RESSALVA

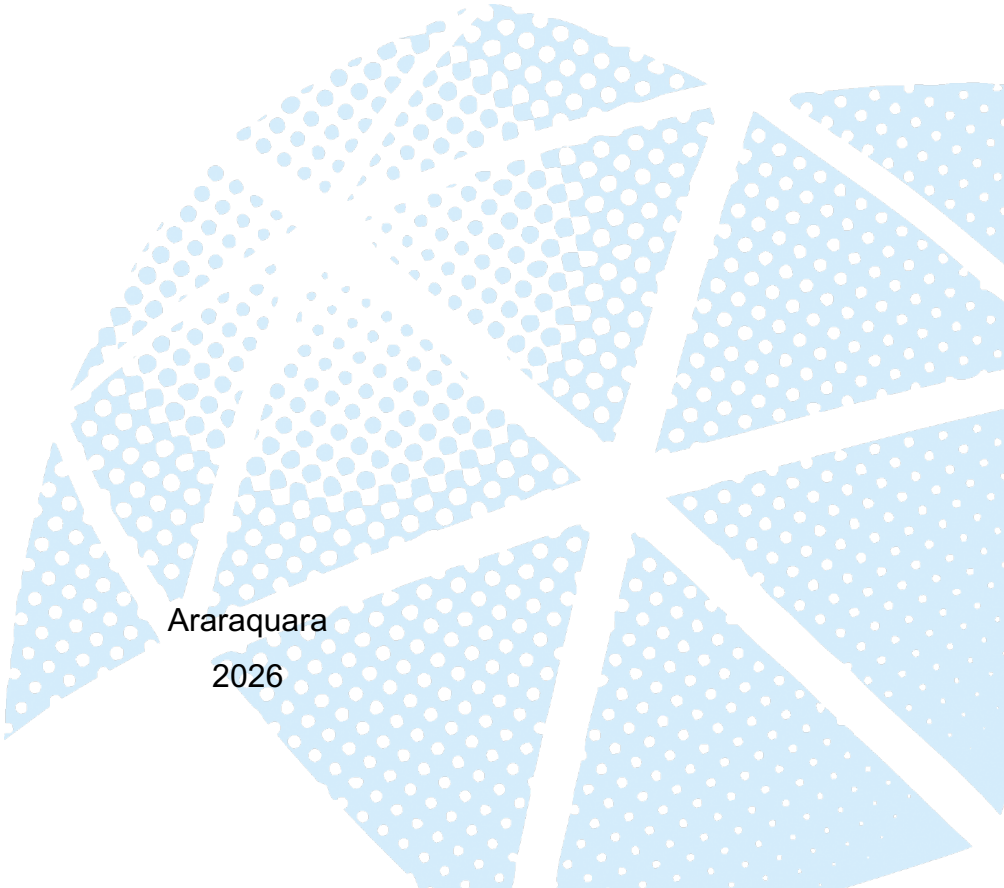
Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 22/08/2028.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

RAUL NATALE JÚNIOR

BIOLIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS DE PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO

Avaliação do sistema combinado de ácido sulfúrico e sulfato férrico biogênicos



Araraquara
2026

RAUL NATALE JÚNIOR

BIOLIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS DE PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO

Avaliação do sistema combinado de ácido sulfúrico e sulfato férrico biogênicos

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Área de Concentração: Bioquímica

Orientadora: Profa Dra. Denise Bevilaqua

Coorientadora: Profa Dra. Rachel B. Costa

Araraquara

2026

N271b

Natale Junior, Raul

Biolixiviação de resíduos de placa de circuito impresso: avaliação do sistema combinado de ácido sulfúrico e sulfato férrico biogênicos / Raul Natale Junior. -- Araraquara, 2026

112 f.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Odontologia, Araraquara

