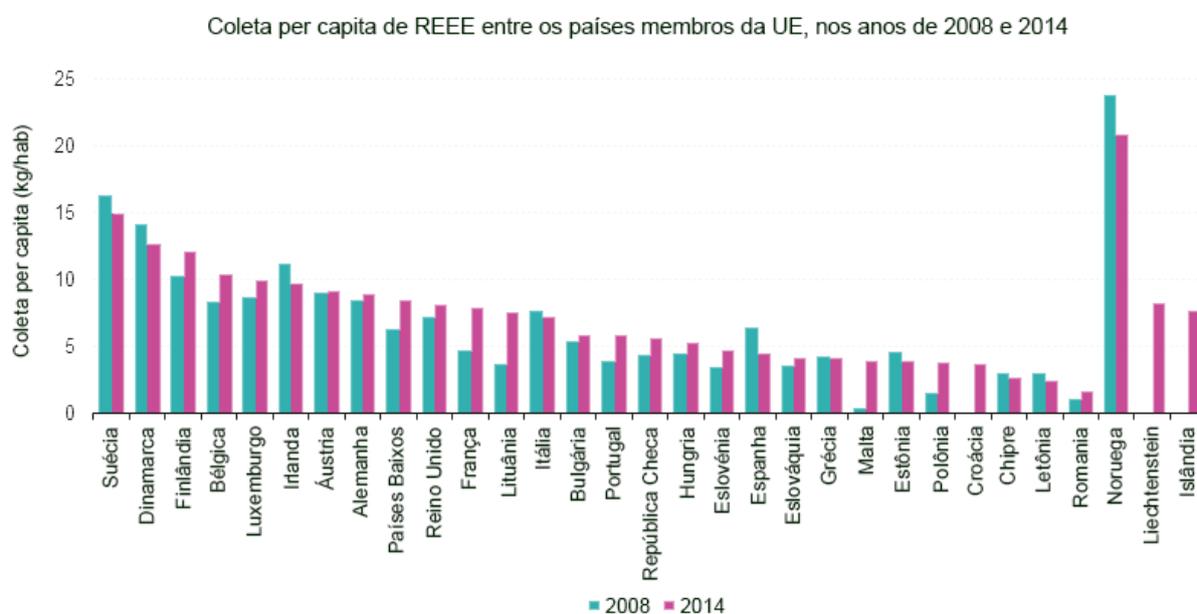
Dados estimados pela ONU indicam que, em 2014, foram gerados cerca de 41,8

milhões de ton de REEE, porém, apenas 6,5 milhões de ton foram coletadas através de sistemas de coleta oficiais, provenientes do sistema público (BALDÉ *et al.*, 2015). Ainda segundo os autores, a geração de REEE em 2010 foi de 33,8 mi de ton e há uma estimativa de que em 2018 será de 49,8 mi ton, ou seja, um crescimento de 47,3%, muito próximo do apresentado por Parajuly, Habib e Liu (2016), podendo crescer de 4-5% ao ano a partir de então. Quando se trata de geração *per capita*, em 2010 a média mundial foi de 5,0 kg hab⁻¹, passando para 5,9 kg hab⁻¹ em 2014 e estimado em 6,7 kg hab⁻¹ em 2018 (BALDÉ *et al.*, 2015).

2.1.1.1 União Europeia

Pensando em diminuir os problemas causados pelo descarte de REEE, a União Europeia lançou em 2002, entrando em vigor em 2003, a Diretiva 2002/96/EC, a qual foi revisada e substituída, em 2014, pela Diretiva 2012/19/EC (GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ; PENA-BOQUETE, 2017). A primeira buscava um marco na gestão de resíduos eletroeletrônicos, implementando esquemas de coletas, fazendo com que os produtores e importadores coletem os produtos usados dos consumidores, pelo sistema de logística reversa (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011), sem que haja custos estendidos para a população, levando a um futuro processo de regulamentação das atividades de reciclagem e reuso desses materiais (DEMOSTHENOUS, 2016). A Figura 1 mostra a evolução na coleta de REEE nos países membros da UE; nota-se uma relativa melhora na coleta entre os anos de 2008 e 2014 em 21 dos 31 países pesquisados, indicando que a Diretiva 2002/96/EC cumpriu, pelo menos no que tange a melhora na coleta de resíduos, com seus objetivos.

Figura 1- Quantidade de REEE coletados nos países membros da UE, em kg hab⁻¹, nos anos de 2008 e 2014.



Fonte: Adaptado de EUROSTAT (2016).

Contudo, os REEE coletados não são destinados dentro do próprio país, sendo exportados para locais com uma legislação ambiental mais flexível (SALHOFER *et al.*, 2016). Há, também, um transporte interno desses resíduos, ou seja, entre os próprios países membros da UE. Entre os anos de 2001 e 2013 houve um aumento de 86% de transações internas de REEE, passando de 3.164 mi ton em 2001 para 5.874 mi ton em 2013, tendo seu pico em 2007, com 8.047 mi ton. Nesta modalidade de exportação de resíduos, o grande receptor interno foi a Alemanha, seguido por Bélgica e França (EUROSTAT, 2016).

Já a Diretiva 2012/19/EC foi lançada visando terminar com o modelo linear de produção, promover a economia circular e o reuso dos equipamentos eletroeletrônicos (GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ; PENA-BOQUETE, 2017). Em outras palavras, as diretivas europeias têm como objetivo a não geração (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011), visando reduzir a quantidade de REEE que são destinados para aterros sanitários, sendo que esse controle é feito através de metas impostas pelo Parlamento Europeu a todos os países membros da UE (DEMOSTHENOUS, 2016).

Além destas, também foi lançada, em 2006, a Diretiva 2006/66/EC, a qual trata exclusivamente da destinação de baterias (CHRISTENSEN, 2011). Essa diretiva revisou a Diretiva 91/157/EEC, traçando novas metas de coleta e eficiência em reciclagem das mesmas. Vale destacar que essa nova diretiva excluiu a possibilidade de descarte e reaproveitamento energético das baterias, sendo encorajada somente a reciclagem (GEORGI-MASCHLER *et al.*, 2012).

Os conceitos de economia circular e reuso de equipamentos eletroeletrônicos estão diretamente relacionados, uma vez que o primeiro remete a um sistema industrial que possui a intenção de criar produtos restaurativos ou regenerativos, os quais possuem maior vida útil e são, totalmente ou parcialmente, recuperáveis, tornando-se produtos secundários (PARAJULY; WENZEL, 2017).

No ano de 2013, se somadas as quantidades de 28 países da UE, foram gerados cerca de 3,5 milhões de ton de REEE. O país com maior geração é a Alemanha, com cerca de 727.998 ton, seguido do Reino Unido (492.490 ton) e França (479.694 ton). As menores gerações são de Estônia (4.658 ton), Chipre (2.283 ton) e Malta (1.704 ton) (EUROSTAT, 2016). Vale ressaltar que esses valores correspondem aos valores brutos descartados, e não aos valores *per capita*. Estima-se que a geração *per capita* na Europa seja, em média, de 13-14 kg hab⁻¹ ano⁻¹ (KHAN *et al.*, 2014).

2.1.1.2 China

Sendo o maior produtor mundial de eletroeletrônicos, a China também se tornou um dos maiores importadores de REEE do mundo, com cerca de 114 mi de itens obsoletos importados em 2013 (GU *et al.*, 2016a). Estima-se que 80% da produção anual mundial de REEE seja transferida para Ásia, sendo que desse montante, 90% seja enviado para a China (HUANG; GUO; XU, 2009).

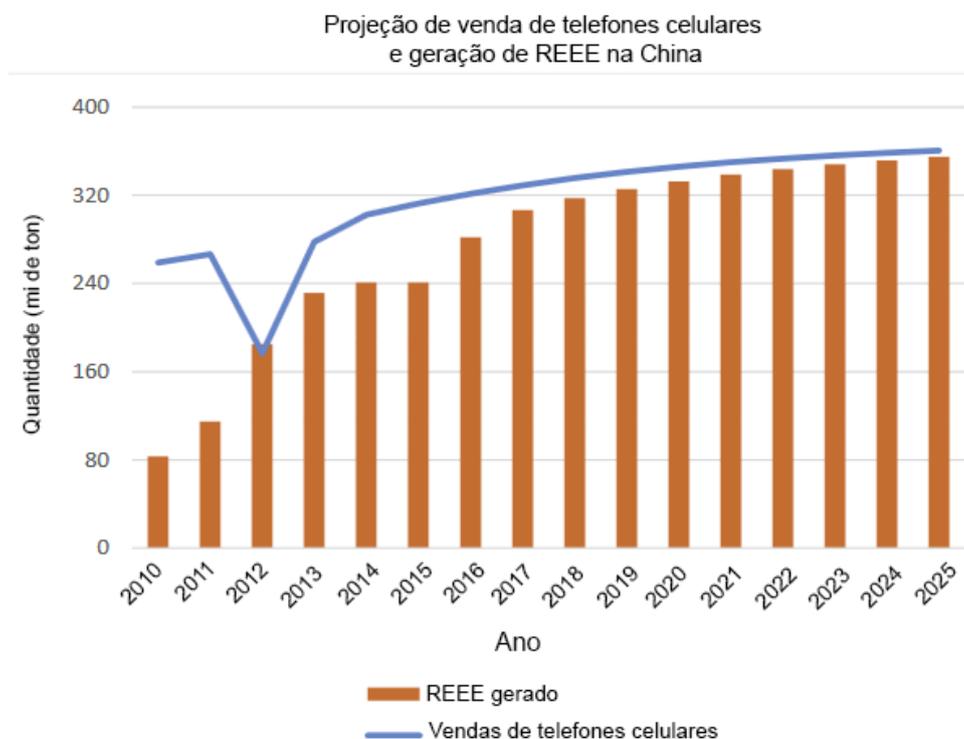
O contexto da criação da legislação de REEE na China teve como motivação o potencial perigo que a destinação inadequada desses resíduos apresenta, seja do ponto de vista ambiental ou de saúde humana (SALHOFER *et al.*, 2016). Em agosto de 2008, foi lançado o principal decreto sobre REEE na China, entrando em vigor em janeiro de 2011 (QU *et al.*, 2013). O decreto torna mandatória a reciclagem de REEE, impondo a responsabilidade compartilhada com o fabricante, financiando esquemas de reciclagem e certificando artigos de segunda mão (YU *et al.*, 2010).

Apesar de contar com sistemas formais de coleta de REEE (WANG *et al.*, 2013), segundo Salhofer *et al.* (2016), as estruturas informais de coleta são dominantes na China, pois elas apresentam uma grande rede nas áreas urbanas, utilizando uma farta mão de obra barata. A coleta informal se mostra efetiva, uma vez que atinge praticamente todas as moradias (WANG *et al.*, 2013) e, geralmente, pagam um bom preço pelos equipamentos usados para posterior revenda (GU *et al.*, 2016 b). Qu *et al.* (2013) afirma que cerca de 88% de todo o REEE coletado na China é proveniente de coletas informais.

Segundo Gu *et al.* (2016b), Beijing possui a maior rede de coleta na China, tanto formais quanto informais, sendo que os três principais grupos são catadores, estações de coleta e distribuidores. O primeiro grupo é a forma mais comum de coleta informal, no qual o catador vai de porta em porta, coletando ou comprando eletrônicos usados. A segunda é o grupo formal mais bem estruturado, sendo uma parceria entre o governo e empresas de coleta. O último grupo, o qual parou de contar com financiamento estatal em 2012, eram redes de compra e venda de eletrônicos, onde era possível substituir um equipamento usado por um novo. Ainda segundo os autores, esse esquema foi o principal coletor de REEE na região de Beijing entre os anos de 2009 e 2011.

Tan *et al.* (2017) afirmam que os REEE que possuem maior crescimento hoje no mundo, e principalmente na China, são os telefones celulares. Os autores trazem que 56% dos chineses possuem pelo menos dois celulares e que mais de 40% dos entrevistados trocam de aparelho a cada 2 anos. Com isso, gera-se um efeito cascata, onde se observa que a venda de aparelhos celulares é diretamente proporcional à geração de REEE. Essa relação fica mais evidente na Figura 2.

Figura 2– Relação entre venda de telefones celulares e geração de REEE na China, com projeção até o ano de 2025.



Fonte: Adaptado de TAN *et al.* (2017).

Estudos conduzidos por Guo e Yan (2017) fizeram uma projeção da geração de celulares descartados na China. Levando em consideração o total de unidades vendidas (período de 1995 a 2015, com projeção para 2025), estimou-se que um celular na China se torna obsoleto, ou seja, vira resíduo, em pouco mais de 3 anos. Sendo assim, tomando o peso médio dos aparelhos ao longo do tempo, os autores ainda estimaram que, em 2025, serão gerados 140.000 ton de celulares descartados. Os autores afirmam ainda que, somente esse montante gerado, contém 56,3 ton de Prata e 28,1 ton de Ouro.

Li *et al.* (2015) estimam que em 2002 foram descartados 47,92 mi de celulares na China, sendo que esse número subiu para 739,98 mi em 2012. Guo e Yan (2017) avaliam que, em 2020, esse número será de 877 mi, subindo para 937 mi em 2025. Sendo assim, pode-se dizer em cerca de 20 anos, poderá ser observado um aumento de, aproximadamente, 1.955% na quantidade de celulares gerados na China.

Somados a esses valores, estima-se que sejam vendidos, por ano, 5 milhões de computadores na China, os quais se tornarão REEE em um futuro breve (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013). Esses números dão a dimensão que a questão de REEE, caso não seja bem gerida, pode se tornar um problema caso soluções eficientes de coleta e reciclagem não forem tomadas.

2.1.1.3 Estados Unidos da América

Estima-se que a geração de REEE nos Estados Unidos da América (EUA) sejam uma das maiores do mundo, onde em apenas 10 anos (1997-2007) 500 milhões de computadores foram descartados. Estudos afirmam que cerca de 130 milhões de computadores, monitores e televisões se tornam obsoletos anualmente nos EUA (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013). Esses números estão diretamente relacionados ao consumo exacerbado de produtos eletroeletrônicos dentro do país (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011).

Segundo Baldé *et al.* (2014) e Zhang *et al.* (2017) a geração *per capita* estadunidense, em 2014, foi de mais de 20 kg hab⁻¹ ano⁻¹. A geração total de REEE nos EUA, para o ano de 2014 foi de 3,36 mi de ton, sendo que 73% (2,44 mi de ton) corresponde somente a *laptops*, computadores, telefones celulares, TVs, *tablets* e *e-readers*. Desse montante, estima-se que 41,7% foram destinados para reciclagem (EPA, 2016). Em 2008, esse número era de apenas 18%. Segundo Namias (2013), essa taxa está entre 13,6-26,6%.

