FLÁVIA PAULUCCI CIANGA SILVAS

**Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para
reciclagem de placas de circuito impresso**

São Paulo
(2014)

FLÁVIA PAULUCCI CIANGA SILVAS

**Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para
reciclagem de placas de circuito impresso**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Denise Crocce
Romano Espinosa

São Paulo
(2014)

FLÁVIA PAULUCCI CIANGA SILVAS

**Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para
reciclagem de placas de circuito impresso**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Denise Crocce
Romano Espinosa

São Paulo
(2014)

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de dezembro de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Silvas, Flávia Paulucci Cianga

**Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para
reciclagem de placas de circuito impresso / F.P.C. Silvas. --
versão corri. -- São Paulo, 2014.**

144 p.

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1.Extração sólido/líquido 2.Biolixiviação 3.Placa de circuito
impresso 4.Reciclagem I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

Dedico este trabalho aos meus heróis
Meus pais: Edson e Sueli

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório por me iniciar no mundo apaixonante da pesquisa, me orientar, me ensinar e me incentivar.

À Prof.^a Dra. Denise Croce Romano Espinosa pelas dicas, incentivo e apoio.

Ao Prof. Stoyan Gaydardzhiev, ao Prof. David Bastin e ao Prof. Eric Pirard por abrir as portas dos laboratórios que coordenam e me receber com muito carinho e atenção durante o período de doutorado sanduiche na Université de Liège, Bélgica.

Aos meus pais, Edson e Sueli, por me possibilitarem essa experiência, pela paciência, confiança, compreensão, amizade, amor, carinho e dedicação desde sempre.

Aos meus irmãos, Fernanda e Bruno, pelo apoio, amizade e carinho de um jeito que só os irmãos sabem ter.

Aos amigos do LAREX: Adriana, Alessandro, Ana Carolina, Ana Paula, Ariane, Bárbara, Catharina, Clara, Denis, Eduardo, Fardin, Fernando, Franco, Gabrielle, Gyrlei, Jorge, Kellie, Laura, Luciana, Luiza, Sérgio, Solange, Thiago e Victor. Em especial ao Carlos, Dani, Felipe, Hugo, Mônica e Tati. E é claro, a Vivi a melhor amiga em todos os momentos.

Aos amigos que fiz durante a estada na Bélgica, em especial aos brasileiros Denise, Otávio e Michael pelo cuidado, companhia e troca de informações valiosas.

Ao pessoal do Laboratório de Reciclagem e Processamento Mineral e também aos funcionários da Universidade de Liège por me receber de braços abertos, contribuindo para uma experiência surpreendente.

Ao CNPq pelas bolsas concedidas: processo 153574/2010-0 e doutorado sanduiche processo nº 201630/2012-5/SWE.

A FAPESP pelo apoio financeiro através do projeto Temático nº 2012/51871-9.

Obrigada a todos!

To infinity and beyond.

RESUMO

A geração global de resíduo eletrônico (REEE) cresce a uma taxa de cerca de 40 milhões de toneladas por ano. Este constante incremento na geração dos REEEs somado às recentes legislações tem impulsionado pesquisas focadas no desenvolvimento de processos para recuperação de materiais e sustentabilidade da indústria eletroeletrônica. Dentro destes resíduos encontram-se as placas de circuito impresso (PCIs) que estão presentes na maioria dos EEEs, têm composição heterogênea que varia conforme a fonte, país de proveniência e época, e tecnologia de fabricação. Assim, este trabalho teve por objetivo a realização de rota hidrometalúrgica (extração sólido/líquido) e biohidrometalúrgica para reciclagem de placas de circuito impresso provenientes de impressoras visando a recuperação de cobre. Para tanto fez-se inicialmente a caracterização da PCI e o desenvolvimento de uma rota combinada de processamento físico seguida por processo hidrometalúrgico ou biohidrometalúrgico. O processamento físico e de caracterização foi composto por etapas de cominuição, separação magnética, classificação granulométrica, visualização em lupa binocular, microscópio eletrônico de varredura acoplado com detector de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS), digestão ácida, perda ao fogo e análise química por AAS e ICP. Já, o processamento hidrometalúrgico foi composto por duas etapas de extração sólido/líquido: a primeira em meio sulfúrico e a segunda em meio sulfúrico oxidante. Para os ensaios de biolixiviação utilizou-se uma cepa bacteriana composta por 3 espécies microbianas: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*. Verificou-se que a placa possui 4 camadas de Cu intercaladas por fibra de vidro, é *lead free* e seus componentes representam 53,3 % do seu peso. A porcentagem em massa correspondente ao material não magnético é de 74,6 % e do magnético 25,4 %. Os materiais moído e não magnético apresentaram tendência em se acumular nas frações mais grossas. Já na fração magnética, o acúmulo do material ocorreu na fração mais fina (0,053 mm). A separação dos metais através de classificação granulométrica não foi possível. A PCI estudada é composta por: 44% de metais, 28,5 % de polímeros e 27,5 % de cerâmicas. Sendo: Ag-0,31 %; Al-3,73 %; Au-0,004 %; Cu-32,5 %; Fe-1,42 %; Ni-0,34 %; Sn-0,96 % e Zn-0,64 %. A extração de Cu no processamento hidrometalúrgico foi de 100 % e o fator de recuperação 98,46 %, o que corresponde a uma recuperação de 32 kg de Cu em 100 kg de PCI. Já no processamento biohidrometalúrgico, a extração de Cu alcança 100 % quando utilizados 2 % de densidade de polpa e 100 % de inóculo. O fator de recuperação é de 100 % e a recuperação de Cu em 100 kg de PCI é de 32,5 kg. O processamento hidrometalúrgico apresenta como vantagens quando comparado ao biohidrometalúrgico: menor tempo de extração (8 h *versus* 4 dias); seletividade de Cu;

maior densidade de polpa (10 % *versus* 2 %). Já a biolixiviação utiliza menor temperatura de trabalho (36 °C *versus* 75 °C) e dispensa a etapa de separação magnética.

Palavras-Chave: Extração Sólido/Líquido. Biolixiviação. Placa de Circuito Impresso. Reciclagem.

ABSTRACT

The increase in the generation of waste electrical and electronic equipment (WEEE), 40 tons per year, allied with the enactment of new laws encouraged researches focused on the developing of processes to reclaim materials and on the sustainability of the electrical and electronics industry. Within the WEEEs, printed circuit boards (PCB) composition is heterogeneous and varies according to several factors, including: kind of EEE, when and where it was produced and fabrication technology. The goal of this work is to perform a hydrometallurgical route (solid/liquid extraction) and a biohydrometallurgical route to recycle PCB from discarded printers aiming the recovery of copper. To do so, the first step is to characterize the PCB and the development of a combined physical processing followed by hydrometallurgical and biohydrometallurgical routes. The physical and the characterization processes, in that order, consisted on grinding, magnetic separation, granulometric screening, visual assessment by binocular magnifier, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), acid digestion, loss on fire, and chemical analyzes by AAS and ACP-OES. The hydrometallurgical stage consisted on two steps: solid/liquid extraction by sulfuric acid leaching and solid/liquid extraction by sulfuric acid leaching with an oxidizing agent. The bioleaching tests used a mixed bacterial strain: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. The results showed that PCB consisted on 4 layers of copper and fiber glass, not possessing lead (leadfree) on its composition and its components constitute 53.3 % weight percentage. The non-magnetic fraction (NMA) weight percentage represents 74.6 %, the magnetic fraction (MA) represents 25.4 %. The grinded material and the non-magnetic fraction presented an inclination to build up on thickest fractions. On the magnetic fraction this behavior occurred on the thinnest fraction (0.053 mm). The metal separation using granulometric screening was not possible and the visual assessment by binocular magnifier was conclusive for this research. The composition of the studied PCB is: 44 % metal, 28.5 % polymer and 27.5 % ceramics. Being: Ag-0.31 %, Al-3.73 %, Au-0.004 %, Cu-32.5 %, Fe-1.42 %, Ni-0.34 %, Sn-0.96 %, Zn-0.64 % and other metals-4.10 %. Copper extraction in the hydrometallurgical process achieved 100 % and the recuperation factor 98.46 %, which means a recovery of 32 kg of copper in 100 kg of PCB. However in biohydrometallurgical process, the copper extraction reached 100 % on the fourth day using a 2 % pulp density and 100 % inoculum. The recuperation factor achieved 100 % and, therefore, copper recovery in 100 kg of PCB is equivalent to 32.5 kg. The hydrometallurgical processing has many advantages compared to the biohydrometallurgical processing: a smaller extraction time (8 h versus 4 days); Cu selectivity; higher pulp density

(10 % *versus* 2 %). However, bioleaching uses an inferior working temperature (36 °C *versus* 75 °C) and don't require magnetic separation.

Keywords: Solid/Liquid Extraction. Bioleaching. Printed Circuit Board. Recycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concentração de Fe, Cu, Al, Pb e Ni em diferentes REEes	4
Figura 2 - Concentração de Ag, Au e Pd em diferentes REEes.....	4
Figura 3 - Classificação das PCIs por diferentes fatores.....	11
Figura 4 - Diagrama geral dos vários processos de tratamento de PCI	27
Figura 5 - Fluxograma de técnicas hidrometalúrgicas para tratamento de REEE	28
Figura 6 - Fatores físicos e químicos que influenciam na lixiviação	29
Figura 7 - Esquema de diagrama E/pH [83]	29
Figura 8 - Fluxogramas de processamento hidrometalúrgico de PCI, utilizando.....	31
Figura 9 - Micrografia eletrônica de transmissão de células de <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> : a) com formato levemente curvado; e b) em formato de S [143]	39
Figura 10 - Fluxograma: processamento físico.	44
Figura 11 - Amostragem para análise de microscopia eletrônica de varredura:	46
Figura 12 - Esquema dos ensaios de extração sólido/líquido.	48
Figura 13 - Esquema do ensaio de extração sólido/líquido H ₂ SO ₄	49
Figura 14 - Esquema do ensaio de extração sólido/líquido H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	50
Figura 15 - Diagrama de Pourbaix: sistema Cu-H ₂ O, 75 °C, Software HSC Chemistry 7.1	51
Figura 16 - Fluxograma do processamento hidrometalúrgico: extração sólido/líquido	52
Figura 17 - Adaptação bacteriana	54
Figura 18 - Esquema do fermentador utilizado.....	55
Figura 19 - Esquema dos testes de biolixiviação	59
Figura 20 - Placas de circuito impresso completas: A) frente e B) verso.	62
Figura 21 - Placas de circuito impresso incompletas	63
Figura 22 - Placas de circuito impresso nuas.....	63
Figura 23 - Vista superior, visualização dos componentes SMD (Surface Mount Device)	64
Figura 24 - Desmantelamento manual da placa de circuito impresso	64

Figura 25 - Balanço de massa do processamento físico	67
Figura 26 - Distribuição granulométrica.....	69
Figura 27 - Distribuição granulométrica: PCI de telefone celular [151].....	70
Figura 28 - PCI de telefone celular [151].....	71
Figura 29 - Distribuição granulométrica: PCI de computador [154]	71
Figura 30 - Digestão ácida ($\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HNO}_3 + 1\text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3$ 10 M), frações granulométricas.....	72
Figura 31 - Vista lateral: identificação das camadas de cobre, fibra de vidro e resina, visualização em lupa binocular.....	74
Figura 32 - Amostra cominuída em moinho de facas com grelha de 9mm, visualização em lupa binocular	75
Figura 33 - Amostra cominuída em moinho de facas com grelha de 6mm, visualização em lupa binocular	76
Figura 34 - Amostra cominuída em moinho de martelos com grelha de 1mm (M), visualização em lupa binocular.....	77
Figura 35 - Amostra não-magnética (NMA), visualização em lupa binocular	78
Figura 36 - Amostra magnética (MA), visualização em lupa binocular.....	79
Figura 37 - Materiais após cominuição, visualização em lupa binocular:	80
Figura 38 - Amostra M, análise granulométrica, visualização em lupa binocular:	81
Figura 39 - Caracterização: amostragem para análises microscópicas, preparação da seção transversal	82
Figura 40 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura da PCI: amostragem 1	83
Figura 41 - Imagem obtida por microscopia ótica da PCI: amostragem 1	83
Figura 42 - Imagens de EDX da PCI: amostragem 1	83
Figura 43 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura da PCI: amostragem 1, detalhe	84
Figura 44 - Espectro de EDS da PCI: amostragem 1, ponto 1	85
Figura 45 - Espectro de EDS da PCI: amostragem 1, ponto 2	85
Figura 46 - Espectro de EDS da PCI: amostragem 1, ponto 3	85
Figura 47 - Espectro de EDS da PCI: amostragem 1, ponto 4	86

Figura 48 - Imagens da PCI, amostragem 2: a) elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, b) e c) microscopia ótica.....	87
Figura 49 - Imagens de EDX da PCI: amostragem 2	87
Figura 50 - Imagens da PCI: amostragem 2: a) e b) ótica, c) elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura.....	88
Figura 51 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 1	88
Figura 52 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 2.....	89
Figura 53 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 3.....	89
Figura 54 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 4.....	89
Figura 55 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 5.....	90
Figura 56 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 6.....	90
Figura 57 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 7	90
Figura 58 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 8.....	91
Figura 59 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 9.....	91
Figura 60 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 10.....	91
Figura 61 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 11	92
Figura 62 - Imagens da PBC amostragem 3: a) microscopia ótica e b) de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura	92
Figura 63 - Imagens de EDX da PCI: amostragem 3	93
Figura 64 - Digestão ácida ($\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HNO}_3 + 1\text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3$ 10 M), frações: M, NMA e MA.....	94
Figura 65 - Digestão ácida ($\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HNO}_3 + 1\text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3$ 10 M), frações: M, NMA e MA. Porcentagem por fração na placa	94
Figura 66 - Digestão ácida ($1\text{HCl}:3\text{HNO}_3$): PCI de telefone celular.....	95
Figura 67 - Caracterização da PCI: metais em porcentagem em massa	96
Figura 68 - Balanço de massa global do processamento físico: concentração dos metais por fração na placa	97
Figura 69 - Composição da PCI: Polímeros, Metais e Cerâmicas.....	99
Figura 70 - Balanço de massa global do processamento físico: frações M, MA e NMA.	100

Figura 71 - Composição da PCI: Polímeros, Metais e Cerâmicas, pela quantidade de fração	101
Figura 72 - Porcentagem dos valores e porcentagem em massa dos metais	102
Figura 73 - Diagrama de Pourbaix: sistema Al-H ₂ O, 75 °C, <i>Software</i> HSC Chemistry 7.1	104
Figura 74 - Diagrama de Pourbaix: sistema Sn-H ₂ O, 75 °C, <i>Software</i> HSC Chemistry 7.1	105
Figura 75 - Diagrama de Pourbaix: sistema Zn-H ₂ O, 75 °C, <i>Software</i> HSC Chemistry 7.1	106
Figura 76- Diagrama de Pourbaix: sistema Cu-H ₂ O, 75 °C, <i>Software</i> HSC Chemistry 7.1	107
Figura 77 - Balanço de massa após o processamento hidrometalúrgico	108
Figura 78 - Avaliação do pH, comparando os testes de biolixiviação.....	109
Figura 79 - Consumo acumulativo de ácido sulfúrico: comparando os testes bióticos	110
Figura 80 - Avaliação do Eh, comparando testes bióticos.....	111
Figura 81 - Relação Fe ²⁺ / Fe ³⁺ , comparando testes bióticos	111
Figura 82 - Avaliação do número de bactérias, comparando testes bióticos	112
Figura 83 - Extração de Cu [%], comparando testes bióticos.....	113
Figura 84 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura: a) PCI cominuída; b) detalhe para o Cu identificado através de EDS....	116
Figura 85 - Análise microscópica da PCI cominuída: a) imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura; b) espectro de EDS, ponto 1; c) espectro de EDS, ponto 2; e d) espectro de EDS, ponto 3	117
Figura 86 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura da PCI após teste biótico L2%, 100%	118
Figura 87 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura: a) detalhe para a fase FeNi identificado através de EDS; b) detalhe para o Sn identificado através de EDS.....	118
Figura 88 - Análise microscópica da PCI após teste biótico L3%, 100%: a) imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura; b) espectro de EDS, ponto 1; c) espectro de EDS, ponto 2; e d) espectro de EDS, ponto 3	119
Figura 89 - Balanço de massa do processo biohidrometalúrgico: Teste L2%, 100%	120

Figura 90 - Consumo acumulativo de ácido sulfúrico: comparando testes abióticos	121
Figura 91 - Relação entre Eh e Fe^{2+} e Fe^{3+} , comparando testes abióticos	121
Figura 92 - Porcentagem de Extração de Cu [%]: comparando testes abióticos.....	122
Figura 93 - Análise microscópica da PCI após teste abiótico CL2%, 100%: a) e b) imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, detalhe para a fase FeNi identificada através de EDS; e c) espectro de EDS	123
Figura 94 - Análise microscópica da PCI após teste abiótico CL2%, 100%: a) imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura; b) espectro de EDS, ponto 1 – Cu recristalizado; c) espectro de EDS, ponto 2 – Fase NiFe; d) espectro de EDS, ponto 3 - Sn; e e) espectro de EDS, ponto 4 – Cu recristalizado	124
Figura 95 - Balanço de massa do processo de lixiviação abiótica Fe^{3+} : CL2%, 100%	125
Figura 96 - Avaliação do Eh: comparando testes bióticos <i>versus</i> abióticos	126
Figura 97 - Porcentagem de extração de Cu: comparando testes bióticos <i>versus</i> abióticos	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de PCIs: composição do laminado	12
Tabela 2 - Produção mundial dos metais de 2005 a 2009	13
Tabela 3 - Produção mundial de cobre por país ^{1,2}	14
Tabela 4 - Produção mundial de cobre fundido por país ^{1,2}	15
Tabela 5 - Produção mundial de estanho por país ^{1,2}	16
Tabela 6 - Produção mundial de estanho fundido por país ^{1,2}	17
Tabela 7 - Produção mundial de níquel por país ¹	19
Tabela 8 - Produção mundial de produtos intermediários de Ni para exportação por país ^{1,2}	20
Tabela 9 - Produção mundial de ouro por país ^{1,2}	23
Tabela 10 - Produção mundial de prata por país ^{1,2}	24
Tabela 11 - Estudos de biolixiviação de resíduo eletroeletrônico	40
Tabela 12 - Composição do meio de cultura 9K [152]	53
Tabela 13 - Concentração das soluções de Fe para os ensaios abióticos	60
Tabela 14 - Compilação dos testes bióticos e abióticos	61
Tabela 15 - Identificação e quantificação dos componentes da PCI	65
Tabela 16 - Separação Magnética: comparação entre diferentes PCIs	68
Tabela 17 - Análise granulométrica <i>versus</i> balanço de massa	70
Tabela 18 - Concentração dos metais nas frações granulométricas em porcentagem em massa (amostra M) após digestão ácida	72
Tabela 19 - Porcentagem em massa dos metais em diferentes PCIs. Frações moida (M), magnética (MA) e não magnética (NMA)	98
Tabela 20 - Valores dos metais recuperados apartir de uma tonelada de placa de circuito impresso	102
Tabela 21 - Porcentagem de extração dos metais presentes no licor de lixiviação da extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante da fração não-magnética	103
Tabela 22 - Porcentagem de extração dos metais presentes no licor de lixiviação da extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante da fração não-magnética	106

Tabela 23 - Compilação de resultados da literatura para processamento biohidrometalúrgico	115
Tabela 24 - Balanço de massa do processamento biohidrometalúrgico:	127
Tabela 25 - Hidrometalurgia <i>versus</i> biohidrometalurgia: pontos positivos e negativos	130

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xvii
SUMÁRIO	xix
INTRODUÇÃO	1
1 REVISÃO DA LITERATURA	3
1.1 Resíduo de equipamento eletroeletrônico - REEE	3
1.1.1 Geração e Características Gerais	3
1.1.2 Legislação	5
1.1.3 Placa de Circuito Impresso – PCI	9
1.2 Hidrometalurgia	28
1.2.1 Técnicas	28
1.2.2 Aplicação	32
1.3 Biohidrometalurgia	32
1.3.1 Mecanismos de Biolixiviação	33
1.3.2 Microrganismos	37
1.3.3 Aplicação	39
2 OBJETIVOS	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Caracterização e processamento das PCIs	42
3.1.1 Identificação e quantificação dos componentes	42
3.1.2 Processamento físico	42
3.1.3 Ensaios de caracterização	44
3.2 Processamento Hidrometalúrgico: Extração sólido/líquido	48
3.2.1 Meio sulfúrico	48
3.2.2 Meio sulfúrico oxidante	49

3.3	Processamento Biohidrometalúrgico.....	53
3.3.1	Adaptação microbiológica ao substrato	53
3.3.2	Produção de biofilme	54
3.3.3	Testes de Biolixiviação	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	Caracterização e processamento das PCIs	62
4.1.1	Identificação e quantificação dos componentes	62
4.1.2	Processamento físico	65
4.1.3	Ensaio de caracterização.....	68
4.1.4	Valor agregado na PCI	101
4.2	Processamento Hidrometalúrgico: Extração sólido/líquido	103
4.2.1	Meio sulfúrico	103
4.2.2	Meio sulfúrico oxidante	106
4.3	Processamento Biohidrometalúrgico.....	109
4.3.1	Testes Bióticos	109
4.3.2	Testes Abióticos	120
4.3.3	Comparação entre Testes Bióticos e Abióticos	125
4.4	Comparação entre Rota Hidrometalúrgica e Biohidrometalúrgica	128
5	CONCLUSÕES	132
	REFERÊNCIAS.....	134

INTRODUÇÃO

Devido ao avanço tecnológico, responsável pela diminuição da vida útil dos equipamentos, e o incremento do consumo graças ao aumento do poder aquisitivo, o descarte de resíduos eletroeletrônicos cresce de forma acelerada. De acordo com o relatório “Recycling – from e-waste to resources” preparado pelo United Nations Environment Programme, a geração global de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs) cresce a uma taxa de cerca de 40 milhões de toneladas por ano [1]. Somente em 2009, a produção de resíduo eletroeletrônico foi estimada entre 20 a 25 milhões de toneladas. O volume de REEE gerado pelo EU27¹ no ano de 2007 ficou entre 8,3 e 9,1 milhões de toneladas. Assumindo um crescimento entre 2,5 % e 2,7 % esse volume crescerá para 12 milhões de toneladas até 2020 [2]. Apesar da escassez de dados de geração REEEs no Brasil, sabe-se que em 2005 foram produzidas 2.200 toneladas de sucata eletroeletrônica no país [1].

Os resíduos eletroeletrônicos podem ser compostos por equipamentos ou parte deles, que se tornaram obsoletos, pararam de funcionar ou ainda por apresentar defeitos durante a sua produção. Desta forma, a sucata eletroeletrônica é composta por diversos equipamentos (celulares, computadores, televisores, impressoras) e, portanto, por uma gama de diferentes componentes (placas de circuito impresso, baterias, telas de cristal líquido - LCD) que por sua vez são compostos por inúmeros elementos e substâncias químicas. Assim, os REEs em geral contêm materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos [1,3].

As placas de circuito impresso (PCIs) são peças presentes em equipamentos eletroeletrônicos compostos por materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos [4]. Alguns destes metais agregam valor a estes resíduos de tal maneira que já existem processos para recuperação da fração metálica [5,6]. Contudo, estes processos baseiam-se em técnicas pirometalúrgicas que podem liberar substâncias tóxicas [7,8].

Outro fator que dificulta o gerenciamento da sucata eletroeletrônica é sua heterogeneidade. Fato caracterizado não só pela presença de diferentes equipamentos, mas também devido às políticas mundiais que estão se tornando cada vez mais restritivas somadas ainda ao advento de novas tecnologias. A segregação dos componentes segundo suas características é uma forma de minimizar a variação da composição da sucata eletroeletrônica. Essa uniformização contribui também para redução dos custos e da burocracia envolvidos no gerenciamento do resíduo [9–12].

¹ Países membros da União Europeia (UE) de 1º de janeiro de 2007 a 30 de junho de 2013 (Bélgica, Dinamarca, França, Alemanha, Grécia, Irlanda, Itália, Luxemburgo, Holanda, Portugal, Espanha, Reino Unido, Áustria, Finlândia, Suécia, Chipre, República Tcheca, Estônia, Hungria, Letônia, Lituânia, Malta, Polônia, Eslováquia, Eslovênia, Bulgária e Romênia). A partir de 1º de julho de 2013 a Croácia passou a fazer parte do grupo alterando a sigla para EU28.

Verifica-se que as legislações vigentes a respeito do assunto, objetivam a sustentabilidade e a minimização dos impactos ambientais e sociais e, assim determinam que os REEEs devem ser destinados ao reaproveitamento e a reciclagem e quando esgotadas as possibilidades, o rejeito resultante deve ser tratado para então ser disposto em aterros [13,14].

Mesmo com o assunto mundialmente em pauta, o Brasil ainda carece de legislação específica a respeito de REEE. Apenas recentemente, foi promulgada a Lei nº12.305/2010, que Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). No mesmo ano, a Lei supracitada foi regulamentada através do Decreto nº7.404/2011. Porém, não foram criados outros diplomas legais aptos a definir o que exatamente deve ser feito com a sucata eletroeletrônica em âmbito nacional [13,15].

Assim, a reciclagem dos REEEs visa: a sustentabilidade através da minimização dos impactos ambientais causado pela extração primária do metal; a diminuição de resíduos a serem dispostos em aterros e a consequente redução da contaminação do solo e lençol freático causado pela percolação da lixivia; e o atendimento às legislações vigentes. Além disso, é de interesse estratégico para o setor comercial [13,14].

A fim de minimizar os impactos ambientais, propõe-se o beneficiamento dos materiais provenientes das placas de circuito impresso de tal forma que se obtenha concentrados metálicos passíveis de recuperação dos metais neles presentes.

Quando o REEE e outros resíduos industriais ricos em metais são reciclados, sabe-se que a composição da fase e as propriedades das partículas metálicas são, consideravelmente, diferentes dos seus "homólogos" minerais. Assim, o seu comportamento no sistema de lixiviação química/bioquímica deve ser diferente de um dos substratos minerais. Esta heterogeneidade requer uma seleção judiciosa dos parâmetros de processo para o sistema de lixiviação (pH, potencial de oxi-redução - Eh, força iônica, cepa bacteriana, densidade de polpa, modo de agitação, etc.) Além disso, o fornecimento de substratos orgânicos disponíveis e baratos necessários para o crescimento dos microrganismos também é uma questão a ser investigada.

A utilização de microrganismos em processos de obtenção de metais mostra-se uma alternativa interessante. Alguns processos industriais já aplicam esta tecnologia em escala comercial para a recuperação de cobre e urânio de minérios de baixos teores em vários países, destacando-se EUA, Canadá, Austrália e África do Sul [16–18].

Como produto do processo de biolixiviação e também de extração sólido/líquido aplicado à reciclagem de placas de circuito impresso, tem-se um líquido de lixiviação com metais solubilizados que podem ser futuramente recuperados através de processos de extração por solvente e/ou eletrodeposição. Desta maneira, este estudo trás vantagens no âmbito econômico e ambiental, além de ser uma alternativa que pode vir a ser utilizada pela indústria para o atendimento das legislações ambientais.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Resíduo de equipamento eletroeletrônico - REEE

1.1.1 Geração e Características Gerais

Segundo o relatório “Recycling – from e-waste to resources” apresentado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, a geração global de resíduo eletrônico cresce a uma taxa de cerca de 40 milhões de toneladas por ano [1]. Só no ano de 2009, a produção de resíduos eletroeletrônicos foi estimada entre 20 e 25 milhões de toneladas [19].