Orientadora: Denise Bevilaqua

Coorientadora: Rachel Biancalana Costa

1. Lixiviação bacteriana. 2. Circuitos impressos. 3. Resíduos de metal. 4. Bactérias anaeróbicas. 5. Hidrometalurgia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A pesquisa propõe uma alternativa biotecnológica para a reciclagem de placas de circuito impresso, mitigando os impactos ambientais da mineração e do descarte incorreto de aparelhos eletrônicos, além do aproveitamento do bagaço da indústria cervejeira para a geração de sulfeto. Alinhado aos ODS 9 e 12, o trabalho apresenta potencial de inovação técnica e inserção no desenvolvimento da economia circular.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The research proposes a biotechnological alternative for recycling printed circuit boards, mitigating environmental impacts from mining and e-waste, and using brewery spent grain to generate sulfide. Aligned with SDGs 9 and 12, the work presents technical innovation and integration into circular economy development.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Biolixiviação de resíduos de placa de circuito impresso: avaliação do sistema combinado de ácido sulfúrico e sulfato férrico biogênicos

AUTOR: RAUL NATALE JUNIOR

ORIENTADORA: DENISE BEVILAQUA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia, pela Comissão Examinadora:

Assinado de forma digital por Denise Bevilaqua:08134772803
Dados: 2026.08.25 09:30:04 -03'00'

Prof.ª Dr.ª DENISE BEVILAQUA (Participaçao Presencial)
Diretoria / UNESP / Câmpus de Araraquara - IQAr

Profa. Dra. DANIELA GOMES HORTA (Participaçao Presencial)
Centro de Artes, Humanidades e Tecnologia (CAHT) / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos

Prof. Dr. MARCEL OTÁVIO CERRI (Participaçao Presencial)
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / UNESP / Câmpus de Araraquara - FCFAr

Profª. Drª. ANA TERESA LOMBARDI (Participaçao Virtual)
Departamento de Morfologia e Patologia / Centro de Ciências Biológicas e da Saúde - UFSCar - São Carlos

Dra ANA LAURA ARAUJO SANTOS (Participaçao Virtual)
Natural History Museum, London, UK

Araraquara, 21 de agosto de 2026.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
Identificação	RAUL NATALE JÚNIOR 14 de novembro de 1987
Nacionalidade	Brasileiro
Nome em citações bibliográficas	NATALE JÚNIOR, Raul Natale Júnior, R.
Endereço profissional	Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Unesp), Instituto de Química, Campus de Araraquara Departamento de Bioquímica e Química Orgânica Rua Francisco Degni, 55 Quitandinha, Araraquara - SP CEP 14800-900 Telefone: (16) 3301-9656
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/1359913708421698
ORCID	https://orcid.org/0009-0008-2760-3465

FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2022-2026	**Doutorado em Biotecnologia** Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Instituto de Química - Unesp - Araraquara **Tese:** Biolixiviação de resíduos de placa de circuito impresso: avaliação do sistema combinado de ácido sulfúrico e sulfato férrico biogênicos **Bolsa:** Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil **Orientadora:** Professora Dra. Denise Bevilaqua **Coorientadora:** Professora Dra. Rachel B. Costa
2020-2022	**Mestrado em Biotecnologia** Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Instituto de Química - Unesp - Araraquara **Dissertação:** Avaliação dos mecanismos de lenta geração de doadores de elétrons por materiais lignocelulósicos no processo de biorredução de sulfatos **Bolsa:** Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil **Orientadora:** Professora Dra. Denise Bevilaqua

2011-2019	**Bacharelado em Química** Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Instituto de Química - Unesp - Araraquara **Trabalho de Conclusão de Curso:** Avaliação do processo de biolixiviação da calcopirita em meio anaeróbio **Bolsa:** Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil. **Orientadora:** Professora Dra. Denise Bevilaqua