Muito do que não é reciclado é enviado aos aterros sanitários ou exportado para países em desenvolvimento (KHAN *et al.*, 2014). Vale ressaltar que esta é uma prática proibida pela Convenção da Basileia (XAVIER; ADENSO-DÍAZ, 2015). Há estudos que estimam que esse número de exportação possa estar entre 50-80% dos REEE produzidos no país (NAMIAS, 2013). Ainda que haja uma lei (HR 2284), promulgada em 2011, que restringe a exportação de alguns tipos de REEE, nota-se que essa prática ainda ocorre em solo norte-americano (LI *et al.*, 2013).

Com relação a outras leis, como não há uma legislação federal determinando como se deve gerir os REEE no país, cabe a cada estado promulgar as suas próprias leis e diretivas. Na maioria dos estados é ilegal o descarte de REEE junto ao resíduo doméstico, sendo comum que o mesmo seja coletado nas residências. Dos 50 estados, 19 possuem leis para impedir a destinação dos REEE em aterros sanitários (NAMIAS, 2013).

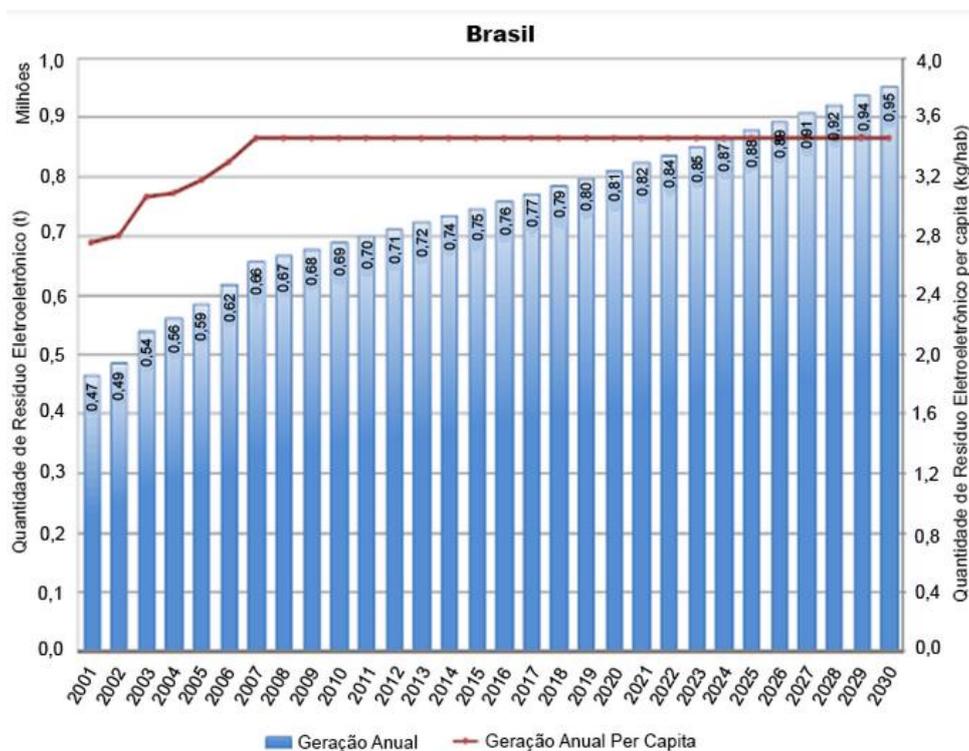
Para servir como exemplo, no estado de Nova Iorque há uma lei (NYS-EERRA) que determina que os produtores coletem e reciclem os próprios equipamentos eletroeletrônicos, sem que haja qualquer cobrança aos moradores ou pequenos comércios. A mesma lei proíbe que o REEE seja disposto em aterros sanitários. Já na Califórnia, o Ato de Reciclagem de Resíduos Eletrônicos (SB20), de 2003, busca reduzir o uso de alguns metais (Cádmio, por exemplo) na fabricação de EEE. Há ainda uma coleta por parte dos produtores, porém cobrando uma taxa que varia de US\$ 3-10/kg (NAMIAS, 2013).

2.1.2 Contexto brasileiro dos REEE

Estima-se que o Brasil seja, entre os países emergentes, o segundo maior gerador de REEE (FOELSTER *et al.*, 2016), contudo há uma dificuldade de se saber quanto é esse volume (ECHEGARAY; HANSSTEIN, 2017), visto que não há dados consolidados no país (ARAÚJO *et al.*, 2012; GHOSH *et al.*, 2016). Com isso, faz-se necessário criar modelos para estimar a produção anual de REEE, como realizado por Araújo *et al.* (2012), os quais avaliaram que, no ano de 2008, a geração *per capita* de REEE no Brasil foi de 3,77 kg hab⁻¹. Os autores compararam os resultados apresentados por outro modelo, conduzido pela EMPA (Swiss Federal Laboratories for Material Science and Technology), o qual reporta que no ano de 2008, a geração brasileira foi de 3,4 kg hab⁻¹ (ARAÚJO *et al.*, 2012). Fortalecendo a ideia da falta de confiabilidade nos resultados, há dados de uma geração *per capita* anual de 7,06 kg (XAVIER; ADENSO-DÍAZ, 2015).

O modelo proposto pela EMPA utiliza várias projeções (populacional, fabricação de EEE, vida útil e peso médio dos EEE) para determinar a geração total de REEE no Brasil até o ano de 2030. O modelo estima que, em 2030, sejam gerados 22,4 mi de ton de REEE no país, sendo que dessas, 6,6 mi de ton, ou seja, 29% sejam de telefones (celulares ou fixos), televisores e computadores. Esses dados sugerem que, a geração *per capita* anual média entre os anos de 2007 e 2030 seja de 3,4 kg hab⁻¹ ano⁻¹ (EMPA, 2009). A projeção feita pode ser observada na Figura 3.

Figura 3– Projeção de geração *per capita* e quantidade total de REEE gerados no Brasil, entre os anos de 2001 e 2030.



Fonte: EMPA (2009).

Nota-se que, apesar de aumentar a quantidade de REEE gerados, a quantidade *per capita* se mantém constante, uma vez que acompanha o crescimento populacional.

Enquanto em países desenvolvidos existem leis para melhor gerenciar os REEE, como a Diretiva da União Europeia para REEE criada em 2002, reforçada pela Diretiva 2012/19/EC, (GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ; PENA-BOQUETE, 2017), no Brasil, somente em 2010 foi aprovada uma lei com diretrizes sobre tais resíduos: a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Esta política, além de exigir a definição de metas e objetivos para diagnósticos de situações, redução, reuso e reciclagem (ARAÚJO *et al.*, 2012), também estabelece que produtores, importadores, distribuidores e outras atividades comerciais que lidam com equipamentos eletroeletrônicos e elétricos e seus componentes devem estruturar e implementar sistemas de logística reversa a fim de permitir o retorno dos equipamentos após o uso. Porém, ainda há deficiências relacionadas ao manejo de REEE, como, por exemplo, a incompatibilidade de regulamentações com procedimentos de disposição desses

materiais. A incompatibilidade é ainda mais ressaltada quando se trata de bens públicos, uma vez que, de acordo com o decreto nº 99.658/1990 que estabelece regras para o descarte de tais bens, existem apenas quatro possibilidades: transferência dos bens para outras instituições públicas, cessão para outras instituições públicas, alienação através de venda, troca ou doação e inutilização ou abandono do bem (PAES *et al.*, 2016).

Em relação aos REEE também se destaca a publicação pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA da resolução nº401 de 2008, a qual que torna mandatório que revendedores colem baterias usadas e as retornem para os produtores que, por sua vez, são responsáveis por pela reciclagem ou disposição apropriada. Além disso, na resolução são determinadas quantidades máximas de metais como Chumbo, Cádmiio e Mercúrio nas baterias.

Atualmente apenas alguns estados brasileiros possuem leis específicas para o manejo de REEE. Em uma pesquisa desenvolvida no estado de Minas Gerais, mas que pode ser aplicada a todo território nacional, foi constatado que o estado necessita desenvolver políticas com a participação de vários agentes relacionados aos equipamentos eletroeletrônicos: produtores, importadores, distribuidores, consumidores, serviços de limpeza pública, coletores de resíduos recicláveis e prefeituras dentre outros (MAZON *et al.*, 2012; XAVIER *et al.*,2014).

Na iniciativa privada também existem modelos de negócios direcionados à gestão de REEE que foram implementados com sucesso no Brasil. A maioria se baseia em modelos logísticos para coleta e exportação dos resíduos para que depois sejam devidamente reciclados em outros países (MAZON *et al.*, 2012; XAVIER *et al.*,2014). Alguns exemplos da iniciativa privada são as empresas OXIL, Reciclo Ambiental e Umicore (INFODEV, 2012).

A primeira recebe REEE de, aproximadamente, 50 empresas por todo o país. A mesma garante 85% de reciclagem aos seus clientes, entregando um certificado de destinação aos seus clientes. A especialidade da mesma é a retirada de gases CFC de refrigeradores. A segunda coleta os resíduos dos clientes, os desmonta e exporta alguns elementos (PCIs, por exemplo) para processamento na Bélgica. A empresa também emite um certificado de destinação. A Umicore possui um modelo parecido, coletando os REEE, desmontando e enviando para reciclagem na sua própria unidade na Bélgica (INFODEV, 2012).

Outra maneira de avaliar a questão dos REEE é através de análises de ciclo de vida (ACV). Este método considera todos os impactos ao longo do ciclo de vida dos equipamentos, com a finalidade de avaliar as formas de reuso, reforma, tratamento e disposição. Porém, no Brasil, essa análise é de extrema complexidade, uma vez que os agentes envolvidos se encontram dispersos pelo país e ainda não há políticas estruturadas para coleta e reciclagem desses materiais. Além disso, a complexidade também está relacionada à tecnologia inerente aos produtos eletroeletrônicos (ARAÚJO *et al.*, 2012; CAMPOLINA *et al.*, 2017).

2.2 Hidrometalurgia aplicada aos REEE

A hidrometalurgia já é conhecida e usada há muitos anos, sendo utilizados diferentes lixiviantes para esse processo. Ácido clorídrico na presença de oxidantes, tais como ácido nítrico, oxigênio ou íons de ferro, são capazes de dissolver metais preciosos como Ouro, Prata e Paládio (ELOMMA *et al.*, 2017). A mistura de ácido clorídrico e nítrico, na proporção de 3:1, forma água régia, sendo um dos solventes mais utilizados, graças a sua rápida cinética de dissolução dos metais e alta efetividade. Contudo, seus reagentes apresentam alto custo em comparação com outros solventes (por exemplo, ao utilizar ácido sulfúrico somente), são altamente corrosivos e possuem baixa seletividade (CUI; ANDERSON, 2016). Ainda assim, estudos comprovam que é possível dissolver simultaneamente Ouro e Cobre (ELOMMA *et al.*, 2017).

A exemplificação do mecanismo de ação da água régia em Ouro é demonstrada nas Equações 1, 2 e 3 (ELOMAA *et al.*, 2017; YANNOPOULOS, 1991):



Sheng e Etsell (2007) realizaram estudos de dissolução de Ouro de PCI utilizando água régia. Os autores utilizaram a proporção de 2 mL de solução para cada grama de soluto, variando a temperatura (23°C, 50°C, 70°C e 90°C). Os resultados mostraram que temperaturas mais altas causam uma solubilização mais rápida do Ouro, porém, em períodos superiores a 2 hrs, a temperatura não influencia tanto no resultado final, sendo que

o melhor resultado ocorreu na temperatura de 23 °C.

Lee, Tang e Popuri (2011) utilizaram diferentes solventes como formas de lixiviação química para recuperação de metais de PCI: ácido sulfúrico; amônia líquida; água régia e tiouréia. Entre esses solventes, houve 100% de recuperação de Ouro e Cobre e 88,51% de recuperação de Prata com a água régia, apresentando o melhor resultado entre todos. Foi usada a proporção de 0,01g de PCI para cada 200 mL de solvente. O período de contato foi de 1 hora, a uma temperatura de 27°C.

Já no trabalho de Petter, Veit e Bernardes (2014), foram realizados quatro testes diferentes, com uma e duas horas de contato a 60°C e 80°C, cada período. Observou-se que cada metal tem um comportamento diferente. Tomando como exemplo o Ouro, a maior extração se deu com uma hora de contato a 60°C, onde foram recuperados 903,346g do metal por ton de PCI. O Estanho e o Cobre também apresentaram melhores resultados após uma hora de contato, porém a uma temperatura de 80°C, com 27,85 kg ton⁻¹ de PCI e 417,9 kg ton⁻¹ de PCI, respectivamente.

2.3 Biometalurgia aplicada aos REEE

2.3.1 Pesquisa bibliométrica

Em um levantamento feito no em fevereiro de 2018, ao buscar pela expressão “*bioleaching of electronic waste*” (Biolixiviação de resíduos eletroeletrônicos, em tradução livre) em bases de busca acadêmicas como o *Web of Science* e a *Scopus*, observa-se que a primeira publicação foi realizada no ano de 2001, pelos pesquisadores H. Brandl, R. Bosshard e M. Wegmann. Nos anos seguintes a 2001, as publicações sobre o tema permanecem escassas, com um hiato entre os anos de 2001 e 2004. No ano de 2008 houve um ligeiro aumento, passando de uma publicação anual para cerca de 4. Foi somente a partir do ano de 2013 que as publicações acerca do tema aumentaram, com cerca de 10 publicações anuais. As publicações continuaram aumentando timidamente, variando entre 13 e 17 ao ano.

Ao se analisar a origem dessas publicações, observa-se que a Ásia é o grande centro de estudo desse tema, já que das 80 publicações, 24 foram feitas por pesquisadores da China e 12 por pesquisadores de Cingapura. O Brasil possui o mesmo número de

publicações que importantes centros de pesquisa, como o Japão, com cerca de 3 publicações.

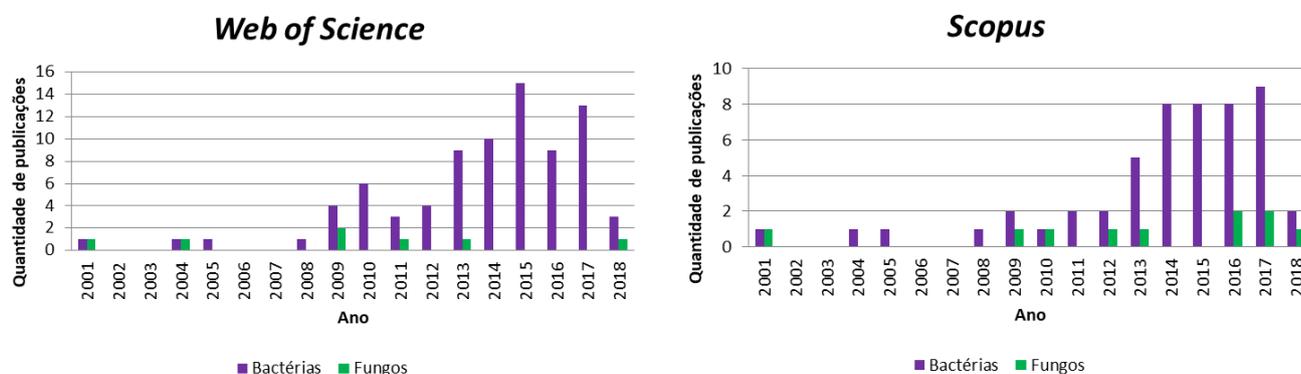
Se alterar o termo de busca para “*metal recovery from electronic waste*” (recuperação de metal de resíduos eletroeletrônicos, em tradução livre), aumenta-se consideravelmente o número de resultados em ambas as bases (512 na *Web of Science* e 740 na *Scopus*). As primeiras publicações também são mais antigas com esse termo, sendo de 1973 na *Scopus* e 1990 na *Web of Science*. Isso pode ser explicado pelo fato da pesquisa ser mais ampla e não se limitar a apenas um método de recuperação dos metais (ex: biolixiviação, hidrometalurgia, etc.).

