

# Série Tecnologia Ambiental

## **Bio-extração de metais de base a partir de sucatas eletroeletrônicas: Uma abordagem teórica**

**Andriela Dutra Norberto Oliveira**

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

**Débora Monteiro de Oliveira**



## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Bio-extração de metais de base a partir de sucatas  
eletroeletrônicas: Uma abordagem teórica**

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Jair Messias Bolsonaro**

Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES**

**Marcos Cesar Pontes**

Ministro de Estado

**Leonidas de Araújo Medeiros Junior**

Secretário-Executivo

**Cristina Vidigal Cabral de Miranda**

Subsecretária Substituta de Unidades Vinculadas

**Alexandre Mendonça Gonçalves**

Coordenador-Geral de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Silvia Cristina Alves França**

Diretora

**Marusca Santana Custodio**

Coordenadora Substituta de Administração - COADM

**Robson de Araújo D'Ávila**

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

**Paulo Fernando Almeida Braga**

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

**José Antônio Pires de Mello**

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

# SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-65-5919-026-3

STA - 109

## **Bio-extração de metais de base a partir de sucatas eletroeletrônicas: Uma abordagem teórica**

**Andriela Dutra Norberto Oliveira**

Graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual da Zona Oeste – UEZO  
Estagiária do CETEM/MCTI

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Engo. Químico, PhD em Hidrometalurgia/Imperial College-Londres/UK. Pesquisador Titular do CETEM/MCTI

**Débora Monteiro de Oliveira**

Bióloga, D.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ

**CETEM/MCTI**

2020

# **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Editor

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Subeditora

## **CONSELHO EDITORIAL**

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

**Valéria Cristina de Souza**

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Revisão

**Clarissa Cezário da Cunha**

CRB 6123

Catologação na Fonte

---

O48

Oliveira, Andriela Dutra Norberto

Bio-extração de metais de base a partir de sucatas eletroeletrônicas: Uma abordagem teórica / Andriela Dutra Norberto Oliveira [et al.]. \_\_ Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020.

50p.: il (Série Tecnologia Ambiental, 109)

1. Sucata eletrônica. 2. Biolixiviação. 3. Micro-organismo. I Centro de Tecnologia Mineral. II. Oliveira, Andriela Dutra Norberto. III. Sobral, Luis Gonzaga Santos. IV. Oliveira, Débora Monteiro de. V. Título. VI. Série.

CDD – 669.042

---

# SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1   INTRODUÇÃO	9
1.1   Lixo Eletrônico	10
1.2   Composição do Lixo	10
1.3   Descarte da Sucata Eletrônica	11
1.4   Reciclagem da Sucata Eletrônica	12
2   OBJETIVO	14
3   PROCESSOS EXTRATIVOS	15
3.1   Processo Pirometalúrgico	15
3.2   Processo Hidrometalúrgico	17
3.3   Processo Biotecnológico	19
4   MICRO-ORGANISMOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO	23
5   FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO	26
5.1   pH	26
5.2   Temperatura	27
5.3   Nutrientes	27
5.4   Potencial Redox	27
5.5   Disponibilidade de Oxigênio (O <sub>2</sub> ) e Fixação de Carbono (CO <sub>2</sub> )	30
5.6   Adaptação Bacteriana	30

<b>6   MECANISMO DE BIOLIXIVIAÇÃO</b>	<b>31</b>
<b>6.1   Mecanismo de Contato Direto</b>	<b>32</b>
<b>6.2   Mecanismo de Contato Indireto</b>	<b>32</b>
<b>6.3   Mecanismo Indireto</b>	<b>33</b>
<b>7   METODOLOGIA</b>	<b>35</b>
<b>7.1   Amostra de Sucata Eletrônica</b>	<b>35</b>
<b>7.2   Ensaio de Cianetação</b>	<b>35</b>
<b>7.3   Ensaio de Bio-extração de Metais de Base</b>	<b>37</b>
<b>8   RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>39</b>
<b>9   CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>41</b>

## RESUMO

O avanço da tecnologia, somado aos hábitos de consumo da sociedade e o curto tempo de vida de equipamentos eletrônicos modernos, promove gradativamente um aumento da geração de sucata eletrônica. Atualmente, os resíduos eletrônicos podem alcançar, consideravelmente, um número superior a 60 elementos diferentes da Tabela Periódica, com inerentes características físico-químicas, variando entre metais de base, metais preciosos, elementos das terras raras e elementos recalcitrantes, ao exemplo de chumbo, cádmio, selênio etc. Existem várias rotas tecnológicas de processamento de sucatas eletrônicas para a extração de metais preciosos e de base. Neste estudo, foi feita uma abordagem biotecnológica para a extração de metais contidos, especificamente, em placas de circuito impresso. Utilizou-se as bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans-LR* e *Leptospirillum ferrooxidans-ATCC53992* cuja função, nesse processo, é oxidar os íons ferrosos (*i.e.*,  $\text{Fe}^{2+}$ ), adicionados ao meio lixiviante, a íons férricos (*i.e.*,  $\text{Fe}^{3+}$ ) estabelecendo, dessa forma, um ciclo de reação, pois o íons férricos atuam como agente oxidante e é reduzido aos íons ferrosos após a oxidação de metais contidos na sucata eletrônica.

### Palavras-chave:

Sucata eletrônica, biolixiviação, micro-organismo.



## ABSTRACT

The advancement of technology coupled with society's consumption habits and the short lifespan of modern electronic equipment gradually promotes an increase in the generation of electronic scraps. Nowadays, electronic waste can reach considerably more than 60 different elements of the Periodic Table with inherent physicochemical characteristics, ranging from base metals, precious metals, rare earth elements and recalcitrant elements, such as lead, cadmium, selenium etc. There are several technological routes for electronic scrap processing for precious and base metal extraction. In this study, a biotechnological approach was taken for the extraction of metals contained specifically in printed circuit boards. *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR and *Leptospirillum ferrooxidans*-ATCC53992 bacteria, whose function, in this process, is to oxidize the ferrous ions (*i.e.*,  $\text{Fe}^{2+}$ ) added to the leaching solution, to ferric ions (*i.e.*,  $\text{Fe}^{3+}$ ), thus establishing a reaction cycle since the ferric ions act as oxidizing agent and are reduced to ferrous ions after the oxidation of the metal contained in the electronic scrap.

### Keywords:

Electronic scrap, bioleaching, micro-organism.

## 1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o rápido desenvolvimento tecnológico levou a um aumento drástico na diversidade e no consumo de equipamentos eletroeletrônicos, com suas vidas úteis reduzidas e, concomitantemente, geração de quantidades cada vez maiores de equipamentos em fim de vida, conhecidos como resíduos de equipamentos eletroeletrônicos ou lixo eletrônico (REEE).

Entretanto, a geração desse tipo de resíduo, associado ao estímulo exacerbado pelo consumo, revela uma problemática que se configura num aumento da geração desse tipo de resíduo. Devido a fatores culturais, os consumidores têm preferido descartar a consertar equipamentos com mau funcionamento ou danificados. Ao mesmo tempo os constantes lançamentos de novas tecnologias e modernização de equipamentos antigos também contribuem para a manutenção deste fenômeno (PUCKETT e SMITH, 2002). Em decorrência da obsolescência programada que, associada à redução gradativa da vida útil e episódios de falhas e problemas, fazem com que esses equipamentos eletrônicos sejam classificados como resíduos. Tais resíduos reúnem um grande número de elementos metálicos, que advêm de fontes primárias não renováveis (*i.e.*, minérios, petróleo etc.) e que, certamente, necessitam ser recuperados e reutilizados na confecção de novos equipamentos com a utilização de tecnologias mais sofisticadas que buscam, primordialmente, o uso sustentável dos mesmos.