Estima-se que em apenas uma década, de 1994 a 2004, a quantidade de computadores que se tornaram obsoletos saltou de 7 para 35 milhões de toneladas. Incremento que provavelmente se associa com a soma de dois fatores, a saber: a durabilidade do equipamento, que passou de 5 anos na década de 90 para 2 ou 3 anos em 2005; e a popularização, devida ao decréscimo do preço e aumento do poder aquisitivo [20].

Em 2009, os maiores produtores de resíduo eletroeletrônico foram Europa, EUA e Austrália. Contudo, estima-se que nos próximos dez anos a China, a Europa Oriental e a América Latina tomarão o lugar dessas potências [2]. Na União Europeia são gerados cerca de 8 milhões de toneladas de resíduo eletroeletrônico todos os anos, com um crescimento de 3 a 5 % por ano [21].

Há escassez de dados de geração de resíduos eletroeletrônicos no Brasil. Entretanto, sabe-se que em 2005 foram produzidas 2.200 toneladas de sucata eletroeletrônica no país [1].

Os resíduos eletroeletrônicos (REEs ou WEEE – sigla em inglês – waste electrical and electronic equipment) podem ser compostos por equipamentos ou parte deles, que se tornaram obsoletos, pararam de funcionar ou ainda por apresentar defeitos durante a sua produção. Desta forma, a sucata eletroeletrônica é composta por diversos equipamentos (celulares, computadores, televisores, impressoras) e, portanto, por uma gama de diferentes componentes (placas de circuito impresso, baterias, telas de cristal líquido - LCD) que por sua vez são compostos por inúmeros elementos e substâncias químicas (metais como Pb, Cu, Zn; cerâmicas e polímeros) [1,3].

Assim, os REEs em geral contêm materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos. Estão presente em sua composição vários metais, particularmente cobre, alumínio e aço, misturados com plásticos, resina epóxi reforçada com fibra de vidro e cerâmicas [22]. Alguns destes materiais podem causar efeitos tóxicos à saúde, como por exemplo, o chumbo, em geral utilizado nas soldas, que pode causar danos no sistema nervoso central, rins e no sistema

circulatório. Contudo, outros materiais apresentam valor agregado, como é o caso de metais nobres e metais bases, como ouro e cobre, respectivamente [5] (Figura 1 e Figura 2).

Figura 1 - Concentração de Fe, Cu, Al, Pb e Ni em diferentes REEEs (adaptado de Pant et. al., 2012 [23])

Figura 2 - Concentração de Ag, Au e Pd em diferentes REEEs (adaptado de Pant et. al., 2012 [23])

A tendência mundial é o banimento do uso de componentes perigosos e a substituição destes por outros menos nocivos na fabricação de equipamentos eletroeletrônicos. Contribuem com este propósito as políticas mundiais sobre resíduos eletroeletrônicos, que estão se tornando cada vez mais restritivas, somadas ainda ao advento de novas tecnologias [9,10].

Uma forma de minimizar a variação da composição da sucata eletroeletrônica é segregar os componentes dos equipamentos segundo suas características. Por exemplo, a remoção dos tubos de raios catódicos e telas de cristal líquido, a separação de pilhas e baterias, de carcaças metálicas e plásticas, dos cabos elétricos e das placas de circuito impresso [11,12].

A uniformização da sucata eletroeletrônica contribui também para a redução dos custos de gerenciamento do resíduo, já que com a separação das partes consideradas nocivas haverá uma menor quantidade de resíduo perigoso a ser administrado [11,12].

Devido a redução do tempo de vida de aparelhos eletrônicos, muitos países e organizações tem criado e discutido legislações e normas para reuso e reciclagem de resíduos [14].

1.1.2 Legislação

Pode-se dizer que há 6 anos iniciou-se uma nova era nos marcos regulatórios relacionados ao manejo de resíduos no Brasil. A mudança começou no ano de 2007 com a promulgação, através da Lei nº 11.445, da Política Nacional de Saneamento Básico (PNSB). Que além de estabelecer diretrizes para o saneamento básico, a referida regulamentação exigiu a inclusão dos resíduos sólidos pelos municípios nos seus planos de Saneamento [24].

Três anos depois, e após 20 anos de tramitação no Congresso Nacional é aprovada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 [13].

Sobre tal política, a lei dispõe que os resíduos devem ser reutilizados ou reciclados, ou deve ocorrer à recuperação e o aproveitamento energético, ou ainda ser realizada a compostagem antes da disposição final dos rejeitos² em aterros de modo a minimizar impactos ambientais. Para tanto, devem ser utilizadas ferramentas de gestão em toda a cadeia de resíduos sólidos, ou seja, desde a etapa de coleta, transporte, transbordo, tratamento até a disposição final [13].

Desta forma, um dos objetivos da Política Nacional de Resíduos é obrigar os governos estaduais a criar e estruturar planos de gestão de resíduos sólidos de modo a priorizar a

² Entende-se por rejeitos: “resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada [13]”

redução na geração de resíduos, a reutilização, reciclagem, tratamento e por fim a disposição final dos rejeitos segundo as normas vigentes. A PNRS estabelece também que os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de certos produtos como: pilhas e baterias, e produtos eletroeletrônicos e seus componentes, instituem programas de logística reversa [13].

Objetivamente a PNRS pode ser definida em três palavras:

Sustentabilidade, a referida legislação cita a sustentabilidade em todas as suas formas: através do fortalecimento dos princípios da gestão integrada e sustentável de resíduos e também no aspecto de sustentabilidade socioambiental urbana.

Inovadora, a PNRS propõe novos desafios como a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos e a logística reversa.

Otimista, no que tange as metas de redução de disposição final de resíduos em aterros sanitários e a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos em aterros [25].

No entanto, a Política Nacional de Resíduos Sólidos é regulamentada pelo Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010. Que por sua vez é extremamente vago e não há outros diplomas legais aptos a definir o que exatamente deve ser feito com a sucata eletroeletrônica em âmbito nacional [15]. Assim, o Brasil carece de legislação específica a respeito de sucata eletroeletrônica, exceto no que tange a pilhas e baterias [26].

Devido à ausência de legislação federal específica, cada estado passou a editar diferentes normas para resíduos eletroeletrônicos. Espera-se, todavia, que com a edição de futuras legislações complementares, acabem por padronizar a definição, classificação e gerenciamento de resíduos eletroeletrônicos. Contudo, enquanto a PNRS não é regulamentada de modo a fornecer padrões técnicos precisos, cabe a cada Estado definir suas políticas para o gerenciamento de resíduos sólidos, levando-se em conta a competência concorrente entre União, Estados e Distrito Federal para legislar, prevista no artigo 24, *caput*, da Constituição Federal [27].

Tais entraves dificultam e acabam por inibir processos para o reaproveitamento do resíduo, o que precisamente fere os objetivos apresentados pelas novas políticas públicas [13].

Neste sentido, como uma forma de reduzir o processo burocrático e o custo envolvido na gestão dos resíduos sólidos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) criou novas regulamentações para o gerenciamento dos chamados “*universal wastes*” através de um conjunto alternativo e simplificado de regulamentações. Assim, a EPA objetiva o incentivo à reciclagem e sustentabilidade, mas sem deixar de lado a preocupação com meio ambiente, segurança e saúde [28–30].

Segundo a Regulamentação Federal dos EUA 60 FR 25492 de 11 de maio de 1995, são considerados “*Universal wastes*” pilhas e baterias, pesticidas e termostatos [30].

Posteriormente, lâmpadas e equipamentos contendo mercúrio foram adicionados a esse rol através de duas outras regulamentações: 64 FR 36466 de 06 de julho de 1999 [29] e 70 FR 45508 de 05 de agosto de 2005 [31].

Não obstante, cabe aos estados norte-americanos identificar outros produtos que possam ser incluídos à lista dos “Universal waste”, desde que sejam:

Gerados em uma variedade de cenários, não apenas industrialmente;

Gerados por uma vasta comunidade;

Presentes em volumes significativos nos sistemas de gestão de resíduos não-perigosos.

No estado da Califórnia, por exemplo, a lista de “*Universal wastes*” inclui, além dos produtos supracitados: dispositivos eletroeletrônicos (monitores de computador, televisores, computadores, impressoras, videocassetes, telefones, celulares e rádios); material elétrico (interruptores, relés e disjuntores); termômetros de mercúrio, entre outros (Código de Regulamentação da Califórnia, título 22, divisão 4.5, capítulo 11, seção 66261) [32].

Em 1989, vários países se reuniram para discutir sobre o controle do movimento transfronteiriço de resíduos perigosos e seus depósitos. Deste encontro nasceu a Convenção da Basileia [33], à qual o governo brasileiro aderiu em 19 de julho de 1993 através do Decreto nº 875 [34].

Em 1996, foi promulgada pelo governo brasileiro a Resolução CONAMA nº 23, de 12 de dezembro, que adota as normas estabelecidas pela Convenção da Basileia para classificar resíduos [35]. Esta resolução utiliza, além dos anexos constantes na Convenção de Basileia [33], os Anexos A, B e H da NBR 10.004 [36].

Mais recentemente, em 27 de janeiro de 2003, o governo brasileiro através do Decreto nº 4.581 [37], promulgou a Emenda ao Anexo I e Adoção dos Anexos VIII e IX à Convenção de Basileia. Desta forma, segundo a referida legislação, dependendo da composição da sucata eletroeletrônica esta pode ser classificada como:

- Resíduo Perigoso (Item A1180, Anexo VIII, Decreto nº 4.581; Itens Y22, Y23, Y26, Y31 e Y34, Anexo 1-A, Resolução CONAMA nº 23) [35,37]
- Resíduo Não Perigoso (Item B1110, Anexo IX, Decreto nº 4.581) [37]

A sucata eletroeletrônica é composta por diversos equipamentos e, portanto, por uma gama de diferentes componentes que por sua vez são compostos por inúmeros elementos e substâncias, o que torna impossível a generalização deste resíduo em uma única classe.

Além disso, os equipamentos atuais contêm menos componentes perigosos que os da década passada e, certamente, os da próxima década terão tais componentes em quantidade ainda menor do que os da atual. Isto porque a tendência é o banimento do uso de componentes perigosos e a substituição destes por outros menos nocivos na fabricação de equipamentos eletroeletrônicos [9,38].

Contribuem com este propósito as políticas mundiais sobre resíduos eletroeletrônicos, que estão se tornando cada vez mais restritivas, somadas ainda ao advento de novas tecnologias. A propósito, pode-se citar a Diretriz Europeia dos WEEE (*Waste of Electric and Electronic Equipment – Resíduo de Equipamentos Eletroeletrônicos*) [38] e a RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances – Restrição de Certas Substâncias Perigosas*) [9], que restringem o uso de algumas substâncias consideradas perigosas em novos equipamentos eletroeletrônicos. Entre as substâncias estão mercúrio, chumbo, cádmio, cromo hexavalente, éter de difenilo polibromato e polibromobifenilo [39]. Com a limitação destas substâncias iniciou-se a busca por novos retardantes de chama e soldas *lead-free*, por exemplo.

Apesar da escassez de legislações federais voltadas para resíduos eletroeletrônicos, o Brasil detém normas bem estabelecidas para o gerenciamento de pilhas e baterias. Estão em vigência a Resolução CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008 [40], e a Instrução normativa do IBAMA nº 3, de 3 de março de 2010 [26].

As referidas legislações atribuem ao fabricante/importador o dever de instruir o consumidor, além de coletar, segregar, transportar e dispor corretamente pilhas e baterias. Além disso, determinam como estas tarefas devem ser realizadas, apesar de não especificar qual é a destinação ambientalmente adequada, citando apenas que não são permitidas a incineração e a disposição final de tais baterias em qualquer tipo de aterro sanitário (Art. 13º, Resolução CONAMA nº 401/2008) [26,40].

Estado de São Paulo

A Política Estadual de Resíduos Sólidos foi instituída pela Lei nº 12.300, de 16 de março de 2006, que define princípios e diretrizes [13]. Tal lei foi regulamentada através do Decreto nº 54.645, de 5 de agosto de 2009, que também altera o inciso I do artigo 74 do Regulamento de Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 [41].

No entanto, a Política Estadual de Resíduos Sólidos não contempla todos os itens contidos na Política Nacional de Resíduos Sólidos, em especial a questão dos resíduos eletroeletrônicos, uma vez que foi promulgada em data anterior a legislação Federal [13,42].

Porém, anteriormente à publicação da PNRS foi criada em São Paulo a Lei nº 13.576, em 6 de julho de 2009 [43], e a Resolução SMA 024, de 30 de março de 2010 [44]. A primeira “institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de lixo tecnológico”. A legislação em questão peca ao utilizar erroneamente o termo “lixo”, referindo-se tanto a rejeitos quanto a resíduos. Todavia, é a primeira vez que se cria uma lei cujo objeto exclusivo são resíduos eletroeletrônicos. Destacam-se neste documento os seguintes artigos 1º, 2º, 3º e 5º que definem o que deve ser considerado “lixo eletrônico” e qual a destinação.

De tal forma que transmite a responsabilidade da destinação final para as empresas que produzam, comercializem ou importem produtos e componentes eletroeletrônicos. Define ainda que são considerados “lixo tecnológico” os aparelhos eletrodomésticos e os equipamentos e componentes eletroeletrônicos de uso doméstico, industrial, comercial ou no setor de serviços que estejam em desuso e sujeitos à disposição final. Sendo que devem ser realizados processos de reciclagem e aproveitamento antes da disposição final em aterros [43].

Já a Resolução SMA 024 estabelecia a relação de produtos gerados de resíduos de significativo impacto ambiental, para fins do disposto no artigo 19, do Decreto Estadual nº 54.645, de 5 de agosto de 2009, que regulamenta a Lei Estadual nº 12.300, de 16 de março de 2006 [44]. Não obstante, os artigos relacionados aos resíduos eletroeletrônicos desta Resolução foram substituídos pela Resolução SMA nº 131, de 30 de dezembro de 2010, do qual pode-se salientar que novamente a responsabilidade pós-consumo é atribuída aos fabricantes, distribuidores ou importadores dos produtos eletroeletrônicos ou seus componentes. Reforça também a questão da reciclagem, recuperação energética e reutilização [45].

Em 02 de agosto de 2011 houve a promulgação de mais uma Resolução da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, a Resolução SMA nº 038 que estabelece prazo aos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes para implantarem programa de responsabilidade pós-consumo para pilhas e baterias e produtos eletroeletrônicos, entre outros [46].

1.1.3 Placa de Circuito Impresso – PCI

As placas de circuito impresso são consideradas REEEs, pois constituem parte da maioria dos equipamentos eletroeletrônicos [6]. Estima-se que as PCIs correspondam a aproximadamente 30% de todo resíduo eletroeletrônico [47].

Composição, Fabricação e Classificação

As PCIs proporcionam suporte mecânico e interligação elétrica para os componentes utilizados no circuito eletrônico [48]. São compostas por materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos [4]. Sua composição é heterogênea e pode variar de acordo com o modelo de equipamento. A placa pode ser fabricada em celulose ou fibra de vidro com resina epóxi ou fenólica e camadas de cobre que podem variar de uma a dezesseis camadas. A tecnologia também influencia na composição, pois os aparelhos mais antigos continham soldas com liga de estanho e chumbo, enquanto que atualmente observa-se uma tendência na substituição

desta liga por outra contendo estanho e prata e estanho bismuto, sendo estas consideradas *lead free*, isto é, isentas de chumbo [11]. Outros materiais que estão sendo substituídos por exigência da Legislação [9] são: bifenil polibromado-PBB e éter difenil polibromado-PBDE que atuam como retardantes de chama; Hg, Cd e Cr^{6+} que podem ter diversas funções, entre elas pigmentos, catalisadores de cura para polímeros, recobrimento de parafusos e outros componentes, baterias, entre outros [49].

As PCIs são produzidas a partir de dois processos principais: o subtrativo, no qual uma camada de Cu é depositada sobre a base da placa sob a qual é criado o desenho das trilhas e então o excesso de Cu é retirado quimicamente; e o aditivo, onde as trilhas de cobre são eletrodepositadas na chapa de base [50].

O processo aditivo é utilizado para fabricação de placas com uma ou duas faces e atualmente tem sido pouco aplicado. Entretanto, duas tecnologias foram criadas a partir do aperfeiçoamento do processo aditivo: *panel plating* e *pattern plating*. Já o processo subtrativo pode ser utilizado tanto para placas monocamadas como para placas multicamadas, sendo o processo mais utilizado dentro dessa tecnologia o *print & etch* [48,50].

A classificação das PCIs pode ser feita segundo vários fatores, entre eles (Figura 3) [50]:

1. Conforme a natureza do substrato a base das PCIs pode ser classificada em orgânica ou inorgânica;
2. Segundo a forma como o padrão de trilhas é impresso podem ser classificadas em *graphical*³ ou *discrete-wire*³. No primeiro processo a imagem do circuito é formada fotograficamente ou em um material fotossensível recoberto por um filme plástico ou camada de vidro. Já placas *discrete-wire*³ não envolvem nenhum processo de imagem para a formação das trilhas de condução;
3. De acordo com as propriedades físicas podem ser classificadas em rígidas ou flexíveis.
4. Segundo a tecnologia de fabricação subtrativo ou aditivo;
5. De acordo com o número de camadas podem ser: face simples, face dupla ou multicamadas;
6. Conforme a existência ou não de furos para construção do sinal elétrico;
7. Segundo o processo de fabricação: *panel plating*³, *pattern plating*³ e *print & etch*³.

³Não foram encontrados termos equivalentes na língua portuguesa.

Figura 3 - Classificação das PCIs por diferentes fatores
(adaptado de Nakahara, 2008 [50])

Outra forma de classificação comumente utilizada ocorre de acordo com os materiais que compõem o laminado conforme descrito na Tabela 1 [11,12].

Tabela 1 - Classificação de PCIs: composição do laminado

Identificação	Descrição
FR-1	Fabricadas em celulose impregnada com resina fenólica
FR-2	Fabricadas em celulose impregnada com resina fenólica
FR-4	Compostas de fibra de vidro com resina epóxi, absorvem menos água que FR-1 e FR-2
CEM-1	Formada por materiais compósitos como fibras de vidro e celulose com resina epóxi

Em computadores e equipamentos de telecomunicação, o tipo mais comum de PCI utilizada é FR-4, assim como em equipamentos de alto valor agregado. Já eletrodomésticos e televisores contêm predominantemente PCIs do tipo FR-2 [51,52].

A escolha do tipo de PCIs depende da aplicação do equipamento. Por exemplo, resinas epóxi bifuncionais são adequadas para PCIs de camada única, enquanto resinas epóxi multifuncionais mais sofisticadas são utilizadas em PCIs de multicamada [53].

Assim, a composição das PCIs está intimamente ligada a legislação vigente, a tecnologia de fabricação e a função para qual será designada.

Metais: Características, Produção e Mercado

As placas de circuito impresso possuem uma quantidade de metal de aproximadamente 30 % em massa, que pode variar de acordo com o tipo de equipamento, tecnologia de fabricação e componentes agregados (resistores, capacitores, indutores, semicondutores e conectores) [54–56]. Os metais presentes em parte das placas de circuito impresso podem ser divididos em metais preciosos, metais base e metais tóxicos [5]. Poluentes existentes nas placas incluem materiais prejudiciais (como chumbo, cádmio, cromo, PVC, retardantes de chamas bromados, compostos organonitrogenados). Porém também há uma parcela que pode ser reaproveitada se economicamente viável. Placas podem conter metais de base como cobre, ferro, alumínio, estranho e chumbo e também metais nobres como ouro prata, platina e paládio [6].

Os metais preciosos contidos nas placas de circuito impresso não chegam a alcançar 1 % em massa da placa, no entanto podem corresponder a até 80 % do valor intrínseco [57]. Por este motivo, há inúmeros processos focados na recuperação de metais preciosos como ouro e prata [54]. Contudo, sabe-se que existe diversidade na composição das PCIs dependendo do seu uso. Algumas placas podem conter quantidades desprezíveis de metais

preciosos ou mesmo não contê-los. Com o avanço da tecnologia, a tendência é a diminuição do uso de materiais na fabricação de placas com as mesmas, ou mais, funções outrora produzidas [56].

Apesar da heterogeneidade apresentada pelas PCIs, sabe-se que a porcentagem em massa da fração metálica presente nas placas de circuito impresso é de cerca de 30 % [54], sendo os metais preciosos os principais impulsionadores do mercado de reciclagem de eletroeletrônicos, seguidos do cobre e zinco [58]. Assim, fez-se um breve levantamento a respeito de alguns dos principais metais presentes em sua composição.

▪ Cobre

O cobre é um metal de cor vermelho pálido, macio, maleável e dúctil. Propriedades mecânicas que o tornam resistente à deformação e ruptura. Depois da prata é o metal que possui melhor condutividade térmica e elétrica. Possui ponto de fusão em 1085 °C e densidade de 8,94 g/cm³ [59]. É insolúvel em ácido clorídrico e sulfúrico diluído. Contudo, na presença de oxigênio pode haver alguma solubilização [60].

A produção mundial de cobre em 2009 foi de 15.900.000 t, crescimento que representa cerca de 3 % quando comparado com o ano anterior (15.400.000 t) (Tabela 2) [61].

Tabela 2 - Produção mundial dos metais de 2005 a 2009
(adaptado de USGS, 2011 [61])

		Produção Mundial (t)				
		2005	2006	2007	2008	2009
Cobre	Mineração	15.000.000	15.100.000	15.500.000	15.400.000	15.900.000
	Fundição	13.500.000	14.100.000	14.300.000	14.700.000	14.500.000
	Refino	16.600.000	17.300.000	17.900.000	18.300.000	18.400.000
Estanho	Mineração	296.000	291.000	301.000	257.000	260.000
	Primário	324.000	320.000	327.000	305.000	325.000
	Secundário	20.100	19.100	18.600	18.000	17.300
Níquel	Mineração	1.460.000	1.570.000	1.670.000	1.560.000	1.400.000
Ouro	Mineração	2.470	2.370	2.360	2.290	2.450
Prata	Mineração	20.800	20.300	21.000	21.300	21.800

Devido ao forte crescimento, a mineração de cobre foi recorde. Os países que mais mineraram cobre em ordem decrescente foram: Chile – 5.389.600 t, Peru – 1.274.725 t, Estados Unidos – 1.180.000 t, Indonésia – 996.000t e China – 995.000 t. O Brasil produziu 213.100 t, o que representa cerca de 1,3 % do total mundial (Tabela 3) [62].

Tabela 3 - Produção mundial de cobre por país^{1,2}
(adaptado de Edelstein, 2011 [62])

		Produção Mundial (t)				
País		2005	2006	2007	2008	2009
Chile³	Concentrados	3.735.900	3.669.000	3.724.900	3.356.600	3.276.900
	Lixiviado e Eletrolítico	1.584.600	1.691.800	1.832.100	1.971.000 ^r	2.112.700
	Total	5.320.500	5.360.800	5.557.000	5.327.600 ^r	5.389.600
Peru	Concentrados	844.369	874.601	1.018.156	1.107.789	1.106.025
	Lixiviado e Eletrolítico	165.530	173.871	172.118	160.078	168.700
	Total	1.009.899	1.048.472	1.190.274	1.267.867	1.274.725
Estados Unidos⁴	Concentrados	586.000	667.000	665.000	801.000	705.000
	Lixiviado e Eletrolítico	554.000	530.000	504.000	507.000	476.000
	Total	1.140.000	1.200.000	1.170.000	1.310.000	1.180.000
Indonésia⁴		1.064.200	818.000	796.900	632.600	996.000
China^e	Concentrados	762.000	873.000	928.000	940.000	970.000
	Lixiviado e Eletrolítico	15.000	16.000	18.000	20.000	25.000
	Total	777.000	889.000	946.000	960.000	995.000
...						
Brasil		133.325	147.836	205.728	219.676 ^r	213.100
...						
Total		15.000.000 ^r	15.100.000 ^r	15.500.000	15.400.000	15.900.000
Concentrados		12.300.000 ^r	12.300.000	12.600.000	12.400.000	12.600.000
Lixiviado e Eletrolítico		2.690.000 ^r	2.820.000 ^r	2.970.000 ^r	3.090.000 ^r	3.250.000

^eEstimado. ^rPreliminar. ^rRevisado. ...Continua

¹Totais mundiais, dados dos Estados Unidos e dados estimados foram arredondados para três dígitos significativos.

²A tabela representa o cobre contido nos concentrados produzidos (incluindo cobre cementado, quando aplicável). A tabela inclui dados disponíveis em 28 de julho de 2010.

³ Reportado pela Comissão Chilena do Cobre. Inclui o teor de cobre recuperado de mina e de produtos produzidos a partir de minérios nacionais e concentrados e lixiviados para produção de metal eletrolítico.

⁴ Conteúdo recuperado

...

Em 2009, foram produzidos 14.500.000 t de cobre fundido em todo o mundo. A produção Chinesa foi de 3.450.000 t, ou seja, quase 28 % do total mundial. Outros países que tiveram produções relevantes foram o Japão, com 10,6 %; o Chile com 10,5 %; a Rússia com 5,5 % e a Índia com 4,9 %. O Brasil produziu 207.000 t, o que corresponde a 1,4 % do total mundial (Tabela 4) [62].

Tabela 4 - Produção mundial de cobre fundido por país^{1,2}
(adaptado de Edelstein, 2011 [62])

		Produção Mundial (t)				
País		2005	2006	2007	2008	2009
China^e	Primário	1.700.000	1.920.000	2.110.000	2.500.000	2.650.000
	Secundário	540.000	700.000	800.000	870.000	800.000
	Total	2.240.000	2.620.000	2.910.000	3.370.000	3.450.000
Japão	Primário	1.319.247	1.409.087	1.367.310	1.366.310	1.297.943
	Secundário	198.516	219.203	245.208	259.060	243.859
	Total	1.517.763	1.628.290	1.612.518	1.625.370	1.541.802
Chile	Primário	1.558.100	1.565.400	1.514.300	1.369.200	1.522.300
Rússia^e	Primário	696.000	635.000	650.000	630.00	580.000
	Secundário ^e	262.000	312.000	290.000	235.000	220.000
	Total	958.000	947.000	940.000	865.000	800.000
Índia	Primário	486.600	610.000	700.000	651.000	705.100
	Secundário ^e	38.000	15.000	15.000	11.000	10.000
	Total	524.600	625.000	715.000	662.000	715.100
...						
Brasil	Primário	159.043 ^r	179.700 ^r	178.367 ^r	181.000 ^{r,e}	176.000 ^e
	Secundário ^e	40.000	40.000	40.000	39.000	31.000
	Total	199.043	219.700	218.367	220.000	207.000
...						
Total		13.500.000 ^r	14.100.000 ^r	14.300.000	14.700.000	14.500.000
Primário:	Eletrolítico	10.000	10.000 ^e	1.800	--	--
	Outros	10.500.000 ^r	10.700.000 ^r	10.800.000 ^r	11.100.000 ^r	11.100.000
Secundário		1.700.000 ^r	2.000.000 ^r	2.080.000 ^r	2.170.000 ^r	2.040.000
Indiferenciado		1.300.000 ^r	1.310.000	1.340.000 ^r	1.360.000 ^r	1.360.000

^eEstimado. ^rPreliminar. ^rRevisado. ...Continua

¹Totais mundiais, dados dos Estados Unidos e dados estimados foram arredondado para três dígitos significativos.

²Nesta tabela estão inclusos os valores da produção total de cobre fundido, incluindo cátodos de baixo grau produzidos por métodos eletrolíticos. O material fundido pode ser derivado de minério, concentrados, precipitado de cobre ou mate (primário), e/ou sucata (secundário). Na medida do possível, produções primária e secundária estão mostradas separadamente para cada país. Em alguns casos, o total de cobre fundido produzido é oficialmente reportado, mas a distribuição entre primário e secundário foi estimada. A tabela inclui dados disponíveis em 28 de julho de 2010.