Ao separar a recuperação de metais por tipos de microrganismos, fica clara a preferência acadêmica pelo uso de bactérias, apesar da afirmação de Bhaloo-Horeh e Mousavi (2017), alegando que a utilização de fungos se mostra mais vantajosa, devido a maior tolerância a grandes variações de pH, a materiais tóxicos, além de uma cinética de lixiviação mais rápida

Ao procurarmos pelo termo “*electronic waste metal recovery bacteria*”, temos 80 publicações na base *Web of Science*, sendo a primeira no ano de 2006. Se trocarmos o termo para “*electronic waste bioleaching bacteria*”, obtemos 80 publicações, mantendo-se, portanto, praticamente o mesmo número de publicações. Ao trocarmos a base de periódicos de *Web of Science* para o *Scopus*, mas mantendo os termos, temos, respectivamente, 44 e 51 publicações.

Se procurarmos por fungos, os números de publicações são muito menores. Utilizando o termo “*electronic waste metal recovery fungus*” no *Web of Science*, temos apenas 8 publicações. Se trocarmos o termo para “*electronic waste bioleaching fungus*” temos 7 publicações. Na base *Scopus*, temos 5 e 10 publicações, respectivamente, utilizando os mesmos termos de busca. Na Figura 4, fica evidente a diferença na quantidade de publicações entre os temas.

Figura 4– Quantidade de publicações acerca dos temas de biolixiviação bacteriana e fúngica, nas bases de pesquisa Web of Science e Scopus, entre os anos de 2001 e 2018.



Fonte: Autor (2018).

Destaca-se que, nos resultados apresentados na Figura 4, os termos de busca foram “*electronic waste bioleaching bacteria*” e “*electronic waste bioleaching fungus*”, para bactérias e fungos, respectivamente.

2.3.2 Biometalurgia de REEE

Processos biometúrgicos que podem ser aplicados na recuperação de metais a partir de resíduos são bioedução, bioacumulação, biolixiviação e biosorção (CREAMER *et al.*, 2006), sendo que esta última é muito promissora para os fungos (TOBIN; WHITE; GADD; 1994). A biosorção pode ocorrer através de acumulação ou precipitação extracelular, sorção ou precipitação na superfície da célula ou acumulação intracelular (VEGLIO; BEOLCHINI, 1997).

Biosorção de metais pelos fungos filamentosos, como o *A. niger* (BAHALOO-HOREH; MOUSAVI, 2017), está associada principalmente com a parede celular, sendo que esta possui estruturas entrelaçadas de microfibras, geralmente de quitina, incorporadas a uma camada amorfa de proteínas e polissacarídeos (VOLESKY, 1987). Essa camada possui grupamentos químicos propícios a ligação com metais, tais como carboxila, sulfatos, fosfatos e aminas (AHALYA; RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003). Assim, muitos processos químicos podem estar envolvidos na assimilação do metal, tais como a adsorção, troca

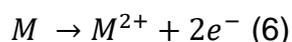
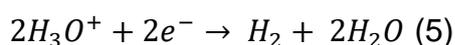
iônica e ligações covalentes, sendo que mais de um processo pode ocorrer simultaneamente (TOBIN; WHITE; GADD; 1994; BARROS *et al.*, 2005). Este processo envolve uma fase sólida, chamada de biosorvente, e uma fase líquida, o solvente, sendo que nesta última estará dissolvida o adsorvato (íons metálicos, por exemplo) (BARROS *et al.*, 2005).

Já para os processos químicos, a biolixiviação com *A. niger* está relacionada com a secreção de ácidos orgânicos, os quais atuam como lixiviantes dos metais nos resíduos sólidos. Primeiramente, os íons de hidrogênio (H^+) substituem os cátions metálicos do resíduo, induzindo à solubilização do metal. Em seguida, os ácidos orgânicos desagregam os metais através de um processo chamado quelatação (BAHALOO-HOREH; MOUSAVI, 2017). Na recuperação de metais de PCIs lixiviados através de água régia, sabe-se que o processo se dá pela interação dos ácidos orgânicos, como o citrato de hidrogênio (ácido cítrico), expelidos pelo *A. niger* e os metais presentes nas PCIs (NARAYANASAMY *et al.*, 2018).

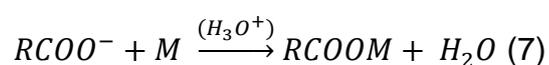
As equações abaixo descrevem como ocorre a lixiviação de metais por ácidos orgânicos (Equações 4, 5 e 6). Estes ácidos podem dissolver frações metálicas por acidificação e complexação. Os processos químicos abaixo são descritos no artigo de Jadhav, Su e Hocheng (2016), onde R = grupo orgânico e M = metal.



A redução de H^+ gera hidrogênio e oxida o metal, conforme:



Após esse processo, ocorrem os mecanismos de complexação, onde os ligantes dos ácidos orgânicos, como o ácido cítrico, estabilizam os complexos metálicos presentes nas PCIs. A reação de complexação aumenta a solubilização de metais na solução, conforme Equação 7:



Sabendo que o pH é um dos fatores que interferem na biolixiviação, o *A. niger* é uma espécie interessante para esse fim, uma vez que consegue manter um crescimento e

produção de ácidos orgânicos numa ampla faixa de pH: entre 2,0 e 6,0 (VALIX *et al.*, 2017).

2.3.2.1 Biolixiviação bacteriana

Apesar de o presente trabalho tratar de biolixiviação fúngica, o número de publicações e pesquisas relacionado com a biolixiviação bacteriana é maior, como mostrado no levantamento bibliométrico. Sendo assim, se faz necessária uma revisão bibliográfica acerca desse processo a fim de verificar se, em uma comparação entre os dois usos de microrganismos, há diferenças relevantes entre ambos.

Os estudos de Ting e Natarajan (2015a) buscaram a recuperação de Ouro e Cobre de REEE utilizando três tipos de bactérias (*C. violaceum*, *P. fluorescens* e *P. aeruginosa*) em condições alcalinas. Os autores afirmam que a bactéria *C. violaceum* biolixiviou 11,3% de Ouro e 86,2% de Cobre a mais do que as outras duas espécies, após uma pequena alteração de pH (de 8 para 10). Segundo os autores essas bactérias produzem cianeto, material usado para a complexação dos metais, que poderia auxiliar na biolixiviação dos elementos.

Os mesmos autores publicaram outro trabalho otimizando o processo de remoção de Ouro de REEE através da bactéria *C. violaceum*. Para essa otimização, os autores induzem uma maior produção de cianeto pelas bactérias, aumentando a recuperação de ouro para 30%, ou seja, cerca de 3 vezes mais do que a espécie natural, sem indutor de cianeto (TING; NATARAJAN, 2015b).

Arshadi e Mousavi (2015a) também trazem estudos sobre a recuperação de Ouro em placas de circuito impresso utilizando biolixiviação bacteriana, desta vez com a espécie *B. megaterium*. Simultaneamente com o Ouro, os pesquisadores buscaram a remoção de Cobre utilizando a mesma bactéria. Assim como nos estudos apresentados por Arshadi e Mousavi (2015a, 2015b), o cianeto apresentou papel fundamental na recuperação do ouro. Contudo, os autores indicam que a presença do Cobre prejudicou a lixiviação do Ouro. Os autores concluíram que a melhor extração simultânea ocorreu em pH 10,0, com 36,8% de recuperação de Ouro.

Em outro trabalho, os mesmos autores buscaram novamente uma recuperação simultânea de metais por biolixiviação bacteriana, porém com outra espécie: a *A. ferrooxidans*. Neste artigo, buscou-se a recuperação de Cobre e Níquel de PCIs, obtendo-se um valor de 99% do metal recuperado, sendo que o Níquel apresentou menor

recuperação. Diferente do outro estudo, o meio ideal neste caso foi de caráter mais ácido, com pH em torno de 1,0 (ARSHADI; MOUSAVI, 2015b).

Um estudo semelhante foi conduzido anteriormente por Willner e Fornalczyk (2014), utilizando a mesma espécie de bactéria para remoção de Cobre e Ferro de PCIs. Os autores afirmam que a remoção de Cobre aumenta conforme se adiciona H₂SO₄, ou seja, conforme o meio se torna mais ácido.

A espécie *A. ferrooxidans* foi novamente usada por Nie *et al.* (2015) para recuperação de Cobre de PCIs. Os autores variaram a temperatura, pH e concentração de íon ferroso (Fe²⁺) e testaram a biolixiviação com ou sem o contato do microrganismo com as PCIs. Observou-se que em ambas as formas são possíveis para recuperar o metal, porém com contato do microrganismo a eficiência é maior. Observou-se, também, que a temperatura ideal é cerca de 30°C e o pH entre 2,0 e 2,2.

Esse valor ideal de pH para remoção de certos metais já havia sido anteriormente encontrado por alguns desses autores, pois, mesmo sendo microrganismos acidofílicos, o pH serve como fator de controle de crescimento de bactérias. Conforme as bactérias bioxidam o ferro, há um aumento de pH e, quando este valor chega a 2,50, há uma queda da eficiência de remoção, sendo, portanto, os valores ideais entre 2 e 2,2. (ZHU *et al.*, 2011).

Os estudos conduzidos por Isildar *et al.* (2016) utilizaram quatro espécies de bactérias: *Acidithiobacillus ferrivorans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Pseudomonas putida* e *Pseudomonas fluorescens* para obtenção de Cobre e Ouro de PCIs. As placas foram trituradas previamente com moinho de facas e esse material foi adicionado a um meio mineral contendo os microrganismos. Os autores apresentaram um resultado de 98,4% e 44,0% de recuperação de Cobre e Ouro, respectivamente.

Priya e Hait (2017) também utilizaram bactérias para a remoção de metais de placas de circuito impresso de televisores. A bactéria selecionada pelos autores foi a *Acidiphilium acidophilum*, a qual já se tem registro de apresentar crescimento em meio com resíduos eletroeletrônicos. Os resultados apresentados no artigo mostram uma remoção de 79% de Cobre, 39% de Níquel, 29% de Zinco e 10% de Chumbo, após 60 dias de lixiviação.

O trabalho de Rozas *et al.* (2017) também utilizou bactérias para a biolixiviação de REEE. A bactéria foi isolada de uma esponja do mar e os autores identificaram, por meio de

espectrometria de massas, se tratar *Hyhel-1 bacillus*. Testes de biolixiviação revelaram que a bactéria foi capaz de biolixiviar Cobre de amostras de resíduos eletroeletrônicos, mas os autores não informaram quanto de metal foi recuperado.

Marra *et al* (2018) utilizaram as bactérias *A. thiooxidans* e *P. Putida* para a remoção de metais de REEE. Os microrganismos foram responsáveis pela remoção de 48% do Ouro presente nas amostras, após apenas 3 horas de contato.

2.3.2.2 Biolixiviação fúngica

Como dito anteriormente, o número de publicações acerca da biolixiviação fúngica de REEE é muito menor do que o processo bacteriano.

Na pesquisa publicada por Kolencik *et al.* (2013), os autores utilizam os fungos *Aspergillus niger* para a recuperação de metais de REEE, comparando com a recuperação química com ácido oxálico e citrato de hidrogênio. Os autores mostram que o citrato de hidrogênio foi o que apresentou maior recuperação de Chumbo (91,42%), Zinco (91,99%) e Cádmio (70,8%) em comparação com o *A. niger* (27,92%; 4,08%; 21,90%, respectivamente) e o ácido oxálico (7,43%; 1,82%; 38,92%, respectivamente). Contudo, a biolixiviação se mostrou mais eficiente para o Cobre (68,27%) em comparação com a lixiviação química (ácido oxálico: 13,28%; ácido cítrico: 67,45%). Os autores ainda afirmam que a biolixiviação, como um processo único, não é eficiente, sendo que o ideal seria combiná-la com outros processos.

Madrigal-Arias *et al.* (2015) apresentam um dos mais completos estudos de recuperação de Ouro e Cobre de PCIs de telefones celulares com *A. niger*. Inicialmente, os autores promoveram o crescimento dos fungos na presença de altas concentrações dos metais, visando verificar o potencial de crescimento e a resistência. Com a pesquisa, os autores observaram que com 50 mg L⁻¹ de Ouro não há inibição do crescimento do fungo em qualquer espécie (MXPE6 e MX7), porém, ao aumentar para 100 mg L⁻¹ e 150 mg L⁻¹, observa-se uma inibição do crescimento.

Ainda segundo os autores, ambas as estirpes de *A. niger* usadas apresentaram satisfatória recuperação de Ouro e Cobre de PCIs. A estirpe MXPE6 recuperou cerca de 40% do Ouro e 20% do Cobre, enquanto a MX7 apresentou um melhor resultado, com mais de 80% de Ouro e 30% de Cobre.

Jadhav, Su e Hocheng (2016) utilizaram *A. niger* para recuperação de metais de PCIs. Os resíduos foram triturados até pulverização e foram posteriormente tratados com hidróxido de sódio (NaOH) para remoção de resíduos de solda. Após essa etapa, foram adicionados *A. niger* em associação com peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Os autores afirmam que em cerca de 2h, a 80°C, ocorre a completa solubilização dos metais.

Narayanasamy *et al.* (2018) retiraram um fungo acidofílico de lodo ativado, sendo identificado posteriormente como *A. niger*. Após o isolamento e purificação do fungo, o mesmo foi usado para biolixiviação de pó de PCIs, em diferentes concentrações. Em todas as condições foi possível observar a biolixiviação dos metais, sendo que, segundo os autores, quanto menor a concentração de REEE presente na amostra lixiviada, maior a recuperação de metais preciosos.

No mesmo trabalho, os autores utilizam a biolixiviação de PCIs visando minimizar o impacto ambiental da sua destinação causado por elementos como Hg, Br e Si. O *A. niger* também se mostrou eficaz nesse processo, ao remover esses elementos do REEE.