## 1.1 | Lixo-Eletrônico

A sucata eletroeletrônica é gerada pelo descarte de equipamentos obsoletos como celulares, computadores, entre outros. Tal material é composto por diferentes componentes (*i.e.*, placas de circuito impresso, baterias, LCD etc.) e também inúmeros elementos e substâncias químicas (*i.e.*, metais como Pb, Cu, Zn, cerâmicos e polímeros) (BHUTTA, OMAR, YANG, 2011 *apud* JIANZHI et al., 2004; SCHLUEP et al., 2009; YAMANE et al., 2011). Intensificado pelas inovações tecnológicas, esse descarte vem sofrendo um aumento gradual a cada ano, resultando numa problemática ambiental decorrente do montante de materiais que vem sendo acumulado. No entanto tais materiais podem ser considerados como fonte alternativa na extração de metais valiosos, como metais-base e metais preciosos (GUO et al., 2009; VEIT et al., 2006).

## 1.2 | Composição do E-lixo

O lixo eletrônico é composto, basicamente, de materiais poliméricos e metálicos. *E-waste* (*eletronic waste*) constitui-se de eletrodomésticos, computadores, rádios, televisores, celulares e outros bens obsoletos. Esse lixo é composto, principalmente, de plástico, ferro, metais não ferrosos, vidro e madeira. Segundo Oliveira e Sobral (2012), os aparelhos eletrônicos modernos podem englobar uma grande quantidade de elementos, dentre eles estão os plásticos, os metais preciosos (Ag, Au, Pd e Pt), os metais ferrosos (V, Cr, Fe, Mn, Ni, Nb, Mo), os metais não ferrosos (Mg, Al, Ti, Co, Cu, Zn, Sn,

Pb), e os metais de aplicações especiais (Li, Be, B, Ga, As, Se, Sr, Y, Zr, Cd, In, Sb, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Hg, Tl, Bi).

O número total de elementos químicos encontrados nos resíduos eletrônicos pode alcançar um número significativo de até 60 elementos diferentes, com distintas características físico-químicas, variando entre metais de base, metais preciosos, elementos de terras raras e elementos recalcitrantes, a exemplo de cádmio, chumbo, selênio etc. (KOEHN, 2012).

### 1.3 | Descarte da Sucata Eletrônica

O destino final de um REEE é aterro ou incineração; entretanto, quando o lixo eletrônico é descartado de forma incorreta, acomete uma série de problemas ambientais, já que podem ser naturalmente lixiviados, produzindo chorume, tendo como consequência a poluição de lençóis freáticos e corpos d'água. Além disso, quando há a queima desses resíduos gera emissão de gases tóxicos (*i.e.*, dioxinas e furanos) resultado de reações químicas, devido à presença de retardantes de chama (GUO et al., 2010; JIE et al., 2008; KANG; SCHOENUNG, 2005).

Segundo WU (2008), além dos problemas ambientais, podem-se destacar os danos causados à saúde do ser humano, pela inalação dos gases tóxicos que são frequentemente liberados e, também, pelo consumo da lixívia produzida quando entra em contato com a água dos lençóis freáticos que é possivelmente utilizada pela população.

## 1.4 | Reciclagem da Sucata Eletrônica

Uma das rotas alternativas para a destinação do e-lixo é a reciclagem. Segundo Cui e Zhang (2008), a reciclagem de lixo eletrônico é uma questão relevante não só do ponto de vista do tratamento de resíduos, mas também devido à recuperação de metais com elevados valores intrínsecos, como o ouro, prata, platina e paládio. Segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (2010), entende-se por Reciclagem como sendo um processo em que há a transformação do resíduo sólido, que seria descartado, com mudanças em seus estados físico, físico-químico ou biológico, de modo a lhe atribuir características para que se tornem, novamente, matérias-prima ou produtos.

Mesmo tendo surgido iniciativas que promovem a reciclagem, o que é praticado são atividades como a coleta, desmontagem e segregação do resíduo, sendo que as placas de circuitos impressos, que concentram os metais de valor como cobre, ouro, prata e paládio, são enviadas para o exterior, onde usinas de reciclagem fazem a devida recuperação (RIBEIRO, 2011).

Segundo Cui e Forssberg (2003), a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) identificou sete grandes proventos, dentre os quais a redução da poluição e a economia de energia quando materiais reciclados, como a sucata de ferro e aço, são reutilizados.

De acordo com Yamani (2012), podem ser salientados outros fatores que retratam a importância do resíduo de equipamentos eletrônicos como fonte alternativa para a extração de metais, tendo em vista o atual cenário da mineração, com o consequente esgotamento de minérios com elevados teores nos metais de interesse. Por outro lado, ocorre uma economia

relacionada ao processo de recuperação desses metais, já que os mesmos se encontram em suas formas metálicas, além da possibilidade de uma diminuição da exploração de reservas minerais primárias para atender ao aumento progressivo da demanda da geração de matéria-prima a fim de produzir novos dispositivos eletrônicos.

Os métodos convencionais de reciclagem envolvem rotas hidrometalúrgicas e pirometalúrgias; no entanto, a biolixiviação pode ser uma rota alternativa na extração de metais de base (CHOI et al., 2004; ILYAS et al., 2007; YANG et al., 2009) e de metais preciosos a partir de sucatas eletrônicas (BRANDL & FARAMARZI, 2006). Dessa forma, diversas técnicas utilizadas no tratamento de sucatas eletrônicas foram desenvolvidas com o intuito de reduzir o grande volume característico das mesmas (HUANG, K. et al., 2009).

## **2 | OBJETIVO**

Este estudo tem por objetivo informar à respeito dos procedimentos experimentais da biolixiviação de uma amostra de sucata eletro-eletrônica, visando à extração de metais de base pela utilização de íons férricos gerados biologicamente.

### 3 | PROCESSOS EXTRATIVOS

Segundo a Umicore (2015), a sucata eletrônica contém metais que não devem ser descartados sem serem antes reaproveitados, e muitos desses elementos tóxicos e perigosos representam uma considerável ameaça para o meio ambiente caso não sejam tratados de forma adequada.

Os principais processos utilizados na recuperação dos metais presentes em sucatas eletroeletrônicas são os processos Pirometalúrgicos, Hidrometalúrgicos, Eletrometalúrgicos, Processamentos Mecânicos e Biotecnológicos, podendo haver uma combinação de processos, combinação essa que visa a extração de valores metálicos levando em consideração as particularidades de cada um dos componentes metálicos presentes (VIVAS e COSTA, 2013).

#### 3.1 | Processo Pirometalúrgico

O processo pirometalúrgico é uma rota de concentração de metais em uma fase metálica, a partir de sucatas eletrônicas, e se caracteriza pelo uso de altas temperaturas nesse processamento (HOFFMANN, 1992; CAPONERO, 2002). Essa fase metálica resultante, com elevados teores em cobre, elemento majoritário nos circuitos eletroeletrônicos, que é, posteriormente, refinado eletroliticamente, atuando como anodo da célula eletrolítica. Durante a sua dissolução anódica, na forma de íons cúpricos (*i.e.*,  $\text{Cu}^{2+}$ ), esses íons são, em seguida, reduzidos, na superfície de catodos de aço inoxidável, em sua forma pura e não aderente, como mostrado na Equação [1].





Durante o processo de dissolução anódica do cobre, outros elementos se oxidam e passam, igualmente, para a solução e lá se concentram com o tempo de eletrólise. Num dado momento, com o aumento da concentração desses metais, é necessário a remoção dos mesmos, por precipitações químicas seletivas, para que não comprometam a pureza do cobre em processo de redução catódica. No caso dos metais preciosos, esses compõem a chamada lama anódica. A prata na forma de um composto insolúvel (*i.e.*, sulfato de prata –  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) e os demais em suas formas metálicas (*i.e.*, ouro, paládio e platina).