...

O consumo mundial de cobre refinado aumentou quase 10 % nos últimos 5 anos (de 16.600.000 t, em 2005, para 18.400.000 t, em 2009). O Brasil produziu 213.400 t de cobre refinado em 2009, quase 9 % a mais que no ano anterior (226.800 t) [62].

A somatória do cobre refinado dos cinco países que mais produziram em 2009 é 10.916.643 t, cerca de 40 % do total mundial. A China é a principal produtora com 4.175.000t, seguida por Chile (3.271.800 t), Japão (1.439.843 t), Estados Unidos (1.160.000 t) e Rússia (870.000 t) [62].

▪ Estanho

O estanho é um metal branco, prateado, maleável e dúctil em temperaturas normais. Contudo, a baixas temperaturas torna-se quebradiço devido a sua formação em outro estado alotrópico. Funde-se a 232 °C [59] e é solúvel em ácido clorídrico diluído, sulfúrico e nítrico [60].

O estanho é extraído da cassiterita (SnO_2) que é o seu principal minério. Dentre as diversas utilizações, o estanho entra na composição de ligas como elemento base ou como aditivo, devido à sua fusibilidade (soldas, tipos de impressão), seu poder de resistência ao atrito (ligas antifricativas), a facilidade com que se deixa moldar (vasilhas, objetos de arte) e a ação endurecedora que exerce (bronzes).

Em 2009, foram minerados 260.000 t de estanho no mundo (Tabela 1, pág. 12) [63]. O Brasil ficou entre os cinco países que mais produziram estanho em 2009, com produção de 13.000 t. Em primeiro lugar ficou a China, com 115.000 t, seguida pela Indonésia (55.000 t), Peru (37.503 t) e Bolívia (19.273 t). A produção chinesa mais uma vez chama a atenção, pois sozinha corresponde a 44 % do total mundial (Tabela 5) [63].

Tabela 5 - Produção mundial de estanho por país^{1,2}
(adaptado de Carlin Jr., 2011 [63])

País	Produção Mundial (t)				
	2005	2006	2007	2008	2009
China^e	126.000	126.000	146.000	110.000	115.000
Indonésia	78.404	80.933	66.137	53.228 ^r	55.000
Peru	42.145	38.470	39.019	39.037	37.503 ³
Bolívia	18.433 ^r	18.444 ^r	15.972	17.320 ^r	19.273 ³
Brasil	11.739	9.528	11.835 ^r	13.000 ^r	13.000
...					
Total	296.000 ^r	291.000 ^r	301.000 ^r	257.000 ^r	260.000

^eEstimado. ^pPreliminar. ^rRevisado. ...Continua (tabela completa em anexo)

¹Totais mundiais e dados estimados foram arredondado para três dígitos significativos.

²A tabela inclui dados disponíveis em 10 de julho de 2010.

³ Valor reportado.

A produção mundial de estanho fundido em 2009 alcançou 342.000 t. Sendo a China, mais uma vez, o maior produtor com 135.000 t. A Indonésia e o Peru também se mantiveram

entre os três países que mais produziram estanho fundido em 2009 com produções de 54.000 t e 38.900 t, respectivamente. O Brasil contribui com cerca de 3% do total mundial, com 10.800 t de estanho produzido, um aumento de pouco mais que 2% quando comparado com 2008 (10.558 t) (Tabela 6) [63].

Tabela 6 - Produção mundial de estanho fundido por país^{1,2}
(adaptado de Carlin Jr., 2011 [63])

		Produção Mundial (t)				
País		2005	2006	2007	2008	2009
China^e	Primário ^e	122.000	132.000	149.000	129.000	135.000
Indonésia	Primário	65.300	65.357	64.127	53.417 ^r	54.000
Peru	Primário	36.733	40.495	36.004	38.865	38.900 ^p
Malásia	Primário	36.924	22.850	25.263	31.630 ^r	36.407 ³
Tailândia	Primário	31.600	27.540	23.104 ^r	21.860 ^r	21.000
...						
	Primário ^r	8.986	8.780	9.384 ^r	10.308 ^r	10.550 ^{p,3}
Brasil	Secundário ^e	250	250	250	250	250
	Total	9.236	9.030	9.634 ^r	10.558 ^r	10.800
...						
	Total	344.000	339.000	346.000 ^r	322.000 ^r	342.000
	Primário	324.000	320.000 ^r	327.000 ^r	305.000 ^r	325.000
	Secundário	20.100	19.100	18.600 ^r	18.000 ^r	17.300
	Indeterminado	200	50	--	--	--

^eEstimado. ^pPreliminar. ^rRevisado. ...Continua

¹Totais mundiais, dados dos Estados Unidos e dados estimados foram arredondado para três dígitos significativos.

²Sempre que possível, os totais produzidos foram separado em primário (proveniente de minérios e concentrados) e secundário (estanho metálico recuperado de sucata). Esta tabela reflete a produção do metal na primeira fase de saída do processo. A tabela inclui dados disponíveis em 10 de julho de 2010.

³ Valor reportado.

▪ Níquel

O níquel é um metal branco-prateado, duro, dúctil, maleável e tenaz. Possui ponto de fusão 1455 °C [59], é ligeiramente magnético e solúvel em ácido clorídrico e sulfúrico [60]. Seu principal comportamento ferromagnético se acentua acima de 358°C e a 20°C sua estrutura cristalina é cúbica de faces centradas [59].

O níquel é duas vezes mais abundante que o cobre na crosta terrestre. Os minérios de níquel explorados pela indústria são a garnierita (silicato hidratado de magnésio e níquel) e as pirritas niquelíferas ou pirrotitas (sulfatos magnésios complexos de ferro e cobre).

Uma das principais características do níquel é melhorar as propriedades da maioria dos metais e ligas a que se associa. Ao todo, mais de três mil ligas de níquel encontram aplicação industrial ou doméstica. Cerca de metade da produção do metal é utilizada em ligas de ferro. Os compostos de níquel são úteis na proteção de materiais, em forma de niquelados, e na fabricação de polos elétricos em cubas eletrolíticas, catalisadores, esmaltes e recipientes de armazenamento dos derivados de petróleo.

Em 2009, o consumo mundial de níquel primário foi de 1.400.00 t, 16 % menor que em 2007 (1.670.000 t) (Tabela 2). O decréscimo no consumo está diretamente relacionado com a desaceleração no desenvolvimento de novos projetos, já que com a queda do preço do níquel poucos produtores continuaram a operar em plena capacidade. Entretanto, a demanda global, ao contrário, continuou a ser impulsionado devido ao consumo do metal pela china que subiu de 66.800 t em 2000 para 472.000 t em 2009 [64].

A indústria siderúrgica chinesa consumiu 340.000 t de níquel primário em 2009, ultrapassando o consumo da União Europeia (174.000 t) e se tornando o principal consumidor de níquel primário nesse ano [64].

Os maiores mineradores de níquel em 2009 foram: Rússia (261.852 t), Indonésia (202.800 t), Austrália (165.000 t) e Canada (136.594 t) (Tabela 6). Dados preliminares mostram que o Brasil produziu, em 2009, 67.000 t de níquel, quase 19 % a menos que em 2006, quando a produção chegou a 82.492 t (Tabela 7) [64].

Tabela 7 - Produção mundial de níquel por país¹
(adaptado de Huck, 2011 [64])

País	Produto (s) ²	Produção Mundial (t)				
		2005	2006	2007	2008	2009
Rússia	Minério laterítico ¹⁰	34.419	37.754	45.690	36.807	32.359
	Concentrado de sulfeto ¹¹	242.758	239.231	234.083	230.000	229.493
	Total	277.177	276.985	279.773	266.807	261.852
Indonésia	Minério laterítico	135.000	157.000	229.000	192.600	202.800
Austrália	Minérios e concentrados ³	188.900	185.000	184.900	199.200	165.000
Filipinas	Minério	22.555 ^r	56.463 ^r	81.288	70.082 ^r	120.316
	Concentrado ⁹	4.081	8.242	10.079	10.562	17.035
	Total	26.636 ^r	64.705 ^r	91.367	80.644 ^r	137.351
Canadá	Concentrado	199.932	232.948	254.915	259.651 ^r	136.594
...						
Brasil	Minério	74.198	82.492	58.317	67.116 ^r	67.000 ^P
...						
Total		1.460.000	1.570.000	1.670.000 ^r	1.560.000 ^r	1.400.000
Concentrado¹³		507.000	541.000 ^r	556.000 ^r	552.000 ^r	436.000
Minério ou minério moído		248.000 ^r	280.000 ^r	293.000 ^r	269.000 ^r	309.000
Minério laterítico		363.000	394.000 ^r	480.000 ^r	385.000 ^r	339.000
Produtos de ferro-níquel		8.140	10.900	15.300	15.000	12.000 ^P
Sulfeto de níquel		199 ^e	80	100	100 ^e	100 ^e
Indeterminado e/ou indiferente		355.000	340.000	326.000	338.00	309.00

^eEstimado. ^PPreliminar. ^rRevisado. ...Continua

¹Totais mundiais e dados estimados foram arredondado para três dígitos significativos.

²Na medida do possível, esta tabela representa dados recuperados da mineração de níquel. Onde, dados atuais da mineração não estão disponíveis, dados foram processados e usados para fornecer uma identificação da magnitude da produção mineira. A Coreia do Norte pode ter minas de níquel ativas, contudo as informações obtidas não são confiáveis para se fazer estimativas da produção. A tabela inclui dados disponíveis em 13 de agosto de 2010.

³Australian Bureau of Agricultural and Resource Economics (ABARE) dados das minas da Austrália Ocidental e Tasmânia.

...

⁸Cunico Resources N.V. (Amsterdã, Holanda) minério laterítico foi enviado da Albânia para a fundição da empresa em Kavadarci na Macedônia.

⁹Níquel contido no concentrado produzido no Rio Tuba pela Coral Bay Nickel Corp.

¹⁰Níquel contido no minério da região das montanhas de Ural.

¹¹Níquel contido no concentrado produzido nas Penínsulas de Kola e Tamir.

...

¹³Inclui "Rússia, concentrado de sulfeto".

Os principais produtos intermediários de níquel para importação são o mate, o licor amoniacal e o sulfeto. Foram produzidos em 2009: 222.000 t de mate, 32.500 t de sulfeto e 300 t de licor. Os países com maior produção de mate para exportação foram Canadá (68.972 t) e Indonésia (68.300 t). Os demais intermediários foram produzidos pela Cuba (Tabela 8) [64].

Tabela 8 - Produção mundial de produtos intermediários de Ni para exportação por país^{1,2}
(adaptado de Huck, 2001 [64])

Produto	País	Produção Mundial (t de níquel)				
		2005	2006	2007	2008	2009
Mate	Austrália ³	44.536	39.561	41.612	31.085	35.441
	Botsuana	28.212	26.762	22.844	28.940 ^r	29.616
	Brasil ⁴	6.005	5.416	3.401	3.153 ^r	3.200 ^P
	Canadá ⁵	59.722	56.628	73.922	76.908 ^r	68.972 ^P
	China ⁶	26	758	1.980	3.240	--
	Indonésia ⁷	77.471	72.782	77.928	73.356 ^r	68.300 ^P
	Nova Caledônia	12.838	13.655	14.842 ^r	13.564 ^r	13.902
	Rússia ⁸	700	1.300	670 ^r	600 ^e	240 ^e
	Zimbábue ^{e,9}	1.400	1.600	1.400	2.000	2.500
Total		231.000	218.000	239.000 ^r	233.000 ^r	222.000
Precitado de sulfeto	Cuba ¹⁰	32.354	30.967	31.116	32.465	32.500 ^e
Licor amoniacal	Cuba ¹⁰	2.278	3.283	2.907	322	300 ^e
Total		34.632	34.250	34.023	32.787	32.800 ^e

^eEstimado. ^PPreliminar. ^rRevisado. – Zero.

¹A tabela inclui dados disponíveis em 13 de agosto de 2010. Dados do níquel contido no mate e em outros produtos intermediários.

²Totais mundiais e dados estimados foram arredondado para três dígitos significativos.

³Os números excluem o material refinado.

⁴Representa a produção da fundição Fortaleza. Todo o mate da Fortaleza é enviado para Finlândia para processos subsequentes.

⁵Níquel contido em relatos de exportação. Mate da fundição Falconbridge tem, tipicamente, 55% de níquel.

⁶Exportações chinesas foram estimadas como tendo 63% de níquel. O mate total produzido contendo níquel base, em toneladas, foi estimado da seguinte maneira: 2005-83.500, 2006-99.800, 2007-105.000, 2008-110.00 e 2009-120.000.

⁷Produção representativa de níquel da fundição Soroako. O mate de Soroako é enviado ao Japão para processamentos subsequentes e contém cerca de 78% de níquel.

⁸Exportação primária para China. Fontes: Internacional Nickel Study Group; United Nations Statistics Division.

⁹O material da Zimbabwe Platinum Mines Limited (Zimplats) pertencente a Delta Gold Limited (Delta) foi enviado para a refinaria Impala Refining Services PGM Refinery pertencente a Impala Platinum Holdings Limited (Implats) na África do sul.

¹⁰Corrigido para remover o coproduto cobalto.

No Brasil, três principais empresas de mineração de níquel se destacaram em 2009: Anglo American Brasil Ltda., Cia. de Nickel do Brasil e o Grupo Votorantim. Os principais complexos de mineração e/ou processamento metalúrgico brasileiros foram: a fundição e refinaria de ferro-níquel Barro Alto no estado de Goiás, administrada pela Anglo American; a fundição de ferro-níquel em Niquelândia também no estado de Goiás, administrada pela Vale Inco; e a mina de Santa Rita na Bahia, administrada pela Mirabela Níquel [65].

A Votorantim Metais foi a principal produtora de níquel eletrolítico da América Latina. A capacidade de produção de sua refinaria de níquel-cobalto é de 23.000 t/ano de níquel eletrolítico e 1.420 t/ano de cobalto eletrolítico [66].

A fundição da Votorantim em Fortaleza de Minas, Minas Gerais, produziu cerca de 9.500 t de mate de níquel em 2009. O principal destino deste material foi a Finlândia que, em 2008 importou 8.328 t. O mate de níquel é tipicamente composto por 50 a 55 % de níquel, 7 a 12 % de cobre e 0,14 a 1 % de cobalto [66].

▪ Ouro

O ouro é um metal amarelo, maleável, dúctil, resistente a todos os ácidos, só sendo dissolvido em água régia [60]. Seu ponto de fusão ocorre a 1064,8 °C e sua densidade a 20 °C é de 19,32 g/cm³ [59].

O ouro está amplamente distribuído na natureza, embora encontrado em concentrações escassas. As minas de ouro pertencem a dois tipos: as minas de rochas auríferas (geralmente localizadas em filões, o teor do minério é da ordem de 6 a 12 gramas de ouro puro por tonelada de terra e rocha) e as minas de depósitos aluvionais auríferos (a extração é mais simples, contudo os teores de minerais são mais baixos que os encontrados nas minas de rochas auríferas).

Por sua elevada condutibilidade elétrica e resistência a agentes corrosivos, o ouro é empregado na indústria elétrica e eletrônica, no revestimento de circuitos impressos, contatos, terminais e sistemas semicondutores.

A extração mundial de ouro em 2009 foi 6,5 % maior do que a de 2008 (de 2.290 t em 2008 para 2.450 t em 2009) (Tabela 9) [67].

Estima-se que 165.600 t de ouro foram extraídos até 2009, deste total: 28.900 t estão em posse dos bancos centrais; 29.600 t foram aplicados em investimentos privados; 83.700 t foram destinadas a fabricação de joias; 19.800 t concentram-se em outros produtos; e as 3.600 t restantes não foram contabilizadas em nenhuma das áreas citadas [68].

Em 2009, seguindo a tendência dos últimos nove anos, a produção mineral doméstica de ouro caiu. A extração diminuiu para 223.000 kg, 4 % menor do que em 2008. Contudo, o valor da produção doméstica aumentou para US\$7 bilhões, um aumento de 7 % em comparação com 2008 [67].

Dentre os países que mais mineraram ouro encontram-se China (320 t), Estados Unidos (223 t), Austrália (222 t), África do Sul (197 t) e Peru (182 t). A produção mineral da China aumentou e consolidou o país como líder mundial na mineração de ouro (Tabela 9) [67].

No Brasil, a produção de ouro cresceu cerca de 10 % quando comparado com 2008 (60 t – 2009, 54 t – 2008) [67]. Fato que ocorreu devido ao crescimento de 88 % na produção de ouro da mina da Kinross em Paracatu [69]. Além disso, três minas operadas pela Yamana tiveram crescimento na produção de ouro quando comparado com anos anteriores, foram elas: Chapada com produção de 4.860 kg de ouro, um aumento de 4 % em relação a 2008; o complexo de minas subterrâneas Jacobina localizado na Bahia com produção de 3.440 kg, um aumento de 51 % em comparação com a produção de 2008; a mina São Francisco que produziu 2.570 kg de ouro, um aumento de 8 % em comparação com 2008 [70,71]. Outra empresa de mineração que também obteve aumento na produção de ouro foi a AngloGold Ashanti Mineração, que minerou 10.200 kg de ouro, cerca de 3 % a mais do que em 2008 [72]. A Jaguar Mining Inc produziu em suas duas minas 4.820 kg de ouro, 34 % a mais que em 2008 [73].

Apesar do crescimento na mineração de ouro, algumas minas brasileiras apresentaram decréscimo quando comparadas com anos anteriores, são elas: Serra Grande (AngloGold e Kinross) que produziu 4.790 kg de ouro, 13 % a menos que em 2008 [69]; a mina Fazenda Brasileira, no nordeste do país, administrada pela Yamana, produziu 15 % a menos que em 2008 (2.380 kg) [72,73].

Tabela 9 - Produção mundial de ouro por país^{1,2}
(adaptado de George, 2010 [67])

País	Produção Mundial (kg)				
	2005	2006	2007	2008	2009 ^e
China^e	225.000	245.000	275.000	285.000	320.000
Estados Unidos	256.000	252.000	238.000	233.000	223.000 ³
Austrália	262.000	247.000	247.00 ^e	215.000	222.000
África do Sul	294.671	272.128	252.598 ^r	212.744	197.698 ³
Peru¹¹	208.002	202.826	170.236	179.872 ^r	182.391 ³
....					
Brasil⁴	38.293	43.082	50.000 ^r	54.000 ^r	60.000 ^P
Total	2.470.000	2.370.000	2.360.000 ^r	2.390.000 ^r	2.450.000

^eEstimado. ^PPreliminar. ^rRevisado. ...Continua

¹Totais mundiais, dados dos Estados Unidos e dados estimados foram arredondado para três dígitos significativos.

² A tabela inclui dados disponíveis em 19 de agosto de 2010.

⁴Oficialmente, os valores reportados são os seguintes, em kg: maiores companhias: 2005-29.942, 2006-37.907 (revisado), 2007-44.790 (revisado), 2008-48.373 (revisado), e 2009-48.000 (estimado). Garimpos: 2005-8.351, 2006-5.175, 2007-5.210 (revisado), 2008-5.627 (revisado), e 2009-6.000 (estimado). ¹¹Incluindo produção documentada da produção artesanal local.

▪ Prata

A prata é um metal branco, maleável e dúctil que apresenta elevado peso específico 10,5 g/mL. Funde-se a 962 °C [59] e é insolúvel em ácido clorídrico e ácidos sulfúrico e nítrico diluídos [60]. É o metal de maior condutibilidade elétrica e calorífica. Por isso, é utilizado na fabricação de dispositivos condutores, no entanto, a indústria dá preferência ao cobre, por ser mais econômico.

A prata nativa aflora em superfícies rochosas e é encontrada principalmente na argentita, bromargirita, cerargirita, proustita e galena (sulfureto de chumbo). Todas as galenas contêm entre 0,01 e 0,05 % de prata, mas só recebe, o nome de argentíferas quando seu teor supera 0,5 %.

Atualmente, processa-se o metal por amalgamação, cianetação ou como subproduto da metalurgia do cobre e do chumbo. A prata obtida industrialmente é quase sempre impura, com 1 a 2 % de outros metais, como cobre e chumbo.

Em 2009, a produção mundial de prata foi de 21.800 t, um aumento de 500 t do ano anterior (21.300 t - 2008) (Tabela 10) [74].

O Peru foi o país que liderou a produção mundial de prata com 3.874 t. O México (3.554 t), a China (2.900 t), a Austrália (1.635 t) e a Rússia (1.400 t) também tiveram produções

significativas e estão entre os cinco países que mais mineraram prata em 2009. Regionalmente, a produção de prata teve um aumento de 10 % na Ásia (de 3.630 t em 2008 para 4.000 t em 2009) e de 8 % na América Latina (de 6.700 t em 2008 para 7.260 t em 2009) (Tabela 10) [74].

O Brasil produziu a mesma quantidade de prata do ano anterior, 37 t. Este valor representa menos de 0,2 % do total mundial (Tabela 10) [74].

A produção de prata a partir de minas primárias aumentou 7 %, (de 6.200 t em 2008 para 6.650 t em 2009). Já a obtenção de prata como um subproduto da mineração de ouro aumentou 21 %; e a prata obtida a partir de metais base ficou inalterada [75].

Tabela 10 - Produção mundial de prata por país^{1,2}
(adaptado de Brooks, 2001 [74])

País	Produção Mundial (t)				
	2005	2006	2007	2008	2009
Peru	3.206	3.471	3.494	3.686	3.854
México	2.894	2.970	3.135	3.236	3.554
China^e	2.500	2.600	2.700	2.800	2.900
Austrália	2.417	1.727	1.879	1.926	1.635
Rússia^e	1.350 ⁵	1.250	1.200	1.300	1.400
...					
Brasil⁴	38	30	36	37 ^r	37 ^P
...					
Total	20.800	20.300	21.000 ^r	21.300	21.800

^eEstimado. ^PPreliminar. ^rRevisado. ...Continua

¹Totais mundiais, dados dos Estados Unidos e dados estimados foram arredondado para três dígitos significativos.

²Esta tabela contém dados de minério e contratos produzidos. A tabela inclui dados disponíveis em 19 de agosto de 2010.

⁴Valor reportado.

⁵Rincludo as seguintes quantidades, em kg, identificado como prata secundária: 2005-43.000 (revisado), 2006-39.000 (revisado), 2007-2008-32.000 (revisado), e 2009-32.000.

Tratamento

Em geral, os métodos de tratamento de REEE podem ser resumidos em 3 etapas, sendo elas:

1. Pré-tratamento:

Nesta etapa ocorrem os processos de desmontagem que, em geral, é feito através do desmantelamento manual. Os componentes são separados antes de serem encaminhados para as próximas etapas de modo a otimiza-las [3].

2. Beneficiamento/Concentração:

Nesta etapa ocorre o beneficiamento da sucata eletroeletrônica. São utilizadas operações unitárias de tratamento de minérios como: cominuição em moinhos, classificação granulométrica, separação magnética e eletrostática, separação em meio denso, flotação, entre outros, de modo a concentrar os materiais de interesse.

- Cominuição

A sucata é moída com o intuito de reduzir o tamanho e também promover a liberação dos materiais que a compõem [11,76,77]. Para isso podem ser utilizados moinhos de facas, martelos e rolos [78].

- Classificação granulométrica

O material é passado por peneiras com diferentes aberturas de modo a avaliar se há o acúmulo de uma determinada fração em uma granulometria específica [78].

- Separação magnética

São utilizados equipamentos capazes de retirar da sucata previamente cominuída os materiais magnéticos. Para isso podem ser utilizados separadores magnéticos com diferentes intensidades e o material resultante pode ser classificado em ferromagnético, paramagnético e diamagnéticos [79].

- Separação eletrostática

Na separação eletrostática os materiais são separados segundo suas propriedades elétricas. Ao fim do processo são classificados em condutores, mistos e não condutores [76].

- Processamento pirometalúrgico

Este tipo de tratamento utiliza altas temperaturas para degradação do material polimérico e concentração de uma fase metálica. Já os materiais cerâmicos ficam concentrados na escória [7,8]. No entanto, os processos pirometalúrgicos apresentam como desvantagem a liberação de substâncias gasosas tóxicas provenientes da queima dos polímeros, como dioxinas e furanos.

- Processamento hidrometalúrgico

Técnicas hidrometalúrgicas e biohidrometalúrgicas serão discutidos em tópicos exclusivos (1.2, pág. 28 e 1.3, pág. 32, respectivamente). Isso porque a extração sólido/líquido é um dos processos de tratamento de REEE mais estudados e a

biohidrometalúrgica tem ganhado destaque nas últimas décadas por apresentar vantagens em relação ao processamento pirometalúrgico e também ao hidrometalúrgico convencional.

3. Recuperação/Refino.

No refino os materiais são recuperados por diversas técnicas por exemplo: extração por solvente, precipitação, refino eletrolítico.

- Extração por solvente

Neste processo são utilizados solventes orgânicos numa interface líquido/líquido de modo a se recuperar os metais de forma seletiva [80]. Após o contato da solução rica em metais com o solvente orgânico, o(s) metal(is) de interesse interagem resultando em duas fases: o extrato (solvente mais o metal agregado) e fase aquosa (solução residual) [81].

Após o processo de extração, onde a fase orgânica (solvente) é carregada com o metal de interesse que estava na fase aquosa, deve ser realizada a re-extração, onde o metal carregado na fase orgânica é devolvido para uma nova solução aquosa e o solvente é regenerado [82].

- Precipitação/Cementação

Neste processo ocorrem reações químicas de dupla troca entre o metal solúvel e uma substância química gerando um sólido deste metal. Quando um metal é utilizado para precipitar um segundo metal (através de reações de oxirredução ou reações eletroquímicas) este processo é mais conhecido como cementação [83].

- Eletroobtenção/ Eletrorecuperação

A eletroobtenção é utilizada para a purificação metálica onde um sal metálico em solução sofre redução através de um catodo usando corrente contínua (densidade de corrente por área). A eletroobtenção é um processo realizado com eletrólitos aquosos ou sais fundidos [74,76].

Na Figura 4 tem-se um diagrama geral dos vários processos de tratamento para PCIs.

Figura 4 - Diagrama geral dos vários processos de tratamento de PCI (adaptado de Oliveria, 2012 [85])

1.2 Hidrometalurgia

Os processamentos hidrometalúrgicos são processos que envolvem a interface líquido/sólido. Em geral, ocorre a lixiviação da sucata pelo agente lixiviante (pode ser ácido ou básico) e a consequente dissolução dos metais. Pode ser utilizada uma combinação de agentes lixiviantes de tal forma a se obter uma lixiviação seletiva dos materiais de interesse [76].

1.2.1 Técnicas

São inúmeras as técnicas hidrometalúrgicas que podem ser utilizadas. Na Figura 5 tem-se um fluxograma com as técnicas de hidrometalurgia que podem ser aplicadas tratamento de resíduos eletroeletrônicos [23].

Figura 5 - Fluxograma de técnicas hidrometalúrgicas para tratamento de REEE (adaptado de Pant *et. al.*, 2012 [23])

Extração sólido/líquido

A extração sólido/líquido, também conhecida por lixiviação, está baseada no princípio da solubilização de componentes presentes no sólido através do contato com um agente lixiviante [80].

Os fenômenos envolvidos nesse processo podem ser de dissolução, dessorção, complexação além de processos de transporte de massa e, podem ser afetados por diversos

Dentre os agentes de lixiviação utilizados no processo de reciclagem de PCIs os ácidos são os mais utilizados e sua concentração depende de qual metal deseja-se solubilizar. Em geral os metais básicos são solubilizados em meios ácidos não muito concentrados, meio no qual não ocorre a dissolução dos metais nobres [85].