3 METODOLOGIA

3.1 Amostras de PCI

Foram utilizadas duas fontes diferentes de PCI. A primeira, doada pela empresa Conífera Info E. Baisso Informática, trata-se uma placa de *notebook* e será denominada neste trabalho como “PCI *notebook*”. Sabe-se que se trata de um *notebook* da marca *ASUS Tek Computer Inc.*, porém não se tem conhecimento do modelo. Uma placa semelhante a que foi utilizada pode ser observada na Figura 5.

Figura 5– Amostra de PCI de *notebook* antes do fracionamento.



Fonte: Autor (2018)

A segunda, doada pela empresa San Lien Exportadora & Importadora Ltda., é um conjunto de PCIs diversas já trituradas, provenientes de diferentes aparelhos, como: computadores, aparelhos de telecomunicação, modems, controles remotos, etc. Neste trabalho, esta amostra é denominada “PCI diversas”.

3.2 Processos físicos

As PCIs de *notebook* foram cortadas com o auxílio de uma serra circular em tamanhos de aproximadamente 2x2 cm (BERNARDES, 2009). Após essa etapa, iniciou-se o processo de cominuição, onde as partes foram trituradas, até que se tivesse fragmentos de, aproximadamente, 2 mm (YAMANE; ESPINOSA; TENORIO, 2013).

Esse material homogêneo seguiu para duas etapas: separação e classificação granulométrica, onde foi possível separar o REEE triturado por granulometria; e processo de separação magnética de metais, quando foi possível separar os materiais magnéticos e os não-magnéticos (BERNARDES, 2009). Devido ao seu valor agregado, o objeto de interesse nesse projeto são os metais não magnéticos.

3.2.1 Cominuição por moinho de facas

A etapa de cominuição se deu com as duas amostras: amostra de 256,87 g de PCIs

de *notebook* cortada, em serra circular, em tamanhos de, aproximadamente, 2x2 cm; amostra de 666,36 g de PCIs diversas, cedida pela empresa San Lien Exportadora & Importadora Ltda., já triturada previamente pela empresa, porém em pedaços irregulares.

Ambas as amostras foram trituradas por cerca de três minutos, em um moinho de facas modelo N200, produzido pela RONE, localizado no Laboratório de Processos Biológicos da UFABC.

3.2.2 Análise granulométrica

As amostras provenientes da etapa 3.1.1 foram coletadas e peneiradas, visando a sua classificação através da separação granulométrica. Essa etapa se deu no Laboratório de Materiais II da UFABC.

Foram utilizadas peneiras vibratórias com as seguintes aberturas: 4,76 mm (Peneira #4); 2 mm (Peneira #10); 1,41 mm (Peneira #14); 0,841 mm (Peneira #20). As peneiras foram fixadas em uma mesa vibratória (marca CONTENCO) por 5 min, em uma vibração com potência de 70%.

3.2.3 Separação magnética

Após a análise granulométrica, foi realizada uma separação magnética das amostras, visando obter novas amostras sem metais magnéticos, os quais não são o foco para o presente projeto. Foi utilizado um ímã de $496,8 \text{ A cm}^{-1}$ ($\approx 624,3 \text{ G}$), medido através do Medidor de Campo Magnético modelo Mag Meter MGM - 20, fabricado pela TEKNIKAO.

Cada parcela retida nas peneiras da etapa anterior foi despejada em uma bandeja e o ímã foi usado para recuperar os metais magnéticos. Essa porção separada foi pesada para saber a porcentagem que esses metais representam no total da amostra.

3.3 Digestão em água régia

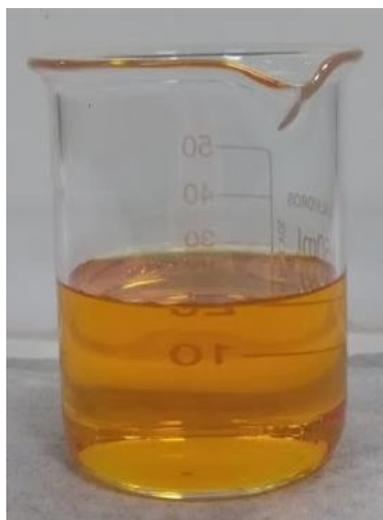
3.3.1 Metais não magnéticos

Todas as etapas aqui descritas foram realizadas no Laboratório de Processos Biológicos da UFABC.

A parcela de material não-magnético foi submetida para dissolução dos metais em

solução de água régia, na proporção de 1:20, ou seja, para cada 1 g de PCI fragmentada, retirada da amostra retida na peneira de 2mm (Peneira #10), se utilizou 20mL de solução de água régia (PARK; FRAY,2009). Foi escolhida a amostra de 2 mm uma vez que é aquela que apresenta maior massa, sendo possível replicatas. A água régia foi produzida adicionando 200 ml de ácido nítrico em 600 ml de ácido clorídrico, mantendo a proporção de 1:3 dos respectivos ácidos. Uma amostra da água régia produzida pode ser observada na Figura 6.

Figura 6– Água régia produzida no Laboratório de Processos Biológicos da UFABC.



Fonte: Autor (2018)

O contato entre os fragmentos de PCI e a solução se deu em diferentes períodos, visando estudar a cinética da ação da água régia sob as PCIs. Os períodos de contato foram de 30', 60', 120', 180', 300' e 1440'. A amostra ficou em temperatura ambiente, visto que, após 2 horas de contato, não há grande influência da temperatura no processo (SHENG; ETSELL, 2007). Os ensaios foram conduzidos em frascos *Erlenmeyers* de 50 mL, sendo os mesmos fechados com filme de PVC logo após o contato das amostras de PCIs com a água régia.

Após cada período, foi realizada uma filtração simples da solução resultante. Essa filtração se deu com papel filtro quantitativo Unifil (modelo C42), com 1-2 μm de porosidade de retenção de partículas.

3.3.2 Determinação das concentrações de Cobre e Paládio e da cinética de digestão em água régia por ICP-OES

Para se calcular o tempo ideal de contato entre as PCIs e a água régia, um estudo de cinética foi realizado: cerca de 1 g de PCIs provenientes da Peneira #10 foi colocado em contato com 20 mL de água régia por períodos diferentes, a fim de verificar a solubilização dos metais ao longo do tempo. Para esse estudo, as amostras ficaram em contato com a água régia por 30, 60, 120, 180, 300 e 1440 minutos. Todos os ensaios foram feitos em triplicata para garantir a confiabilidade analítica dos resultados.

As alíquotas de lixívia do processo hidrometalúrgico foram analisadas por Espectrometria Óptica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) (Marca: Varian, série 710), localizado na Central Experimental Multiusuário, localizada no Bloco K da UFABC. Este equipamento utiliza gás argônio para o plasma, cuja temperatura de operação é de 10.000 K, com pressão ajustada em 80 psi. Os comprimentos de onda para a leitura do Cu e do Pd foram 327,395 nm e 340,458 nm, respectivamente.

Para quantificação das amostras, foi utilizada a estratégia de calibração externa, com padrões de concentração, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0. Já para o Pd, os padrões, em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ foram: 0,2; 0,3; 0,5; 1,0. O padrão de Cu utilizado foi uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} de Cu (Marca: SpecSol; Concentração: $997 \pm 6\text{ mg L}^{-1}$). Já para a análise de paládio, foi utilizado um padrão de paládio modificado (Marca: Fluka; Concentração: $10,0 \pm 0,3\text{ g L}^{-1}$), sendo, na verdade, nitrato de paládio [$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$]. Foi identificado que a concentração de Paládio no padrão era de 46,2%, sendo assim, a concentração total de Paládio na solução estoque era de $4,62\text{ g L}^{-1}$.

As amostras foram numeradas de acordo com a seguinte lógica: um número, sendo apenas para identificar a sequência, seguido pela letra “n” ou “d”, indicando se a amostra é de PCI de *notebook* (“n”), ou de PCI diversa (“d”), seguida por um número, sendo sequencial apenas para facilitar a identificação. Por exemplo, a amostra 3.n, significa que é a terceira amostra da PCI de *notebook*.

Antes da análise dos metais por ICP-OES, as amostras precisaram ser diluídas devido à sua alta concentração e baixo pH. A diluição se deu em três etapas: na primeira 0,5 mL da amostra foi diluído em 10 mL de água ultrapura (Milli-Q); depois 1 mL desta nova amostra foi novamente diluído em 10 mL de água Milli-Q e, por fim, diluiu-se 0,5 mL desta amostra

em 20mL do mesmo solvente. Em outras palavras, a amostra final possui uma concentração de 0,0125% da amostra original. Essa amostra final, após as três diluições, foi utilizada para as análises no ICP-OES.

3.4 Processo biológico

3.4.1 Crescimento dos microrganismos

A porção diluída da amostra (0,0125%) foi utilizada no processo de biolixiviação com a espécie de fungo *Aspergillus niger* (BRANDL *et al.*, 2001; NATARJAN *et al.*, 2015). O fungo foi adquirido do Instituto de Botânica de São Paulo (Ibot-SP).

As culturas dos fungos foram mantidas por repiques sucessivos em placas contendo o meio BDA (Batata-Dextrose-Ágar). O tempo de crescimento foi de sete dias a uma temperatura constante de $(28 \pm 2) ^\circ\text{C}$, sendo posteriormente mantidos em geladeira, a uma temperatura de 5°C . A Figura 7 traz uma amostra do fungo *A. niger* após o seu crescimento.

Figura 7– *Aspergillus niger* após crescimento em BDA por sete dias a temperatura constante de $28 \pm 2 ^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2017)

3.4.2 Interação PCI-fungo

Para o contato da solução diluída com os fungos, foi preparado um meio de cultura líquido, dentro de frascos *Erlenmeyer* composta de: 1,5g L⁻¹ de NaNO₃; 0,5 g L⁻¹ de KH₂PO₄; 0,025 g L⁻¹ MgSO₄ 7·H₂O; 0,025g L⁻¹ de KCl e 1.6g L⁻¹ de extrato de levedura.

Em cada frasco, contendo 100 mL do meio de cultura, foram acrescentadas diferentes concentrações de PCI diluída, conforme item 3.3.2. As concentrações foram: 0,25 g (2,5g L⁻¹), 0,5 g (5 g L⁻¹), 1,0 g (10 g L⁻¹), 1,5 g (15 g L⁻¹) e 3,0 g (30 g L⁻¹). Cinco discos de 5 mm dos fungos foram adicionados em cada frasco, sendo posteriormente incubados em uma incubadora com sistema agitador, por sete dias, em temperatura controlada e constante de (28 ± 2) °C e 100 rpm de velocidade de agitação (BRANDL *et al.*, 2001; YAMANE, 2012; MADRIGAL-ARIAS *et al.*, 2015).

Após esse tempo de contato, as amostras foram filtradas com papel filtro quantitativo Unifil (modelo C42), com 1-2 µm de porosidade de retenção de partículas.

O processo descrito acima foi realizado em triplicada para cada concentração de PCI, sendo que assim podem ser gerados dados para análises estatísticas. O branco de ambas as amostras foi utilizado como controle, não sendo utilizado qualquer fungo para remoção microbiana, sendo mantidos nas mesmas condições de temperatura e agitação.

3.4.3 Cálculo de remoção

Para a determinação da concentração de metal extraído, foi utilizada a seguinte Equação (8) (JADHAV;SU;HOCHENG, 2016):

$$\frac{\text{Conc.inicial do metal} - \text{Conc.do metal após a lixiviação}}{\text{Conc.inicial do metal}} \times 100 \quad (8)$$

As concentrações de metais foram analisadas por ICP-OES.

Como as concentrações dos metais após as remoções se mostraram muito baixas, o equipamento apresentou valores em forma de Intensidade de Emissão. Os valores são diretamente proporcionais às concentrações. Assim, os valores encontrados de intensidade de emissão foram transformados em valores de concentração através da curva de calibração externa.

3.5 Análise estatística

Para os valores de concentração inicial e final dos metais nas amostras PCI e para a porcentagem de remoção fúngica dos metais, foi realizado uma análise ANOVA, com posterior validação pelo Teste de Tukey. Com a análise ANOVA, foi possível verificar se há diferenças estatisticamente significativas entre as amostras analisadas.

Tomando como exemplo o tempo de contato entre as amostras e a água régia, com a análise ANOVA foi possível verificar se o tempo é um fator determinante para a remoção dos metais e, a partir de qual tempo de contato, a remoção pode ser considerada constante.

Em seguida foi utilizado o Teste de Tukey para validar os resultados da ANOVA, confirmando se há relação entre o tempo de contato e a concentração de remoção de metal. De acordo com o Teste de Tukey, duas médias são significativamente diferentes quando (Equações 9 e 10) (FOWLER; COHEN; JARVIS, 2013):

$$[y_i - y_j] > T_\alpha \quad (9)$$

Onde:

$$T_\alpha = q_\alpha(a, f) \sqrt{\frac{MQ_E}{n}} \quad (10)$$

y_i e y_j = médias analisadas;

$q_\alpha(a, f)$ = distribuição da amplitude studentizada, cujos valores são tabelados e variam em função do número de tratamentos (a) e do número de graus de liberdade (f);

MQ_E = Quadrado médio residual, que consiste na média dos quadrados dos desvios dentro de um mesmo tratamento;

n = número de repetições do tratamento.

Foi adotado um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$) para comparar as médias de concentração de metais.

O cálculo da análise ANOVA foi realizado no software Microsoft Office Excel 2010. O teste de Tukey foi realizado no *software* gratuito PAST, versão 3.19.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Processo de preparação das PCI e separação física

4.1.1 Trituração por moinho de facas

A amostra de PCIs de *notebook*, com 256,87 g, foi processada no moinho de facas. Após o processamento, a amostra triturada ficou com 244,37 g, tendo, portanto, uma perda de 12,50 g (4,87%). Pode-se assumir que essas perdas se dão no próprio processo, já que uma parte das amostras é transformada em pó ou fica agregada nas facas e paredes do moinho.

Já a amostra de PCI diversas, apresentou uma redução de 29,14 g (4,37%), reduzindo de 666,36 g para 637,22 g. Kasper *et al.* (2011) obteve resultado semelhante, com uma perda em massa de 5,4% de PCI de celulares após a trituração em moinhos de facas.

A Figura 8 traz as amostras trituradas de PCI diversas antes da adição da água régia.

Figura 8– Amostra de PCI diversas após trituração em moinho de faca.



Fonte: Autor (2018)

4.1.1.1 Análise granulométrica

4.1.1.1.1 PCI notebook

Após o peneiramento, a amostra triturada apresentou a seguinte distribuição (Tabela 1):

Tabela 1– Distribuição granulométrica das PCIs de *notebook* após trituração em moinho de facas.

Peneira	Massa de material retido (g)	Retido (%)	Acumulado (%)	Passante (%)
4	1,23	0,50	0,50	99,50
10	164,15	67,20	67,70	32,30
14	38,49	15,75	83,45	16,55
20	9,97	4,10	87,55	12,45
Base	30,48	12,45	100,00	0,00
Total	244,32	100,00	100,00	-

Fonte: Autor (2018)

4.1.1.1.2 PCI diversas

Após o peneiramento, a amostra cedida pela empresa San Lien apresentou a seguinte distribuição (Tabela 2):

Tabela 2– Distribuição granulométrica das PCIs diversas após trituração em moinho de facas.