Com a utilização da rota pirometalúrgica é possível produzir metais puros, ligas ou compostos intermediários. Nesse processo, as sucatas eletrônicas, que contêm elevados teores de cobre, são encaminhadas para o forno revérbero (*blast furnace*), onde grande parte das impurezas voláteis é oxidada. Em seguida, é gerado um *bullion* de cobre, que contém quase todos os metais preciosos. Este *bullion* de cobre é encaminhado para um processo de eletrorrefino aonde é produzido o cobre eletrolítico e a lama anódica, que é tratada, posteriormente, para extração dos metais preciosos contidos (HOFFMANN, 1992; CAPONERO, 2002). Em contrapartida, a queima de equipamentos eletro-eletrônicos, segundo Guo et al. (2010) e Jie et al. (2008), libera gases tóxicos (*i.e.*, dioxinas e furanos) devido à presença de retardantes de chamas (*i.e.*, compostos bromados, clorados e ésteres). Essas dioxinas e furanos podem gerar graves problemas ao meio ambiente e à saúde humana. Essas emanações gasosas representam um dos principais problemas do processo pirometalúrgico quando não são devidamente tratadas (VEIT, 2005). Além disso, no processo pirometalúrgico pode ocorrer uma grande perda de metais devido à volatilização dos mesmos, na temperatura de

processamento (*i.e.*, em torno de 1000 °C), o que requer sistemas sofisticados para retê-los, ao exemplo de filtros de manga e precipitadores eletrostáticos. Esses metais retidos, nos referidos sistemas, precisam ser posteriormente, separados e recuperados. A quantidade de escória no forno aumenta por conta dos componentes cerâmicos e vidros das sucatas ocasionando, assim, a perda de metais nobres e de base, necessitando serem, posteriormente, tratadas para a recuperação dos mesmos (VIVAS e COSTA, 2013).

Os processos pirometalúrgicos podem ser associados, posteriormente, a processos hidrometalúrgicos e eletroquímicos, na recuperação de metais (MENETTI et al., 1996).

### 3.2 | Processo Hidrometalúrgico

De acordo com Moraes (2011), na hidrometalurgia a extração de metais se dá pelo contato de soluções com fases sólidas. Posteriormente, as lixívias resultantes são tratadas por processos de precipitação, extração por solventes, cementação e troca iônica para separar e concentrar os metais de interesse. Uma vez de posse de soluções concentradas e purificadas, essas são tratadas por eletrorrecovery ou redução química, para obtê-los em suas formas metálicas, ou por cristalização para recuperá-los em suas formas de sais. (CUI e ZHANG, 2008; VIVAS, et al., 2013).

A nível comparativo, os processos hidrometalúrgicos se mostram bem mais custo-efetivos em comparação aos processos pirometalúrgicos; além da diminuição de impacto ambiental, pois não há liberação de gases tóxicos para

atmosfera, possivelmente aplicáveis em escalas menores, além de uma maior eficiência de recuperação de metais (TUNCUK et al., 2012).

Segundo Kasper (2011), o processo hidrometalúrgico consiste de uma série de ataques com soluções ácidas ou cáusticas visando a dissolução dos metais contidos no material sólido. Os processos hidrometalúrgicos, utilizados na extração dos metais preciosos, utilizam reagentes específicos, ao exemplo do cianeto, água-régia, tiouréia, halogenetos, entre outros (CUI e ZHANG, 2008).

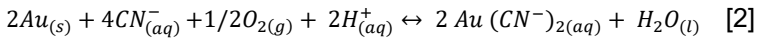
Dentre os processos hidrometalúrgicos, a cianetação é tradicionalmente usada para a extração dos metais preciosos. Entretanto, considerando a toxicidade do cianeto e o fato do uso ou transporte de cianeto ser proibido em alguns países, se faz necessário investir em novas rotas alternativas a esse reagente.

### 3.2.1 | Cianetação

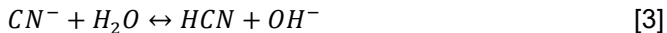
A cianetação é o processo hidrometalúrgico mais utilizado, atualmente, na extração de ouro devido à sua efetividade como agente complexante em ação conjunta com o oxigênio, que atua como agente oxidante. O cianeto é usado na forma de sais, como o cianeto de sódio, NaCN, de potássio, KCN, e de cálcio,  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ , sendo os dois primeiros que apresentam maior solubilidade em água.

Segundo Guzman (1999), a cianetação é realizada, de forma efetiva, considerando a utilização apropriada de diferentes variáveis de processo, tais como concentração de cianeto e de oxigênio dissolvido, pH, temperatura e velocidade de agitação.

O processo de cianetação baseia-se na capacidade do cianeto em formar um complexo estável com o ouro, como ilustrado na Equação [2] (CIMINELLI, 2002):



O ajuste do pH, para um valor entre 10 e 11, é fundamental para que os íons cianeto ( $CN^-$ ), quando da dissolução do cianeto de sódio em água, não sofram hidrólise, com formação de ácido cianídrico (*i.e.*, HCN) como mostrado na Equação [3], gás tóxico, preservando, assim, esses íons cianeto, em sua forma livre, na solução (SANTOS, et al., 2015). A hidrólise dos íons cianeto em água acarreta a formação do cianeto de hidrogênio molecular (*i.e.*, HCN) e íons hidroxila (*i.e.*,  $OH^-$ ), com o correspondente aumento do pH.

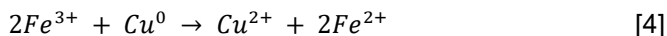


Segundo Pombo (2006), a desvantagem da cianetação é devido à sua alta toxicidade quando disponibilizado no meio ambiente, quer sob a forma de cianeto livre ou de gás cianídrico, esse último é um gás letal para quem o mauseia.

### 3.3 | Processo Biotecnológico

Esse processo é uma alternativa promissora, pois não requer elevado consumo energético e possui baixo custo de implementação e de operação. No processo de bio-extração de metais, os micro-organismos são os responsáveis pela geração do agente oxidante no sistema reacional ( $Fe^{3+}$ ) a partir da oxidação de  $Fe^{2+}$  que pode ser adicionado ao sistema tanto na forma solúvel ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ou insolúvel ( $FeS_2$ ). Brandl et al., 2001, Ilyas et al., 2007, e Yang et al., 2009, demonstraram, em

estudos nos quais foram empregados micro-organismos acidófilos mesofílicos e termofílicos, que metais podem ser recuperados de placas de circuitos impressos através da lixiviação microbiana. O método de dissolução dos metais contidos em sucatas eletrônicas é similar ao mecanismo de dissolução de sulfetos minerais, a exemplo da oxidação do cobre (Equação 4) na qual o  $Fe^{3+}$ , liberado no sistema a partir da ação oxidante das bactérias, oxida o cobre metálico a  $Cu^{2+}$ . O papel dos micro-organismos, nesse caso, é reoxidar o  $Fe^{2+}$  produzido a  $Fe^{3+}$  estabelecendo, dessa forma, um ciclo de reação.



Os micro-organismos capazes de promover a oxidação de  $Fe^{2+}$  são acidófilos, quimiotróficos (*i.e.*, obtêm energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos), autotróficos (*i.e.*, executam a biossíntese de todos os constituintes celulares utilizando o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) como única fonte de carbono) e são classificados de acordo com a temperatura em que se desenvolvem, distinguindo-se em: mesófilos (até  $40^\circ C$ ), termófilos moderados ( $40^\circ - 55^\circ C$ ) e termófilos extremos ( $55^\circ - 80^\circ C$ ) (SHIPPERS, 2007).

### 3.3.1 | Biolixiviação

A biolixiviação pode ser definida como um processo de dissolução de sulfetos minerais, a partir da ação de um grupo de micro-organismos (PRADHAN et al., 2008). A Biolixiviação é efetuada por bactérias como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* etc. (BRIERLEY, 2010; RODRIGUES, 2015; TAO e DONGWEI, 2014; WATLING, 2006). A espécie mais conhecida e estudada

é o *Acidithiobacillus ferrooxidans*, isolada em 1947 por Colmer e Hinkle, nas drenagens ácidas de minas de carvão (COLMER, A. R.; TEMPLE, K. L.; HINCKLE, 1950 *apud* NETO, 2007).

A biolixiviação, geralmente tem moderado CAPEX (*capital expenditure*) e OPEX (*operational expenditure*), tem sido muito estudada no processamento de sulfetos minerais, sendo uma alternativa ao processamento pirometalúrgico de sulfetos de cobre (DIMITRIJEVIĆ et al., 2009; MIHOVILOVIC, 2001; RODRIGUES, 2015; WATLING et al., 2014).