A solubilização do cobre, por exemplo, pode ocorrer tanto em meio nítrico quanto sulfúrico ou clorídrico, com ou sem a adição de um agente oxidante. Outros metais também se dissolvem, total ou parcialmente, na presença destes ácidos (como o níquel, o alumínio, o estanho, o chumbo e a prata). No entanto, alguns metais apresentam baixa solubilidade em determinados meios, por exemplo o chumbo na presença de ácido sulfúrico e a prata em meio de ácido nítrico (Figura 8) [85].

Figura 8 - Fluxogramas de processamento hidrometalúrgico de PCI, utilizando lixiviantes diferentes: a) Ácido nítrico; b) Ácido Clorídrico; e c) Ácido Sulfúrico [85]

1.2.2 Aplicação

Existem inúmeras pesquisas que investigam a recuperação de metais a partir de resíduos eletroeletrônicos através de hidrometalurgia: Deveci et al. (2010) obteve 98 % de extração de Cu a partir de PCs provenientes de aparelho de televisão utilizando como agente lixiviante $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ [87]; Ilyas et al. (2010) estudou a recuperação de Au, Ag e Cu utilizando diversos agentes lixiviantes como tiouréia, água régia e ácido sulfúrico, obtendo 100 % de extração de Ag e Cu utilizando tiuréia e água régia, de Au e Cu utilizando água régia, e de Cu utilizando ácido sulfúrico [88]; Kinoshita et. al. (2003) utilizou lixiviação em ácido nítrico e obteve extrações acima de 90 % para Cu e Ni [89]; Oh et al. (2003) obteve recuperação maior que 95 % para Cu, Fe, Zn, Ni e Al quando utilizou H_2SO_4 e H_2O_2 para lixiviar placas de circuito impresso [90]; Já Mecucci & Scott (2002) realizaram lixiviação em meio nítrico e obtiveram extrações maiores que 95 % para Pb e Cu [54].

1.3 Biohidrometalurgia

A ativa participação dos microrganismos nos processos geoquímicos permitiu o desenvolvimento de processos tecnológicos, englobados sobre o nome genérico de biohidrometalurgia. Estes processos são baseados em interações químicas e/ou físicas entre os microrganismos e seus subprodutos e o substrato [91].

Dentre os referidos processos encontra-se a biolixiviação, onde os metais provenientes de fontes inorgânicas (como minerais, por exemplo) são solubilizados através da ação de microrganismos [92].

Apesar da recente aplicação da biolixiviação em tratamento de resíduos eletroeletrônicos, esse método é utilizado desde 1700, quando a lixiviação em pilhas foi estabelecida comercialmente em minas de extração de cobre. Entretanto, a participação dos microrganismos no processo não era sabida [91,93].

No final do século XIX, foram iniciados estudos que demonstraram a possibilidade das bactérias sobreviverem obtendo energia a partir da oxidação de substratos inorgânicos e assim fixar gás carbônico atmosférico. Durante o século XX, as pesquisas na área foram aprofundadas e a participação efetiva dos microrganismos na lixiviação de minérios foi comprovada [91,93].

Atualmente, a biolixiviação de minérios é empregada em escala industrial principalmente para a obtenção de cobre e ouro [16]. Entretanto, também pode ser utilizada

para a recuperação de outros metais a partir de minérios ou rejeitos com baixo teor, como: urânio, cobalto, molibdênio, níquel e chumbo [17].

Sabe-se que já na década de 70, cerca de 18% da produção de cobre nos Estados Unidos adveio de processos biolixiviativos [91]. Hoje em dia, estima-se que em torno de 15% da produção mundial de cobre a partir de rejeitos e minérios cominuídos seja realizada através de biolixiviação [94].

Recentemente, a lixiviação de metais de fontes secundárias através da ação de microrganismos tem sido extensivamente pesquisada e vem apresentando resultados promissores. Entre os resíduos utilizados como matéria-prima encontram-se: lodo proveniente de plantas de galvanização [95], cinzas [96–100], sedimentos [101], pilhas e baterias [102–109] resíduos eletroeletrônicos [110–119], catalisadores [120–123], resíduos metálicos mistos (“Fine Shredder Residues”) [124], lama vermelha [125,126], rejeito da fundição de cobre [111,127], solo [128,129].

A biolixiviação tem sido vista como uma das tecnologias mais promissoras para o tratamento e recuperação de metais a partir de resíduos eletroeletrônicos [130]. Pois é considerado um processo de baixo custo tanto de instalação quanto de operação, apresenta baixo consumo energético e não utiliza reagentes tóxicos [131,132].

Entretanto, a concentração de resíduo (densidade de polpa) utilizada até o momento nos ensaios de biolixiviação de resíduos eletroeletrônicos ainda é reduzido. Provavelmente devido à toxicidade que alguns metais quando em excesso apresentam aos microrganismos [115,131]. Além da densidade de polpa outros fatores devem ser levados em consideração, como: presença de substâncias tóxicas, tamanho da partícula e área superficial do material a ser lixiviado, adaptação prévia dos microrganismos, temperatura, pH, potencial de oxirredução (Eh), O₂ e CO₂ disponível, quantidade de nutrientes e a forma como os metais estão presentes (óxidos, sulfetos, forma metálica). Assim, é necessário conhecer as propriedades e características do resíduo para poder determinar qual o melhor microrganismo e condições a serem utilizadas.

1.3.1 Mecanismos de Biolixiviação

Na biolixiviação tradicional de minérios sulfetados, a reação de oxidação é catalisada pela ação dos microrganismos (MOOS) capazes de oxidar Fe²⁺ e/ou compostos sulfurados (Equação 1, reação geral do processo).

Equação 1

A oxidação do sulfeto metálico pela ação bacteriana pode ocorrer através de dois mecanismos: direto e indireto.

Na lixiviação direta ocorre uma interação entre a bactéria (sistema enzimático) e a superfície do sulfeto mineral sem a formação de sulfato férrico. Em um primeiro momento, a adesão dos microrganismos ao substrato ocorre através de forças de interações do tipo Van der Waals. O contato do MOOS com a superfície do substrato intensifica a formação de compostos extracelulares produzidos pela bactéria, os exopolissacarídeos (EPS). As bactérias inicialmente aderidas passam a se reproduzir e a formar micro colônias, que por sua vez recobrem o material como um filme em multicamadas, conhecido como biofilme [133].

As reações que ocorrem no mecanismo direto estão representadas na Equação 2 e Equação 3.

Já na lixiviação indireta a oxidação do sulfeto mineral é ocasionada pela ação do íon Fe^{3+} , conforme Equação 4.

O íon Fe^{2+} é reoxidado a Fe^{3+} através da ação das bactérias (Equação 5) e o íon Fe^{3+} regenerado retroalimenta a Equação 4.

Os mecanismos direto e indireto podem ocorrer simultaneamente. Assim, o ácido formado na reação de oxidação do enxofre elementar através do mecanismo direto (Equação 3) contribui para a solubilização do sulfeto metálico através do mecanismo indireto demonstrado na Equação 6.

Entretanto, atualmente, acredita-se que durante o processo de biolixiviação apenas o Fe^{3+} e os prótons são tidos como os agentes responsáveis pela dissolução do sulfeto metálico,

cabendo às bactérias apenas a regeneração do Fe^{3+} e/ou prótons. Além disso, a reação de oxidação dos sulfetos metálicos irá depender das características da sua estrutura eletrônica. Assim, os sulfetos metálicos podem ser divididos em dois grupos [133]:

1. Sulfetos metálicos capazes de transferir elétrons diretamente do metal que o compõe para o íon Fe^{3+} e, após uma série de reações de oxidação e perda de elétrons, há a quebra da ligação química entre o metal e o enxofre e a formação de tiosulfato. Nesse grupo estão incluídos, por exemplo, FeS_2 (pirita), MoS_2 (molibdenita) e WS_2 (tungstenita).

As reações que ocorrem neste processo de dissolução oxidativa da pirita estão descritas na Equação 7 (reação química, formação do tiosulfato), na Equação 8 (reação biológica, regeneração do tiosulfato e/ou Fe^{3+}) e na Equação 9 (oxidação alternativa do tiosulfato)

2. Sulfetos metálicos parcialmente solúveis em ácidos uma vez que os elétrons da camada de valência podem ser “roubados” tanto pelo Fe^{3+} quanto por prótons quebrando a ligação entre o metal e o enxofre.

Nas reações que ocorrem nesse processo o metal é solubilizado total/parcialmente em ambiente ácido e também pode ocorrer a oxidação pela ação do íon Fe^{3+} , na reação há a formação de polissulfeto que pode ser solubilizado através da ação de microrganismos ferro ou sulfuro-oxidantes (Equação 10, Equação 11 e Equação 12, respectivamente).

O processo de biolixiviação de resíduo eletroeletrônico é similar ao de sulfetos convencionais. Onde o íon Fe^{2+} é oxidado através da ação de bactérias acidófilas (por exemplo: *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*) para regeneração do íon Fe^{3+} conforme Equação 5, já descrita [131]. Entretanto, nos resíduos eletroeletrônicos não há a presença de sulfetos metálicos, assim, a ação microbiana está voltada para a oxidação e regeneração do Fe^{3+} (Equação 13).

O íon Fe^{3+} é um agente oxidante forte (0.77V) capaz de oxidar e solubilizar os metais presentes no resíduo (Equação 14) [115].

Assim, após a dissolução do metal através da oxidação, o íon Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} que por sua vez é utilizado como fonte de energia para a bactéria e regenerado a Fe^{3+} alimentando o ciclo Fe^{2+} - MOOS - Fe^{3+} .

Em geral o resíduo eletroeletrônico apresenta caráter alcalino contribuindo para o aumento do pH e, por consequência, facilita a precipitação de ferro como $Fe(OH)_3$ (Equação 15). A presença de hidróxido férrico combinado com o íon solúvel NH_4^{+} pode resultar na formação do precipitado amônio-jarosita (Equação 16) [134]. Entretanto, a formação de jarosita pode ocorrer também em presença de outros íons, como Na^{+} , K^{+} .

Todavia, sabe-se que alguns microrganismos são capazes de produzir e excretar subprodutos metabólicos como exopolissacarídeos, aminoácidos e proteínas que ajudam na dissolução dos metais [135]. Entre eles, há ácidos orgânicos solúveis de baixo peso molecular que além de acidificar o meio também agem como agentes quelantes auxiliando na solubilização dos metais [130,135].

As reações envolvidas neste processo de dissolução dos metais abrangem reações de redução catódica dos prótons de hidrogênio (Equação 17), oxidação anódica do metal

(Equação 18) e a formação de complexos estáveis entre o radical do ácido orgânico e o metal (Equação 19, Equação 20 e Equação 21) [130].

Diferentemente do processo convencional de biolixiviação no qual bactérias autotróficas são os principais microrganismos atuantes, na dissolução dos metais por ácidos orgânicos os microrganismos heterotróficos como fungos e algumas bactérias possuem o papel principal. Eles são capazes de metabolizar diferentes ácidos, como: o ácido málico, láctico, oxálico, cítrico, fumárico, cetoglutárico, succínico e pirúvico [136]. Entre os principais fungos utilizados encontram-se os gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* em especial, as espécies *A. niger* e *P. simplicissimum*. Dentre as bactérias os principais gêneros são os *Bacillus* e *Pseudomonas* [23,115].

Pesquisas recentes tem demonstrado que a ação dos ácidos no processo de biolixiviação influencia na taxa de solubilização do metal [115,130,137]. Segundo Saidan *et al.* (2012), em pH 2, ácidos orgânicos biometabolizados promovem melhor dissolução do cobre proveniente de placas de circuito impresso quando comparado com ácido sulfúrico resultante da ação bacteriana. Já em pH menor que 1,5 o ácido sulfúrico apresenta melhores resultados [130].

1.3.2 Microrganismos

Inúmeras bactérias acidófilas possuem a capacidade de oxidar Fe e/ou S, no entanto as mais importantes são: a *Acidithiobacillus ferrooxidans*, a *Acidithiobacillus thiooxidans* e a *Leptospirillum ferrooxidans*. Dentre os microrganismos capazes de oxidar o Fe, a *Acidithiobacillus ferrooxidans* foi a primeira espécie microbiana descoberta capaz de realizar a oxidação e solubilização de sulfetos minerais, sendo um dos principais microrganismos

utilizados na biolixiviação convencional de minerais sulfetados. Outras bactérias acidófilas do gênero *Acidithiobacillus*, principalmente a espécie *thiooxidans*, e também a bactéria *Leptospirillum ferrooxidans* também são comumente utilizadas nos processos tradicionais. Mas outros microrganismos podem ser utilizados, como: *Sulfolobus acidocaldarius*, *Metallogenium sp.*, *Gallionella sp.*, *Leptothrix sp.*, *Crenothrix sp.* e *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Além disso, diferentes espécies podem ser empregadas ao mesmo tempo através de uma interação cooperativa que promove benefícios mútuos [93,110,117,138,139].

▪ *Adicidithiobacillus*

O gênero *Acidithiobacillus*, também conhecido como *Thiobacillus*, foi descoberto em 1902 por Nathanson. As bactérias deste gênero se apresentam na forma de bastonetes com extremidades arredondadas, com diâmetro de 0,4 a 0,8 μm e comprimento de 0,9 a 2 μm . São gram negativas, mesófilas e quimiolitotróficas⁴. Algumas espécies possuem um flagelo ou agrupamentos de flagelos polares, ou ainda podem apresentar arranjos peritriciosos com flagelos uniformemente distribuídos). Estas organelas interferem na adesão das células sobre as superfícies [93].

Alguns MOOS do gênero *Acidithiobacillus* são capazes de obter energia através da oxidação do enxofre, da redução de compostos inorgânicos de enxofre, ferro e outros elementos em seu estado reduzido. Assim, catalisam o processo de oxidação natural que, normalmente, é lento [93].

As *Acidithiobacillus ferrooxidans* são capazes de satisfazer suas necessidades energéticas através da oxidação de Fe^{2+} e de compostos reduzidos de enxofre e de sulfetos minerais [93]. A possibilidade de utilizar esta bactéria em processos biohidrometalúrgicos está condicionada a sua resistência as altas concentrações metálicas dos licores de lixiviação [93,140]. A tolerância desse MOOS aos cátions metálicos podem ser atribuída a habilidade das células excluírem os cátions da sua estrutura interna [93].

As *Acidithiobacillus thiooxidans* são bactérias capazes de reduzir enxofre elementar a sulfato. O enxofre também pode ser produzido a partir da oxidação de sulfeto que é novamente reduzido a H_2S durante o metabolismo do organismo redutor de enxofre, completando um ciclo anóxico de enxofre [141].

As duas espécies são bastante parecidas, sendo a principal diferença entre elas a incapacidade da *A. thiooxidans* de obter energia a partir da oxidação do Fe^{2+} [142].

⁴ Organismos capazes de obter energia a partir de material inorgânico

- *Leptospirillum ferrooxidans*

Bactérias do gênero *Leptospirillum* são gram negativas, aeróbias, mesófilas, quimiolitotróficas que obtêm energia através da oxidação de Fe^{2+} [93].

As *Leptospirillum ferrooxidans* possuem forma de espirilo, apresentam um único flagelo polar e suas dimensões variam de 0,2 a 0,4 μm por 0,9 a 1,1 μm [142] (Figura 9).

Figura 9 - Micrografia eletrônica de transmissão de células de *Leptospirillum ferrooxidans*: a) com formato levemente curvado; e b) em formato de S [143]

1.3.3 Aplicação

Apesar de crescente o número de estudos envolvendo a aplicação da biolixiviação para tratamento e recuperação de metais a partir de fontes secundárias ainda é parco. Entre os resíduos pesquisados encontram-se pilhas e baterias, placas de circuito impresso e resíduos eletroeletrônicos de uma maneira geral. Na Tabela 11 encontram-se sumarizados alguns trabalhos, nela há também o nome dos autores, técnica, resíduo e microrganismos utilizados.

A biolixiviação para tratamento de resíduos eletroeletrônicos ainda não é aplicada comercialmente, entretanto há em execução na Europa um projeto integrado para o desenvolvimento da biotecnologia (BioMinE), cujo objetivo é proporcionar aos países europeus uma forte estrutura de pesquisa e desenvolvimento através do estímulo de trabalhos conjuntos entre os laboratórios de pesquisa e usuários finais. Desta forma, pretende-se favorecer o surgimento de processos biohidrometalúrgicos inovadores não só de minérios, mas também de fontes secundárias [16].

No Brasil, as recentes legislações têm impulsionado as pesquisas de tratamento e recuperação de metais a partir dos resíduos eletroeletrônicos, mas os estudos ainda são diminutos.

Entretanto, vê-se na biolixiviação um futuro promissor no que tange a recuperação de metais a partir de fontes secundárias, uma vez que sua aplicação é econômica, ambiental e legalmente favoráveis.

Tabela 11 - Estudos de biolixiviação de resíduo eletroeletrônico

Resíduo	MOOS	Técnica	Referência
Baterias de íons de lítio	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> e <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ▪ <i>Acidithiobacillus sulfo-oxidante</i> e <i>ferro-oxidante</i> 	Frascos agitados	[109] [104]
Baterias Zn-Mn	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Alicyclobacillus</i> sp. e <i>Sulfobacillus</i> sp. 	Frascos agitados	[107]
Baterias Ni-Cd	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> ▪ <i>Acidithiobacillus</i> sp. ▪ <i>Acidithiobacillus</i> sp. 	Frascos agitados Reator Reator contínuo	[144] [102] [103]
PCI	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Acidithiobacillus</i> sp., <i>Gallionella</i> sp e <i>Leptospirillum</i> sp. ▪ <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>, <i>Thermoplasma acidophilum</i>, e <i>Sulfobacillus acidophilus</i> ▪ Bactérias acidófilas ▪ <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ▪ <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ▪ <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> e bactéria acidófila não identificada (código A1TSB) ▪ <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> e <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ▪ <i>Chromobacterium violaceum</i>, <i>Pseudomonas fluorescens</i> e <i>Bacillus megaterium</i> ▪ <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> e <i>Thermoplasma acidophilum</i> 	Frascos agitados Colunas	[114] [145] [146] [112] [137] [116] [119,139] [147] [118]
PCI celular	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Chromobacterium violaceum</i> 	Frascos agitados	[113]
PWB	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> e <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> 	Frascos agitados	[148]
PCI tv	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>, <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> e <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> 	Frascos agitados	[117]
REEE (poeira gerada na moagem)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>, <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>, <i>Aspergillus niger</i> e <i>Penicillium simplicissimum</i>. 	Frascos agitados	[115]
REEE	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Acidithiobacillus</i> sp. E <i>Leptospirillum</i> sp. 	Frascos agitados	[149]

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo a realização de rota hidrometalúrgica (extração sólido/líquido) e biohidrometalúrgica para reciclagem de placas de circuito impresso provenientes de impressoras visando a recuperação de cobre. Para alcançar o objetivo geral mencionado serão estudados os seguintes itens:

- Caracterização das placas de circuito impresso:
 - Quantificação de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos;
 - Análise granulométrica, visualização em lupa binocular, análise microscópica em MEV/EDS, digestão ácida, análise química, perda ao fogo;
- Determinação da composição da fração metálica:
 - Quantificação dos principais metais através de análises químicas;
 - Definição de rota de processamento físico para obtenção de concentrado metálico através de operações unitárias de tratamentos de minérios.
- Estudo do processo de extração sólido/líquido de placas de circuito impresso:
 - Solubilização dos metais em meio sulfúrico;
 - Solubilização dos metais em meio sulfúrico oxidante.
- Estudo do processo de biolixiviação de placas de circuito impresso utilizando cepa mista:
 - Variação dos parâmetros que influenciam no processo de biolixiviação;
 - Comparação entre lixiviação química e biológica.
- Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de extração sólido/líquido e biolixiviação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização e processamento das PCIs

As placas de circuito impresso utilizadas nesta pesquisa são provenientes de impressoras obsoletas.

Fez-se a separação das placas recebidas em 3 grupos:

- placas completas: aquelas que apresentavam todos os componentes;
- placas incompletas: as que não possuíam um ou mais componentes; e
- placas nuas: placas base, apenas com trilhas, pontos de solda e alguns componentes SMD (Surface Mount Device).

Utilizou-se apenas placas completas, a fim de evitar possíveis variações da composição do resíduo após processamento físico.

3.1.1 Identificação e quantificação dos componentes

Fez-se o desmantelamento das PCIs utilizando alicates de ponta, a fim de facilitar a retirada dos componentes presentes e minimizar os danos às placas.

Separou-se os componentes e fez-se a identificação visual dos mesmos agrupando-os em 10 categorias segundo as suas características.

O substrato da placa foi observado em lupa binocular para identificar se a placa é dual-layer ou multi-layer.

Pesou-se os grupos de componentes e calculou-se a porcentagem em massa de cada categoria. Em três categorias não foi possível realizar o cálculo da porcentagem em massa, uma vez que estes componentes também estão parcialmente presentes nas placas nuas impossibilitando, desta forma, chegar a um valor aproximado através da diferença entre a massa da placa desmantelada com componentes residuais e a média de placas nuas.

3.1.2 Processamento físico

O processamento físico envolve técnicas de moagem em diferentes equipamentos com a finalidade de estudar o comportamento e a liberação dos materiais. Segundo Chao *et al.* (2011) a escolha de moinhos é fundamental para que haja liberação e separação física dos componentes das placas [150].

Nesta pesquisa, utilizou-se rota de processamento físico envolvendo uma combinação de moinhos de facas mais martelos. Desta maneira, moeu-se primeiramente as PCIs em

moinho de facas (marca Rone) com grelha de 9 mm seguida por grelha de 6 mm. Continuou-se a moagem em moinho de martelos (Astecma, modelo MDM 18/18) com grelha de 1 mm. Segundo Tuncunk *et al.* (2012) [131], a liberação completa do cobre acontece a partir de granulometria menor que 2 mm uma vez que em partículas maiores pode haver o encapsulamento do Cu nos conectores e também nos pinos dos componentes plásticos.

A fim de concentrar a fração não magnética (NMA), fez-se a separação magnética da amostra após moagem em moinho de martelos com grelha de 1 mm. Utilizou-se separador magnético de tambor via seca (Inbras, modelo HFP-RE 15x12) com a seguinte regulagem: velocidade do rolo magnético = 27 rpm; porcentagem de vibração na alimentação: 25 %.

Na Figura 10, tem-se a rota de processamento e físico utilizada.

Figura 10 - Fluxograma: processamento físico

3.1.3 Ensaios de caracterização

Os ensaios de caracterização envolvem análises químicas e físicas e têm como objetivo a identificação e quantificação dos materiais presentes na PCI.

Análise granulométrica

Através do estudo da granulometria do material é possível analisar o comportamento dos materiais após cominuição. Visa-se identificar uma possível concentração de materiais

específicos em determinadas faixas granulométricas e, caso isso ocorra, optar pela classificação em peneiras como etapa preliminar e/ou substituta da separação magnética.

Fez-se a análise granulométrica das amostras: moída (M), magnética (MA) e não-magnética (NMA), para tanto foram utilizadas peneiras com as seguintes aberturas: 1,000 mm; 0,500 mm; 0,210 mm; 0,125 mm e 0,053 mm. Após permanecerem sob vibração durante 15 min, as amostras foram pesadas e as curvas de distribuição granulométrica construídas.

As amostras de cada fração granulométrica foram lixiviadas em água régia (3:1, HCl:HNO₃) por 24 horas a 25 °C (± 5). Após este período as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo de filtração rápida e o licor foi encaminhado para análise química por ICP-OES para qualificação e quantificação dos metais presentes.

Observação em lupa binocular

Essa análise indica o grau de liberação dos materiais após moagem possibilitando a identificação de partículas mistas e a definição de rotas de moagem. Segundo Tuncuk *et al.* (2012), perdas entre 10 e 35 % na fração metálica podem ocorrer por conta da liberação insuficiente dos metais durante o processo de cominuição [131].

A fim de se identificar partículas mistas e arraste de materiais realizou-se a observação das amostras: moída (M), magnética (MA) e não-magnética (NMA). Visualizou-se também as frações obtidas na análise granulométrica, a fim de verificar a ocorrência de materiais específicos em determinadas frações.

Capturou-se três imagens de cada fração de forma a evitar possíveis erros por se tratar de uma amostra heterogênea. Mesmo trabalhando com amostras previamente quarteadas, o material não apresenta homogeneidade e por isso três frações da mesma amostra foram avaliadas. As imagens foram obtidas com ampliação de 12,5 vezes.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Fizeram-se as análises de MEV/EDS tanto para PCI inteira como para amostras cominuídas com o objetivo de visualizar as camadas e a distribuição dos elementos químicos em cada uma delas.

As imagens foram feitas em três pontos diferentes da PCI. No primeiro, a PCI foi cortada em três locais de modo a avaliar diferentes regiões da placa, conforme Figura 11.

Figura 11 - Amostragem para análise de microscopia eletrônica de varredura: preparação da seção transversal

- 1) No primeiro corte o objetivo era verificar a estrutura/base da PCI, de forma a identificar a quantidade de camadas de cobre e confirmar a presença da fibra de vidro como principal substrato.
- 2) Na segunda amostragem, o corte foi realizado em uma região repleta de SMDs (surface mount components) que são os componentes montados diretamente na placa.
- 3) Na última região, uma peça de circuito integrado foi cortada ao meio e o objetivo era verificar a composição da mesma.

As amostras previamente cortadas foram embutidas em resina epóxi e, posteriormente, foram lixadas e polidas para então serem recobertas por carbono, conforme o procedimento convencional de preparação de seção transversal para a análise microestrutural através de MEV/EDS.

Já para as amostras cominuídas, também foram feitas análises de FRX de forma a corroborar com as análises químicas obtidas por espectrometria de absorção atômica.

Em ambos os casos (placa inteira e cominuída), foram realizadas análises de EDS pontual e por mapeamento.

As análises foram feitas pelo Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica pertencente ao CETEM – RJ, utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo quanta 400 da marca FEI acoplado com EDS modelo Xflash 4030 da Bruker.

Digestão ácida

A digestão ácida ocorreu em três etapas. Na primeira, 5 g de amostra de PCI cominuída foram colocadas em contato com HNO_3 na proporção de 1:10 (sólido:líquido), a mistura permaneceu por 24 h a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (± 5).

Após o tempo estabelecido, foi adicionado HCl na proporção de 1:3 (HCL: HNO_3). A amostra foi aquecida a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (± 10) até completa dissolução de todas as peças metálicas. A mistura foi filtrada em papel de filtração de velocidade rápida, o resíduo foi seco durante 48 horas a $36\text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente pesado. A solução ácida foi transferida para um balão de 250 mL, adicionado mais 20 mL de HCl e encaminhado para análise química.

A fração não solubilizada, que ficou retida no papel filtro, foi submetida a uma nova lixiviação com ácido nítrico 10 M numa relação sólido/líquido de 1:5 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (± 5). Após 24 horas, a solução foi filtrada em papel de filtração de velocidade lenta, o papel foi pesado e o sobrenadante recolhido para posterior análise química. O objetivo da digestão em ácido nítrico foi verificar a presença de prata ou outros metais remanescentes no extrato lixiviado resultante da primeira digestão.

Realizou-se análise química por espectrometria de emissão ótica por indução de plasma acoplado (ICP-OES) em equipamento marca Agilent modelo axial 710, a fim de quantificar a concentração dos metais presentes nos licores de lixiviação provenientes da digestão em digestão ácida (amostras M, MA e NMA). Determinou-se a concentração dos seguintes metais: cobre (Cu), estanho (Sn), ferro (Fe), alumínio (Al), zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb), bário (Ba), cálcio (Ca) e prata (Ag).

Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo tem por objetivo a quantificação de material polimérico e cerâmico que é calculada através de balanço de massa associando-se os resultados obtidos na digestão ácida.

Para este ensaio utilizou-se navículas de porcelana sem vitrificação com capacidade para 1 a 2 g de amostra (este valor varia com a densidade do material). As navículas com as amostras foram levadas ao forno tipo mufla a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Analisou-se as frações magnética (MA), não-magnética (NMA) e moída (M).

Após a perda ao fogo, o material não volatilizado na navícula corresponde aos materiais cerâmicos presentes na fração estudada, uma vez que o resíduo é proveniente do ensaio de digestão ácida e a fração metálica foi solubilizada na mesma. Assim, a diferença entre a massa de material inicial e do material calcinado corresponde ao material polimérico presente na placa de circuito impresso.

3.2 Processamento Hidrometalúrgico: Extração sólido/líquido

Nos ensaios de extração sólido/líquido, utilizou-se frações de 160 +/- 5 g previamente quarteadas do material não-magnético (NMA).

A rota hidrometalúrgica proposta foi composta de duas etapas sequenciais de extração sólido/líquido de forma a obter ao final um concentrado de cobre, sendo elas: lixiviação em meio sulfúrico e lixiviação em meio sulfúrico oxidante [151].

3.2.1 Meio sulfúrico

Realizou-se a primeira etapa da lixiviação em meio sulfúrico mantendo uma fração de material não-magnético (NMA), em contato com solução de ácido sulfúrico 1 M na proporção 1:10 (160 g de resíduo: 1,6 L de ácido sulfúrico), sob agitação magnética e aquecimento (75 °C), por 4 horas (Figura 12). Durante o referido período acompanharam-se possíveis variações de pH e fez-se o controle da temperatura.

Figura 12 - Esquema dos ensaios de extração sólido/líquido

Após 4 horas de lixiviação, filtrou-se imediatamente a solução utilizando papel de filtro quantitativo previamente pesado de modo a interromper imediatamente a reação. No dia subsequente, a solução foi novamente filtrada utilizando o mesmo papel de filtro da primeira

filtração. Após cada filtração, lavou-se o papel de filtro com água destilada para evitar que o resíduo continuasse reagindo.

O sobrenadante foi recolhido, diluído, acidificado e encaminhado para análise química por ICP-OES. Já o resíduo foi levado à estufa a 60 °C por 24 h e, posteriormente, foi utilizado na etapa da extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante (Figura 13).

Figura 13 - Esquema do ensaio de extração sólido/líquido H_2SO_4

3.2.2 Meio sulfúrico oxidante

O resíduo (material não lixiviado) obtido após a etapa de extração sólido/líquido em meio sulfúrico foi submetido ao ensaio extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante, com ácido sulfúrico 1 M e nas mesmas condições de temperatura (75 °C), tempo (4 horas) e relação sólido/líquido (1:10) utilizadas na etapa anterior. No entanto, adicionou-se 240 mL de peróxido de hidrogênio durante as 4 horas de lixiviação, sendo que eram acrescentados 30 mL a cada 30 minutos.

Utilizou-se o mesmo aparato experimental empregado na etapa de extração sólido/líquido em meio sulfúrico (Figura 12) e segundo as etapas apresentadas na Figura 14. Ao final do processo fez-se a filtração com papel de filtro de velocidade rápida e o sobrenadante foi diluído, acidificado e encaminhado para análise química.

Figura 14 - Esquema do ensaio de extração sólido/líquido $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

Esta etapa ocorreu em meio oxidante visando a dissolução do cobre, uma vez que este apresenta baixa solubilidade em ácido sulfúrico de acordo com o Diagrama de Pourbaix (Figura 15, destaque em verde).

Figura 15 - Diagrama de Pourbaix: sistema Cu-H₂O, 75 °C, Software HSC Chemistry 7.1

Os sobrenadantes obtidos após ambos os ensaios de extração sólido/líquido (licores de lixiviação) foram analisados por espectrometria de emissão ótica por indução de plasma (ICP-OES), marca Agilent, modelo axial 710. Determinou-se a concentração de alumínio (Al), chumbo (Pb), cobre (Cu), estanho (Sn), ferro (Fe), níquel (Ni), zinco (Zn).

Na Figura 16, tem-se o fluxograma completo do processamento hidrometalúrgico que inclui as etapas de extração sólido/líquido em meio sulfúrico e em meio sulfúrico oxidante.

Figura 16 - Fluxograma do processamento hidrometalúrgico: extração sólido/líquido

3.3 Processamento Biohidrometalúrgico

3.3.1 Adaptação microbiológica ao substrato

Aquisição da cepa

Neste estudo utilizou-se uma cepa mista cedida pelo Prof. Stoyan Gaydardzhiev (docente da Universidade de Liège, Bélgica) proveniente da Universidade de Sophia (Bulgária) composta pelos seguintes microrganismos: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*.

Os ensaios envolvendo microrganismos foram desenvolvidos no Laboratório de Transformação Mineral e Reciclagem, pertencente ao Departamento de Engenharia Mineral, de Materiais e Ambiental (GEMME) da Universidade de Liège, Bélgica.

Inoculação e Adaptação

O meio de cultura utilizado tanto para inoculação quanto para adaptação foi o 9K cuja composição encontra-se na Tabela 12. Os sais basais foram dissolvidos em 700 mL de água deionizada e a solução foi esterilizada em autoclave por 30 min a 120 °C e 1 atm. Já o sulfato ferroso foi solubilizado em 250 mL de água deionizada previamente auto clavada e acidificada (pH = 1,8) e a solução foi esterilizada por filtração utilizando membrana de 0,2 µm.

As duas soluções (de sais basais e de sulfato ferroso) foram transferidas para um balão volumétrico de 1 L, o volume foi aferido com água deionizada previamente esterilizada e o pH corrigido para 1,8 com ácido sulfúrico P.A.

Tabela 12 - Composição do meio de cultura 9K [152]

	Constituinte	Massa (g/L)
Sais basais	(NH ₄) ₂ SO ₄	3
	KCl	0,1
	K ₂ HPO ₄	0,5
	MgSO ₄ .7H ₂ O	0,5
	Ca(NO ₃) ₂	0,01
Fonte de energia	FeSO ₄ .7H ₂ O	44,2

Fez-se a inoculação e adaptação das bactérias em erlenmeyer utilizando um agitador rotativo com temperatura controlada (150 rpm, 36 °C). A adaptação ocorreu em etapas: primeiramente 0,5 % de material processado foi posto em contato com a cepa. Assim que o Eh da solução atingiu valor igual ou superior a 600 mV, uma nova inoculação foi realizada, mas agora com 1 % de densidade de polpa e assim sucessivamente, conforme Figura 17.

Figura 17 - Adaptação bacteriana

Na adaptação, as células dos MOOS respondem à presença de um estímulo com alguma alteração de sua constituição bioquímica. Um aspecto característico típico deste fenômeno é que ao remover os estímulos as células retornam para sua condição original [93].

Apesar de possuir resistência a altas concentrações de metais, por exemplo 55 kg/m^3 de Cu, alguns metais podem atuar como bactericidas causando a morte dos MOOS enquanto outros podem ser bacteriostáticos inibindo o crescimento bacteriano [93].

3.3.2 Produção de biofilme

Após adaptado, o inóculo foi colocado em um fermentador que trata-se de uma espécie de reator no qual há anéis de cerâmica e insuflação de ar que facilitam/promovem a geração de biofilme, conforme Figura 18.

Figura 18 - Esquema do fermentador utilizado

Inicialmente adicionou-se no fermentador meio de cultura 9K e 10 % em volume de inóculo previamente adaptado em frascos agitados. Corrigiu-se o pH diariamente utilizando-se ácido sulfúrico PA até 1,8. Sempre que a solução alcançava valores de Eh maiores que 600 mV, 50 % do volume era retirado e utilizado como inóculo nos ensaios de biolixiviação, e a mesma quantidade era repostada com meio de cultura 9K.

3.3.3 Testes de Biolixiviação

Testes Bióticos

Os testes bióticos foram realizados com as bactérias previamente adaptadas em reatores de vidro e o volume total da fração líquida foi de 500 mL. Foram realizados 5 testes com condições diferentes e utilizados os seguintes parâmetros:

Condições:

- Densidade de polpa = 2 % e 3 % (em massa)

A densidade de polpa é calculada através da Equação 22, onde: m = massa em gramas de PCI inicial; e V = volume total em mililitros da solução inicial.

$$D_{polpa} = \frac{m_{(g)}}{V_{(mL)}}$$

Equação 22

- Inóculo = 30 %, 50 % e 100 % (em volume)
Utilizou-se inóculo fresco proveniente do fermentador em todos os ensaios e variou-se a concentração com o objetivo de avaliar a influência do mesmo no processo de biolixiviação.
- 9K = 70 %, 50 % e 0 % (em volume)
O meio de cultura foi adicionado aos ensaios para completar o volume quando a quantidade de inóculo foi menor do que 100%.
- Temperatura = 36 °C
Manteve-se a temperatura em 36 °C a fim de se garantir a temperatura ótima de crescimento dos MOOS utilizados [153]. Para isso os ensaios foram realizados em reator de vidro encamisado acoplado ao banho termostático.
- Rotação = 3 (agitação mecânica)
Utilizou-se um agitador mecânico da marca IKA, modelo RW16 basic, que foi colocado na posição 3. A agitação foi mantida constante em todos os ensaios com exceção no momento de retirada de amostra, no qual o equipamento era desligado e parte das partículas em suspensão decantavam. Este procedimento fez-se necessário tanto para evitar a perda de resíduo (PCI) durante a amostragem, quanto para poder completar com água deionizada e auto clavada o volume de líquido evaporado de um dia para o outro.
- Suprimento de ar
A injeção de ar foi mantida constante em todos os ensaios e para isso utilizou-se uma bombinha de aquário, visto que os MOOS utilizados são aeróbicos. Além disso, sabe-se que com a injeção de ar ocorre a facilitação do processo de oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} através da rota química.
- Amostragem = 5 mL (diária)
Em todos os dias de ensaio, foram retirados 5 mL de amostra dos quais: 2 mL eram direcionados para análise de Fe^{2+} (titulação); 2 mL para análise dos demais metais (AAS); e o 1 mL restante foi mantido sob refrigeração como contraprova.

Controle:

- pH

Monitorou-se o pH durante todo o ensaio e o mesmo foi mantido constante ($1,8 \pm 0,5$) [91] através da utilização de um sistema de injeção automática no qual o eletrodo de pH era mantido mergulhado na solução e ligado a um controlador (Consort, modelo R305) que por sua vez conectava-se a uma bomba de diafragma (ProMinent, modelo gamma/L). A partir da bomba, duas mangueiras de silicone sugavam ácido sulfúrico (PA) de um reservatório e injetavam no reator.

- Eh

O monitoramento do potencial de oxirredução foi realizado diariamente com o auxílio de um equipamento multiparâmetro portátil da marca WTW, modelo multi 340i.

Durante o processo de biolixiviação há a oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} devido a ação bacteriana. Assim, o aumento no valor de Eh está diretamente relacionado à concentração de Fe^{3+} e indiretamente relacionado à oxidação bacteriana dos íons Fe^{2+} . O potencial de oxirredução é dado pela equação de *Nernst* (Equação 23) e está relacionado com a razão entre os íons de Fe.

$$E_h = E^0 - \left(\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} \right) \cdot \log \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \quad \text{Equação 23}$$

Onde: E_h = Potencial de oxi-redução em V;

E^0 = Potencial padrão: +0,75 V;

R = Constante dos gases (J/mol.K);

T = Temperatura em K;

F = Constante de *Faraday* (J/mol.V);

- Fe^{2+} – por titulometria

Determinou-se a concentração de Fe^{2+} em solução através de titulação com dicromato de potássio (Equação 24). Fizeram-se as análises diariamente e logo após a coleta a fim de se evitar uma possível oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} pela exposição ao ambiente.

$$C_{Fe^{2+}} = M_{Fe} \cdot \frac{(V_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{K_2Cr_2O_7})}{V_{amostra}} \quad \text{Equação 24}$$

Onde: $C_{Fe^{2+}}$ = Concentração de Fe^{2+} na solução em g/L;

M_{Fe} = Massa molar do Fe (55,85 g/mol);

$V_{K_2Cr_2O_7}$ = Volume do dicromato de potássio em mL gasto na titulação;

$N_{K_2Cr_2O_7}$ = Número de equivalente grama do dicromato de potássio (eqg/L);

$V_{amostra}$ = Volume de amostra utilizado na titulação em mL.

- Fe^{3+} – por diferença ($Fe_{total} - Fe^{2+}$)

Calculou-se a concentração de Fe^{3+} através da diferença entre o valor de Fe total obtido no AAS e o valor de Fe^{2+} resultante da titulação.

- Fe_{total} , Cu, Ni e Zn – por AAS

Quantificou-se Fe_{total} , Cu, Ni e Zn através de análise química por espectrometria de absorção atômica - AAS (Analytic Jena, modelo CONTRAA 300 BU). Foram traçadas curvas de extração para os principais elementos.

- Contagem bacteriana – por NMP (Inicial e final)

Fez-se a contagem bacteriana através da técnica de número mais provável (NMP) em placas no primeiro e último dia para avaliar se houve alteração no número de bactérias ativas.

Na Figura 19, tem-se o esquema utilizado nos ensaios de biolixiviação.

Figura 19 - Esquema dos testes de biolixiviação

Após os ensaios os resíduos foram lixiviados seguindo o mesmo procedimento de digestão ácida previamente apresentado (p.44) e caracterizados por AAS e MEV/EDS.

Testes Abióticos

Os testes abióticos também podem ser chamados de lixiviação química, uma vez que o processo de lixiviação ocorre nas mesmas condições nas quais é feita a biolixiviação, contudo na ausência de bactérias. Os resultados servem como parâmetros de comparação entre a lixiviação química e a biológica.

Utilizou-se o mesmo esquema apresentado na Figura 19, entretanto ao invés de adicionar inóculo foi adicionado 5 mL Tymol (2-5 % em volume) ao reator para garantir o extermínio de todos os microrganismos que pudessem estar presentes. As concentrações das soluções de Fe utilizadas encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Concentração das soluções de Fe para os ensaios abióticos

Ensaio	PCI (% em massa)	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
L2%, 30%	2	4,77	5,67
L2%, 100%	2	0	7,4

As condições aplicadas aos ensaios abióticos foram:

- Densidade de polpa = 2 %
- Solução de ferro = 30 % Fe²⁺ (4,77 g/L) e Fe³⁺ (5,67 g/L); e
100 % Fe³⁺ (7,4 g/L)
- Temperatura = 36 °C
- Rotação = 3 (agitador mecânico)
- Injeção de ar
- Amostragem = 5 mL todos os dias
- Adição de 5 mL de Thymol (2-5 % em volume)

Controle:

- pH (1,8 ± 0,5)
- Eh
- Fe²⁺ – por titulação
- Fe³⁺ – por diferença (Fe_{total} – Fe²⁺)
- Fe_{total}, Cu, Ni e Zn – por AAS

Na Tabela 14, tem-se a compilação dos testes bióticos e abióticos realizados.

Tabela 14 - Compilação dos testes bióticos e abióticos

Teste								
Bióticos							Abióticos	
1	2	3	4	5	6	7		
L2%, 30%	L2%, 50%	L2%, 100%	L3%, 30%	L3%, 30%	CL2%, 30%	CL2%, 100%		
Condições	Densidade de polpa	2%			3%		2%	
	Inóculo	30%	50%	100%	30%	100%	Não	
		Adaptado 2%			Adaptado 3%			
	9K	70%	50%	0%	70%	50%	Não	
	Fe ²⁺	Apenas o presente no 9K (8,5 g/L)					4,8 g/L	0
	Fe ³⁺	Não					5,7 g/L	7,4 g/L
Controle	pH	Sim						
	Eh							
	Fe ²⁺	Sim, por titulação						
	Fe ³⁺	Sim, por diferença (Fe _{total} – Fe ²⁺)						
	Fe _{total}	Sim, por AAS						
	Cu							
	Zn							
	Ni							
	Contagem MOOS	Sim, por NMP					Não	

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização e processamento das PCIs

4.1.1 Identificação e quantificação dos componentes

Segregou-se o lote de placas em placas completas (Figura 20), incompletas (Figura 21) e nuas (Figura 22 e Figura 23).

Figura 20 - Placas de circuito impresso completas: A) frente e B) verso

Na Figura 20, observa-se a predominância de componentes na parte frontal da placa de circuito impresso onde se pode visualizar capacitores, circuitos integrados (CIs), conectores plásticos e metálico, indutores, diodos semicondutores, resistores, capacitores e cristal de quartzo.

Figura 21 - Placas de circuito impresso incompletas

Denominou-se placa incompleta (Figura 21) aquelas que não apresentavam todos os componentes inseridos na placa, mas também não era isenta deles e, portanto, não pôde ser considerada uma placa nua (Figura 22).

Figura 22 - Placas de circuito impresso nuas

A Figura 23 mostra o substrato base das placas com as trilhas elétricas, pontos de solda e componentes SMD (Surface Mount Device). Assim como as placas incompletas, não contém todos os componentes que a placa completa e, portanto, interfere no balanço de massa final do processamento físico.

Figura 23 - Vista superior, visualização dos componentes SMD (*Surface Mount Device*)

Após desmantelamento manual da PCI, segregou-se e identificou-se os componentes. Conforme Figura 24, além de serem quantificados conforme descrito na Tabela 15.

Figura 24 - Desmantelamento manual da placa de circuito impresso
A identificação dos componentes de A-J encontra-se na Tabela 15

Após a segregação dos componentes, os mesmos foram agrupados conforme seu tipo e características. Por exemplo, no item A foram agrupados todos os capacitores eletrolíticos presentes na placa (Tabela 15).

Tabela 15 - Identificação e quantificação dos componentes da PCI

Item	Identificação	% em Massa
A	Capacitores Eletrolíticos	7,9
B	Indutores de cobre com núcleo de ferrite ou ferro sinterizado	26
C	Conectores plásticos	3,5
D	Conector para cabo de força	8,4
E	Cristal de quartzo	1,3
F	Conectores plásticos com contatos metálicos	3,3
G	Circuitos integrados de diversas funções	3,2
H	Diodos semicondutores	
I	Resistores	*
J	Capacitores	

* não foi possível quantificar estes itens (H, I e J) uma vez que os mesmos não são passíveis de desmantelamento manual.

Mesmo após desmantelamento manual há componentes que permanecem nas placas (Figura 24: itens H, I e J), estes componentes são componentes de superfície chamados SMD (Surface Mount Device). São capacitores, identificados como Cnn, resistores (Rnn) e diodos que já estão presentes na placa base, ou seja, na placa nua.

4.1.2 Processamento físico

A massa inicial utilizada no processamento físico das PCIs foi de 6,66 kg, o que corresponde a 146 placas completas. Um único lote foi utilizado para realização de todos os ensaios compreendidos neste estudo.

Utilizou-se inicialmente o moinho de facas para cominuição das PCIs, uma vez que este equipamento cisalha o material enquanto faz a redução das partículas. Como a placa estudada era composta por uma camada de fibra de vidro, quando passadas diretamente em moinho de martelos há a formação de emaranhados. A moagem neste tipo de moinho é realizada, principalmente, quando o intuito é a liberação dos materiais. Isto porque, no moinho de martelos a redução do tamanho das partículas ocorre por abrasão.

A perda durante a rota de moagem (combinação de moinhos de facas mais martelos) foi menor que 6 % em massa (5,9 %). Um valor 4 vezes mais baixo do que o obtido por Moraes (2011), 25 % de perda em massa [151] e quase 5 vezes menor do que Yamane (2012), 29 % de perda em massa [154]. Cada autor citado fez uso de um tipo de PCI: Moraes trabalhou com PCIs provenientes de celulares obsoletos e Yamane com PCIs de computadores. Ambos os autores utilizaram apenas moinho de martelos, sendo que Moraes moeu até grelha de 4mm e Yamane até 2 mm [151,154].

Perdas no processo de moagem podem ocorrer porque partículas finas e leves, como fibra de vidro, são expelidas durante o processo de moagem. Ainda assim, estudos mostram que a cominuição de PCIs utilizando moinho de martelos é eficiente em escala industrial [155].

O balanço de massa do processo físico está descrito na Figura 25.

Massa de entrada e saída; Perdas;
Amostras para caracterização (lupa, digestão ácida – DA, perda ao fogo– PF, análise granulométrica - AG).

Figura 25 - Balanço de massa do processamento físico

Na Figura 25, pode-se observar a formação de dois concentrados, um magnético (MA), composto por material magnético e outro não-magnético (NMA) composto por polímeros, cerâmicas e metais não-magnéticos. Contudo, o material magnético pode ter a presença de cobre, zinco e outros metais condutores presentes, pois durante o processo de moagem alguns materiais podem não ter sido totalmente liberados ou podem ter sido arrastados

durante a separação magnética [156]. Por outro lado, o material não magnético também pode conter ferro como contaminante pelo mesmo motivo supracitado. Considera-se importante fazer a separação magnética a fim de evitar a interferência do ferro durante as etapas de lixiviação ácida subsequentes [151].

Para fins comparativos, calculou-se a porcentagem em massa de material magnético e não-magnético, desconsiderando-se as perdas. Comparando-se os resultados alcançados na separação magnética para PCI proveniente de impressoras com os encontrados na literatura para PCIs de computadores e telefones celulares, verifica-se que o teor de material magnético é semelhante nos três tipos de placas, variando menos de 8 pontos percentuais entre eles, conforme Tabela 16.

Tabela 16 - Separação Magnética: comparação entre diferentes PCIs

Material	Placa de circuito impresso (% em massa)		
	Computador [154]	Telefone Celular [151]	Impressora
Não-magnético	82	81	74,6
Magnético	18	19	25,4

4.1.3 Ensaios de caracterização

A associação dos ensaios de caracterização proporciona a identificação dos tipos de materiais presentes nas placas de circuito impresso como, cerâmicas, polímeros e metais.

Além disso, foi possível quantificar os metais presente nas placas através de análise de espectrometria de emissão ótica por indução de plasma (ICP-OES).

Análise granulométrica

Os ensaios de análise granulométrica foram realizados para verificar a eventual concentração de materiais em alguma faixa granulométrica. Pois, se verificado que há a predominância de um metal específico em determinada faixa é possível eliminar uma etapa de processamento físico para concentração de metais.

Assim, todas as faixas granulométricas da amostra moída (M) foram submetidas a posterior caracterização por análise química. Neste item serão apresentados apenas os resultados de análises granulométricas.

Através da moagem do resíduo eletroeletrônico é possível liberar de forma relativamente fácil o material porque as ligações entre os componentes e a placa são fracas

[157]. Entretanto, para partículas com tamanhos entre 1,25 e 2,50 mm a liberação do material não é completa, podendo ocorrer a presença de partículas mistas [155].

A distribuição granulométrica foi realizada com as placas após as etapas de cominuição (amostra M) e após a separação magnética (amostras NMA e MA), conforme pode ser visualizado na Figura 26.

Figura 26 - Distribuição granulométrica

O comportamento das amostras moída (M) e não-magnética (NMA) foram semelhantes na distribuição granulométrica. Em ambas as frações, a quantidade de material retido nas duas peneiras com maior abertura (0,5 e 1 mm) foi maior que 60 % em massa, sendo 62,32 % para o material moído e 66,43 % para o material não-magnético.

Já, na amostra magnética (MA), verifica-se que quase metade do material (44,39 % em massa) ficou acumulada na fração com granulometria menor do que 0,053 mm. Este comportamento pode ser explicado pela presença de ferrite no núcleo dos indutores de cobre. Uma outra interpretação, seria a possível existência de fibra de vidro contaminada com ferrite.

Os valores obtidos na análise granulométrica chegam próximos aos valores “teóricos” calculados a partir do balanço de massa do processamento físico. A porcentagem em massa de material com granulometria menor que 0,01 mm na amostra moída (M) foi 14,5 %. Já a quantidade calculada através dos valores reais (obtidos no ensaio de análise granulométrica) multiplicados pelos valores da porcentagem de material magnético (MA) e não-magnético (NMA) obtidos com o cálculo de balanço de massa foi de 15,2 %, diferença menor do que 1 ponto percentual, conforme Tabela 17.

Tabela 17 - Análise granulométrica *versus* balanço de massa

	Material moído ¹ (% em massa)		Material < 0,01 mm (% em massa)		Teórico (% em massa)
MA	25,4	x	44,4	=	11,3
NMA	74,6	x	5,2	=	3,9
M	100	x	14,5	=	15,2

¹Retirado da Tabela 16

Comparando-se os resultados obtidos com os encontrados na literatura [151], para PCIs provenientes de aparelhos telefônicos móveis (Figura 27), verifica-se que o comportamento do material moído e não magnético são análogos ao encontrado neste trabalho: a tendência é o acúmulo de material nas frações mais grossas, mesmo tendo sido usadas aberturas diferentes. Entretanto, há uma divergência bastante clara ao se comparar as amostras magnéticas. Neste caso, a tendência verificada por Moraes (2011) é o acúmulo do material nas frações mais grossas. Enquanto que nesta pesquisa, verificou-se o acúmulo do material na fração mais fina. A diferença entre as tendências apresentadas para o material magnético, talvez possa ser explicada pela presença dos indutores de cobre com núcleo de ferrite nas PCIs de impressoras, que não são encontrados em telefones celulares (Figura 28).

Figura 27 - Distribuição granulométrica: PCI de telefone celular [151]

Figura 28 - PCI de telefone celular [151]

Já ao comparar os dados de PCI de impressoras com os de PCI de computadores (Figura 29), observa-se que o comportamento do material moído segue a mesma tendência encontrada neste trabalho e por Moraes (2011) [154].

Figura 29 - Distribuição granulométrica: PCI de computador [154]

Após a sequência de ensaios de digestão ácida ($\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HNO}_3 + 1\text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 \text{ 10 M}$), nas amostras provenientes da análise granulométrica, verificou-se que nas frações maiores (+1; -1 + 0,5; e -0,5+0,21 mm) a quantidade de material solúvel e não solúvel é equivalente (37,4 % de metais; 29 % de polímeros e cerâmicas). Já nas frações menores de 0,21 mm, a presença de material insolúvel é dominante: cerca de 9 vezes maior do que de material solúvel (30,1 % insolúvel; 3,5 % solúvel) (Figura 30).

Ao se observar as frações granulométricas na lupa binocular (Figura 38, pág. 81), notou-se que quanto menor o tamanho da abertura da peneira maior a quantidade de fibra de vidro presente na amostra. Visualizou-se também que as fibras estavam contaminadas pela

ferrite tornando-as magnéticas. Considerando que quase 50 % do material magnético possui granulometria menor que 0,053 mm (Figura 26, pág. 69) e que 94 % do material magnético é insolúvel (Figura 28), o resultado encontrado é bastante coerente.

Veit (2001) verificou em seu trabalho com PCI proveniente de computador a mesma tendência: os metais concentram-se nas frações mais grossas e os polímeros e cerâmicas nas mais finais [158].

Figura 30 - Digestão ácida ($\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HNO}_3 + 1\text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3$ 10 M), frações granulométricas.

A quantificação dos metais presentes nas placas foi concluída após a análise química do licor lixiviado proveniente da digestão ácida. Na Tabela 18, encontra-se a concentração dos metais (porcentagem em massa) em cada fração granulométrica.

Tabela 18 - Concentração dos metais nas frações granulométricas em porcentagem em massa (amostra M) após digestão ácida.