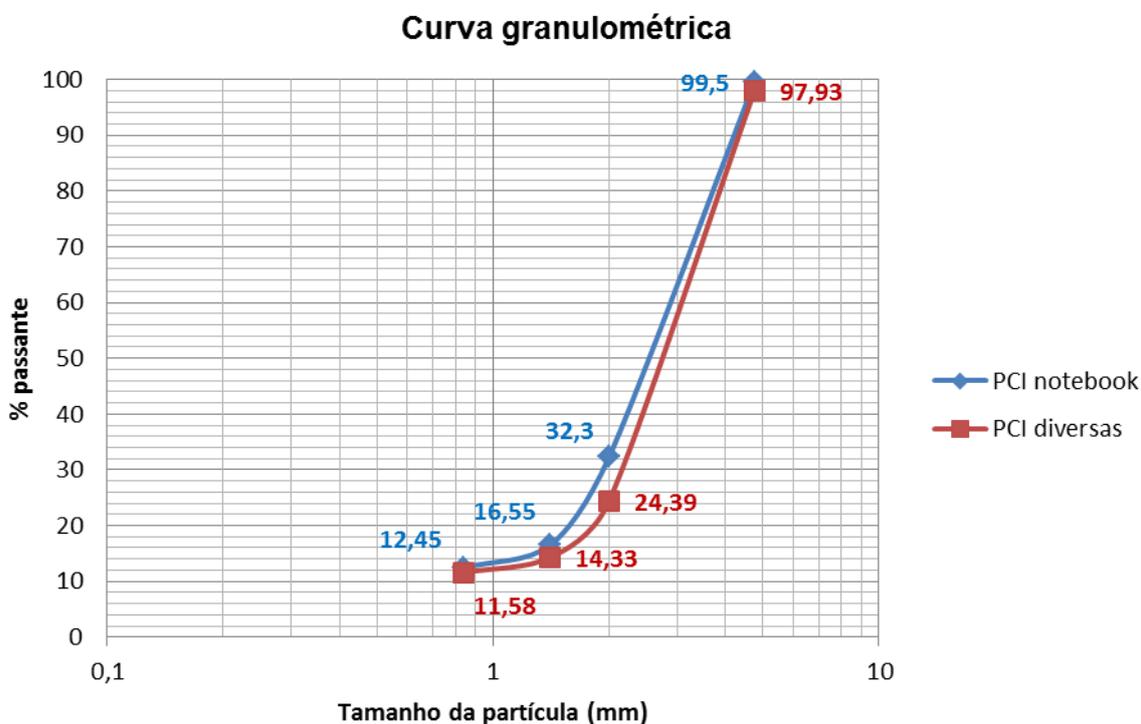
Peneira	Massa de material retido (g)	Retido (%)	Acumulado (%)	Passante (%)
4	13,18	2,07	2,07	97,93
10	468,62	73,54	75,61	24,39
14	64,08	10,06	85,67	14,33
20	17,51	2,75	88,42	11,58
Base	73,83	11,58	100,00	0,00
Total	637,22	100,00	100,00	-

Fonte: Autor (2018)

O moinho de facas utilizado contava com uma peneira interna com abertura de 2 mm, sendo assim esperava-se que a maior concentração de resíduos retidos estivesse em frações menores ou iguais 2 mm, conforme observado.

Com os dados das Tabelas 2 e 3, plotou-se a curva granulométrica para ambos os tipos de PCIs, conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 9– Curva granulométrica das PCIs de *notebook* e PCIs diversas após trituração com moinho de facas.



Fonte: Autor (2018)

Observou-se que há uma similaridade na distribuição granulométrica para os tipos de placas. Era esperado que, para maiores tamanhos de partículas, a PCI de *notebook* apresentasse uma % passante menor do que as PCIs diversas, em virtude de apresentar maiores componentes como resistores e capacitores (YAMANE *et al.*, 2011). Contudo, verificou-se se que a % passante de PCI de *notebook* foi maior, caracterizando que foi triturado em partículas menores do que as PCI diversas.

Dado que a ligação entre os componentes das PCIs é frágil, pode-se dizer que houve completa dissociação dos componentes em ambas as PCIs, já que praticamente todo o material (>97% em ambas as placas) apresenta dimensões menores que 4,76 mm (ZHANG; FORSSBERG, 1999).

A parcela que ficou retida acima dos 4,76 mm de espessura corresponde a frações de fios de cobre ou plásticos associados com metal, conforme já era esperado e reportado pela literatura (ZHANG; FORSSBERG, 1999).

4.1.1.2 Separação magnética

4.1.1.2.1 PCI notebook

Após o peneiramento, cada parcela de amostra foi submetida a uma separação magnética, obtendo os resultados dispostos na Tabela 3:

Tabela 3– Concentração de metal magnético retirado da PCI de *notebook*, após segregação por granulometria.

Peneira	Massa de metal magnético retirado (g)	% de metais magnéticos na amostra
4	0,60	48,78
10	39,21	23,89
14	10,55	27,41
20	1,81	18,15
Base	6,01	19,72
Total	58,18	23,81

Fonte: Autor (2018)

Conforme dito anteriormente, os metais estão concentrados em frações mais grossas (MURUGAN *et al.*, 2008), um dos fatores que levou a escolher como base para pesquisa a fração retida na Peneira #10.

A discussão destes resultados será feita a seguir, após a apresentação dos resultados obtidos para a separação magnética de PCI diversas.

4.1.1.2.2 PCI diversas

Após o peneiramento, para cada parcela de amostra das PCIs diversas, dividida pela abertura da peneira, também foi submetida a uma separação magnética, obtendo os resultados dos dispostos na Tabela 4.

Tabela 4– Concentração de metal magnético retirado das PCIs diversas, após segregação por granulometria.

Peneira	Massa de metal magnético retirado (g)	% de metais magnéticos na amostra
4	4,22	32,02
10	167,67	35,78
14	18,40	28,71
20	4,05	23,13
Base	20,63	27,94
Total	214,67	33,73

Fonte: Autor (2018)

Observa-se que há uma variação na presença de metais magnéticos entre as duas amostras. Essa diferença pode ser explicada pela composição das amostras, sendo que a primeira é apenas de uma placa de *notebook*, enquanto a segunda seria uma mistura de placas de diversos tipos de equipamentos (*notebooks*, computadores, equipamentos de telecomunicação, etc.), podendo estes utilizar diferentes metais na composição da PCI ou dos seus componentes (ex: resistores, capacitores, conectores, etc.).

Os resultados para as PCIs de *notebook* são compatíveis com os apresentados pela literatura; no trabalho de Medeiros (2015), encontrou-se a proporção de 12,08% em massa para metais magnéticos. Já no artigo publicado por Yamane *et al.* (2011), a fração mássica magnética de PCI, tanto de computadores quanto de aparelhos celulares, foi de 18%. Na sua tese de doutorado, Yamane (2012) encontrou valores muito próximos a esses, sendo que a fração magnética obtida para PCI de computadores obsoletos foi de 15% em massa. Na pesquisa apresentada por Silvas *et al.* (2015), essa porção magnética de PCI de impressoras encontrada pelos pesquisadores foi de 25,4%.

Hanafi *et al.* (2012), por sua vez, conseguiu uma recuperação de cerca de 37% de metais magnéticos de PCI de computadores, celulares e cartões de memória.

Correa (2015) apresenta em seu trabalho a separação magnética de dois resíduos eletroeletrônicos distintos: placas mães, sendo 45,5% em massa de fração magnética; e placas de vídeo, com 55,2% de fração magnética.

Nota-se, portanto, que há uma variação da concentração de metais magnéticos, dependendo do tipo de REEE processado. Para PCI de *notebook*, como a utilizada neste

experimento, o resultado obtido mostra-se dentro do relatado em literatura, ficando próximo do percentual obtido por Silvas *et al.* (2015). Ainda assim, o valor de 23,81% obtido para PCI de /, mostra-se maior do que outros observados (YAMANE et al., 2011; YAMANE, 2012; MEDEIROS, 2015).

4.2. Análise cinética da lixiviação em água régia

4.2.1 Curva cinética

4.2.1.1 Cobre

Para cada tipo de PCI foram analisadas 18 amostras, sendo triplicatas de seis tempos de contato diferentes.

Os resultados apresentados a seguir (Tabela 5) já estão subtraindo o valor da concentração de Cobre apresentado para o branco (0,0752 mg L⁻¹).

Tabela 5– Valores de concentração de Cu, em g L⁻¹, encontrados na amostra de PCI de *notebook*.

Amostra	Tempo de contato (min)	Concentração - Amostra real (g L ⁻¹)	Média (g L ⁻¹)	Desvio Padrão (g L ⁻¹)
1.n	30	19,07	19,72	3,39
2.n		23,39		
3.n		16,71		
4.n	60	8,18	16,47	7,22
5.n		19,83		
6.n		21,40		
7.n	120	26,53	29,66	2,74
8.n		30,90		
9.n		31,56		
10.n	180	22,93	26,89	6,62
11.n		34,53		
12.n		23,20		
13.n	300	32,89	30,05	3,04
14.n		26,85		
15.n		30,42		
16.n	1440	34,37	33,63	0,75
17.n		32,88		
18.n		33,65		
F= 6,324		F crítico= 3,106	p= 0,0043	

Fonte: Autor (2018)

Nota-se que uma grande variabilidade dos valores, resultando em desvios padrões bastante elevados para algumas condições: por exemplo, para 1440 min de contato, o valor é de apenas 2% da média, enquanto que, para o tempo de 60 min, 44%. Esse fato pode ser explicado pela heterogeneidade da amostra, onde, em uma mesma porção de 1 g, pode ter diversos materiais (plásticos, cerâmicos ou outros metais), já que não há um padrão na PCI.

Nos valores da análise estatística, nota-se que o valor de “F” é maior que o valor de “F crítico”, indicando que há diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações nos diferentes tempos de contato. Em outras palavras, o tempo é um fator determinante para a remoção hidrometalúrgica de Cobre das PCIs de *notebook*. O valor de “p” sendo menor que o nível de significância ($\alpha=0,05$), comprova esse fato.

Para as PCIs diversas, também foram analisadas 18 amostras, com as triplicatas dos períodos de contato e as amostras diluídas. A concentração de Cu no branco foi de 0,0152 mg L⁻¹, já devidamente descontada nos valores apresentados na Tabela 6.

Tabela 6– Valores de concentração de Cu, em g L⁻¹, encontrados na amostra de PCI diversas.

Amostra	Tempo de contato (min)	Concentração - Amostra real (g L ⁻¹)	Média (g L ⁻¹)	Desvio Padrão (g L ⁻¹)
1.d	30	15,25	17,07	1,67
2.d		18,52		
3.d		17,45		
4.d	60	12,85	13,75	0,92
5.d		13,71		
6.d		14,68		
7.d	120	16,72	22,63	7,62
8.d		31,23		
9.d		19,95		
10.d	180	19,52	16,72	2,83
11.d		13,86		
12.d		16,78		
13.d	300	18,12	18,34	1,89
14.d		16,57		
15.d		20,33		
16.d	1440	11,13	15,50	4,41
17.d		19,94		
18.d		15,41		
F= 1,780		F crítico= 3,106		p= 0,192

Fonte: Autor (2018)

Nota-se que, assim como a análise feita com a PCI de *notebook*, há variação nos

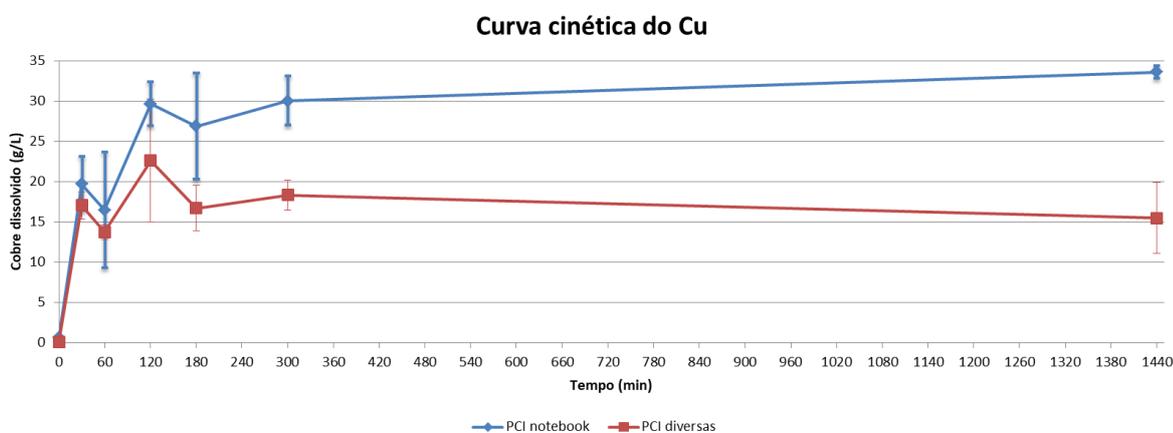
valores dos desvios padrões, reforçando a ideia de heterogeneidade das amostras.

Analisando estatisticamente os resultados, para o caso da remoção de Cobre das PCI diversas com água régia, o tempo não se mostrou um fator determinante, sendo as diferenças entre os valores não significativas.

Como há mais componentes (resistores, capacitores, etc.) na PCI de *notebook*, o contato da água régia com o metal se dá mais lentamente, visto que a parte metálica pode estar envolta por uma camada de polímeros ou intrínseca na própria placa cerâmica. Já nas PCI diversas, os metais estão mais aparentes em fios, trilhas e nas próprias conexões.

Com os valores médios das concentrações das amostras reais, plotou-se um gráfico da evolução de dissolução de Cu em água régia ao longo do tempo, representando as curvas cinéticas do Cu, tanto para PCI de *notebook* quanto para PCIs diversas (Figura 10).

Figura 10– Curva cinética de Cu para diferentes fontes de PCI (dissolução de Cu em água régia ao longo do tempo).



Fonte: Autor (2018)

Nota-se, então, que o máximo de dissolução de Cu, em ambos os tipos de PCIs, para a proporção de 1:20 com água régia, ocorre a partir dos 120 min. Considerando os desvios padrão das replicatas, pode-se dizer que, após 120 minutos, a dissolução pela água régia atinge o equilíbrio.

Esse fato se comprova quando, ao se realizar um teste ANOVA apenas com os valores de concentração obtidos após 120 minutos de contato para a PCI de *notebook*, obteve-se um valor de $F=1,506$ e F crítico= $4,066$, ou seja, indicando que não há diferenças

estatisticamente significativas entre as amostras.

Quando aplicado o Teste de Tukey, é verificado que há diferenças estatísticas entre os valores de 30 e 60 minutos e os demais, sendo que estes permanecem iguais entre si.