Segundo Ghorbani (2016), as principais vantagens, em comparação aos processos convencionais como a pirometalurgia, são: menor gasto de energia com a operação de cominuição dos minérios, além da menor demanda de infraestrutura, propiciando, ainda, o processamento econômico de minérios com baixos teores nos metais de interesse.

As técnicas mais utilizadas na operacionalização de processos de biolixiviação são: lixiviação em pilhas (*heap leaching*), lixiviação em montes (*dump leaching*), e lixiviação em tanques agitados (WATLING, 2006; PRADHAM, et al., 2008).

A lixiviação em montes ocorre em leito mineral depositado como rejeito. Geralmente, esses montes são formados próximo às minas, aproveitando a conformação natural do terreno. (KARAMANEV, MARGARITIS e CHONG, 2001 *apud* OLIVEIRA, 2009).

A lixiviação em pilhas consiste na deposição de grandes quantidades de minério sobre uma base impermeabilizada, com formação de uma pilha, no formato de um tronco de pirâmide, cuja superfície é irrigada com uma solução ácida. Essa solução pode conter micro-organismos, para o caso

específico da biolixiviação de sulfetos minerais, ou ainda a lixiviação ácida de rejeitos minerais oriundos da lixiviação ácida de minérios intemperizados, com geração biogênica de ácido sulfúrico a partir da bio-oxidação de enxofre elementar. A solução lixiviante percola o leito mineral e é coletada na base da pilha e enviada aos tanques de lixívia, de onde segue para a recuperação do metal de interesse. (KARAMANEV, MARGARITIS e CHONG, 2001 *apud* OLIVEIRA, 2009).

Na biolixiviação em tanques agitados, a interação da solução ácida com o mineral é muito superior quando comparada aos sistemas estáticos (*i.e.*, pilhas e montes), visto que ocorre maior contato entre os agentes oxidantes e a superfície do mineral. Nesse sistema é utilizado um grande reator que pode ser agitado mecanicamente ou por meio de injeção de ar, que, além da agitação, pode suprir a demanda de oxigênio e dióxido de carbono dos micro-organismos. Na prática desse processo, distintamente dos dois anteriormente referenciados, é possível controlar as variáveis de processo. Entretanto, essa tecnologia é cerceada devido ao elevado custo de instalação. Logo, ela é empregada somente na dissolução de minérios que contenham metais de elevado valor agregado, como ouro (KARAMANEV, MARGARITIS e CHONG, 2001 *apud* OLIVEIRA, 2009).

## 4 | MICRO-ORGANISMOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO

Segundo Ottoboni e Sato (2000), geralmente os micro-organismos envolvidos nos processos naturais de biolixiviação nas minas possuem características bem definidas. Crescem preferencialmente em ambientes ácidos (acidófilos), podendo, inclusive, crescer em pH próximo de zero.

Esses micro-organismos são classificados como quimioautotróficos, pois obtêm energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos tais como os sulfetos (quimiotróficos) (ALMEIDA, 2005; SILVAS, 2010), e utilizar o  $\text{CO}_2$  como única fonte de carbono para produção de biomassa (autotróficos). Eles são classificados de acordo com a temperatura em que se desenvolvem, distinguindo-se como: mesófilos (até  $\sim 40^\circ\text{C}$ ), termófilos moderados ( $\sim 40 - \sim 55^\circ\text{C}$ ) e termófilos extremos ( $\sim 55 - \sim 80^\circ\text{C}$ ) (CHANG et al., 2000; NAGPAL et al., 2000).

As bactérias mesófilas, mais frequentemente isoladas em ambientes de lixiviação, são linhagens das espécies *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans* (ROHWERDER, 2003; LAVALLE, 2005). De acordo com Oliveira (2009), devido às similaridades fisiológicas e ambientais, essas bactérias coexistem simultaneamente, intensificando a solubilização dos metais constituintes dos sulfetos minerais.

Entre as espécies que são cultivadas em laboratório, a mais estudada é *A. ferrooxidans*, micro-organismo capaz de oxidar íons ferrosos e formas reduzidas de enxofre, formando, assim, íons férricos, o principal agente lixiviante no processo, e íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , que em solução aquosa forma ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). O ácido sulfúrico auxilia na dissolução de diversos sulfetos



minerais de importância industrial, como a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), entre outros (MASCARIN, 1999).

*Acidithiobacillus ferrooxidans* se apresenta como bastonetes Gram-negativos, não esporulado, com dimensões médias de 0,5 a 0,6  $\mu\text{m}$  de diâmetro por 1,0 a 2,0  $\mu\text{m}$  de comprimento, ocorrendo sozinho ou em pares, raramente em cadeias pequenas. As células são móveis por meio de flagelo polar, e sua reprodução ocorre por divisão binária (EHRlich e NEWMAN, 2008).

A energia necessária para a fixação do  $\text{CO}_2$  atmosférico, bem como para outras funções do metabolismo, é obtida a partir da oxidação do íon ferroso e de compostos reduzidos de enxofre e de sulfetos minerais (OLIVEIRA, 2009); além disso, este micro-organismo possui uma considerável tolerância a altas concentrações de íons metálicos (LEDUC et al., 1997), o que é muito útil para os processos de biolixiviação onde estas concentrações aumentam gradativamente no decorrer do processo bio-oxidativo (NOVO et al., 2000).

Segundo Johnson (2001), *Leptospirillum ferrooxidans* possui forma de espirilo e sua movimentação se dá por meio de um único flagelo polar. Suas células, cujas dimensões variam de 0,2 a 0,4  $\mu\text{m}$  x 0,9 a 1,1  $\mu\text{m}$ , se reproduzem por divisão binária.

Essa bactéria é capaz de oxidar somente íon ferroso, e, comparando-a com *A. ferrooxidans*, possui maior afinidade com esta espécie iônica (ROHWEDER et al., 2003; RAWLINGS, 2005). Além disso, *L. ferrooxidans* apresenta características que fazem com que possa ser utilizado em lixiviação de minerais em temperatura superior à utilizada em processo de

lixiviação com o uso do *A. ferrooxidans*, baixo pH e alta relação  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (RAWLINGS, 1999; NORRIS, 1990; RAWLINGS, 2007).

Pode crescer em pH entre 1,5 e 3,0, sendo a faixa limite de pH de 1,3 a 4,0. A temperatura ótima encontra-se na faixa de 32 a 35 °C (HOLT; KRIEG, 1994); porém, esta bactéria é considerada termo-tolerante, porque é capaz de suportar temperaturas de até 45 °C. Alguns autores a consideram termófila moderada devido a esta característica apresentada (JOHNSON, 2001).

O micro-organismo *Acidithiobacillus thiooxidans* é morfologicamente semelhante à *A. Ferrooxidans*; contudo, *A. thiooxidans* não é capaz de obter energia a partir da oxidação de íon ferroso (OHMURA et al., 1993). Todavia, *A. thiooxidans* é capaz de produzir e tolerar concentrações maiores de ácido sulfúrico (LIU et al.; 2004), sendo capaz de crescer em ambientes com elevada acidez. Os valores limites de pH para seu crescimento são 0,5 (mínimo) e 5,5 (máximo), com pH ótimo compreendido na faixa de 2,0 a 3,0 (DONATI e SAND, 2006).

Esta espécie *A. thiooxidans* atua na oxidação de covelita (CuS), galena (PbS) e esfalerita (ZnS) (POGLIANI e DONATI, 2000; DONATI e SAND, 2006), embora seja incapaz de oxidar a pirita (FeS<sub>2</sub>) (SAND, 2001). Ela se torna importante no processo de biolixiviação por ser capaz de oxidar enxofre elementar (S<sup>0</sup>) originando ácido sulfúrico, que contribui na manutenção do sistema reacional na faixa ácida de interesse (JENSEN; WEBB, 1995). O crescimento em S<sup>0</sup> é favorecido pela excreção de metabólitos que atuam como agentes tensoativos, os quais facilitam a oxidação do enxofre elementar (BEEBE; UMBREIT, 1971).