Tamanho da peneira (mm)	Concentração do metal (%)					
	Al	Cu	Fe	Ni	Sn	Zn
>1	41,31	21,33	45,32	100	18,97	19,12
<1,0 >0,5	26,57	31,89	8,02	0	20,44	33,18
<0,50 >0,21	12,56	24,31	7,76	0	32,05	5,35
<0,210 >0,125	4,78	12,22	4,48	0	7,45	9,07
<0,125 >0,053	6,10	7,46	8,60	0	5,69	15,61
<0,053	8,68	2,80	25,82	0	15,39	17,67

Observa a presença de Al em todas as frações granulométricas, contudo mais de 80 % encontra-se nas frações superiores a 0,21 mm. Acredita-se que este comportamento ocorra,

provavelmente: porque deve haver tanto alumínio na forma metálica (em soldas e componentes SMD) quanto na forma de alumina.

O Cu também está presente em todas as frações granulométricas e, assim como o Al, a maior parte encontra-se nas frações superiores a 0,21 mm (aproximadamente 77,5 %). Para Sn e Zn, ocorre o mesmo comportamento, onde 71,5 % e 57,7 %, respectivamente, do metal fica retido nas peneiras maiores que 0,21 mm.

Já o Fe possui comportamento diferenciado, onde mais de 45 % encontra-se na maior fração granulométrica (>1 mm), quase 26 % na menor fração (<0,053 mm) e, a porcentagem restante, esta dividida de forma igualitária nas demais frações. Entretanto, a presença de Fe pode vir a prejudicar a próxima etapa do processo hidrometaúrgico: extração sólido/líquido. Comportamento parecido ao encontrado por Moraes (2011) para PCIs de aparelhos celulares [151].

A separação dos metais através de peneiramento (classificação granulométrica) não é possível para a PCI de impressora nas condições estudadas, isto porque não houve a concentração de nenhum metal em determinada fração, com exceção do Ni. Veit (2001) também chegou a esta mesma conclusão ao estudar placas de circuito impresso provenientes de computadores [158].

Observação em lupa binocular

- PCI inteira

Na Figura 31, pode-se visualizar o perfil da placa na qual se verifica a presença de 4 camadas de cobre intercaladas por fibra de vidro. As análises de MEV corroboram com este resultado (pág. 83).

Figura 31 - Vista lateral: identificação das camadas de cobre, fibra de vidro e resina, visualização em lupa binocular

- PCI cominuída

Com o material cominuído, realizou-se a avaliação da liberação dos materiais por meio da observação em lupa binocular, com ampliação de 12,5 vezes.

Fez-se a análise do material após cominuição em moinho de facas com grelha de 9 e 6 mm (Figura 32 e Figura 33, respectivamente), em moinho de martelos com 1 mm (Figura 34) e do material não-magnético (Figura 35) e magnético (Figura 36) obtidos após separação magnética.

Figura 32 - Amostra cominuída em moinho de facas com grelha de 9mm, visualização em lupa binocular

Nas três imagens (Figura 32), verifica-se a presença de partículas mistas formadas por coloração verde com as bordas em laranja, estas partículas são formadas pelo substrato base da placa de circuito impresso, isto é, são compostas de fibra de vidro e resina epóxi recoberta pela máscara de solda que dá a coloração verde na placa e, as bordas em laranja, é o cobre depositado no substrato.

Nas referidas imagens, é possível verificar a presença de pontos alaranjados que, possivelmente, são pedaços de cobre. Enquanto que em “A” e “B”, o cobre parece ser proveniente dos indutores, em “C” o cobre aparenta ter sido liberado do substrato da placa.

Nas imagens também é possível perceber a presença de emaranhados formados pela fibra de vidro. A coloração acinzentada destes emaranhados pode indicar a contaminação dos mesmos pela ferrite.

No canto inferior esquerdo da Figura 32 “A” observa-se a presença de uma partícula de coloração roxa, provavelmente material polimérico. Em “C”, percebe-se a presença de

partículas metálicas, podendo ser compostas por: chumbo, zinco, ferro, alumínio, estanho e/ou uma mistura destes.

Assim como a fração após cominuição em moinho de facas com grelha de 9 mm, o material resultante do mesmo equipamento mas com grelha de 6 mm, apresenta inúmeras partículas não liberadas (Figura 33). Fato que já era esperado, uma vez que este tipo de moinho faz a redução do tamanho da partícula através de cisalhamento.

Figura 33 - Amostra cominuída em moinho de facas com grelha de 6mm, visualização em lupa binocular

Nas imagens (Figura 33, “A”, “B” e “C”) observa-se emaranhados de fibra de vidro que acabaram por aprisionar outros materiais: metálicos, cerâmicos e poliméricos. Verifica-se também a presença de partículas mistas de cobre e substrato da placa e algumas partículas liberadas de fibra de vidro (material com coloração branca em forma de bastão, melhor visualizado em “C”).

Como esperado, a amostra após cominuição em moinho de martelos (Figura 34) apresentou uma menor quantidade de partículas mistas e maior homogeneidade. Fato que

pode ser explicado pelo tipo de equipamento e tamanho da grelha empregados. Isto porque, o moinho de martelos faz a redução das partículas por abrasão o que acaba por facilitar a liberação do material. A utilização de grelha de 1 mm também pode ter ajudado na minimização da presença de partículas mistas e na homogeneização do material, provavelmente porque quanto menor o tamanho da partícula maior o grau de liberação.

Figura 34 - Amostra cominuída em moinho de martelos com grelha de 1mm (M), visualização em lupa binocular

Verifica-se a presença de partículas alaranjadas em todas as imagens (Figura 34), possivelmente cobre. Observa-se também a presença de partículas brilhantes, que podem ser metais como chumbo, ferro, estanho ou alumínio. A presença de fibra de vidro e ferrite também é maciça.

Após a rota de moagem fez-se a separação magnética cujas frações, não-magnética e magnética também foram observadas em lupa binocular (Figura 35 e Figura 36, respectivamente).

Figura 35 - Amostra não-magnética (NMA), visualização em lupa binocular

As partículas de coloração branca em forma de bastão presentes em nas três imagens da Figura 35 são fibras de vidro presentes no substrato das placas ou material polimérico. Corpos brilhantes devem ser material metálico e os alaranjados, possivelmente cobre. Já o material com coloração escura pode ser magnético ou polimérico

Figura 36 - Amostra magnética (MA), visualização em lupa binocular

Como esperado, pode-se observar na Figura 36 a predominância de material preto, coloração característica dos materiais magnéticos estudados neste trabalho. Visualiza-se também a presença de esferas brilhantes, possivelmente níquel que é magnético, ou algum outro metal não-magnético que tenha sido arrastado.

A presença de fibra vidro pode ser explicada pela contaminação da mesma pela ferrite e, com isso, o arraste do material para a fração magnética.

No decorrer do ensaio, verificou-se que o cobre se apresentava em três formas distintas, como pode ser visualizado na Figura 37.

Figura 37 - Materiais após cominuição, visualização em lupa binocular:
A) Partícula mista de fibra e cobre; B) Cobre estrutural (proveniente das camadas da PCI);
C) Fibra de vidro; e D) Cobre proveniente dos componentes (indutores)

Na Figura 37 “A” é possível observar uma partícula mista composta por cobre (material alaranjado), fibra de vidro (material branco) e resina (material verde). Já em “B”, tem-se uma partícula de cobre estrutural (cobre depositado sobre a camada de fibra de vidro na PCI) que foi liberada por meio de abrasão durante o processo de cominuição em moinho de martelos e, na Figura 37 “C”, tem-se uma partícula de fibra de vidro também resultante desta ação mecânica. Na em “D” há um fragmento de cobre proveniente dos componentes, mais especificamente dos indutores.

Durante a análise granulométrica, optou-se por observar também as frações granulométricas do material moído, afim de verificar a presença maciça de um material em uma determinada faixa granulométrica (Figura 38).

Figura 38 - Amostra M, análise granulométrica, visualização em lupa binocular: A) +1; B) -1+0,5; C) -0,5+0,21; D) -0,21+0,125; E) -0,125+0,053; e F) -0,053

Nas frações maiores (Figura 38 “A”, “B” e “C”), percebe-se a presença de partículas metálicas acinzentadas, podendo ser compostas por: chumbo, zinco, ferro, alumínio, estanho e/ou uma mistura destes. Verifica-se também a presença de pontos alaranjados, cobre possivelmente, e alguns emaranhados de fibra de vidro.

Segundo Zhang & Forssberg (1999) a utilização de moinhos de impactos como o de martelos podem compactar como bolas as partículas dos metais liberados [157], como pode ser visto na Figura 38 “A”, “B” e “C” .

Nas frações mais finas (35 “D”, “E” e “F”), há maior quantidade de fibra de vidro (material branco) e material escuro, provavelmente ferrite. Verifica-se também que nas referidas faixas granulométricas há menos partículas mistas. Provavelmente porque quanto menor o tamanho da partícula maior o grau de liberação.

A observação do material em lupa binocular pode ser conclusiva, uma vez que, foi possível identificar que durante o processamento físico houve a formação de emaranhados de fibra de vidro. Estes emaranhados tendem aprisionar entre as fibras outros materiais, como: cobre, ferro e polímeros. Dificultando assim as separações específicas para cada tipo de material (metal, polímero, cerâmico) e posteriores processos para concentração da fração metálica. Por este motivo, fizeram-se outros ensaios complementares, perda ao fogo e digestão ácida e análise de espectrometria de emissão ótica por indução de plasma (ICP-OES).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Os resultados alcançados através da análise das imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura estão apresentados segundo a amostragem, conforme Figura 39.

Figura 39 - Caracterização: amostragem para análises microscópicas, preparação da seção transversal

▪ Amostragem 1

Representa a base da PCI. O intuito desta análise foi a verificação da disposição e quantidade de camadas assim como a composição delas. As imagens obtidas nas análises encontram-se na Figura 40, na Figura 41 e na Figura 42.

Figura 40 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura da PCI: amostragem 1

Figura 41 - Imagem obtida por microscopia ótica da PCI: amostragem 1

As análises confirmaram que a PCI estudada tem 4 camadas de cobre intercaladas por fibra de vidro em duas direções (Figura 40, Figura 41 e Figura 42).

Figura 42 - Imagens de EDX da PCI: amostragem 1

A PCI estudada tem 4 camadas de cobre intercaladas com fibra de vidro. A fibra de vidro é composta por silício e cálcio. Entre as camadas de fibra de vidro há uma resina composta por alumínio.

Ba e Ti estão presentes na forma de titanato de bário (BaTiO_3), um material ferroelétrico comumente utilizado na indústria eletroeletrônica.

Como esperado, o Sn está presente como solda nas conexões entre os componentes e a PCI.

Há uma pequena camada de Ni entre as camadas de Sn e Cu, como pode ser melhor visualizada nas imagens subsequentes (Figura 43 a Figura 47).

Figura 43 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura da PCI: amostragem 1, detalhe

Figura 44 - Espectro de EDS da PCI: amostragem 1, ponto 1

Figura 45 - Espectro de EDS da PCI: amostragem 1, ponto 2

Figura 46 - Espectro de EDS da PCI: amostragem 1, ponto 3

Figura 47 - Espectro de EDS da PCI: amostragem 1, ponto 4

A primeira camada é composta por Sn, a segunda por Ni, a terceira por Cu a última camada é na verdade o corpo do componente, composto por titanato de bário.

- Amostragem 2

Representa a superfície dos componentes de superfície (Surface mount components -SMD) (Figura 48 e Figura 49).

Figura 48 - Imagens da PCI, amostragem 2: a) elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, b) e c) microscopia ótica

Figura 49 - Imagens de EDX da PCI: amostragem 2

Na Figura 48 e na Figura 49 é possível visualizar um ponto de solda sob a camada de Cu. Assim como verificado na primeira amostragem, há um ponto de Sn, uma estreita camada de Ni e Cu. Mas nesse caso o Cu é proveniente da camada estrutural da PCI e não de algum componente.

Em outro ponto da mesma amostra é possível ver pequenas partículas de arsênio combinada algumas vezes com Co, outras com Mg e outras com Ni (Figura 50 a Figura 61).

Figura 50 - Imagens da PCI: amostragem 2: a) e b) ótica, c) elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura

Figura 51 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 1

Figura 52 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 2

Figura 53 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 3

Figura 54 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 4

Figura 55 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 5

Figura 56 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 6

Figura 57 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 7

Figura 58 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 8

Figura 59 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 9

Figura 60 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 10

Figura 61 - Espectro de EDS, amostragem 2, ponto 11

Normalmente, quando há a presença de arsênio há gálio, mas nesse caso não foi encontrado gálio na amostra.

Resultados obtidos na análise de FRX corroboraram com as análises de EDS confirmando a presença de As nas amostras.

▪ Amostragem 3

Esta amostra representa os circuitos integrados presentes nas PCs.

Figura 62 - Imagens da PBC amostragem 3: a) microscopia ótica e b) de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura

Figura 63 - Imagens de EDX da PCI: amostragem 3

Na Figura 62 e na Figura 63, é possível verificar a presença de fibra de vidro, cobre e titanato de bário como nas demais amostragens. Entretanto, nesta amostragem é possível visualizar também a existência de alumínio. Provavelmente, esse Al foi adicionado como carga na matriz polimérica.

Digestão ácida

Os resultados da digestão ácida, rota: $\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HNO}_3 + 1\text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3$ 10 M, proporcionaram a identificação da fração solúvel e não solúvel presente nas PCIs. Os metais são considerados materiais solúveis e as cerâmicas e polímeros são materiais insolúveis em digestão ácida.

Na Figura 64, observa-se que a amostra que foi apenas cominuída (M), tem 44 % de metais e 56 % de polímeros e cerâmicas. Já as frações provenientes da separação magnética, NMA e MA, apresentam, respectivamente, 55,2 % e 11,3 % de metais e 44,8 % e 88,7% de material polimérico mais cerâmico.

Figura 64 - Digestão ácida ($\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HNO}_3 + 1\text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 \text{ 10 M}$), frações: M, NMA e MA

Calculou-se as porcentagens em massa de cada fração na placa (Figura 65), ou seja, considerou-se que em 100 kg de PCI tem-se 25,4 kg de material magnético e 74,6 kg de não-magnético.

Figura 65 - Digestão ácida ($\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HNO}_3 + 1\text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 \text{ 10 M}$), frações: M, NMA e MA.
Porcentagem por fração na placa

Comparando-se os resultados obtidos com os encontrados na literatura (Figura 66) [151], verifica-se que:

Na amostra M, a porcentagem de material solúvel em PCI de telefone celular é cerca de 20 pontos percentuais maior do que em placas provenientes de impressoras. Fato que pode ser explicado pela diferença no tipo de placa, enquanto que as PCIs de telefones são

multilayers com 7 camadas de Cu, as placas utilizadas nesta pesquisa possuem apenas 4 camadas.

Na fração não-magnética (NMA) as concentrações de material solúvel e insolúvel são bastante parecidas, sendo cerca de 41 % solúvel e 33 % insolúvel para PCI de impressora e 43 % solúvel e 36 % insolúvel, para PCI de celular.

O material magnético (MA) foi o que apresentou maior discrepância na comparação. O valor de material solúvel, ou seja, metais para PCI de celular é cerca de 5 vezes e meia maior do que para PCI de impressora (16,5 %, celular; 2,9 %, impressora). O oposto ocorre quando compara-se as porcentagens de material insolúvel: 2,5 para telefones e 22,5 % para impressoras, valor 9 vezes maior. Essas diferenças podem ser explicadas através da observação das imagens obtidas na lupa binocular. Onde verificou-se a presença de emaranhados de fibra de vidro que aprisionaram material magnético em seu interior e, por isso, acabaram arrastados para a fração magnética.

Figura 66 - Digestão ácida (1HCl:3HNO₃): PCI de telefone celular
Frações: M, NMA e MA [151]

A partir das análises químicas foi possível determinar a concentração dos metais presentes na PCI (Figura 67).

Figura 67 - Caracterização da PCI: metais em porcentagem em massa

Calculou-se o balanço de massa global, ou seja, a porcentagem de cada metal em cada uma das frações, considerando-se que em 100 kg de PCI tem-se 25,4 kg de material magnético e 74,6 kg de não-magnético e também a porcentagem de metal solubilizado em cada fração. Os resultados encontram-se na Figura 68.

Figura 68 - Balanço de massa global do processamento físico: concentração dos metais por fração na placa

A ausência de chumbo em quaisquer frações indica que a PCI estudada é *lead free*. Isto porque é uma placa relativamente nova e fabricada por uma empresa multinacional que atende aos requisitos das normas europeias.

Como esperado, na fração NMA não há Fe e Ni, o que indica que foram completamente retidos no processo de separação magnética pois são metais que apresentam comportamento magnético. Um outro fator que pode indicar eficiência no processo de

separação magnética é a baixa quantidade de Cu na fração MA que representa uma perda de apenas 5 g de Cu em 1 tonelada de PCIs.

Entretanto, a presença de Cu na fração magnética (MA) ocorre devido a sua predominância na composição da PCI, ou seja, como tem muito mais Cu que qualquer outro metal, o Cu é arrastado junto as partículas de Fe e Ni atraídas pelo Magneto [158]. O Cu também pode ter ficado preso nos emaranhados de fibra de vidro contaminado com ferrite e assim ter sido arrastado para a fração magnética. O que deve provavelmente ter acontecido também com os demais metais: Sn, Zn e Al, já que a concentração deles na fração magnética também pequena.

Na Tabela 19, tem-se a concentração de metais em diferentes placas de circuito impresso encontradas na literatura.

Tabela 19 - Porcentagem em massa dos metais em diferentes PCIs. Frações moída (M), magnética (MA) e não magnética (NMA)

		Concentração (% em massa)									
		Ag	Al	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	outros
Imp.	M	0,31	3,73	0,004	32,50	1,42	0,34	0,00	0,96	0,64	Ba (0,27), Ca (1,13), K (0,03), Na (0,05), Sb (0,11)
	NMA	0,31	3,65	0,004	32,00	0,00	0,00	0,00	0,64	0,44	
	MA	0,00	0,08	0,00	0,50	1,42	0,34	0,00	0,32	0,20	
Tel. Cel. [151]	M ¹	0,21	0,26	-	35,50	12,49	3,41	1,87	3,39	5,92	Ba (0,16), Ca (0,09)
	NMA	0,19	0,23	-	30,91	0,06	1,40	1,50	2,87	5,78	Ba (0,08), Ca (0,08)
	MA	0,02	0,03	-	3,58	10,51	1,23	0,37	2,87	0,14	Ba (0,08), Ca (0,01)
PC [154]	M ¹	0,13	4,26	0,15	23,79	5,28	0,37	4,19	6,23	4,22	
	NMA	0,11	3,40	0,12	22,47	0,25	0,13	3,74	5,52	3,83	
	MA	0,02	0,86	0,03	1,32	5,03	0,24	0,45	0,71	0,39	
PC [158]	M	0,25	2,26	0,05	4,49	1,06	0,25	4,54	6,35	0,04	Sb (0,13), Ba (0,35), Br (4,6), Ca (5,94), Cl (0,17), P (2,4), Mg (1,4), K (0,15)

¹Calculado através da soma das frações NMA e MA.

Observando-se a Tabela 19, verifica-se variação na composição entre os diversos tipos de placas (provenientes de aparelhos celulares [151] e computadores [154,158]). A diferença na concentração dos metais pode estar associada ao tipo de PCI estudado, as metodologias aplicadas em cada trabalho, a crescente inovação tecnológica [159,160], a origem dos materiais empregados e aos métodos analíticos [116].

As PCIs de impressoras se aproximam da placa de computador estudada por Yamane (2012) nas concentrações dos seguintes metais: Al (3,73 % e 4,26 % - PCI impressora e PCI computador, respectivamente), Ni (0,34 % e 0,37 % - PCI impressora e PCI computador, respectivamente) [154].

Por Veit (2001) os metais Fe (1,42 % e 1,06 % - PCI impressora e PCI computador, respectivamente) e Ag (0,31 % e 0,25 %). Para Au, Pb, Sn e Zn não foi encontrada correspondência [158]. Já para Cu, a concentração é parecida à encontrada em telefones celulares: 35,5 % *versus* 32,5 % [151].

Perda ao fogo

Os ensaios de perda ao fogo tiveram como objetivo identificar a quantidade de material polimérico e cerâmico presentes na amostra.

Em posse dos resultados obtidos nos ensaios de perda ao fogo e de digestão ácida, calculou-se a porcentagem das frações: polimérica, metálica e cerâmica, através da Equação 25, da Equação 26 e da Equação 27 [161]:

$$\text{Digestão ácida} = \text{Me} \quad \text{Equação 25}$$

$$\text{Perda ao fogo} = \text{Pol} \quad \text{Equação 26}$$

$$\text{Cer} = M_{\text{inicial}} - (\text{Pol} + \text{Me}) \quad \text{Equação 27}$$

Onde: Me é a quantidade da fração metálica em porcentagem em massa; Pol é a fração polimérica em porcentagem em massa; Minicial é a massa de PCI inicial utilizada; e a fração cerâmica é calculada pela diferença entre as frações polimérica e metálica.

Calculou-se a porcentagem em massa de cada um dos materiais nas três frações estudadas (Figura 69).

Figura 69 - Composição da PCI: Polímeros, Metais e Cerâmicas.

Nas frações M e NMA, o material em maior porcentagem é o metal com 44 e 55,2 %. Já na fração MA, as cerâmicas estão presentes em maior quantidade representando cerca de 64 % da amostra (Figura 69).

Ainda na Figura 69, verifica-se que a porcentagem em massa de polímero da fração M é de 28,5 % e de cerâmicas 27,5 %. Já para a amostra NMA, os polímeros correspondem a 29,8 % e as cerâmicas a 15 %. Enquanto que na fração magnética (MA) os polímeros são quase 25 % e as cerâmicas 64 %.

Com os dados obtidos nos ensaios de caracterização, fez-se o balanço de massa global do processamento físico para as três amostras: M, MA e NMA (Figura 70).

Figura 70 - Balanço de massa global do processamento físico: frações M, MA e NMA.

Determinou-se a porcentagem em massa de cada material (metais, polímeros e cerâmicas) em cada fração da placa, ou seja, considerou-se que em 100 kg de PCI tem-se 25,4 kg de material magnético e 74,6 kg de não-magnético (Figura 71)

Figura 71 - Composição da PCI: Polímeros, Metais e Cerâmicas, pela quantidade de fração

Encontrou-se na literatura [157,159,160] que a composição dos materiais presentes nas PCIs provenientes de computadores é: 40 % metais, 30 % cerâmica e 30 % polímeros. Os referidos valores estão de acordo com os encontrados neste trabalho: 44 % de material metálico, 28,5% de polimérico e 27,5 % de cerâmicos.

4.1.4 Valor agregado na PCI

Considerando que em 1 t de placa de circuito impresso se recupere 100 % de Ag, Al, Au, Cu, Ni, Sb, Sn e Zn, estimou-se o valor em dólar americano que pode ser alcançado desconsiderando os custos do processo, conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores dos metais recuperados a partir de uma tonelada de placa de circuito impresso

Elementos	% de metais na PCI	kg de metais em 1 tonelada de PCI	US\$/t de metal	US\$ em 1 tonelada de placa
Ag	0,31	310	616.972,83 ¹	1.912,62
Al	3,73	3730	2.082,00 ²	77,66
Au	0,004	4	40.477.800,00 ¹	1.619,11
Cu	32,50	32500	7.040,50 ²	2.288,16
Ni	0,34	340	19.740,00 ²	67,12
Sb	0,01	10	9.810,00 ³	0,98
Sn	0,96	960	21.300,00 ²	204,48
Zn	0,64	640	2.390,50 ²	15,30
Total				US\$ 6.185,43
				R\$ 13.911,64 ⁴

¹London Bullion Market Association (LBMA) 08/09/2014 [162]

²London Metal Exchange (LME) 08/09/2014 [163]

³Metal Price 22/08/2014 [164]

⁴Banco Central do Brasil 08/09/2014 – R\$/US\$ = 2,2491 [165]

A partir dos dados calculados na Tabela 20, calculou-se a porcentagem do valor que cada metal representa em relação a porcentagem em massa do mesmo na composição da PCI (Figura 72).

Figura 72 - Porcentagem dos valores e porcentagem em massa dos metais presentes na PCI

4.2 Processamento Hidrometalúrgico: Extração sólido/líquido

O processamento hidrometalúrgico consistiu em extração sólido/líquido, relação 1:10 com ácido sulfúrico e com ácido sulfúrico em meio oxidante, a fim de se manter a estequiometria da reação de lixiviação para todos os metais presentes nas PCIs.

Inicialmente fizeram-se testes preliminares com a amostra cominuída antes da separação magnética (fração M), entretanto os resultados não se mostraram interessantes (recuperação de cobre abaixo de 50 %). Acredita-se que possa ter havido a cementação do Cu durante a primeira etapa de lixiviação devido a presença de Fe. Assim, optou-se por utilizar a fração não-magnética para o processamento hidrometalúrgico.

4.2.1 Meio sulfúrico

Na Tabela 21, tem-se as porcentagens de extração calculadas a partir dos resultados obtidos na análise química do licor lixiviado após a extração sólido/líquido em meio sulfúrico.

Tabela 21 - Porcentagem de extração dos metais presentes no licor de lixiviação da extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante da fração não-magnética

	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
% de extração	90	0	0	0	0	8,6	40

Nesta etapa tem-se o objetivo de remover os metais que podem caracterizar impurezas na solução de cobre. Desta forma, se obteve 90% de extração de alumínio; 8,6% de estanho e 40% de zinco.

Como esperado, a extração de alumínio (Al) ocorreu devido a ampla área de solubilidade apresentada pelo alumínio tanto na variação de pH (de 0 a 8,5) quanto de potencial (de -1 a 2 V) (Figura 73).

Figura 73 - Diagrama de Pourbaix: sistema Al-H₂O, 75 °C, *Software* HSC Chemistry 7.1

A extração de estanho (Sn) foi baixa, cerca de 8,6 %. Observando-se o diagrama de Pourbaix para o Sn (Figura 74), verifica-se que sua pequena faixa de solubilização encontra-se em pH e potencial de oxirredução próximo de zero, o que pode ter dificultado a completa solubilização deste metal.

Figura 74 - Diagrama de Pourbaix: sistema Sn-H₂O, 75 °C, Software HSC Chemistry 7.1

A extração de zinco (Zn) no processamento hidrometalúrgico foi de 40 %, tendo em vista que o zinco tem ampla faixa de solubilidade (potencial -0,7 mv a +2,0 mv e pH menor que 5,5), de acordo com o digrama de Pourbaix, apresentado na Figura 75.

A solubilização de zinco foi menor que a de alumínio, pois a preferência da reação ocorre incialmente pelo alumínio, em seguida zinco, estanho.

Figura 75 - Diagrama de Pourbaix: sistema Zn-H₂O, 75 °C, Software HSC Chemistry 7.1

4.2.2 Meio sulfúrico oxidante

Na Tabela 22, tem-se as porcentagens de extração calculadas a partir dos resultados obtidos na análise química do licor lixiviado após a extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante.

Tabela 22 - Porcentagem de extração dos metais presentes no licor de lixiviação da extração sólido/líquido em meio sulfúrico oxidante da fração não-magnética.

	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
% de extração	10	100	0	0	0	0	60

A extração de cobre (Cu) foi de 100 %. A alta extração de Cu já era esperada uma vez que se aumentando o potencial da reação e em qualquer valor de pH, tem-se a solubilização de Cu (potencial 0,4 mv a +2,0 mv e pH menor que 4,0) (Figura 76).

Figura 76- Diagrama de Pourbaix: sistema Cu-H₂O, 75 °C, *Software* HSC Chemistry 7.1

O balanço de massa após o processamento hidrometalúrgico encontra-se na Figura 77, considerando-se 100 kg de placa de circuito impresso.