Segundo demonstrado por Veit *et al.* (2008), os teores de Cobre presente nas PCIs também foram quantitativamente extraídos pela água régia, porém em uma concentração de 1:3, após 120 minutos de contato. Calgaro *et al.* (2015) também reportaram que, nessa proporção de 1:20 (sólido:líquido) de PCI e água régia, o equilíbrio da extração de Cu acontece após 120 minutos de contato, sendo, portanto, condizente com o resultado encontrado no presente trabalho.

Mesmo com outros ácidos usados em hidrometalurgia, o tempo para extração de Cu se manteve em 120 minutos. Por exemplo, Torres e Lapidus (2016) utilizaram ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e citrato de hidrogênio, em uma proporção de 20 g L⁻¹ (PCB:ácido). Para ambos os casos, a extração apresentou aumento somente até 120 min de contato, permanecendo constante após esse período.

4.2.1.2 Paládio

Assim como na etapa anterior, também foram calculados os valores proporcionais da amostra diluída, ou seja, foram utilizados os valores de concentração já fornecidos pelo ICP-OES, o qual reflete a concentração da amostra diluída em 0,0125% da amostra inicial. Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados somente os dados absolutos, já considerando a concentração como 100%. Os valores de branco obtidos pelas leituras no ICP-OES (0,00685 µg L⁻¹ para PCI de *notebook* e 0,00309 µg L⁻¹ para PCI diversas) já foram descontados nos valores apresentados.

Tabela 7– Valores de concentração de Pd, em $\mu\text{g L}^{-1}$, encontrados na amostra de PCI de notebook.

Amostra	Tempo de contato (min)	Concentração - Amostra real ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1.n	30	2,81	3,17	0,37
2.n		3,13		
3.n		3,55		
4.n	60	2,15	2,52	0,78
5.n		3,41		
6.n		1,99		
7.n	120	3,00	1,82	1,19
8.n		0,62		
9.n		1,85		
10.n	180	0,08	1,18	1,09
11.n		2,27		
12.n		1,18		
13.n	300	1,31	1,66	1,11
14.n		0,77		
15.n		2,90		
16.n	1440	1,56	4,07	2,37
17.n		4,37		
18.n		6,27		
F=2,030		F crítico=3,106		p=0,146

Fonte: Autor (2018)

Tabela 8– Valores de concentração de Pd, em $\mu\text{g L}^{-1}$, encontrados na amostra de PCI diversas.

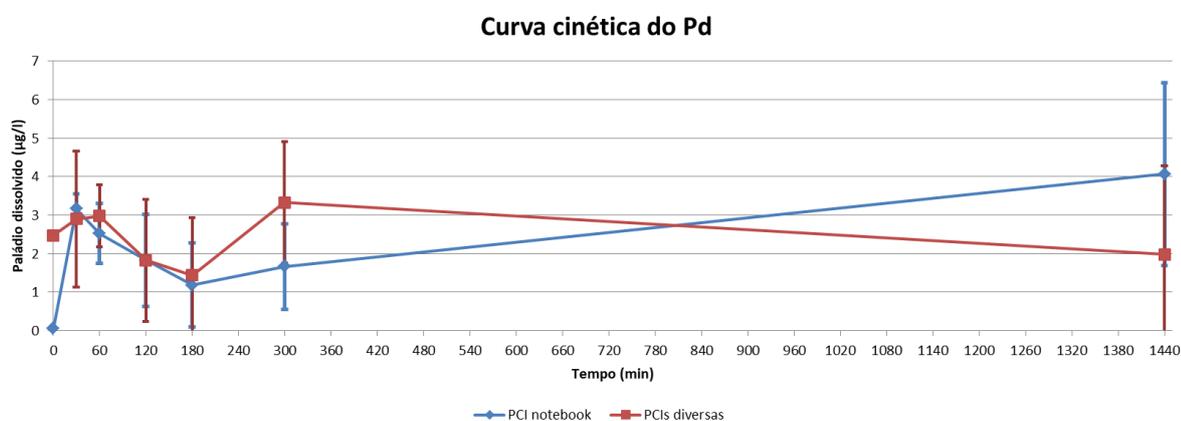
Amostra	Tempo de contato (min)	Concentração - Amostra real ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1.d	30	4,10	2,89	1,76
2.d		0,88		
3.d		3,67		
4.d	60	2,58	2,98	0,81
5.d		3,91		
6.d		2,45		
7.d	120	1,89	1,82	1,59
8.d		0,20		
9.d		3,38		
10.d	180	3,06	1,43	1,50
11.d		0,10		
12.d		1,14		
13.d	300	3,31	3,33	1,57
14.d		1,77		
15.d		4,91		
16.d	1440	4,52	1,98	2,30
17.d		0,04		
18.d		1,38		
F=0,638		F crítico=3,106		p=0,676

Fonte: Autor (2018)

Apesar da média das concentrações terem apresentados valores distintos com a variação de tempo de contato, como o desvio padrão foi elevado, os valores de “F” e “F crítico”, para ambas as PCI estudadas, apontam que não há diferenças estatísticas entre nenhum tempo de contato, sendo que a partir de 30 minutos já houve dissolução total de Paládio.

Com os valores médios das concentrações encontradas pelo ICP-OES, plotou-se um gráfico (Figura 11) para verificar a evolução de dissolução de Pd em água régia ao longo do tempo para ambos os tipos de PCIs.

Figura 11– Curva cinética de Pd para diferentes fontes de PCI (dissolução de Pd em água régia ao longo do tempo).



Fonte: Autor (2018)

Analisando a Figura 11, comprova-se, assim como apontado na análise estatística, que, considerando os desvios padrão encontrados, há um leve aumento de dissolução de Paládio até 30 min de contato, sendo que, após esse período, não há diferenças significativas nas concentrações de Pd no decorrer do tempo de contato entre as amostras e a água régia. Observa-se uma leve queda entre 60 e 300 minutos, talvez causado por erros durante a diluição das amostras ou na própria curva de calibração, porém, conforme confirmado pela própria análise estatística e considerando-se os erros da amostra, essa diminuição não se mostra relevante. O tipo de PCI também não é um fator determinante para a cinética de remoção hidrometalúrgica do Pd.

Park e Fray (2009), realizando um experimento utilizando a mesma proporção de 1:20 de PCI para água régia, demonstraram que há uma dissolução completa de Paládio após 180 minutos, sendo que a taxa de remoção se mostra estável após esse período.

Behnamfard, Salarirad e Veglio (2013), utilizando uma mistura de peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio e ácido clorídrico como solvente para a dissolução de Paládio, a qual também teve um incremento até os 30 primeiros minutos, se mantendo estável após esse período.

4.3 Determinação da proporção de metais nas PCIs

Para todos os resultados apresentados a seguir foram feitas as seguintes análises: durante o processo de dissolução, foram inseridos 1 g de PCI (sem os metais magnéticos) para cada 20 mL de água régia. Logo, pode-se dizer que em 1 litro do lixiviante, havia 50 g de PCI, gerando uma concentração de 50 g L⁻¹. Sendo assim, para calcular a porcentagem de metal correspondente em massa de PCIs, os valores de concentração real informados nas tabelas que informam as concentrações de metais em cada amostra, tanto de PCI de notebook quando PCIs diversas foram divididos por 50 g L⁻¹; deve-se atentar para o fato de que a proporção encontrada não se refere à concentração total nas PCIs, pois, como já dito, corresponde apenas à fração não magnética das mesmas.

Sabe-se que, para a PCI de *notebook* e PCI diversas, na fração da Peneira #10 (fração usada nos experimentos) 76,11% e 64,22% correspondem, respectivamente, à fração não magnética. Logo, deve-se calcular o valor para a massa total de PCI, com ambas as frações (magnética e não magnéticas)

4.3.1 Cobre

Com a determinação das concentrações de Cu, obtidas na etapa anterior, pode-se calcular a quantidade do metal presente nas PCIs. Os valores são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9– Determinação da massa e da % de Cu presente na PCI de *notebook*.

Amostra	Tempo de contato (min)	Massa de Cu na amostra (g)	%, em massa, de Cu presente nas PCIs	Média (%)	Desvio Padrão (%)
1.n	30	0,38	29,03	30,02	5,16
2.n		0,47	35,61		
3.n		0,33	25,43		
4.n	60	0,16	12,45	25,07	10,99
5.n		0,40	30,18		
6.n		0,43	32,58		
7.n	120	0,53	40,38	45,15	4,16
8.n		0,62	47,04		
9.n		0,63	48,04		
10.n	180	0,46	34,90	40,93	10,08
11.n		0,69	52,56		
12.n		0,46	35,32		
13.n	300	0,66	50,06	45,74	4,63
14.n		0,54	40,86		
15.n		0,61	46,30		
16.n	1440	0,69	52,31	51,20	1,13
17.n		0,66	50,05		
18.n		0,67	51,23		

Fonte: Autor (2018)

Calculando a média da concentração de Cobre nas amostras, obteve-se o valor de 45,75%. Considerando que, conforme descrito na etapa anterior, a remoção se mostra completa após 120 minutos, as frações obtidas em 30 e 60 min foram descartadas para esse cálculo.

Já as PCIs diversas apresentam, na fração da Peneira #10, 64,22% de metais não magnéticos. Os valores, já considerando as frações magnéticas e não magnéticas, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10– Determinação da massa e da % de Cu presente na amostra PCI diversas.

Amostra	Tempo de contato (min)	Massa de Cu na amostra (g)	%, em massa, de Cu presente nas PCIs	Média (%)	Desvio Padrão (%)
1.d	30	0,30	19,58	21,92	2,14
2.d		0,37	23,78		
3.d		0,35	22,41		
4.d	60	0,26	16,50	17,66	1,18
5.d		0,27	17,61		
6.d		0,29	18,86		
7.d	120	0,33	21,48	29,07	9,79
8.d		0,62	40,11		
9.d		0,40	25,62		
10.d	180	0,39	25,07	21,47	3,63
11.d		0,28	17,80		
12.d		0,34	21,55		
13.d	300	0,36	23,27	23,55	2,42
14.d		0,33	21,28		
15.d		0,41	26,11		
16.d	1440	0,22	14,30	19,90	5,66
17.d		0,40	25,62		
18.d		0,31	19,80		

Fonte: Autor (2018)

Para as PCIs diversas, obteve-se a concentração de 23,50% de Cu em relação à PCI. Assim como no cálculo anterior, foram consideradas apenas as amostras com 120 min ou mais de contato, pois são os que apresentam o estado de equilíbrio do sistema.

A Tabela 11 traz um resumo das informações coletadas na literatura em comparação com os do presente estudo.

Tabela 11– Concentração mássica, em %, de Cobre em diferentes tipos de PCI.

Origem da PCI	% de Cu na PCI	Referência
Telefones celulares	26,8	ZULKIFLI <i>et al.</i> , 2015
	39,86	JING-YING; XIU-LI; WEN-QUAN, 2012
	40,8	XIU; QI; ZHANG, 2015
	21,4	MADRIGAL-ARIAS <i>et al.</i> , 2015
	41,8	TAN <i>et al.</i> , 2017
Computadores	66	KIM <i>et al.</i> , 2011
	2,85	CASTRO; MARTINS, 2009
	13,79	VASILE <i>et al.</i> , 2008
	36,21	SARVAR; SALARIRAD; SHABANI, 2015
Mix (diversas)	14,6 - 24,7	SZALATKIEWICZ, 2014
	47,82	VALIX <i>et al.</i> , 2017
	80	JADHAV; SU; HOCHENG, 2016

Fonte: Autor (2018)

Após confrontar os valores de porcentagem mássica de Cobre nas PCIs encontrados neste trabalho com os reportados na literatura (Tabela 11), pode-se afirmar que o valor de concentração mássica está dentro dos valores apresentados na literatura, principalmente os reportados por Zulkifli *et al.* (2015) e Valix *et al.* (2017). Analisando as variações de concentrações de Cobre para os diferentes tipos de PCI, pode-se afirmar que a sua concentração varia dependendo do uso designado para as mesmas. Afirmação essa que pode ser comprovada analisando mais alguns trabalhos.

Hanafi *et al.* (2012) reportaram que PCIs de telefones celulares apresentam mais Cobre em sua composição do que as PCIs de computadores. Este fato ocorre já que este metal é utilizado como condutor de corrente elétrica, utilizado tanto para conduzir eletricidade entre os componentes conectados à placa como dentro da própria placa laminada (SZALATKIEWICZ, 2014).

Yamane *et al.* (2011) trazem valores que confirmam a afirmação de Hanafi *et al.* (2012) apresentada acima, já que os autores reportam uma concentração de 34,49% para PCIs de telefones celulares e 20,19% para PCIs de computadores.

Contudo, em uma revisão publicada por Cui e Zhang (2008), os autores reportaram pesquisas que apresentam mais Cobre em PCI de computadores (20%) do que em celulares (13%).

4.3.2 Paládio

Os resultados de Paládio observados na Tabela 12 foram utilizados para calcular a concentração mássica, em %, desse metal nas PCIs. O cálculo foi baseado conforme proporções indicadas no início da seção 4.1.4.

Tabela 12- Determinação da massa e da % de Pd presente na amostra PCI *notebook*.

Amostra	Tempo de contato (min)	Massa de Pd na amostra (µg)	%, em massa, de Pd presente nas PCIs	Média (%)	Desvio Padrão (%)
1.n	30	5,62	0,0043	0,0048	0,0006
2.n		6,27	0,0048		
3.n		7,11	0,0054		
4.n	60	4,31	0,0033	0,0038	0,0012
5.n		6,82	0,0052		
6.n		3,97	0,0030		
7.n	120	6,00	0,0046	0,0028	0,0018
8.n		1,23	0,0009		
9.n		3,70	0,0028		
10.n	180	0,16	0,0001	0,0018	0,0017
11.n		4,54	0,0035		
12.n		2,37	0,0018		
13.n	300	2,61	0,0020	0,0025	0,0017
14.n		1,54	0,0012		
15.n		5,80	0,0044		
16.n	1440	3,12	0,0024	0,0062	0,0036
17.n		8,74	0,0067		
18.n		12,55	0,0095		

Fonte: Autor (2018)

Para o Paládio, conforme pode ser observado na Figura 11, o tempo de contato entre as PCIs e a água régia não se mostrou um fator determinante após 30 min. A média de concentração mássica de Paládio em PCI de *notebook* foi de 0,0037%.

A Tabela 13 traz os valores de quantidade, em % mássica, do Paládio para as PCI diversas.

Tabela 13- Determinação da massa e da % de Pd presente na amostra PCI diversas.