## 5 | FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO

A biolixiviação é um processo biológico e, portanto, vários fatores influenciam no crescimento e atividade dos micro-organismos presentes no processo. Em função disso, eles atuam diretamente no processo de recuperação de metais valiosos que estão presentes nas sucatas eletrônicas. De acordo com Yamane (2012), a influência de cada fator no processo bio-extrativo depende das condições operacionais que estão sendo utilizadas.

A seguir serão abordados, brevemente, alguns dos principais fatores que podem eventualmente interferir no processo de biolixiviação.

### 5.1 | pH

As bactérias que foram utilizadas neste estudo, a *A. ferroxidans* e *L. ferroxidans* são acidófilas, ou seja, necessitam de um meio ácido para sobreviver. Segundo Leahy e Scharz (2009) o ajuste de pH é uma condição necessária para a solubilização dos compostos metálicos carreadores de metais de interesse.

A título de exemplo, a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, a manutenção do pH do meio na faixa de 2,0 a 2,5 é fundamental para a sua atividade de oxidação dos íons ferrosos aos íons férricos e disponibilização dos metais em solução. Estudos mostram que essa bactéria pode ser adaptada para suportar pH inferior a 2,0, a partir da adição sucessiva de ácido (BOSECKER, 1997). Pequenas elevações de pH podem causar a inativação dos micro-organismos, com consequente inviabilização do processo de biolixiviação.

## 5.2 | Temperatura

Quanto à faixa de temperatura em que vivem, os micro-organismos são classificados como mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos. De acordo com Oliveira (2009), a temperatura influencia, consideravelmente, o processo de dissolução de sulfetos minerais. Sua elevação, desde que dentro dos limites aceitáveis pelos micro-organismos, pode intensificar a extração do metal.

## 5.3 | Nutrientes

Os micro-organismos utilizados no processo de biolixiviação são quimiolitotróficos, o que significa que utilizam compostos inorgânicos como fonte de nutrientes para seu crescimento.

O meio de cultivo fornece todos os nutrientes necessários para a atividade microbiana, um meio relativamente simples, sendo composto por sais inorgânicos e uma fonte de energia. Sua composição inclui sais inorgânicos, tais como os que contêm nitrogênio (N), fósforo (P), traços de potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca) e cobalto (Co) (JONGLERTJUNYA, 2003). Dependendo da composição da amostra mineral, as exigências nutritivas dos micro-organismos podem ser supridas pelas impurezas presentes nos minérios e em drenagens ácidas de minas (PRADHAN et al., 2008).

## 5.4 | Potencial Redox

O valor mensurável do potencial redox na biolixiviação é o resultado, principalmente, da oxidação biológica de íons ferrosos a férricos. Como o crescimento bacteriano está

associado ao aumento da concentração no meio destes íons ferrosos, o potencial redox reflete na curva de crescimento biológico e, conseqüentemente, no processo bio-oxidativo (YAMANE, 2012).

A oxidação dos íons ferrosos, indicada pela elevação do potencial de oxirredução, é um indício da dissolução dos sulfetos minerais que contém ferro e, conseqüentemente, da solubilização do metal de interesse (RAWLINGS, TRIBUTSCH e HANSFORD, 1999).

A equação de Nernst (Equação 5), mostra que quaisquer alterações nas concentrações dos íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) e férricos ( $Fe^{3+}$ ) promovem variação no potencial redox; nela podemos observar que o potencial redox é diretamente proporcional à concentração de  $Fe^{3+}$  (espécie oxidada) e inversamente proporcional às concentrações de  $Fe^{2+}$  (espécie reduzida) (MERUANI e VARGAS, 2003).

$$Eh = E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad [5]$$

Onde:

$Eh$ : Potencial redox (V vs. EPH)

$E^{\circ}$ : Potencial padrão (V) do par  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (V vs. EPH);

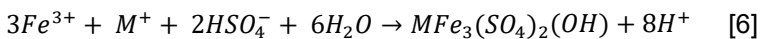
R: Constante dos gases 8,31441 Joule. $K^{-1}$ . $mol^{-1}$ ;

T: Temperatura em graus Kelvin;

F: Constante de Faraday (96493,5 Coulombs. $mol^{-1}$ );

n: Número de elétrons envolvidos na reação

O potencial de oxi-redução é um indicativo das condições bio-oxidativas do meio reacional e é traduzido pela relação entre as concentrações dos íons férricos e ferrosos. O que não pode ocorrer em um sistema de biolixiviação é a precipitação dos íons férricos, devido à um aumento súbito do pH do meio reacional, visto que o hidróxido férrico (*i.e.*,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), um dos compostos insolúveis carreadores desses íons, ancora na superfície das espécies minerais presentes interrompendo o processo bio-oxidativo dos sulfetos minerais. Antes da precipitação desse hidróxido, que ocorre em valores de pH igual ou superior a 3, pode ocorrer a formação de jarosita, em valores de pH próximos a 2, como mostra a Equação [6], que além de dificultar o acesso dos micro-organismos e dos agentes lixiviantes à superfície dos sulfetos minerais presentes, aprisiona, em sua estrutura cristalina, íons férricos, responsáveis pelo mecanismo indireto de oxidação química dos sulfetos minerais, nutrientes e outros metais (DAOUD & KARAMANEV, 2006; LEAHY & SCHAWRZ, 2009; JIANG & LAWSON, 2006; KARAMANEV, 2006).

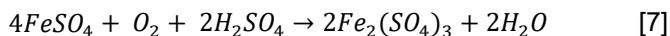


Levando em consideração que no caso da oxidação de sulfetos minerais, que carregam ferro em suas estruturas cristalinas (*i.e.*, pirita, calcopirita, bornita etc.), ocorre o aumento da concentração de ferro, o que pode ser um indicativo que a oxidação desses sulfetos está ocorrendo, o que se traduz por um aumento do potencial redox do meio reacional. Dessa forma, no caso do processo bio-oxidativo dos metais de base, constituintes majoritários nas sucatas eletrônicas, o valor desse potencial deve ser suficientemente elevado para que o processo oxidativo desses metais ocorra de forma eficiente,

mas suficientemente baixo para que se depreenda que esses íons estão sendo reduzidos aos respectivos íons ferrosos e, assim, se estabelecendo um ciclo de oxidação-redução com a continuidade do referido processo bio-oxidativo.

## 5.5 | Disponibilidade de Oxigênio (O<sub>2</sub>) e Fixação de Carbono (CO<sub>2</sub>)

A disponibilidade de oxigênio é de extrema importância para as bactérias envolvidas no processo, visto que por serem aeróbicas, utilizam o oxigênio em sua atuação na oxidação do íon ferroso, mostrado na Equação [7] (ILYAS et al., 2010). Segundo Oliveira (2009), para que a biolixiviação se estabeleça, é fundamental a disponibilidade do oxigênio dissolvido na superfície do mineral.



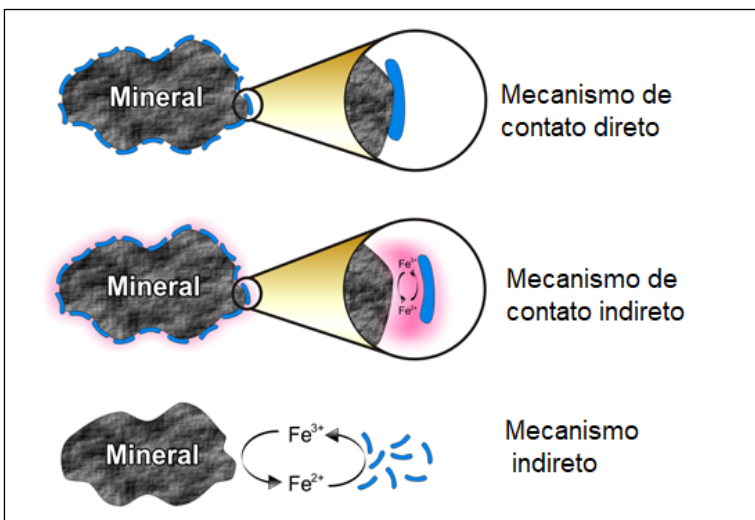
De acordo com Garcia (1989), a fixação do CO<sub>2</sub> atmosférico ocorre através do Ciclo de Calvin, que consiste em uma série de reações de fixação, redução e regeneração da molécula aceptora de CO<sub>2</sub>, na qual ele é incorporado pelo micro-organismo para a construção de suas biomoléculas.