Figura 77 - Balanço de massa após o processamento hidrometalúrgico

No licor da lixiviação em meio sulfúrico estão presentes: 3,29 g/L de Al; 0,06 g/L de Sn e 0,18 g/L de Zn. Já o licor final do processo (após a lixiviação em meio sulfúrico oxidante) tem como contaminantes: 0,36 g/L de Al e 0,14 g/L de Zn. A concentração de Cu nesta solução é de 28,83 g/L.

4.3 Processamento Biohidrometalúrgico

O processamento biohidrometalúrgico consistiu em ensaios de biolixiviação com cepas bacterianas mistas previamente adaptadas, densidades de polpa de 2 % e 3 % e concentração de inóculo de 30 %, 50 % e 100 %. Fez-se também ensaios abióticos com 2 % de polpa a fim de comparar a ação dos MOOS empregados e, para tanto, substituiu-se o inóculo por soluções sintéticas de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Em todos os testes, avaliou-se o consumo de ácido, a relação entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a extração dos metais.

4.3.1 Testes Bióticos

A fim de facilitar a comparação e o entendimento, os resultados referentes aos testes bióticos foram agrupados nas seguintes categorias: pH e consumo de ácido; Eh, Fe e contagem bacteriana; porcentagem de extração; e MEV/EDS.

pH e Consumo de Ácido

A queda nos valores de pH era esperada, uma vez que no processo de biolixiviação há liberação de H^+ e formação de ácido sulfúrico (Figura 78).

Figura 78 - Avaliação do pH, comparando os testes de biolixiviação

Na Figura 78 - Avaliação do pH, comparando os testes de biolixiviação, nota-se que para o teste L2%, 100% a curva traçada termina antes das demais, em 94 horas. Isto porque, verificou-se que no quinto dia deste experimento todo o Fe^{2+} já havia sido transformado em Fe^{3+} e todo o Cu já havia sido extraído, como veremos mais adiante. Assim, em todas as figuras que serão apresentadas na sequência a curva do Teste L2%, 100% finaliza antes das demais.

Em geral o resíduo eletroeletrônico apresenta caráter alcalino contribuindo para o aumento do pH [134], por esta razão é necessária a correção do pH com a adição de ácido sulfúrico.

No teste L2%, 50%, assim como na lixiviação usando 30% de inóculo, o consumo de ácido cresce mais significativamente após o terceiro dia. O consumo total foi de 0,013 g para o teste L2%, 50% e 0,027g de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{gPCI}$ para o teste L2%, 30%. Já para o teste L2%, 100%, o consumo de ácido tem maior incremento após o segundo dia, sendo o consumo final de 0,105 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{gPCI}$ (Figura 79).

O consumo de ácido no teste L2%, 100% foi 4 vezes maior que para o teste L2%, 30% e cerca de 8 vezes maior que o teste L2%, 50%. Essa diferença pode estar associada a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado a partir do aumento de pH causado pela alcalinidade da amostra ou por problemas técnicos com a bomba de injeção de ácido.

Já para os testes L3%, 30% e L3%, 100%, o consumo de ácido não pôde ser calculado devido a problemas técnicos na bomba de injeção.

Figura 79 - Consumo acumulativo de ácido sulfúrico: comparando os testes bióticos

Eh, Fe e Contagem Bacteriana

Para avaliação do potencial de oxirredução, da relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e do número de bactérias, construiu-se curvas dos referidos parâmetros em função do tempo (Figura 80, Figura 81 e Figura 82).

Figura 80 - Avaliação do Eh, comparando testes bióticos

Figura 81 - Relação $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, comparando testes bióticos

Figura 82 - Avaliação do número de bactérias, comparando testes bióticos

Avaliando-se a Figura 80, a Figura 81 e a Figura 82 tem-se que:

- Teste L2%, 30%: a concentração de Fe^{3+} cresce na mesma velocidade que o Eh. Mas no sétimo dia, quando a concentração de Fe^{2+} chega a 0 g/L parece que ocorre a precipitação do Fe^{3+} ; O número de bactérias decresce uma casa decimal após o processo de biolixiviação: de $4,5 \times 10^6$ para $4,5 \times 10^5$ ufc.
- Teste L2%, 50%: Mesmo após 9 dias o valor do Eh não excedeu 450 mV. Provavelmente o Fe^{3+} foi consumido imediatamente pela bactéria e ocorreu um balanço na reação.
- Teste L2%, 100%: no terceiro dia, todo o Fe em solução estava na forma de Fe^{3+} , apesar disso o Eh só alcançou 600mV apenas no quarto dia. O número de bactérias decresceu duas casas decimais ao final do processo: de 15×10^6 para $9,5 \times 10^4$ ufc.
- Teste L3%, 30%: o número de bactérias decresce pouco: de $4,5 \times 10^6$ a $2,5 \times 10^6$ ufc.
- Teste L3%, 100%: a partir do sexto dia, a concentração de Fe e o valor do Eh começaram a crescer. O número de bactérias apresentou um pequeno decréscimo: de 15×10^6 para $4,5 \times 10^6$ ufc.

Porcentagem de Extração

A porcentagem de extração do Cu foi calculada e os dados estão apresentados na Figura 83.

Figura 83 - Extração de Cu [%], comparando testes bióticos

Para os testes utilizando 2 % de densidade de polpa verificou-se que:

- Teste L2%, 30%: No quinto dia a extração de Cu é de 99,15 % e alcança os 100 % de extração no sexto dia. A redução na extração ocorreu no 8º dia, provavelmente devido a coprecipitação do Cu causada pela precipitação de Fe.
- Teste L2%, 50%: a maior extração de Cu para este teste ocorreu no sétimo dia e a taxa alcançada foi de 85,7 %.
- Teste L2%, 100%: verifica-se que já no quarto dia a extração de cobre é de 100 %. Assim como para o teste L2%, 30% a queda na porcentagem de extração no quinto dia ocorreu possivelmente devido a coprecipitação do Cu causada pela precipitação de Fe.

Apesar dos testes com 30 e 100 % de inóculo terem obtido 100 % de extração de Cu, o ensaio com 100 % foi mais rápido como já era esperado (30 % = 6 dias; 100 % = 4 dias). Isto porque além da maior quantidade inicial de MOOS presentes (10^7 contra 10^6 ufc) praticamente todo o Fe presente na solução estava na forma de íon férrico iniciando rapidamente o processo de lixiviação química.

Já para os testes com 3 % de densidade de polpa tem-se que:

- Teste L3%, 30%: no sexto dia a extração de Cu é de 92,86 % e o maior valor alcançado neste teste foi de 93,21 % no oitavo dia.
- Teste L3%, 100%: a extração de Cu foi de 93,21 % e ocorreu apenas no nono dia.

Sabe-se que o aumento de pH facilita a precipitação de ferro como $Fe(OH)_3$ (Equação 28), que por sua vez acaba por arrastar outros metais em um fenômeno conhecido como co-precipitação. Além disso, a presença de hidróxido férrico combinado com os íons solúveis NH_4^+ , Na^+ ou K^+ , pode resultar na formação de jarosita (Equação 29, considerando o íon NH_4^+) [134].

Na Tabela 23, tem-se uma compilação de resultados encontrados na literatura para extração de Cu a partir de placas de circuito impresso, assim como os parâmetros utilizados no processo.

Tabela 23 - Compilação de resultados da literatura para processamento biohidrometalurgico

Resíduo	MOOS	DP (g/L)	MC	Fe ²⁺ (g/L)	Inoc. (%)	pH	T (°C)	v (rpm)	Téc.	t (dias)	Cu (%)	Ref.
PCI - Impressora	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> , <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> e <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	20	9K	9	100	1,8	36	170	FA	4	100	
PCI – PC Não magnético	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	15	T&K	6,75	10	1,8	30	170	FA	15	99	[154]
PCI - Celular	<i>Chromobacterium violaceum</i>	15	YP	-	0,5	8-11	30	150	FA	8	24,6	[113]
PCI – EEES	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	4	9k	9	2	1,5	32	200	FA	10	94	[119]
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	4	Mix	-							93	
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> e <i>thiooxidans</i>	14	9K + S ⁰	4,5							97	
¹ PCI – EEES Concentrado Cu	Fungos Heterotrofos	1	Ácido cítrico	-	50	1,7	90	1000	FA	1,5	94	[130]
PCI – Celular Condutor	<i>Pseudomonas Chlororaphis</i>	16	NB	-	1,2	7	25	60	RB	3	52,3	[166]
PCI – EEES não magnético	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	10	S ⁰ + sais basais	-	100	1	30	-	RB	1	60	[167]
PCI – EEES Metálico	MOOS presentes na DAM	12	9K	12	10	2	30	160	FA	1,9	96,8	[110]
PCI - EEES	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	15	9k	10	100	2	30	165	FA	1	100	[112]
PCI - EEES	MOOS presentes na DAM: <i>Acidithiobacillus</i> , <i>Gallionella</i> e <i>Leptospirillum spp.</i>	20	9k	9	9	1,5	30	160	FA	5	95	[114]

DP = densidade de polpa em g/L; MC = meio de cultura; Fe²⁺ = concentração de Fe²⁺ inicial em g/L; Inoc. = porcentagem de inóculo (v/v); T = temperatura em °C; v = velocidade de agitação em rpm; Cu = porcentagem de extração de cobre; t = tempo em dias; Téc. = técnica aplicada: FA = frascos agitados e RB = reatores em batelada. ¹Neste estudo não utilizou-se o MOOS em si, mas o ácido biometabolizado por ele, no caso o ácido cítrico que está no campo meio de cultura desta tabela.

A partir da Tabela 23, verifica-se que a utilização de consórcios bacterianos (como utilizados neste trabalho) nos ensaios de biolixiviação promove um incremento na extração de Cu [110,114,119] e, o aumento na concentração de inóculo aumenta a velocidade de extração do Cu, uma vez que a concentração de ions férricos é maior [112].

Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Após os ensaios de biolixiviação, verificou-se que o ensaio com melhor resultado (porcentagem de extração = 100 %, tempo = 4 dias) foi o teste com 2 % de densidade de polpa e 100 % de inóculo. Assim, optou-se por fazer análise microscópica da PCI após o processo biohidrometalúrgico dos testes bióticos L2%, 100% e L3%, 100% e comparar com a PCI inicial (Figura 84 e Figura 85).

Figura 84 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura: a) PCI cominuída; b) detalhe para o Cu identificado através de EDS

Figura 85 - Análise microscópica da PCI cominuída: a) imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura; b) espectro de EDS, ponto 1; c) espectro de EDS, ponto 2; e d) espectro de EDS, ponto 3

É possível verificar que, apesar da heterogeneidade da amostra, os materiais estão liberados (Figura 84 – a). Já no item b), tem-se como foco o Cu, o metal de interesse deste trabalho, que encontra-se totalmente liberado.

Na Figura 85, pode-se visualizar 3 espectros de EDS que confirmam a presença de: Cu em b); Sn e Cu em c); e Sn, Cu e Ni em d).

As imagens obtidas após os testes bióticos encontram-se na Figura 86, na Figura 87 e na Figura 88.

Figura 86 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura da PCI após teste biótico L2%, 100%

Fase FeNi

Sn

Figura 87 - Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura: a) detalhe para a fase FeNi identificado através de EDS; b) detalhe para o Sn identificado através de EDS

Figura 88 - Análise microscópica da PCI após teste biótico L3%, 100%: a) imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura; b) espectro de EDS, ponto 1; c) espectro de EDS, ponto 2; e d) espectro de EDS, ponto 3

Através das micrografias obtidas após os testes de biolixiviação foi possível verificar a formação de uma fase FeNi e da precipitação de Sn sobre o resíduo, conforme confirmado por análise de EDS (Figura 88). Os espectros de EDS mostraram ainda: em b) a presença de Fe, O, Al, Si, Ca, S; em c) K, O, Sn, Fe, S; e em d) Sn, O, Fe, Ni, Fe Ni.

Balanço de massa

Com os dados obtidos nas análises químicas, foi possível calcular o balanço de massa do processamento biohidrometalúrgico na condição 2 % de PCI e 100 % de inóculo, uma vez que esta foi a melhor condição estudada apresentando 100 % de extração de Cu em 4 dias. Os valores estão descritos no fluxograma apresentado na Figura 89.

Figura 89 - Balanço de massa do processo biohidrometalúrgico: Teste L2%, 100%

No licor da lixiviação biótica tem-se 0,04 g/L de Ni, 0,11 g/L de Zn, 7,8 g/L de Fe e 6,91 g/L de Cu. Antes de partir para recuperação de Cu, o ideal é a retirada do Fe desta solução e a reutilização do mesmo no próprio processo retroalimentando a cadeia.

4.3.2 Testes Abióticos

Assim como os testes bióticos, os resultados obtidos na série de ensaios abióticos foram agrupados a fim de facilitar a compreensão dos mesmos.

pH e Consumo de ácido

O comportamento do pH foi parecido em ambos os testes abióticos (CL2%, 100% e CL2%, 30%) e, conseqüentemente, o consumo de ácido também ficando em torno de 0,02 g de ácido sulfúrico por g de PCI (Figura 90).

Figura 90 - Consumo acumulativo de ácido sulfúrico: comparando testes abióticos

Eh e Fe

Na Figura 91 tem se as curvas referentes ao potencial de oxirredução e a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em função do tempo.

Figura 91 - Relação entre Eh e Fe^{2+} e Fe^{3+} , comparando testes abióticos

O comportamento entre os dois ensaios é parecido e, tendo em vista que a maior porcentagem de extração de Cu (100 %, teste CL2%, 100%) ocorre no sétimo

dia, a concentração de Fe^{3+} em solução neste dia também é a maior encontrada (7 g/L).

Porcentagem de Extração

As porcentagens de extração de Cu foram calculadas com base nas análises químicas e estão apresentadas na Figura 92.

Figura 92 - Porcentagem de Extração de Cu [%]: comparando testes abióticos

Os testes apresentaram comportamento parecido e, como era esperado, a extração de Cu no Teste CL2%, 100% é maior (100 % contra 95,6 %) e mais rápida (7º dia *versus* 9º dia) do que no Teste CL2%, 30%. Isso porque a concentração de Fe^{3+} inicial também era maior.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As imagens obtidas após o teste abiótico CL2%, 100% encontram-se na Figura 93 e na Figura 94.

Figura 93 - Análise microscópica da PCI após teste abiótico CL2%, 100%: a) e b) imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, detalhe para a fase FeNi identificada através de EDS; e c) espectro de EDS

Figura 94 - Análise microscópica da PCI após teste abiótico CL2%, 100%: a) imagem de elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura; b) espectro de EDS, ponto 1 – Cu recrystalizado; c) espectro de EDS, ponto 2 – Fase FeNi; d) espectro de EDS, ponto 3 - Sn; e e) espectro de EDS, ponto 4 – Cu recrystalizado

Após ensaio abiótico, verifica-se a formação de uma fase FeNi e a recrystalização do Cu na forma dendrita, além da precipitação de Sn.

Balanço de massa

Com os dados obtidos nas análises químicas, foi possível calcular o balanço de massa da lixiviação abiótica na condição 2 % de PCI e 100 % de íon férrico. Os valores estão descritos no fluxograma apresentado na Figura 95.

Figura 95 - Balanço de massa do processo de lixiviação abiótica Fe^{3+} : CL2%, 100%

No licor da lixiviação abiótica tem-se 0,04 g/L de Ni, 0,081 g/L de Zn, 3,71 g/L de Fe e 6,50 g/L de Cu. Antes de partir para recuperação de Cu, o ideal é a retirada do Fe desta solução e a reutilização do mesmo no início do processo.

4.3.3 Comparação entre Testes Bióticos e Abióticos

Sabe-se que no processo de oxidação puramente química pelo íon Fe^{3+} o Eh fica em torno de 450 mV, já em processos microbiológicos estes valores podem facilmente ultrapassar 700 mV. No entanto, os processos abióticos e bióticos com 3% de polpa tiveram o mesmo comportamento, o que nos permite concluir que a porcentagem de polpa é um fator determinante no processo de biolixiviação, sendo inibitório para o crescimento microbiano com 30 g/L de PCI. A diferença básica entre os dois processos está na regeneração do Fe^{2+}

pelo organismo da bactéria, que ocorre de forma mais rápida do que a oxidação pela injeção de ar e agitação (Figura 96).

Figura 96 - Avaliação do Eh: comparando testes bióticos *versus* abióticos

A extração da fração metálica está diretamente relacionada com a concentração de Fe^{3+} em solução, uma vez que a solubilização dos metais ocorre através da oxidação deles pelo íon férrico. Por sua vez, a concentração de Fe^{3+} está diretamente relacionada com o potencial de oxirredução, quanto maior a concentração de íon férrico em solução, maior o Eh.

Desta maneira, os testes com 100 % de inóculo ou 100 % solução de Fe^{3+} obtiveram a maior taxa de extração de Cu em um tempo menor. No entanto, a ação microbiana acelerou esta reação, extraindo 100 % de Cu em 4 dias contra 7 dias da lixiviação abiótica (Figura 97).

No entanto, quando a concentração de inóculo utilizado cai de 100 para 30 % e, na solução de Fe, a concentração do íon Fe^{3+} passa de 7,4 g/L para 5,67 g/L, a ação microbiana fica evidente visto que mesmo após 9 dias de ensaio a porcentagem de extração de Cu na lixiviação abiótica é de 95 %, enquanto que no teste biótico a extração é de 100 % no sétimo dia.

Figura 97 - Porcentagem de extração de Cu: comparando testes bióticos *versus* abióticos

Afim de confrontar os processos de lixiviação biótico e abiótico, preparou-se uma tabela comparativa contendo a quantidade de Cu (em kg) referente a cada saída do processo: resíduo e licor (Tabela 24).

Tabela 24 - Balanço de massa do processamento biohidrometalúrgico: biótico *versus* abiótico

		kg / 100 kg de PCI ¹			
		Cu	Fe	Ni	Zn
Resíduo	<u>Biótico</u> L2%, 100%	0	7,60	0,14	0,16
	<u>Abiótico</u> CL2%, 100%	0	19,87	0,15	0,22
Licor	<u>Biótico</u> L2%, 100%	34,56	39,02	0,22	0,55
	<u>Abiótico</u> CL2%, 100%	32,50	18,55	0,19	0,42

¹ considerando que a massa inicial dos metais é diferente entre os testes uma vez que precisam ser somadas as quantidades presentes no inóculo para o teste biótico (+ 2,06 kg de Cu; 45,2 kg de Fe; 0,02 kg de Ni; e 0,07 kg de Zn) e na solução de Fe, para o teste abiótico (+ 37 kg de Fe).

Verificou-se também que após ambos os testes há a formação de uma fase de FeNi e a precipitação de Sn. No entanto, no teste abiótico ocorre a recristalização do Cu na forma dendrita.

4.4 Comparação entre Rota Hidrometalúrgica e Biohidrometalúrgica

Visto que o Cu é o metal com maior potencial de recuperação, calculou-se o fator de recuperação deste metal após as rotas estudadas considerando os processos isolados e a combinação deles.

- Processamento Físico:

$$FR_{Físico} = \frac{m_{Cu-NMA}}{m_{Cu-M}} = \frac{32}{32,5} = 98,46 \% \quad \text{Equação 30}$$

- Processamento Físico + Hidrometalúrgico:

$$FR_{Hidro} = \frac{m_{Cu-NMA}}{m_{Cu-resíduo-hidro}} = \frac{32}{32} = 98,46 \% \quad \text{Equação 31}$$

- Processamento Biohidrometalúrgico:

$$FR_{Bio} = \frac{m_{Cu-M}}{m_{Cu-resíduo-bio}} = \frac{32,5}{32,5} = 100 \% \quad \text{Equação 32}$$

Onde:

m_{Cu-NMA} = massa de cobre presente na PCI não magnético (kg);

m_{Cu-M} = massa de cobre presente na PCI antes da separação magnética (kg);

$m_{Cu-resíduo-hidro}$ = massa de cobre presente no resíduo após processo hidrometalúrgico (kg);

$m_{Cu-resíduo-bio}$ = massa de cobre presente no resíduo após processo biohidrometalúrgico (kg)

Verificou-se que a presença de ferro na PCI (fração moída antes da separação magnética - amostra M) torna este material inviável para ser utilizado na rota hidrometalúrgica proposta neste trabalho. Isto porque o cobre solúvel (Cu^{2+}) quando na presença de ferro metálico (Fe^0) sofre cementação acarretando na formação de cobre metálico (Cu^0) e íon ferroso (Fe^{2+}), conforme Equação 33:

Já para os processos biohidrometalúrgicos, a presença de ferro no resíduo não é um problema e, pode até, ser considerada positiva. Uma vez que, após solubilizado, o Fe^{2+} é utilizado pelas bactérias, e no processo de obtenção de energia é oxidado a Fe^{3+} (Equação 34) [115]. O íon férrico por sua vez oxida os metais bivalentes presentes na PCI e passa novamente a íon ferroso (Equação 35) que é regenerado pela bactéria retroalimentando o ciclo Fe^{2+} - MOOS - Fe^{3+} [131].

Onde M = metal bivalente

Apesar do fator de recuperação do processamento biohidrometalúrgico ser maior que do hidrometalúrgico ($FR_{bio} = 100\%$ e $FR_{hidro} = 98,46\%$), se considerarmos uma massa de 100 kg de PCI a ser reciclada, tem-se que:

- Considerando o volume total:

Para rota hidrometalúrgica seriam gastos 1.000 L de H_2SO_4 1 M na primeira lixiviação (extração sólido/líquido em meio sulfúrico) e 960 L na segunda lixiviação (extração sólido líquido em meio sulfúrico oxidante), também deverão ser usados 150 L de peróxido de hidrogênio na segunda fase do processo, num volume total de solução de 1.110 L.

Já para o processamento biohidrometalúrgico, considerando os melhores resultados alcançados neste estudo (Teste L2%, 100%) o volume total de solução deverá ser de 5 mil litros de inóculo.

O volume total de reagentes de cerca de duas vezes e meia maior utilizado no processo de biolixiviação deve implicar em maiores custos de aquisição de equipamentos e área de processo.

- Equipamentos:

Em ambos os processamentos, hidro e biohidrometalúrgico, são necessários equipamentos para cominuição das PCIs, no entanto é necessário fazer a separação magnética antes de submeter as placas moídas à extração sólido/líquido.

Desta forma, para a rota hidrometalúrgica são necessários separador magnético e dois reatores de lixiviação com capacidade de mil litros com sistema de agitação e aquecimento, além de controle de Eh e pH. E, para o processo de biolixiviação, são necessários um reator para fermentação com capacidade de 5 mil litros com sistema de temperatura e injeção de ar, e um reator para biolixiviação com capacidade para 5 mil litros com controle de temperatura, injeção de ar e agitação. Além de ajuste de pH e Eh.

Uma outra consideração a ser feita, é que para o processo hidro é necessário a utilização de pelo menos um dos reatores com maior proteção contra corrosão, uma vez que a lixiviação em meio oxidante a 75 °C é mais agressiva.

- Temperatura:

Enquanto que para a rota hidrometalúrgica é necessário o aquecimento a 75 °C para a rota biohidrometalúrgica manter a temperatura em torno de 36 °C é o suficiente.

Trabalhar com temperaturas elevadas é bastante problemático. Além do custo direto de energia ou outra forma de obtenção de calor, tem-se os custos da perda de reagente por evaporação. Deve-se considerar também os riscos associados ao trabalhador e meio ambiente.

- Tempo:

Em 8 h de processo hidrometalúrgico (desconsiderando o processamento físico) é possível extrair 100 % de Cu. Para a mesma porcentagem de extração são necessários 4 dias de biolixiviação.

Assim, pode-se resumir os pontos positivos e negativos de ambas as rotas utilizadas, conforme pode ser visualizada na Tabela 25.

Tabela 25 - Hidrometalurgia *versus* biohidrometalurgia: pontos positivos e negativos

Tipo de processamento	Pontos	
	Positivos	Negativos
Hidrometalúrgico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Densidade de polpa: 10 % ▪ Tempo de extração: 8 h ▪ Seletividade ▪ Extração: 100 % 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura de trabalho: 75 °C ▪ Adição de H₂O₂ ▪ Agitação ▪ Separação magnética ▪ Controle de pH ▪ Controle de Eh
Biohidrometalúrgico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura de trabalho: 36 °C ▪ Extração: 100 % ▪ Amostra sem separação magnética 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Densidade de polpa: 2 % ▪ Tempo de extração: 4 dias ▪ Adição de nutrientes: FeSO₄, Ca(NO₃)₂, MgSO₄, K₂HPO₄, (NH₄)₂SO₄ e KCl ▪ Agitação ▪ Controle de pH ▪ Controle de Eh

Em ambas as rotas estudadas, hidro e biohidrometalúrgica, os metais que estavam presentes nas PCIs agora estão solubilizados nos licores de lixiviação e, podem vir a ser recuperados através de técnicas de refino, como por exemplo: extração líquido/líquido (extração por solvente), precipitação/cementação e refino eletrolítico (eletroobtenção/eletrorecuperação)

5 CONCLUSÕES

Para as condições experimentais deste trabalho os resultados alcançados permitem as seguintes conclusões:

Caracterização e Processamento Físico

1. Os componentes representam 53 % em massa da placa de circuito impresso completa;
2. A composição da placa de circuito impresso estudada é: 44 % de metais, 28,5 % de polímeros e 27,5 % de cerâmicas. Sendo: 0,3 % Ag; 3,7 % Al; 0,004 % Au; 32,5 % Cu; 1,4 % Fe; 0,3 % Ni; 0,9 % Sn; 0,6 % Zn e 4,1 % corresponde a massa de outros metais;
3. Durante o processamento físico houve a formação de emaranhados de fibra de vidro que tendem a aprisionar entre as fibras outros materiais, como: cobre, ferro e polímeros;
4. 74,6 % em massa correspondem ao material não magnético (NMA) e 25,4 % ao magnético (MA);
5. O material moído (M) e não magnético (NMA) apresentaram tendência em se acumular nas frações mais grossas. Já na fração magnética (MA), o acúmulo do material ocorreu na fração mais fina (0,053 mm);
6. A separação dos metais através de classificação granulométrica não foi possível para a placa de circuito impresso de impressora nas condições estudadas, isto porque não houve a concentração de nenhum metal em determinada fração, com exceção do Ni que ficou na maior fração (1 mm);

Processamento hidrometalúrgico

7. Na lixiviação em meio sulfúrico, houve 90 % de extração de Al, 40 % de Zn e 8,6 % de Sn, enquanto Cu e Ni não foram extraídos;
8. Na lixiviação em meio oxidante, a porcentagem de extração de Cu foi de 100 %, de Zn 60 % e de Al 10 %. Os demais metais (Ni e Sn) não foram extraídos;

9. O fator de recuperação da rota hidrometalúrgica (processamento físico + hidrometalúrgicos) estudado é de 98 %. A massa de Cu que pode ser recuperada ao final do processamento hidrometalúrgico considerando-se 100 kg de placa de circuito impresso é 32 kg.

Processamento biohidrometalúrgico

10. A extração de Cu alcança 100 % no quarto dia quando utilizados 2 % de densidade de polpa e 100 % de inóculo no ensaio de biolixiviação;
11. A densidade de polpa parece ser um fator limitante no processamento biohidrometalúrgico, visto que com 3 % de placa de circuito impresso o comportamento da lixiviação biótica se deu da mesma forma que o da abiótica;
12. O fator de recuperação do processamento biohidrometalúrgico é de 100 %. Em 100 kg de placa de circuito impresso podem ser recuperados através de rota biohidrometalúrgica 32,5 kg de Cu;
13. O processamento hidrometalúrgico apresenta como vantagens quando comparado ao processamento biohidrometalúrgico: menor tempo de extração (8 h contra 4 dias); seletividade de Cu; maior densidade de polpa (10 % contra 2 %). Já a biolixiviação utiliza menor temperatura de trabalho (36 °C contra 75 °C) e dispensa a etapa de separação magnética.