Amostra	Tempo de contato (min)	Massa de Pd na amostra (μg)	%, em massa, de Pd presente nas PCIs	Média (%)	Desvio Padrão (%)
1.d	30	8,21	0,0062	0,0044	0,0027
2.d		1,75	0,0013		
3.d		7,35	0,0056		
4.d	60	5,15	0,0039	0,0045	0,0012
5.d		7,82	0,0060		
6.d		4,89	0,0037		
7.d	120	3,78	0,0029	0,0028	0,0024
8.d		0,40	0,0003		
9.d		6,76	0,0051		
10.d	180	6,11	0,0047	0,0022	0,0023
11.d		0,21	0,0002		
12.d		2,28	0,0017		
13.d	300	6,62	0,0050	0,0051	0,0024
14.d		3,53	0,0027		
15.d		9,81	0,0075		
16.d	1440	9,04	0,0069	0,0030	0,0035
17.d		0,09	0,0001		
18.d		2,76	0,0021		

Fonte: Autor (2018)

Assim como para as PCIs de *notebook*, para as PCIs diversas, foram considerados todos os dados a partir de 30 min de contato, obtendo-se uma média de 0,0035% em massa.

Analisando os dados se nota que, para o Paládio, o tipo de PCI não é um fator determinante. O Paládio é um dos metais que constituem os capacitores multicamadas, presentes em ambos os tipos de placa, sendo que este componente é indispensável para qualquer placa, independente do seu fim (ZHANG *et al.*, 2017).

Como a concentração se mostrou baixa, na ordem de μg , as incertezas na medição podem ser consideradas altas e interferirem na confiabilidade dos resultados analíticos. Somado a esse fator, novamente pode-se citar que a amostra é extremamente heterogênea, e que esse fator contribui para possíveis erros ou inconsistências nos resultados.

Ao comparar esses dados com a literatura, temos a Tabela 14 abaixo:

Tabela 14– Concentração mássica, em %, de Paládio em diferentes tipos de PCI.

Origem da PCI	% de Pd na PCI	Referência
Telefones celulares	0,005	XIU; QI; ZHANG, 2015
Computadores	0,022	HINO <i>et al.</i> , 2009
	< 0,0001	BIDINI <i>et al.</i> , 2015
	<0,0027	ZHOU; LUO; ZHAI, 2007 <i>apud</i> SZALATKIEWICZ, 2014
Mix (diversas)	0,0025	JADHAV; SU; HOCHENG, 2016
Não informado	0,0048	SZALATKIEWICZ, 2016
	0,01	HADI <i>et al.</i> , 2014

Fonte: Autor (2018)

Nota-se que o número de autores que trazem informações sobre a proporção de Paládio é menor que para o Cobre. Isso pode ser explicado pela preferência na remoção de outros metais preciosos, tais como o Ouro, o qual possui um número maior de publicação.

Na revisão apresentada por Cui e Zhang (2008) os autores trazem dados de que, dependendo do tipo de PCI, a quantidade Paládio pode ser até dez vezes maior. Em PCI de televisores, a concentração é de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto para computadores e telefones celulares é de 110 e 210 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Sendo assim, o fato desse projeto apresentar dados dentro da mesma ordem de grandeza de outros estudos, com valores inclusive próximos aos encontrados, pode-se dizer que o procedimento proposto tem aplicabilidade na extração de Pd de PCIs.

4.4 Remoção fúngica

Para a etapa de interação fúngica, foi escolhida apenas a amostra nomeada como 15.n de PCI de *notebook*. Desta maneira, com apenas uma amostra, buscou-se padronizar as concentrações iniciais de Cu e Pd. A amostra 15.n foi escolhida devido à sua proximidade com os valores médios de concentração de Cu (amostra 15.n: 30,42 g L^{-1} ; valor médio: 30,06 g L^{-1}) e de Pd (amostra 15.n: 2,90 $\mu\text{g L}^{-1}$; valor médio: 2,40 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Os valores de assimilação dos metais pelo *A. niger* podem ser observados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15– Remoção de Cu por *A. niger* em diferentes concentrações metálicas.

Concentração de amostra (g L ⁻¹)	Concentração final de Cu (g L ⁻¹)	Média das concentrações finais de Cu (g L ⁻¹)	% de remoção	Média de remoção %	Desvio Padrão de remoção %
0,25	0,030	0,033	99,218	99,143	0,069
	0,034		99,123		
	0,035		99,089		
0,5	0,027	0,027	99,313	99,316	0,170
	0,026		99,324		
	0,027		99,311		
1,0	0,017	0,017	99,574	99,569	0,135
	0,016		99,583		
	0,018		99,548		
1,5	0,015	0,015	99,623	99,624	0,064
	0,015		99,624		
	0,015		99,625		
3,0	0,020	0,019	99,493	99,513	0,022
	0,017		99,569		
	0,020		99,477		
F= 74,677,945		F crítico=3,478	p=2,08·10 ⁻⁷		

Fonte: Autor (2018)

Tabela 16– Remoção de Pd por *A. niger* em diferentes concentrações metálicas.

Concentração de amostra (g L ⁻¹)	Concentração final de Cu (µg L ⁻¹)	Média das concentrações finais de Cu (µg L ⁻¹)	% de remoção	Média % de remoção	Desvio Padrão % de remoção
0,25	0,0010	0,0007	99,721	99,806	0,055
	0,0004		99,890		
	0,0007		99,806		
0,5	0,0019	0,0016	99,494	99,560	0,006
	0,0022		99,393		
	0,0008		99,792		
1,0	0,0013	0,0011	99,652	99,697	0,015
	0,0004		99,880		
	0,0016		99,558		
1,5	0,0008	0,0006	99,792	99,833	0,001
	0,0008		99,783		
	0,0003		99,923		
3,0	0,0005	0,0040	99,870	99,901	0,040
	0,0003		99,912		
	0,0003		99,920		
F=3,256	F crítico=3,478		p=0,0592		

Fonte: Autor (2018)

Pode-se notar que, independente da concentração, a remoção de ambos os metais pelo *A. niger* se mostrou elevada, com todas as amostras com índices superiores a 99%. A comparação entre os valores de “F” e “F crítico” sugere que, para a remoção de Cobre, há uma diferença significativa entre as diferentes concentrações das amostras.

Ao analisar o Teste de Tukey (Tabela 17), observa-se que há diferenças entres as menores concentrações e as maiores, sendo que as maiores apresentaram melhores eficiências de remoção. Assim, pode-se afirmar, ao menos estatisticamente, que a concentração da oferta de metal para o *A. niger* interfere na remoção do Cobre.

Tabela 17– Teste de Tukey para a remoção de Cu em diferentes concentrações de metais.

		Concentração (g L ⁻¹)				
		0,25	0,50	1,00	1,50	3,00
Concentração (g L ⁻¹)	0,25	-	0,003062	0,00000105	0,00000003807	0,0000003709
	0,50	7,285	-	0,0001039	0,00000224	0,0007132
	1,00	18,4	11,12	-	0,5896	0,5143
	1,50	20,51	13,23	2,109	-	0,06539
	3,00	16,1	8,819	2,301	4,409	-

Fonte: Autor (2018)

Para o Paládio, os dados encontrados não apresentam diferenças estatisticamente significativas, o que demonstra que não houve qualquer influência das concentrações estudadas de PCI para a remoção do metal.

Ainda que identificada uma diferença significativa para a remoção de Cobre, todas as concentrações apresentaram uma alta taxa de assimilação, com valores acima de 99%. Assim, comprova-se que o *A. niger* é uma espécie que possui fácil adaptação e grande resistência a meios com alta concentração metálica.

Para comprovar que a variação das concentrações metálicas foi unicamente através da assimilação fúngica, foi calculado o valor de Cobre e Paládio de uma amostra controle, sendo esta o branco do experimento. Para o Cobre, a concentração variou de 0,0752 mg L⁻¹ para 0,0726mg L⁻¹, ou seja, uma variação de 3% em massa. Já para o Paládio, esta variação foi um pouco maior, de cerca de 7%, reduzindo a concentração de 0,00685 µg L⁻¹ para 0,00635 µg L⁻¹. Além disso, como os ensaios foram realizados em dias diferentes,

necessitando novamente realizar uma curva de calibração para o ICP-OES, pode-se considerar erros experimentais do equipamento e da própria preparação da curva de calibração.

Em vistas disso, com as concentrações reduzindo mais de 99% de ambos os metais, tendo as amostras e o controle ficado em condições iguais de temperatura, agitação e tempo, e sendo a presença de *A. niger* o único fator de diferenciação entre as amostras e o controle, revela-se que a presença do fungo foi o fator que determinou a assimilação dos metais.

Há poucas publicações na literatura relacionando a remoção de metais de PCIs com *A. niger*, sendo que desse tema específico foram encontrados apenas três, indicadas na Tabela 18. Há muitas publicações de remoção de metais, entre eles o Cu, pelo *A. niger*, porém em outras fontes para o metal, como lodos de Estações de Tratamento de Efluentes. Ainda assim, optou-se por se comparar dados somente da mesma fonte de metal (PCIs).

Tabela 18– Remoção metálica em PCI por *A. niger* segundo a literatura.

Origem da PCI	Condição anterior a adição do <i>A. niger</i>	Condição na interação fúngica			Remoção metálica	Referência
		Temperatura	Rotação	Tempo de incubação		
-	Acidificação com HNO ₃	30°C	150 rpm	-	Cu: 65%	BRANDL <i>et al.</i> , 2001
Computadores e telefones celulares	Acidificação com HNO ₃	-	-	42 dias	Cu: 68%	KOLENČÍK <i>et al.</i> , 2013
Mix (diversas)	Tratamento com NaOH	30°C	0-200 rpm	8 horas	Cu: 99% Pd: 40%	JADHAV; SU; HOCHENG, 2016

Fonte: Autor (2018)

Comparando os dados obtidos com a literatura, nota-se que os resultados obtidos neste trabalho, com a combinação de hidrometalurgia com água régia e posterior remoção dos metais com *A. niger*, apresentaram valores de remoção de metais mais elevados. O único valor de variação pela remoção análogo é o apresentado por Jadhav, Su e Hocheng (2016), com 99% de remoção de Cobre. Os autores ainda citam que a remoção se dá pela ação do ácido cítrico, o qual é produzido pelo *A. niger* em uma concentração de 8,65 ($\pm 0,305$) g L⁻¹ a cada dez dias.

Seria necessária uma avaliação da cinética do pH durante a incubação para verificar

se a assimilação observada neste projeto se deu pela ação do citrato de hidrogênio produzido pelos fungos ou pela adsorção dos metais nos micélios do fungo. Sugere-se que esse estudo seja realizado em projetos futuros.

5 CONCLUSÕES

Analisando a bibliografia pesquisada e os resultados alcançados neste projeto, pode-se concluir:

- I. A origem das PCI é um fator determinante para a quantificação de metais. Já na determinação da porção magnética esse fato pode ser notado, uma vez que para a porção magnética na PCI de *notebook* o resultado foi de 23,81%, enquanto em PCIs diversas, 33,73%;
- II. A água régia se mostrou eficaz na remoção dos metais, visto a alta concentração de metais que as amostras apresentaram em relação ao branco, se fazendo necessária uma sequência de diluições para realizar a análise no ICP-OES;
- III. Um tempo de contato de 120 minutos entre as PCI, independente da sua origem, com a água régia, em proporção de 1:20, é suficiente para remoção de Cobre dos fragmentos. Para o Paládio, este período é de apenas 30 minutos.
- IV. Na composição de uma PCI de *notebook*, o Cobre corresponde, em massa, a 45,75%, enquanto o Paládio contribui com 0,0037%. Já para uma amostra com diversas fontes de PCI, a concentração mássica do Cobre e do Paládio são, respectivamente, 23,50% e 0,0035%.
- V. O fungo *Aspergillus niger* foi capaz de remover mais de 99% de todo Cobre e Paládio presentes na solução lixiviada de uma amostra de PCI de *notebook*.
- VI. A associação de hidrometalurgia com água régia e posterior remoção metálica por assimilação fúngica com *Aspergillus niger* se mostrou uma técnica eficiente em comparação com os valores de remoção apresentados pelos autores apresentados na discussão.

6 OPORTUNIDADES E TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos e analisando a bibliografia disponível, sugere-se como oportunidades para continuação deste trabalho:

- I. Estudo de remoção dos metais do meio fúngico, visando seu aproveitamento

comercial;

- II. Estudo de impacto ambiental do processo, levando em consideração a geração de efluentes ácidos e resíduos orgânicos contaminados com metais;
- III. Realizar estudos de adaptação fúngica às altas concentrações dos metais de estudo, visando aumentar ainda mais a sua tolerância aos mesmos, otimizando a remoção metálica;
- IV. Estudos de cinética de pH nas amostras, verificando se a remoção se deu por ação do ácido cítrico produzido pelo fungo ou por adsorção nos micélios do mesmo.
- V. Condições ótimas de operação da biolixiviação, analisando a temperatura, tempo de contato, rotação e meio de cultura;
- VI. Análise de viabilidade econômica do projeto, levando-se em consideração a geração *per capita* de REEE da região metropolitana de São Paulo, custos logísticos, de mão de obras, energéticos e de insumos. Como receitas, pode-se levar em consideração a quantidade de metal recuperado com a verificação do seu valor no mercado internacional bem como calcular o valor que será repassado ao gerador do REEE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of heavy metals. **Research Journal of Chemistry And Environment**, v. 7, n. 4, p. 71-79, 2003.

ALMEIDA, M. A., et al. Destinação do lixo eletrônico: impactos ambientais causados pelos resíduos tecnológicos. **Revista e-Locução – Revista Científica da Faex**. ed. 07, Ano 05, 2015

ARAÚJO, M. G. et al. A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. **Waste Management**, v. 32, n. 2, p. 335-342, 2012.

ARSHADI, M.; MOUSAVI, S. M. Enhancement of simultaneous gold and copper extraction from computer printed circuit boards using *Bacillus megaterium*. **Bioresource technology**, v. 175, p. 315-324, 2015a.

ARSHADI, M.; MOUSAVI, S. M. Multi-objective optimization of heavy metals bioleaching from discarded mobile phone PCBs: Simultaneous Cu and Ni recovery using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Separation and Purification Technology**, v. 147, p. 210-219, 2015b.

BAHALOO-HOREH, N.; MOUSAVI, S. M. Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*. **Waste Management**, v. 60, p. 666-679, 2017.

BALDÉ, C. P. et al. **The Global E-Waste Monitor–2014**, United Nations University, IAS–SCYCLE. Bonn, Germany, 2015.

BARROS, A. J. M. et al. **Avaliação do processo de bio sorção de níquel em colunas verticais carregadas com biossólidos**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande. 2005.

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

BERNARDES, I. P. T. P.. **Reciclagem de placas de circuitos eletrônicos**. 2009. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Faculdade de Ciência e Tecnologia – Departamento de Ciência dos Materiais – Universidade Nova Lisboa, Monte da Caparica, 2009.

BIDINI, G. et al. Recovery of precious metals from scrap printed circuit boards through pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 140-147, 2015.

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

BRANDL, H. Microbial leaching of metals. **Biotechnology Set**, 2ª edição, p. 191-224, 2008.

CALGARO, C. O. et al. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. **Waste Management**, v. 45, p. 289-297, 2015.

CAMPOLINA, J. et al. A study on the environmental aspects of WEEE plastic recycling in a Brazilian company. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, p. 1-12, 2017.