## 5.6 | Adaptação Bacteriana

Segundo Bevilaqua e colaboradores (2012), as bactérias adaptadas recuperam uma fração maior de metais, quando comparadas àquelas que não foram adaptadas; entretanto, Haghshenas e colaboradores (2009) afirmam que essa adaptação pode ser realizada a partir da gradual diminuição da concentração de íons ferrosos e do gradual aumento da concentração de substrato mineral.

## 6 | MECANISMOS DE BIOLIXIVIAÇÃO

Conforme Schulz e colaboradores (2013), geralmente as bactérias que estão inseridas na biohidrometalurgia exercem um papel importante na mobilidade dos metais no solo, através da oxidação, redução, acumulação e biolixiviação. As bactérias agem durante o processo de biolixiviação atacando os sulfetos minerais de três formas básicas, ataque por contato direto, por contato indireto e de maneira indireta, como é mostrado na Figura 1 (CRUNDWELL, 2003).



**Figura 1.** Mecanismos de ação da bactéria na biolixiviação: A) Mecanismo de contato direto; B) mecanismo de contato indireto; C) mecanismo indireto (OLIVEIRA, 2009).



## 6.1 | Mecanismo de Contato Direto

No mecanismo de contato direto (Figura 1), a bactéria se liga diretamente à superfície do substrato mineral através de interações apolares, ou seja, a bactéria adere à superfície do sulfeto mineral durante a sua dissolução, mediada por enzimas que atuam diretamente em sua estrutura cristalina. De acordo com Harnett (2006), nesse mecanismo, a densidade populacional de bactérias ligadas à superfície do mineral é o parâmetro mais importante, uma vez que, quanto maior o número de bactérias ligadas às superfícies dos sulfetos minerais, maiores serão as concentrações dos metais disponibilizados em solução.

A bactéria utiliza enzimas para atacar os minerais oxidáveis através do contato físico entre eles. Nesse processo, a bactéria obtém energia a partir da troca de elétrons entre o elemento oxidado ( $\text{Fe}^{2+}$  ou S) e o oxidante ( $\text{O}_2$ ). Os elétrons provenientes do processo bio-oxidativo são transportados através de proteínas na membrana das células. A transferência eletrônica fornece energia que é, então, associada à formação de adenosina trifosfato (ATP), responsável pela circulação de energia da célula (TRIBUTSCH, 2001 *apud* OLIVEIRA, 2014).

## 6.2 | Mecanismo de Contato Indireto

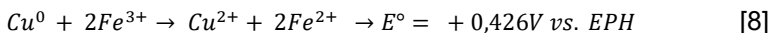
Nesse mecanismo, o micro-organismo ataca a superfície do minério, oxida os íons ferrosos a íons férricos dentro de um biofilme composto por bactérias e polissacarídeo extracelular - EPS, e os íons férricos gerados dentro dessa camada oxidam os sulfetos minerais (ROJAS, 2009).

Este polissacarídeo extracelular interage com o material eletrostaticamente (SAND et al., 2001), gerando uma interface onde o micro-organismo lança suas enzimas e realiza a oxidação do material.

### 6.3 | Mecanismo Indireto

Tributsch (2001) mostra que nesse mecanismo, não há adesão ou contato da bactéria com a superfície do mineral, fazendo com que ocorra ação direta contra a estrutura atômica do mineral. A bactéria gera  $Fe^{3+}$  devido à solubilização oxidante dos sulfetos minerais. O  $Fe^{3+}$ , forte agente oxidante, reage quimicamente com os sulfetos disponíveis com conseqüente geração de íons  $Fe^{2+}$ , que é, novamente, oxidado, com a continuidade do processo bio-oxidativo do minério.

A lixiviação bacteriana de sucata eletrônica ocorre através do mecanismo indireto. Os micro-organismos não entram em contato com o substrato, exercendo um papel catalítico, pois geram espécies químicas que oxidam grande parte dos metais presentes nas sucatas eletrônicas (BLAUTH, 2008). Os íons férricos ( $Fe^{3+}$ ) atuam como principal agente oxidante capaz de dissolver tais metais, ao exemplo da oxidação do cobre metálico, principal componente da referida sucata, como mostrado na Equação [8].



Esta equação [6] representa a oxidação do cobre metálico aos íons cúpricos pelos íons férricos, gerado pela oxidação prévia dos íons ferrosos pelo micro-organismo *A. Ferrooxidans*, em busca de energia para a manutenção da sua atividade metabólica. Os íons ferrosos resultantes desse processo

oxidativo é simultaneamente reoxidado aos íons férricos estabelecendo, desta forma, um ciclo de oxi-redução dos íons de ferro. A Equação [9] mostra o processo reversível entre esses íons em solução.



## 7 | METODOLOGIA

### 7.1 | Amostra da Sucata Eletrônica

Inicialmente, são coletadas partes da sucata, visivelmente ricas em metais preciosos, por meios físicos, a partir de placas de circuitos impressos.

### 7.2 | Ensaio de Cianetação

Para o processo extrativo dos metais preciosos, uma amostra do material selecionado é colocada em uma coluna de acrílico por onde passa fluxos ascendentes de solução cianídrica aerada, em distintas concentrações de cianeto livre (*i.e.*, essa concentração pode variar em função da massa de sucata a ser tratada, variando, normalmente, de 3 a 10 g.L<sup>-1</sup>), proveniente de um reator de vidro, com volume útil de 1 litro (Figura 2 - ensaio de bancada). Com a recirculação da solução lixiviante, a camada de metais preciosos, de coloração amarelada, desaparece em, aproximadamente, 10 minutos indicando a total remoção desses metais.



**Figura 2.** Sistema reacional para testes de cianetação em escala de bancada.

Cessada a cianetação, as partes isentas de metais preciosos, agora com aparente exposição dos metais de base, devem ser lavadas para remoção de solução cianídrica. Uma amostra representativa da fase sólida remanescente deve ser digerida em água-régia e a lixívia resultante submetida à análise dos constituintes metálicos por Espectrometria de Absorção Atômica. A título de expectativa de teores dos metais mais abundantes em sucatas eletrônicas, à exceção dos metais preciosos, uma amostra metálica representativa de uma sucata eletrônica, proveniente do processamento de placas de circuitos impressos, foi digerida em solução de água-régia (*i.e.*, mistura de 4 partes em volume de ácido clorídrico concentrado com 1 parte em volume de ácido nítrico concentrado) e a lixívia analisada por espectrometria de

absorção atômica, apresentando, em ordem decrescente, os seguintes teores: Cu 64,9%, Zn 27,0%, Sn 1,8%, Al 1,4%, Ni 1,3%, Fe 1,2%, Si 1,1%, Pb 0,56%, Ba 0,34%, Ti 0,12, e W 0,11%.

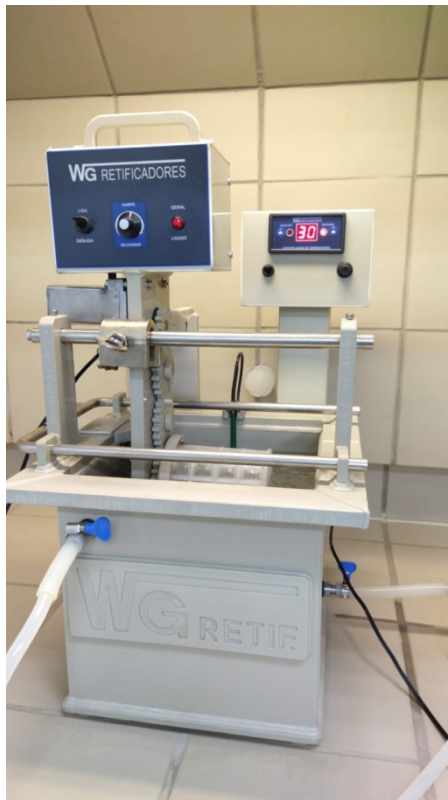
### 7.3 | Ensaios de Bio-extração de Metais de Base

Os experimentos *in vitro* de bio-extração de metais de base devem ser conduzidos em 8 frascos Erlenmeyer com capacidade para 250 mL, contendo 5 g de sucata finamente cominuída, adicionadas à uma solução contendo 33,3 g.L<sup>-1</sup> de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 90 mL de solução MKM [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,08 g.L<sup>-1</sup>; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: 0,08 g.L<sup>-1</sup> ; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0,008 g.L<sup>-1</sup> ] e pH em 1,8, ajustado com a adição de solução de ácido sulfúrico 5M, mais 5 mL de cultivo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e 5 mL de de cultivo de *Leptospirillum ferrooxidans*.