REFERÊNCIAS

- [1] SCHLUEP, M.; HAGELUEKEN, C.; KUEHR, R.; MAGALINI, F.; MAURER, C.; MESKERS, C. MUELLER, E. & WANG, F. **Recycling from e-waste to resources**. United Nations Environment Programme & United Nations University. Oktoberdruck AG, Berlin - Alemanha, jul. 2009. Disponível em: <<http://www.unep.org>>. Acesso em: 05.jun.2013.
- [2] JACO, H.; MAGALINI, F.; KUEHR, R. & MAURER, C. **Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) - Final Report**. 2008. United nations University. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/final_rep_unu.pdf>. Acesso em: 05.jun.2013.
- [3] LI, J.; SHRIVASTAVA, P.; GAO, Z.; & ZHANG, H. C. Printed circuit board recycling: A state-of-the-art survey. **IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing**, v. 27, p. 33–42, 2004.
- [4] ERNST, T.; POPP, R.; WOLF, M. & van ELDIK, R. Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP–AES and EDXRF. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 6, p. 805–814, 2003.
- [5] SHINKUMA, T. & HUONG, N. T. M. The flow of e-waste material in the Asian region and a reconsideration of international trade policies on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 29, p. 25–31, 2009.
- [6] ZHOU, Y.; WU, W. & QIU, K. Recycling of organic materials and solder from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis-centrifugation coupling technology. **Waste management**, v. 31, n. 12, p. 2569–76, 2011.
- [7] CAPONERO, J. **Reciclagem de pneus**. 2002. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.
- [8] HOFFMANN, J. E. Recovering precious metals from electronic scrap. **JOM**, v. 44, p. 43–48, 1992.
- [9] EUROPEAN PARLIAMENT. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS). **Official Journal of the European Union**, 2003.
- [10] EUROPEAN PARLIAMENT. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Official Journal of the European Union**, v. 13, n. 2, p. 1–24, 2003.
- [11] CUI, J. & FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 99, n. 3, p. 243–263, 2003.
- [12] HALL, W. J. & WILLIAMS, P. T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 51, n. 3, p. 691–709, 2007.
- [13] BRASIL. **Lei nº 12.305**: Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS, de 2 de agosto de 2010.

- [14] FLANDINET, L.; TEDJAR, F.; GHETTA, V. & FOULETIER, J. Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. **Journal of hazardous materials**, v. 213-214, p. 485–90, 2012.
- [15] BRASIL. **Decreto Federal nº 7.404**, de 23 de dezembro de 2010.
- [16] MORIN, D.; LIPS, A.; PINCHES, T.; HUISMAN, J.; FRIAS, C.; NORBERG, A. & FORSSBERG, E. . BioMinE – Integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe. **Hydrometallurgy**, v. 83, n. 1-4, p. 69–76, 2006.
- [17] EHRLICH, H. L. Microbes and metals. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 48 p. 687-892, 1997.
- [18] BRIERLEY, C. L. & BRIERLEY, J. A. Progress in bioleaching: Part B: Applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 7543-7552, 2013.
- [19] ROBINSON, B. H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **The Science of the total environment**, v. 408, p. 183–191, 2009.
- [20] WIDMER, R.; OSWALD-KRAPF, H.; SINHA-KHETRIWAL, D.; SCHNELLMANN, M. & BÖNI, H. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**. v. 25, p. 436-458, 2005.
- [21] DRECHSEL, C. Mechanical processes for recycling waste electric and electronic equipment with the rotorshredder and rotor impact mill. **Aufbereitungs Technik**, v. 47, 2006.
- [22] LADOU, J. Printed circuit board industry. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 209, p. 211–9, 2006.
- [23] PANT, D.; JOSHI, D.; UPRETI, M. K. & KOTNALA, R. K. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. **Waste Management**, v. 32, p. 979–990, 2012.
- [24] BRASIL. **Lei nº 11.445**: Política Nacional de Saneamento Básico - PNSB, de 5 de janeiro de 2007.
- [25] ESPINOSA, D. C. R. & SILVAS, F. P. C. Resíduos sólidos: abordagem e tratamento. *In*: PHILIPPI JR., A.; ROMÉRO, M. de A. & BRUNA, G. C. (Eds.). **Curso de Gestão Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Manole, 2014. p. 195–256.
- [26] BRASIL. **Instrução Normativa IBAMA nº 03**, de 3 de março de 2010.
- [27] BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil**, de 5 de outubro de 1998.
- [28] EUA REGULATIONS. **Federal Register 10 FR 45508**, de 5 de agosto de 2005.
- [29] EUA REGULATIONS. **Federal Register 64 FR 36466**, de 6 de julho de 1999.
- [30] EUA REGULATIONS. **Federal Register 60 FR 25492**, de 11 de maio de 1995.
- [31] EUA REGULATIONS. **Federal Register 70 FR 45508**, de 5 de agosto de 2005.

[32] CALIFORNIA CODE OF REGULATIONS. **Title 22: Social Security. Division 4.5: Environmental Health Standards for the Management of Hazardous Waste.** Disponível em:

<http://www.dtsc.ca.gov/HazardousWaste/EWaste/upload/Ewaste_Reg_Text_annotated_public-version.pdf>. Acesso em: 13.ago.2011.

[33] BASEL CONVENTION. **The control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal.** Disponível em: <<http://www.basel.int/text/documents.html>>. Acesso em: 13.ago.2011.

[34] BRASIL. **Decreto Federal nº 875**, de 19 de julho 1993.

[35] BRASIL. **Resolução CONAMA nº 23**, de 12 de dezembro de 1996.

[36] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004:** Classificação de resíduos sólidos. 2004.

[37] BRASIL. **Decreto Federal nº 4.581**, de 27 de janeiro de 2003.

[38] EUROPEAN PARLIAMENT Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Official Journal of the European Union**, v. 13, p. 1–24, 2003.

[39] AIZAWA, H.; YOSHIDA, H. & SAKAI, S. ichi. Current results and future perspectives for Japanese recycling of home electrical appliances. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, p. 1399–1410, 2008.

[40] BRASIL. **Resolução CONAMA nº401**, de 4 de novembro de 2008.

[41] SÃO PAULO. **Decreto Estadual nº 54.645**, de 5 de agosto de 2009.

[42] SÃO PAULO. **Lei Estadual nº 12.300**, de 16 de março de 2006.

[43] SÃO PAULO. **Lei Estadual nº 13.576**, de 6 de julho de 2009.

[44] SÃO PAULO. **Resolução Estadual SMA nº 24**, de 10 de abril de 2013

[45] SÃO PAULO. **Resolução Estadual SMA nº 131**, de 30 de dezembro de 2010.

[46] SÃO PAULO. **Resolução Estadual SMA nº 38**, de 30 de abril de 2011.

[47] YOKOYAMA, S. & IJI, M. Recycling of printed wiring boards with mounted electronic parts. Proceedings of the 1997 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment. **ISEE-1997**, 1997.

[48] MELO, P. R. de S.; RIOS, E. C. D. & GUTIERREZ, R. M. V. Placas de circuito impresso: mercado atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, v. 14, p. 111–136, 2001.

[49] COOMBS JR., C. F. Legislation and impact on printed circuits. *In*: COOMBS JR., C. F. (Ed.). **Printed circuits handbook**. 6. ed. Nova York: Mc Graw-Hill, 2008. p. 1615.

[50] NAKAHARA, H. Types of printed wiring boards. *In*: COOMBS JR., C. F. (Ed.). **Printed circuits handbook**. 6. ed. Nova York: Mc Graw-Hill, 2008. p. 1615.

- [51] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIRCUITOS IMPRESSOS - ABRACI. **Ampliando o mercado de placa de circuitos impressos através da certificação**. Disponível em: <<http://www.abraci.org.br/arquivos/ICI.pdf>>. Acesso em: 14 set. 2009.
- [52] FORMICA. **Prepeg formiline (FR-4)**. Disponível em: <<http://www.formica.com.br/produtos/laminadoprepeg.htm>>. Acesso em: 10 set. 2014.
- [53] JAWITZ, M. W. **Printed circuit board materials handbook**. Nova York: Mc Graw-Hill, 1997. p. 784
- [54] MECUCCI, A. & SCOTT, K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 449–457, 2002.
- [55] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIRCUITOS IMPRESSOS - ABRACI. **Orientações para fornecimento de componentes para montagem de placas de circuitos impressos**. Disponível em: <http://www.abraci.org.br/arquivos/MANUAL_MONTAGEM.PDF>. Acesso em: 29 nov. 2010.
- [56] STREICHER-PORTE, M.; WIDMER, R.; JAIN, A.; BADER, H. P.; SCHEIDEGGER, R. & KYTZIA, S. Key drivers of the e-waste recycling system: Assessing and modelling e-waste processing in the informal sector in Delhi. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 25, p. 472–491, 2005.
- [57] DARBY, L. & OBARA, L. Household recycling behaviour and attitudes towards the disposal of small electrical and electronic equipment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 44, n. 1, p. 17–35, 2005.
- [58] DAVENPORT, W. G.; KING, M.; SCHLESINGER, M. & BISWAS, A. K. **Extractive metallurgy of copper**. 5 ed. Oxford: Pergamon, 2002.
- [59] CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia dos materiais - uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos S. A., 2002.
- [60] VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- [61] United State Geological Survey - USGS. **Minerals year book**, 2011. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/>>. Acesso em: 9.set.2012.
- [62] EDELSTEIN, D. L. Cooper. *In: USGS Minerals year book*, 2011.
- [63] CARLIN JR., J. F. Tin. *In: USGS Minerals year book*, 2011.
- [64] HUCK, P. H. Nickel. *In: USGS Minerals year book*, 2011.
- [65] ERAMET GROUP. **Nickel outlook**. Paris, 2010. Disponível em: <<http://www.eramet.com/en/publications>>. Acesso em: 9.set.2012.
- [66] VOTORANTIM METAIS. **VM businesses - Latin America pioneering**. Brasil, 2008.
- [67] GEORGE, M. W. Gold. *In: USGS Minerals year book*, 2010.
- [68] KLAPWIJK, P. **GFMS gold survey 2010**. London, 2010.

- [69] KINROSS GOLD CORP. **Annual report - 2009**. Toronto, 2010.
- [70] YAMANA GOLD INC. **Yamana Gold enters into agreement for the sale certain non-core**. Toronto, 2009.
- [71] YAMANA GOLD INC. **Annual report - 2009**. Toronto, 2010.
- [72] LTD., A. A. **Annual financial statements - 2009**. Johannesburg, 2010.
- [73] JAGUAR MINING INC. **Annual report - 2009**. Concord, 2010.
- [74] BROOKS, W. E. Silver. *In: USGS Minerals year book*, 2011.
- [75] THE SILVER INSTITUTE. **World silver survey 2010**. Washington, 2010.
- [76] LUZ, A. B. da; SAMPAIO, J. A. & ALMEIDA, S. L. M. de. **Tratamento de Minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 867
- [77] LUZ, A. B. da; COSTA, L. S. N.; POSSA, M. V. & ALMEIDA, S. L. M. de. **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. p. 600
- [78] CHAVES, A. P. e PERES, A. E. C. **Teoria e prática do tratamento de minérios**. v. 3 ed. São Paulo: Signus, 1999.
- [79] LUZ, A. B. da; COSTA, L. S. N.; POSSA, M. V. & ALMEIDA, S. L. M. de. **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. p. 155, 174, 187–200, 332–358
- [80] VOLSKY, A. & SERGIEVSKAYA, E. **Theory of metallurgical processes**. Moscow: Mir Publishers, 1978. p. 12–19
- [81] TREYBAL, R. E. **Operaciones de transferencia de massa**. Nova York: Mc Graw-Hill, 1996. p. 529–530
- [82] ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. Nova York: Mc Graw-Hill, 1974. p. 332–333
- [83] JACKSON, E. **Hydrometallurgical extraction and reclamation**. Nova York: Ellis Horwood Limited, 1986. p. 29–39
- [84] VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucata de placas de circuito impresso**. 2005. 101 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.
- [85] OLIVEIRA, P. C. **Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia**. 2012. 290 f. Tese (Mestrado) - Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2012.
- [86] LEAF - LEACHING ENVIRONMENTAL ASSESSMENT FRAMEWORK / VANDERBILT UNIVERSITY. **Leaching Process**. Disponível em: <<http://www.vanderbilt.edu/leaching/leaching-process/>>. Acesso em: 14 set. 2014.
- [87] DEVECI, H. et al. Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions. In: PROCEEDINGS OF GOING GREEN-CARE INNOVATION 2010 CONFERENCE. **Anais...** Viena, Austria: 2010.

- [88] LEE, C. H.; TANG, L. W. & POPURI, S. R. A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. **Waste Management & Research**, v. 29, p. 677-685, 2011.
- [89] KINOSHITA, T.; AKITA, S.; KOBAYASHI, N.; NII, S.; KAWAIZUMI, F. & TAKAHASHI, K. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgic processing. **Hydrometallurgy**, v. 69, p. 73-79, 2003.
- [90] OH, C. J.; LEE, S. O.; YANG, H. S.; HÁ, T. J. & KIM, M. J. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. **Journal of the Air & Waste Management Association (1995)**, v. 53, p. 897-902, 2003.
- [91] GARCIA JR., O. **Estudos da bioxiliação de minérios de urânio por Thiobacillus ferrooxidans**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1989.
- [92] BRANDL, H. Microbial Leaching of Metals. *In*: REHM, J. & REED, G. (Eds) **Biotechnology**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. p. 191-224.
- [93] ROSSI, G. **Biohydrometallurgy**. New York: Mc Graw-Hill, 1990.
- [94] BRIERLEY, C. L. & BRIERLEY, J. A. Progress in bioleaching: Part B: Applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 7543-7552, 2013.
- [95] BAYAT, B. & SARI, B. Comparative evaluation of microbial and chemical leaching processes for heavy metal removal from dewatered metal plating sludge. **Journal of hazardous materials**, v. 174, n. 1-3, p. 763-9, 2010.
- [96] WANG, Q.; YANG, J.; WANG, Q. & WU, T. Effects of water-washing pretreatment on bioleaching of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 812-818, 2009.
- [97] YANG, J.; WANG, Q.; LUO, Q.; WANG, Q. & WU, T. Biosorption behavior of heavy metals in bioleaching process of MSWI fly ash by *Aspergillus niger*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, p. 294-299, 2009.
- [98] WU, H. Y. & TING, Y. P. Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash - Chemical leaching and fungal bioleaching. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 839-847, 2006.
- [99] XU, T. J. & TING, Y. P. Optimisation on bioleaching of incinerator fly ash by *Aspergillus niger* - Use of central composite design. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, p. 444-454, 2004.
- [100] XU, T. J. & TING, Y. P. Fungal bioleaching of incineration fly ash: Metal extraction and modeling growth kinetics. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 44, n. 5, p. 323-328, 2009.
- [101] SEIDEL, H.; WENNRICH, R.; HOFFMANN, P. & LÖSER, C. Effect of different types of elemental sulfur on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments. **Chemosphere**, v. 62, p. 1444-1453, 2006.
- [102] ZHU, N.; ZHANG, L.; LI, C. & CAI, C. Recycling of spent nickel-cadmium batteries based on bioleaching process. **Waste Management**, v. 23, p. 703-708, 2003.

- [103] ZHAO, L.; YANG, D. & ZHU, N. W. Bioleaching of spent Ni-Cd batteries by continuous flow system: effect of hydraulic retention time and process load. **Journal of hazardous materials**, v. 160, n. 2-3, p. 648–54, 2008.
- [104] XIN, B.; ZHANG, D.; ZHANG, X.; XIA, Y.; WU, F.; CHEN, S. & LI, L. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6163–6169, 2009.
- [105] VELGOSOVÁ, O.; KADUKOVÁ, J.; MARCINČÁKOVÁ, R.; PALFY, P. & TRPČEVSKÁ, J. Influence of H₂SO₄ and ferric iron on Cd bioleaching from spent Ni-Cd batteries. **Waste Management**, v. 33, p. 456–461, 2013.
- [106] XIN, B.; JIANG, W.; LI, X.; ZHANG, K.; LIU, C.; WANG, R. & WANG, Y. Analysis of reasons for decline of bioleaching efficiency of spent Zn-Mn batteries at high pulp densities and exploration measure for improving performance. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 186–192, 2012.
- [107] XIN, B.; JIANG, W.; ASLAM, H.; ZHANG, K.; LIU, C.; WANG, R. & WANG, Y. Bioleaching of zinc and manganese from spent Zn-Mn batteries and mechanism exploration. **Bioresource Technology**, v. 106, p. 147–153, 2012.
- [108] ZENG, G.; LUO, S.; DENG, X.; LI, L. & AU, C. Influence of silver ions on bioleaching of cobalt from spent lithium batteries. **Minerals Engineering**, v. 49, p. 40–44, 2013.
- [109] MISHRA, D.; KIM, D. J.; RALPH, D. E.; AHN, J. G. & RHEE, Y. H. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Waste Management**, v. 28, p. 333–338, 2008.
- [110] ZHU, N.; XIANG, Y.; ZHANG, T. WU, P.; DANG, Z; LI, P. & WU, J. 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.
- [111] VESTOLA, E. A.; KUUSENAHO, M. K.; NÄRHI, H. M.; TUOVINEN, O. H.; PUHAKKA, J. A.; PLUMB, J. J. & KAKSONEN, A. H. Acid bioleaching of solid waste materials from copper, steel and recycling industries. **Hydrometallurgy**, v. 103, p. 74–79, 2010.
- [112] YANG, T.; XU, Z.; WEN, J. & YANG, L. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 97, p. 29–32, 2009.
- [113] CHI, T. D.; LEE, J. C.; PANDEY, B. D.; YOO, K. & JEONG, J. Bioleaching of gold and copper from waste mobile phone PCBs by using a cyanogenic bacterium. In: MINERALS ENGINEERING. **Anais...** 2011.
- [114] XIANG, Y.; WU, P.; ZHU, N.; ZHANG, T.; LIU, W.; WU, J & LI, P. Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 812–818, 2010.
- [115] BRANDL, H.; BOSSHARD, R. & WEGMANN, M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 319–326, 2001.

- [116] ILYAS, S.; ANWAR, M. A.; NIAZI, S. B. & GHOURI, M. A. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 88, p. 180–188, 2007.
- [117] BAS, A. D.; DEVECI, H. & YAZICI, E. Y. Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 65–70, 2013.
- [118] ILYAS, S.; RUAN, C.; BHATTI, H. N.; GHOURI, M. A. & ANWAR, M. A. Column bioleaching of metals from electronic scrap. **Hydrometallurgy**, v. 101, p. 135–140, 2010.
- [119] LIANG, G.; MO, Y. & ZHOU, Q. Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 47, p. 322–326, 2010.
- [120] ASGHARI, I.; MOUSAVI, S. M.; AMIRI, F. & TAVASSOLI, S. Bioleaching of spent refinery catalysts: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1069-1081, 2013.
- [121] SANTHIYA, D. & TING, Y. P. Use of adapted *Aspergillus niger* in the bioleaching of spent refinery processing catalyst. **Journal of Biotechnology**, v. 121, p. 62–74, 2006.
- [122] AMIRI, F.; MOUSAVI, S. M.; YAGHMAEI, S. & BARATI, M. Bioleaching kinetics of a spent refinery catalyst using *Aspergillus niger* at optimal conditions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 67, p. 208–217, 2012.
- [123] GHOLAMI, R. M.; BORGHEI, S. M. & MOUSAVI, S. M. Bacterial leaching of a spent Mo-Co-Ni refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 106, p. 26–31, 2011.
- [124] LEWIS, G.; GAYDARDZHIEV, S.; BASTIN, D. & BAREEL, P. F. Bio hydrometallurgical recovery of metals from Fine Shredder Residues. *In: Minerals Engineering. Anais...*, 2011.
- [125] QU, Y.; Lian, B.; Mo, B. & Liu, C. Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger*. **Hydrometallurgy**, v. 136, p. 71–77, 2013.
- [126] QU, Y. & LIAN, B. Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 16–23, 2013.
- [127] KAKSONEN, A. H.; LAVONEN, L.; KUUSENAHO, M.; *et al.* Bioleaching and recovery of metals from final slag waste of the copper smelting industry. *In: Minerals Engineering. Anais...*, 2011.
- [128] REN, W. X.; LI, P. J.; GENG, Y. & LI, X. J. Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*. **Journal of hazardous materials**, v. 167, p. 164–169, 2009.
- [129] DENG, X.; CHAI, L.; YANG, Z.; TANG, C.; TONG, H. & YUAN, P. Bioleaching of heavy metals from a contaminated soil using indigenous *Penicillium chrysogenum* strain F1. **Journal of Hazardous Materials**, v. 233-234, p. 25–32, 2012.
- [130] SAIDAN, M.; BROWN, B. & VALIX, M. Leaching of electronic waste using biometabolised acids. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 530–534, 2012.

- [131] TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y. & DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, v. 25, p. 28–37, 2012.
- [132] DODSON, J. R.; HUNT, A. J.; PARKER, H. L.; YANG, Y. & CLARK, J. H. Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 51, p. 69–78, 2012.
- [133] GIAVENO, M. A.; URBIETA, M. S. & DONATI, E. No Title Mechanisms of bioleaching: basic understanding and possible industrial implications. **Biohydrometallurgical process: a practical approach**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2011. p. 27–38.
- [134] LEE, J. C. & PANDEY, B. D. Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction - A review. **Waste Management**, v. 32, p. 3-18, 2012.
- [135] WELCH, S. A.; BARKER, W. W. e BANFIELD, J. F. Microbial extracellular polysaccharides and plagioclase dissolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 1405–1419, 1999.
- [136] KHACHATOURIANS, G. G. & ARORA, D. K. Applied mycology and biotechnology for agriculture and foods. **Applied Mycology and Biotechnology**, v. 1, p. 1–11, 2001.
- [137] CHOI, M. S.; CHO, K. S.; KIM, D. S. & KIM, D. J. Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 39, p. 2973–2982, 2004.
- [138] LIANG, G.; MO, Y. & ZHOU, Q. Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 47, n. 7, p. 322–326, 2010.
- [139] LIANG, G.; TANG, J.; LIU, W. & ZHOU, Q. Optimizing mixed culture of two acidophiles to improve copper recovery from printed circuit boards (PCBs). **Journal of hazardous materials**, v. 250-251, p. 238–45, 2013.
- [140] SILVER, S. & PHUNG, L. T. A bacterial view of the periodic table: Genes and proteins for toxic inorganic ions. In: JOURNAL OF INDUSTRIAL MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY. **Anais...** [S.l: s.n.], 2005.
- [141] DUNLAP, P. V.; MARTINKO, J. M.; CLARK, D. P. & MADIGAN, M. T. Bactérias oxidantes de enxofre e ferro. **Microbiologia de Brock**. 12 ed. São Paulo: Artmed, 2010. p. 1160.
- [142] OLIVEIRA, D. M. de; SÉRVULO, E. F. C.; SOBRAL, L. G. S. & PEIXOTO, G. H. C. **Biolixiviação: utilização de micro-organismos na extração de metais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 38
- [143] ROJAS-CHAPANA, J. A. & TRIBUTSCH, H. Interfacial activity and leaching patterns of *Leptospirillum ferrooxidans* on pyrite. **FEMS microbiology ecology**, v. 47, n. 1, p. 19–29, 2004.
- [144] CERRUTI, C.; CURUTCHET, G. & DONATI, E. Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*. **Journal of Biotechnology**, v. 62, p. 209–219, 1998.

- [145] ILYAS, S.; LEE, J. C. & CHI, R. A. Bioleaching of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation. **Hydrometallurgy**, v. 131-132, p. 138–143, 2013.
- [146] ZHU, N.; XIANG, Y.; ZHANG, T.; WU, P.; DANG, Z.; LI, P. & WU, J. Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 614–619, 2011.
- [147] FARAMARZI, M. A.; STAGARS, M.; PENSINI, E.; KREBS, W. & BRANDL, H. Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic *Chromobacterium violaceum*. In: JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY. **Anais...**, 2004.
- [148] WANG, J.; BAI, J.; XU, J. & LIANG, B. Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 1100–1105, 2009.
- [149] VESTOLA, E. A.; KUUSENAHO, M. K.; NÄRHI, H. M.; *et al.* Acid bioleaching of solid waste materials from copper, steel and recycling industries. **Hydrometallurgy**, v. 103, n. 1-4, p. 74–79, 2010.
- [150] GUO, C.; WANG, H.; LIANG, W.; FU, J. & YI, X. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). **Waste Management**, v. 31, n. 9-10, p. 2161–6, 2011.
- [151] MORAES, V. T. DE. **Reciclagem de placas de circuito impresso de aparelhos celulares obsoletos**. 2011. 119 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.
- [152] SILVERMAN, M. P. & LUNDGREN, D. G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. **Journal of bacteriology**, v. 77, p. 642–647, 1959.
- [153] YAMANE, L. H. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico**. 2012. 128 f. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.
- [154] KOYANAKA, S.; ENDOH, S. & OHYA, H. Effect of impact velocity control on selective grinding of waste printed circuit boards. **Advanced Powder Technology**, v. 17, p. 113–126, 2006.
- [155] OGUCHI, M.; SAKANAKURA, H.; TERAZONO, A. & TAKIGAMI, H. Fate of metals contained in waste electrical and electronic equipment in a municipal waste treatment process. **Waste Management**, v. 32, p. 96–103, 2012.
- [156] ZHANG, S. & FORSSBERG, E. Intelligent Liberation and classification of electronic scrap. In: Powder Technology. **Anais...**, 1999.
- [157] VEIT, H. M. **Emprego do processamento mecânico na reciclagem de placas de circuiço impresso**. 2001. 96 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001.
- [158] VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; TENÓRIO, J. A. S. & Malfatti, C. de F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1704–9, 2006.

- [159] PARK, Y. J. & FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. **J. Hazard. Mater.**, v. 164, p. 1152–1158, 2009.
- [160] YAMANE, L. H.; MORAES, V. T. de, ESPINOSA, D. C. R. & TENÓRIO, J. A. S. Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, v. 31, n. 12, p. 2553–8, 2011.
- [161] LONDON BULLION MARKET ASSOCIATION, **Gold and silver price**. Disponível em: <<http://www.lbma.org.uk/pricing-and-statistics>>. Acesso em: 9.set.2014.
- [162] LONDON METAL EXCHANGE. **Metals price**. Disponível em: <<http://www.lme.com/>>. Acesso em: 9.set.2014.
- [163] METAL PRICES. **Antimony price**. Disponível em: <<http://www.metalprices.com/>>. Acesso em: 9.set.2014.
- [164] BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Dólar americano: cotação**. Disponível em: <<http://www4.bcb.gov.br/pec/taxas/batch/taxas.asp?id=txdolar>>. Acesso em: 9.set.2014.
- [165] BARRET, J. H.; HUGHES, M. N.; KARAVAIKO, G. I. & SPENCER, P. A. **Metal extraction by bacterial oxidation of minerals**. Nova York: Ellis Horwood Limited, 1993. p. 55
- [166] RUAN, J.; ZHU, X.; QIAN, Y. & HU, J. A new strain for recovering precious metals from waste printed circuit boards. **Waste Management**, v. 34, n. 5, p. 901–7, 2014.
- [167] HONG, Y. & VALIX, M. Bioleaching of electronic waste using acidophilic sulfur oxidising bacteria. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 465–472, 2014.