DISCIPLINAS CURSADAS NA PÓS-GRADUAÇÃO
Doutorado
Biomineração: extração e recuperação de metais de minérios e rejeitos - 06 créditos. 2026. 1º semestre. Professora Dra. Denise Bevilaqua, Professora Dra. Ana Laura Araujo Santos e Dr. Ailton Guilherme Rissoni Toledo. Conceito: A.
Arte e Prática da Redação Científica - 04 créditos. 2024. 2º semestre. Professor Dr. Gilson Volpato. Conceito: B.
Tópicos Especiais: Science Education - Inquiry-based Learning that Promotes Equity and Scientific Literacy” - 02 créditos. 2024. 1º semestre. Professor Dr. Amadeu Moura Bego e Professor Victor Manuel Pereira Jr. (convidado). Conceito: A.
Seminários Gerais II - 02 créditos. 2024. 1º semestre. Conceito: A. Seminário apresentado em 19/10/2023: Aplicação de Microrganismos no Processo de Reciclagem dos Componentes de Lixo Eletrônico.
Tópicos Especiais: Introdução ao Empreendedorismo - 08 créditos. 2023. 1º semestre. Professor Dr. Rodrigo Marques, Professor Dr. Saulo Santesso Garrido e Professor Dr. Ossamu Hojo. Conceito: A.
Biomineração: Extração e recuperação de metais de minérios e rejeitos - 08 créditos. 2023. 1º semestre. Professora Drª. Denise Bevilaqua. Conceito: A.
Métodos Espectrométricos I - 12 créditos. 2022. 2º semestre. Professora Dra. Isabele Rodrigues Nascimento e Professor Dr. Daniel Rinaldo. Conceito: B.
Mestrado
Seminários Gerais I - 01 crédito. 2021. 2º semestre. Conceito: A.
Introdução ao Sistema Patentário - 02 créditos. 2020. 2º semestre. Professor Dr. Eduardo Maffud Cilli e Professora Dra. Fabíola de Moraes Spiandorello. Conceito:

A.
Segurança Química em Laboratórios - 02 créditos. 2020. 1º semestre. Professora Dra. Janaina Conrado Lyra Fonseca. Conceito: A.
Processos Biotecnológicos Aplicados no Reaproveitamento de Resíduos - 08 créditos. 2020. 1º semestre. Professora Dra. Lorena Oliveira Pires e Professora Dra. Sandra Imaculada Maintinguer. Conceito: A.
Planejamento de Experimentos - 08 créditos. 2020. 1º semestre. Professora Dra. Kelly Johanna Dussan Medina. Conceito: A.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA
NATALE JUNIOR, R; OPINI, M. M.; BEVILAQUA, D. Biolixiviação de resíduos eletrônicos: Impacto de diferentes estratégias de aplicação. *In: XIII FOUR BIOTEC* 2025, São Carlos, SP. **Anais [...]**.
NATALE JUNIOR, R; OPINI, M. M.; BEVILAQUA, D. Estudo da eficiência do sulfato férrico e ácido sulfúrico biológicos na biolixiviação de lixo eletrônico. *In:* XXXVI Congresso de Iniciação Científica (XXXVI CIC), 2024, Araraquara, SP. **Anais [...]**.
MONTEIRO FILHO, E. S.; LUZ, A. R.; NATALE JUNIOR, R.; RUIZ, M.; FARIA, J. B.; MÜNCHEN, S.; ADAIME, M. B.; PERAZOLLI, L. A. Paraty the estrada real: the chemistry of cachaça aging. *In:* Mauro Pinho; Marco Antonio Schueda; Danielle do Rocio Brostulin. (Org.). **Principles and Concepts for development in nowadays society**. 1ed.São José dos Pinhais: Seven Editora, 2023, v. , p. 550-559.
NATALE JUNIOR, R.; LUZ, A. R.; MONTERIRO FILHO, E. S.; BEGO, A. M.; FARIA, J. B.; MÜNCHEN, S.; ADAIME, M. B.; PERAZOLLI, L. A. **A História e a Química da Cachaça**. 1. ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021. v. 1. 49 p.
LUZ, A. R.; MONTERIRO FILHO, E. de S.; NATALE JUNIOR, R.; RUIZ, M.; FARIA, J. B.; MÜNCHEN, S.; ADAIME, M. B.; PERAZOLLI, L. A. Cachaça: Um produto Histórica e Quimicamente Brasileiro. **Latin American Journal of Development**, v. 3, p. 14-24, 2021 Disponível em: https://doi.org/10.46814/lajdv3n1-002
MONTERIRO FILHO, E. de S.; LUZ, A. R.; NATALE JUNIOR, R.; RUIZ, M.; FARIA, J. B.; MÜNCHEN, S.; ADAIME, M. B.; PERAZOLLI, L. A. Paraty a Estrada Real: a química do envelhecimento da cachaça. **Latin American Journal of Development**, v. 3, p. 25-36, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.46814/lajdv3n1-003
NATALE JUNIOR, R.; PRINCE, N. C. L. ; ZAGHETE, M. A. ; PERAZOLLI, L. . Structural changes caused by storage of cachaça in oak barrels. *In:* IX Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages, 2012, Araraquara, SP. **Anais [...]**.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS
XXXVII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, set., 2025, (Araraquara). Avaliador. 2025. (Congresso).
XIII FOUR BIOTEC, jan., 2025, São Carlos. (Congresso).
1º Encontro da Rede de Inovação e Pesquisa em Ensino de Química (1º EnRIPEQ). nov., 2024. (Congresso).
Unesprendedorismo: conexões entre os ambientes de inovação para o empreendedorismo acadêmico, out., 2024, Araraquara. (Encontro).
XXXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, set., 2024, (Araraquara). Avaliador. 2024. (Congresso).
XXXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, set., 2024, (Araraquara).
XI Encontro da Cadeia Produtiva da Cachaça, mai, 2016, Araraquara. (Encontro).
IX Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages, dez., 2012, Araraquara. (Encontro).
41ª Semana da Química, set., 2011, Araraquara. (Simpósio).