Os ensaios devem ser realizados em duplicatas, utilizando frascos de sacrifício e o controle sendo feito em frascos nos quais não são adicionados micro-organismos, contendo uma solução ácida de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a 23,96 g.L<sup>-1</sup>. Os frascos devem ser submetidos à agitação orbital de 150 rpm e temperatura de 30°C por um período de 48 horas, sendo a primeira duplicata retirada com 30 minutos de ensaio, a segunda duplicata com 60 minutos de ensaio, a terceira com 24 horas de ensaio e, por fim, a quarta duplicata com 48 horas.

No caso dos testes semipiloto de bio-extração dos metais de base, a fase sólida, após remoção dos metais preciosos (*i.e.*, Au, Pt, Pd e Ag), por cianetação intensiva, é colocada em um tambor sextavado rotatório, construído em polipropileno, cujas paredes são dotadas de orifícios (*i.e.*, d<1mm) para um

melhor transporte de massas entre a solução lixiviante e o substrato metálico. Os demais procedimentos experimentais de acompanhamento do processo bio-extrativo, seguem os utilizados nos testes *in vitro*. A Figura 3 mostra o sistema semipiloto de bio-extração em consideração.



**Figura 3.** Sistema reacional, em escala semipiloto, de bio-extração de metais de base a partir de sucata eletrônica.

## 8 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o andamento dos ensaios, quer *in vitro* ou na escala semipiloto de bio-extração de metais, uma mudança de coloração nas lixívia dos frascos, submetidos às condições experimentais pré-estabelecidas, devido aos processos de solubilização dos referidos metais, através da ação dos íons férricos, gerados via atuação dos micro-organismos oxidantes dos íons ferrosos, presentes na solução lixivante, cuja composição foi definida no item 7.3. Inicialmente, será observada a intensificação da coloração azul, típica da dissolução de cobre metálico, com formação de sulfato cúprico (*i.e.*,  $\text{CuSO}_4$ ), elemento majoritário nas sucatas eletrônicas. À excessão do níquel, presente em teor visivelmente menor, em comparação ao teor de cobre, os demais metais disponibilizados não agregam mudança de coloração na lixívia no decorrer do processo bio-extrativo.



## 9 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos ensaios a serem realizados, nas escalas supramencionadas (*i.e.*, testes *in vitro* e em escala semipiloto) estima-se a total solubilização dos metais de base a partir da ação do íon férricos que são, continuamente, mantidos no meio lixiviante pela ação dos micro-organismos. A coloração azulada observada na solução, que se intensifica no decorrer dos ensaios bio-extrativos, é um dado qualitativo que demonstra a solubilização do cobre, elemento majoritário nas amostras metálicas de sucatas eletrônicas frequentemente disponibilizadas. Com a continuidade dos testes bio-extrativos, será possível avaliar, quantitativamente, a eficiência e a cinética de extração de todos os constituintes metálicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BEEBE, J.L.; UMBREIT, W.W. Extracellular lipid of *Thiobacillus thiooxidans*. Journal of bacteriology, New Brunswick, v. 108, p. 612-614, Out. 1971.

BEVILAQUA, D. et al. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. Process Biochemistry, Araraquara, v. 38, n. 4, p. 587-592, dezembro 2002.

BHUTTA, M. Khurram S.; OMAR, Adnan; YANG, Xiaozhe. Electronic Waste: A Growing Concern in Today's Environment. Economics Research International USA, p. 1-5, abr. 2011. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/ecri/2011/474230/>>. Acesso em: 04 jun. 2019.

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

BRANDL, H., FARAMARZI, M.A. Microbe-metal-interaction for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste. *China Particuology*, v. 4, n. 2, p. 93-97, 2006.

BRIERLEY, C.L. Biohydrometallurgical prospects. Hydrometallurgy 2010; v.104, p. 324-8.

CAPONERO, J. Reciclagem de Pneus. Tese de Doutorado- Escola Politécnica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, 2002.

CHANG, I.S.; SHIN, P.K.; KIM, B.H. Biological treatment of acid mine drainage undersulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. Water Research, Seoul, v. 34, n. 4, p. 1269-1277, Mar. 2000. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00268-7.

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*. *J. Environ. Sci. Health, Part A, Environ. Sci. Eng. Toxic.Hazard*, v. A39, n.11, p. 1-10, 2004.

CIMINELLI, V.S.T.; GOMES A.D.G. Princípios da Cianetação. In: *Extração do Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente*. TRINDADE R.B.E.; FILHO, O.B. (Editores). CETEM – Centro de Tecnologia Ambiental, p. 51-82, 2002, p.70.

COLMER, A.R.; TEMPLE, K.L.; HINCKLE, M.E. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. *Journal of Bacteriology*, v. 59, p. 317, 1950.

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

CUI, J.; FORSSBERG, E.; Mechanical Recycling of Waste Electric and Electronic Equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*. v. 99 (3), p. 243-263, 2003.

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, 228-256, 2008.

DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe<sup>2+</sup> oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 960-967, 2006.

DIMITRIJEVIĆ, M; KOSTOV, A; TASIĆ, V; MILOSEVIĆ, N. Influence of pyrometallurgical copper production on the environment. *Journal of Hazardous Materials* 2009; v.164, p.892-9.

DONATI, E.R.; SAND, W. Microbial processing of metal sulfides. *La Plata: Springer, Cap. 1, p. 3-33, 2007.*

EHRlich, H.L.; NEWMAN, D.K., *Geomicrobiology*, 5ª Edição, 2008.

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

GHORBANI Y, FRANZIDIS J-P, PETERSEN J. Heap leaching technology – current state, innovations and future directions: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2016;37:73-119.

GUO, J., GUO, J., XU, Z. Recycling of non-metallic fractions from waste printed boards: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2-3, p. 567-590, 2009.

GUO, Q.; YUE, X.; WANG, M.; LIU, Y. Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed. *Powder Technology*, v. 198, p. 422-428, 2010.

GUZMAN, L.; SEGARRA, M.; CHIMENOS, J.M.; CABOT, P.L.; ESPIELL, F. Electrochemistry of Conventional Gold Cyanidation. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 2625-2632, 1999.

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

HARNEIT, K. et al. Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, Hamburg, v. 83, n. 1-4, p. 245-254, Agosto, 2006.

HOFFMANN, J.E. Recovering Precious Metals from Electronic Scraps. *JOM*, July, 1992.

HUANG, K., GUO, J. & XU, Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 399-408, 2009.

ILYAS, S., ANWAR, M.A., NIAZI, S.B., GHOURI, M.A. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hidrometallurgy*, v. 88, n.1-4, p.180-188, 2007.

JENSEN, A.B.; WEBB, C. Ferrous Sulphate Oxidation Using *Thiobacillus ferrooxidans*: a Review. *Process Biochemistry*, Manchester, v. 30, n. 3, p. 225-236, Dez. 1995.

JIANG, H.; LAWSON, F. Reaction mechanism for the formation of ammonium jarosite. *Hydrometallurgy*, v. 82, p. 195-198, 2006.

JIE, G.; YING-SHUN, L.; MAI-XI, L. Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, v. 83, p.185-189, 2008.

JOHNSON, D.B. Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies. *Hydrometallurgy*, Bangor, v. 59, n. 2, p.147-157, Fev., 2001. DOI: 10.1016/S0304-386X(00)00183-3.