CASTRO, L. A.; MARTINS, A. H.. Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 4, p. 649-657, 2009.

CAYUMIL, R. et al. Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. **Waste Management**, v. 57, p. 121-130, 2016.

CELINSKI, T. M., et al. **Perspectivas para reuso e reciclagem do lixo eletrônico**. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2., 2011, Londrina. 2011

CHEN, M., et al. Evolution of electronic waste toxicity: Trends in innovation and regulation. **Environment international**, v. 89, p. 147-154, 2016.

CHRISTENSEN, T. **Solid waste technology and management**. 1ª. ed. John Wiley & Sons, 2011.

CORREA, M. M. J. (2015). **Separação e purificação de metais presentes em placas de circuito impresso de computadores descartados utilizando-se extração por solventes**. 2015, 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CREAMER, N. J. et al. Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by *Desulfovibrio desulfuricans*. **Biotechnology letters**, v. 28, n. 18, p. 1475-1484, 2006.

CUCCHIELLA, F. et al. A profitability assessment of European recycling processes treating printed circuit boards from waste electrical and electronic equipments. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 64, p. 749-760, 2016.

CUI, H.; ANDERSON, C. G. Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs). **Journal of Advanced Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 142-153, 2016.

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of hazardous materials**, ed. 158, p. 228-256, 2008.

CYGANOWSKI, P. et al. The recovery of gold from the aqua regia leachate of electronic parts using a core-shell type anion exchange resin. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2017.

DEMOSTHENOUS, M.. **EU & Cyprus legal framework and management of WEEE**. 2016.

ECHEGARAY, F.; HANSSTEIN, F. V. Assessing the intention-behavior gap in electronic waste recycling: the case of Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 180-190, 2017.

ELOMAA, H. et al. The Effect of the Redox Potential of Aqua Regia and Temperature on the Au, Cu, and Fe Dissolution from WPCBs. **Recycling**, v. 2, n. 3, p. 14, 2017.

EMPA (Swiss Federal Laboratories for Material Science and Technology). **Diagnosis of Waste Electric and Electronic Equipment in the State of Minas Gerais**. 2009. Disponível em: < http://ewasteguide.info/files/Rocha_2009_en.pdf>. Acesso em 06 de Jul. de 2017.

ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY (EPA). **Electronic products generation and recycling in the United States**. 2016. Disponível em: < https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/electronic_products_generation_and_recycling_2013_2014_11282016_508.pdf>. Acesso em 06 de Jul. de 2017.

EUROSTAT (EUROPEAN COMMISSION). **Energy, transport and environment indicators**. Luxemburgo, 2016.

FOELSTER, A. et al. Electronics recycling as an energy efficiency measure—a Life Cycle Assessment (LCA) study on refrigerator recycling in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 30-42, 2016.

FOWLER, J.; COHEN, L.; JARVIS, P.. **Practical statistics for field biology**. 2. ed. John Wiley & Sons, 2013.

GEORGI-MASCHLER, T. et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries. **Journal of power sources**, v. 207, p. 173-182, 2012.

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. **Revista Química Nova**, vol. 35, n. 7, p. 1486-1492, 2012.

GHOSH, S. K. et al. Waste electrical and electronic equipment management and Basel Convention compliance in Brazil, Russia, India, China and South Africa (BRICS) nations. **Waste Management & Research**, v. 34, n. 8, p. 693-707, 2016.

- GONZÁLEZ, X. M.; RODRÍGUEZ, M.; PENA-BOQUETE, Y. The social benefits of WEEE re-use schemes. A cost benefit analysis for PCs in Spain. **Waste Management**, 2017.
- GU, Y. et al. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) recycling for a sustainable resource supply in the electronics industry in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 331-338, 2016a.
- GU, Y. et al. The stability and profitability of the informal WEEE collector in developing countries: A case study of China. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 107, p. 18-26, 2016b
- GUO, X.; YAN, K. Estimation of obsolete cellular phones generation: A case study of China. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 321-329, 2017.
- HADI, P. et al. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. **Journal of hazardous materials**, v. 283, p. 234-243, 2015.
- HANAFI, J. et al. Material recovery and characterization of PCB from electronic waste. **Procedia-Social and Behavioral Sciences**, v. 57, p. 331-338, 2012.
- HAVLIK, T., et al. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. **Journal of hazardous materials**, ed. 183, p. 866-873, 2010.
- HINO, T., et al. Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers. **Journal of material cycles and waste management**, v. 11, n. 1, p. 42-54, 2009.
- HUANG, K.; GUO, J.; XU, Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. **Journal of hazardous materials**, ed. 164, p. 399-408, 2009.
- IANNICELLI-ZUBIANI, E. M., et al. Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1204-1216, 2017.
- INFODEV (INFODEV/ THE WORLD BANK). **Wasting no Opportunity: The case for managing Brazil's electronic waste**. 2012. Disponível em :<http://www.infodev.org/infodev-files/resource/InfodevDocuments_1169.pdf> . Acesso em 21 de Fev. de 2018
- IŞILDAR, A., et al. Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). **Waste Management**, v. 57, p. 149-157, 2016.
- JADHAV, U.; SU, C.; HOCHENG, H. Leaching of metals from printed circuit board powder by an *Aspergillus niger* culture supernatant and hydrogen peroxide. **RSC Advances**, v. 6, n. 49, p. 43442-43452, 2016.
- JING-YING, L.; XIU-LI, X.; WEN-QUAN, L.. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. **Waste management**, v. 32, n. 6, p. 1209-1212, 2012
- KASPER, A. C. et al. Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. **Waste management**, v. 31, n. 12, p. 2536-2545, 2011.

KAYA, M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. **Waste Management**, 57, pp.64-90, 2016.

KHAN, S. S. et al. Challenges of waste of electric and electronic equipment (WEEE) Toward a better management in a global scenario. **Management of Environmental Quality: An International Journal**, v. 25, n. 2, p. 166-185, 2014.

KIDDEE, P.; NAIDU, R.; WONG, M.H. Electronic waste management approaches: An overview. **Waste Management**, v. 33, n. 5, p. 1237-1250, 2013.

KIM, E. et al. Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. **Journal of hazardous materials**, v. 198, p. 206-215, 2011.

KIM, Y.; SEO, H.; ROH, Y. Metal Recovery from the Mobile Phone Waste by Chemical and Biological Treatments. **Minerals**, v. 8, n. 1, p. 8, 2018.

KOLENČÍK, M. et al. Leaching of zinc, cadmium, lead and copper from electronic scrap using organic acids and the *Aspergillus niger* strain. **Fresenius Environ Bull**, v. 22, p. 3673-3679, 2013.

LEE, C.; TANG, L.; POPURI, S.R. A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 7, p. 677-685, 2011.

LI, J. et al. Regional or global WEEE recycling. Where to go?. **Waste management**, v. 33, n. 4, p. 923-934, 2013.

LI, B. et al. Estimation of retired mobile phones generation in China: A comparative study on methodology. **Waste management**, v. 35, p. 247-254, 2015.

MADRIGAL-ARIAS, J. E., et al. Bioleaching of gold, copper and nickel from waste cellular phone PCBs and computer goldfinger motherboards by two *Aspergillus niger* strains. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 46, n. 3, p. 707-713, 2015.

MARRA, A. et al. Bioleaching of metals from WEEE shredding dust. **Journal of environmental management**, v. 210, p. 180-190, 2018.

MARTINS, A. H., et al. Reciclagem de placas de circuito impresso de computadores sucata para a recuperação de estanho por eletroeluição de resinas poliméricas de troca iônica. **HOLOS**, Rio Grande do Norte, vol. 4, p. 3-11, 2014.

MAZON, M. et al. Does environmental regulation foster the diffusion of collaborative innovations? A study on electronics waste regulation on Brazil. **Procedia-Social and Behavioral Sciences**, v. 52, p. 259-268, 2012.

MEDEIROS, N. M. (2015). **Caracterização e Separação Física de Placas de Circuito Impresso de Computadores Obsoletos**. 2015, 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

MURUGAN, R. V. et al. Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model. **Powder Technology**, v. 183, n. 2, p. 169-176, 2008.

NAMIAS, J. **The future of electronic waste recycling in the United States: Obstacles and domestic solutions**. 2013, 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de Columbia, Columbia, Estados Unidos da América, 2013.

NARAYANASAMY, M. et al. Extraction and recovery of precious metals from electronic waste printed circuit boards by bioleaching acidophilic fungi. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 119-132, 2018.

NATARJAN, G., et al. Engineered strains enhance gold biorecovery from electronic scrap. **Minerals Engineering**, ed. 75, p. 32-37, 2015.

NIE, H. et al. Isolation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain Z1 and its mechanism of bioleaching copper from waste printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 4, p. 714-721, 2015.

OGUCHI, M. et al. A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. **Waste management**, v. 31, n. 9-10, p. 2150-2160, 2011.

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

PAES, C. E. et al. Management of Waste Electrical and Electronic Equipment in Brazilian public education institutions: implementation through action research on a university campus. **Systemic Practice and Action Research**, p. 1-17, 2016.

PARAJULY, K.; HABIB, K.; LIU, G. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) in Denmark: Flows, quantities and management. **Resources, Conservation and Recycling**, 2016.

PARAJULY, K.; WENZEL, H. Potential for circular economy in household WEEE management. **Journal of Cleaner Production**, v. 151, p. 272-285, 2017.

PARK, Y. J.; FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2, p. 1152-1158, 2009.

PETTER, P. M. H.; VEIT, Hugo M.; BERNARDES, Andréa M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. **Waste management**, v. 34, n. 2, p. 475-482, 2014.

POMBO, F. R.; LANGE, L. C. **Recuperação hidrometalúrgica de metais de placas de circuito impresso**. In: Seminário Nacional de Resíduos Sólidos, 11., 2014, Brasília. 2014.

PRIYA, A., HAIT, S. Feasibility of Bioleaching of Selected Metals from Electronic Waste by *Acidiphilium acidophilum*. **Waste and Biomass Valorization**, pp.1-7, 2017

QU, Ying et al. A review of developing an e-wastes collection system in Dalian, China. **Journal of Cleaner Production**, v. 52, p. 176-184, 2013.

ROZAS, E. E. et al. Bioleaching of electronic waste using bacteria isolated from the marine sponge *Hymeniacidon heliophila* (Porifera). **Journal of Hazardous Materials**, v. 329, p. 120-

130, 2017.

SALHOFER, S. et al. WEEE management in Europe and China—A comparison. **Waste Management**, v. 57, p. 27-35, 2016.

SARVAR, M.; SALARIRAD, M. M.; SHABANI, M. A. Characterization and mechanical separation of metals from computer Printed Circuit Boards (PCBs) based on mineral processing methods. **Waste Management**, v. 45, p. 246-257, 2015.

SHENG, P. P.; ETSSELL, T. H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. **Waste management & research**, v. 25, n. 4, p. 380-383, 2007.

SILVAS, F. P. C. et al. Printed circuit board recycling: physical processing and copper extraction by selective leaching. **Waste Management**, v. 46, p. 503-510, 2015.

SZALATKIEWICZ, J. Metals content in Printed Circuit Board Waste. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 23, No. 6, p. 2365-2369, 2014.

SZAŁATKIEWICZ, J. Metals Recovery from Artificial Ore in Case of Printed Circuit Boards, Using Plasmatron Plasma Reactor. **Materials**, v. 9, n. 8, p. 683, 2016.

TAN, Q. et al. Potential recycling availability and capacity assessment on typical metals in waste mobile phones: A current research study in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 509-517, 2017.

TING Y., NATARAJAN, G. Gold biorecovery from e-waste: An improved strategy through spent medium leaching with pH modification. **Chemosphere**, v. 136, p. 232-238, 2015a.

TING Y., NATARAJAN, G. Engineered strains enhance gold biorecovery from electronic scrap. **Minerals Engineering**, v. 75, p. 32-37, 2015b.

TOBIN, J. M.; WHITE, C.; GADD, G. M. Metal accumulation by fungi: applications in environmental biotechnology. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 13, n. 2, p. 126-130, 1994.

TORRES, R., LAPIDUS, G. T. Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling. **Waste Management**, v. 57, p. 131-139, 2016.

VALIX, M. et al. Effect of FR-4 decomposition in the hydrometallurgical recovery of copper from electronic waste. **Hydrometallurgy**, v. 173, p. 199-209, 2017.

VASILE, C. et al. Feedstock recycling from the printed circuit boards of used computers. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 3, p. 1658-1665, 2008.

VATS, M. C.; SINGH, S. K. Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs): Original article. **Waste Management**, v. 45, p. 280-288, 2015.

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, n. 3, p. 301-316, 1997.

VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso. 2005, 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto

Alegre, 2005.

VEIT, H. M. Utilização de processos mecânicos e eletroquímicos para reciclagem de cobre de sucatas eletrônicas. **Revista Escola Minas**, Ouro Preto, ed. 61, p. 159-164, 2008.

VOLESKY, B. Biosorbents for metal recovery. **Trends in Biotechnology**, v. 5, n. 4, p. 96-101, 1987.

WANG, J., et al.. Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. **Journal of Hazardous Materials**, ed. 172, p. 1100-1105, 2009.

WANG F. et al. E-waste in China—a country report. **United Nations University, IAS-SCYCLE**. 2013.

WILLNER, J.; FORMALCZYK, A. Extraction of copper from solution after bioleaching of printed circuit boards (PCBs). **Metalurgija**, v. 53, n. 2, p. 228-230, 2014.

XAVIER, L. H. et al. **Environmental Information System for Waste Electrical Electronic Equipment (WEEE) Management: Case Study of Pernambuco (Brazil)**. In: Proceedings of the 28th EnviroInfo 2014 Conference. 2014.

XAVIER, L. H.; ADENSO-DÍAZ, B. Decision models in e-waste management and policy: A review. In: **Decision Models in Engineering and Management**. Springer, p. 271-291, 2015.

XIU, F.; QI, Y.; ZHANG, F.. Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment. **Waste management**, v. 41, p. 134-141, 2015.

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

YAMANE, L. H. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico**. 2012, 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

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**, São Paulo, v. 10, p. 50-56, 2013.

YANNOPOULOS, J. C. **The extractive metallurgy of gold**. 1^a. ed. Van Nostrand Reinhold, 1991.

YU, J. et al. Managing e-waste in China: Policies, pilot projects and alternative approaches. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 11, p. 991-999, 2010.

ZHANG, S.; FORSSBERG, E.. Intelligent liberation and classification of electronic scrap. **Powder technology**, v. 105, n. 1-3, p. 295-301, 1999.

ZHANG, S. et al. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. **Waste Management**, v. 65, p. 113-127, 2017.

ZHU, N. et al. Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria. **Journal of hazardous materials**, v. 192, n. 2, p. 614-619, 2011.

ZULKIFLI, M. Feasibility study of PCB mobiles phones and recycling through manual dismantling and hydrometallurgical method. **Journal of Engineering and Applied Sciences**. 2015