JONGLERTJUNYA, W. Bioleaching of chalcopyrite. Department of Chemical Engineering, School of Engineering, The University of Birmingham, United Kingdom, April, 2003.

KANG, H.-Y. & SHOENUNG, J.M. Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options. *Resources Conservation & Recycling*, v. 45, p. 368-400, 2005.

KARAMANEV, D.; MARGARITIS, A.; CHONG N. The application of ore immobilization to the bioleaching of refractory gold concentrate. *Int. J. Miner. Process.* v. 62, p. 231–241 2001.

LEAHY, M.J.; SCHWARZ, M.P. Modelling jarosite precipitation in isothermal chalcopyrite bioleaching columns, *Hydrometallurgy*, v. 98, p. 181-191, 2009.

LEDUC, L.G.; FERRONI, G.B.; TREVORS, J.T. Resistance to heavy metals in different strains of *Thiobacillus ferrooxidans*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, Ontario, v. 13, n. 4, p. 453-455, Jul. 1997.

LIU, H.; LAN, Y.; CHENG, Y. Optimal production of sulphuric acid by *Thiobacillus thiooxidans* using response surface methodology. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 1953-1961, 2004.

MASCARIN, D.B. Solubilização da calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e da bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) por *Thiobacillus ferrooxidans*. 1999. 90 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

MENETTI, R.P.; CHAVES, A.P.; TENÓRIO, J.A.S. Obtenção de Concentrados Metálicos Não ferrosos a partir de Sucata Eletrônica. In: Anais do 51º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, v. 4. Porto Alegre, RS. 1996, p. 75.

MERUANE, G.; VARGAS, T. Bacterial oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the pH range 2.5-7.0. Hydrometallurgy, Santiago, v. 71, n. 1, p. 149-158, Out. 2003.

MIHOVILOVIC, E.M.D. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones: Domic. Santiago, 2001.

MORAES, V.T. Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos. Tese (doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Dep de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

NAGPAL, S. et al. Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: an experimental and Modeling study. Biotechnology and Bioengineering, London, v. 70, n. 5, p. 533-543, Dez. 2000. PMID: 11042550.

NORRIS, P.R. Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation. Microbial Mineral Recovery, New York, McGraw-Hill: 3-27, 1990.

NOVO, M.T.M.; SILVA, A.C.; MORETO, R.; CABRAL, P.C.P.; COSTACURTA, A., GARCIA, Jr. O.; OTTOBONI, L.M.M. *Thiobacillus ferrooxidans* response to copper and other heavy metals: growth, protein synthesis and protein phosphorylation. Antonie van Leeuwenhoek, v. 77, p. 187-195, 2000.

ROHWERDER, T.; GEHRKE, T.; KINZLER, K.; SAND, W. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation, Appl Microbiol Biotechnol, v. 63, p. 239-248, 2003.

OLIVEIRA, D.M. Influência do Tensoativo Biológico Ramnolipideo na Biolixiviação de Minério Primário de Cobre. Dissertação (mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 95p, 2009.

OLIVEIRA, D.M.; SOBRAL, L.G.S. Mineração Urbana. A Saída para a Reciclagem de Valores Metálicos de Fontes Não-renováveis. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, 09 de Agosto de 2012.

OHMURA, N.; KITAMURA, K.; SAIKI, H. Selective adhesion of *Acidithiobacillusferrooxidans* to pyrite. Applied and Environmental Microbiology, Chiba, v. 59, n. 12, p. 4044-4050, Dez. 1993. PMID: 16349106.

OTTOBONI, L.M.M.; SATO, M.I.Z. Bactérias de Interesse Ambiental e Agroindustrial. Sub Projeto 1: Diversidade Molecular de *Thiobacillus* em Ambientes Antrópicos. Disponível em <<http://www.bdt.fat.org/bacteria/subprojeto1>>. Acesso em: 13 de abril de 2020.

RIBEIRO, J.C.J. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. Belo Horizonte, Centro Mineiro de Referência em Resíduos – CMRR, 22 fev, 2011. Palestra proferida por ocasião no “Seminário Internacional sobre Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos”, Belo Horizonte.

RODRIGUES, M.L.M. Biolixiviação de cobre com Micro-Organismos Mesófilos e Termófilos Moderados: Sulfetos Secundários Contendo Flúor e Placas de Circuito Impresso. REDEMAT, UFOP, 2015. 116 p.

POGLIANI, C.; DONATI, E. Immobilisation of *Thiobacillus ferrooxidans*: importance of jarosite Precipitation. Process Biochemistry, La Plata, v. 35, n. 9, p. 997-1004, Abr. 2000. DOI: 10.1016/S0032-9592(00)00135-7.

POMBO, F.R. Eletrorrecuração de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dep de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 69p., 2006. p.21.

PRADHAN, N.; NATHSARMA, K.C.; S.RAO, K.; SUKLA, L.B., MISHRA, B.K. Heap bioleaching of chalcopyrite: A review. Minerals Engineering, v. 21, p. 355-365, 2008.

PUCKETT, J. et al. Exporting harm, the high-tech trashing of Asia. The Basel Action Network (BAN) and Silicon Valley Toxics Coalition (SVTC), Seattle, WA., USA, p. 1-54, fev. 2002. Disponível em: <<http://svtc.org/wp-content/uploads/technotrash.pdf>>. Acesso em: 04 abril de 2020.

ROHWERDER, T. et al. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Hamburg, v. 63, n. 3, p. 239-248, Out. 2003. PMID: 14566432.

SAND, W. et al. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, Germany, v. 59, p. 159-175, Fev. 2001.

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

SILVAS, F.P.C. Biotecnologia aplicada ao tratamento de Drenagem Ácida de Mina. 2010. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

TAO, H; DONGWEI, L. Presentation on Mechanisms and Applications of Chalcopyrite and Pyrite Bioleaching in biohydrometallurgy-A Presentation. *Biotechnology Reports*, 2014.

TRIBUTSCH, H. 2001. Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59: 177-185.

UMICORE - Reciclagem de Sucata Eletrônica. Disponível em <http://www.umicore.com.br/nossosNegocios/recycling/pmr/sucataeletro nica/>. Acessado em 07 de abril de 2020.

VEIT, H.M., BERNARDES, A.M., FERREIRA, J.Z., TENÓRIO, J.A.S., MALFATTI, C.F. Recovery of Copper from Printed Circuit Boards Scraps by Mechanical Processing and Electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p.1704-1709, 2006.



VIVAS, C R.; COSTA, P.F. Tomada de Decisão na Escolha do Processo de Reciclagem e na Recuperação de Metais das Placas Eletrônicas através da Análise Hierárquica. IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Salvador/BA. Universidade Estadual de Santa Cruz- UESC, 25 a 28 de Novembro de 2013.

WATLING, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review. *Hydrometallurgy*, v. 84, p 81-108, 2006.

WU, Y.Z.; CHAN, Y.C., MIDDENDORF, A.; GU, X., ZHONG, H. W. Assessment of Toxicity Potential of Matallic Elements in Discarded Electronics: A case study of mobile phones em China. *Journal of Environmental Science*, v. 20, p. 1403-1408, 2008.

YAMANI, Luciana Harue. Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico. 2012 p. 19. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2019, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 340 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

### Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

**STA-108 – Pré-requisitos para extração de metais de base a partir de rejeitos de minérios oxidados. Parte I – O caso do rejeito de minério de cobre.** Luis Gonzaga Santos Sobral, Débora Monteiro de Oliveira e Ingrid Gomes Silva, 2020.

**STA-107 – Aplicação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) com viés biotecnológico: Ênfase na produção por Paenibacillus.** Diogo Simas Bernardes Dias, Natália Franco Taketano e Cláudia Duarte da Cunha, 2019.

**STA-106 – Geração de sílica grau metalúrgico oriunda de resíduos de quartzitos.** Alessandra de Almeida Ferreira, Roberto Carlos da Conceição Ribeiro e Francisco Wilson Hollanda Vidal, 2019.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218

E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



## Missão Institucional

**Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.**

## O CETEM

**O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.**

**Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m<sup>2</sup> de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.**

**Durante seus 42 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.**