OUTRAS ATIVIDADES	
Formação Complementar	
2026-2026	Escola de Fermentação. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Unesp – Araraquara.
2025-2025	Workshop de Impressão 3D: Primeiros Passos na Impressão. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Unesp – Araraquara.
2025-2025	Workshop de Corte a Laser: Primeiros Passos na Gravação. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Unesp – Araraquara.
2015-2015	Extensão universitária em *Sensory Quality of Alcoolic Beverages*. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Unesp – Araraquara.
2012-2012	Guerra Química: conceitos e operacionalidade. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Unesp – Araraquara.
Estágios Docentes	
Estagiário Docente da disciplina experimental de “Estrutura e Função de Biomoléculas e Sistemas Biológicos I” para o curso de Farmácia Bioquímica da	

UNESP de Araraquara. Supervisão: Professor Dr. Norival Alves Santos Filho. Carga Horária: 60 horas. 2026
Estagiário Docente da disciplina teórica de “Estrutura e Função de Biomoléculas e Sistemas Biológicos III”, para o curso de Farmácia Bioquímica da UNESP de Araraquara. Supervisão: Professor Dr. Norival Alves Santos Filho. Carga Horária: 60 horas. 2025.
Estagiário Docente da disciplina “Bioquímica Geral e Experimental II” para o curso de Bacharelado em Química da UNESP de Araraquara. Supervisão: Professora Dra. Fernanda Zanolli Freitas. Carga Horária: 60 horas. 2025.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a minha família, em especial a minha esposa Melany Isabel Garcia Natale, por todo o amor e apoio que recebo diariamente, por ter me tornado uma pessoa melhor ao longo destes anos e por toda a ajuda para que este trabalho pudesse ser iniciado, realizado e concluído.

Também agradeço a todos os membros do grupo de pesquisa do laboratório de Biohidrometalurgia, em especial a minha orientadora, professora Drª. Denise Bevilaqua e a professora Drª Rachel Biancalana Costa pelo suporte, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, por todos os conselhos, a paciência e ajuda em meu amadurecimento acadêmico, profissional e pessoal.

Ao grupo de pesquisa BAMMA, pela colaboração técnica, discussões acadêmicas e apoio constante ao longo do desenvolvimento do trabalho, além das muitas xícaras de café tomadas ao longo dos oito anos de trabalho em que estive ligado ao grupo.

Aos professores que participaram da banca como avaliadores deste trabalho, pela generosidade, tempo dedicado e pelas valiosas contribuições oferecidas e a todos os meus professores do Instituto de Química da UNESP, por tudo que me ensinaram.

Ao GFQM-IQ, pelas medidas de Difração de Raios X realizadas.

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, fizeram parte de minha formação pessoal e profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A nossa geração tem que escolher o
que ela valoriza mais: lucros de curto
prazo ou habitabilidade de longo
prazo no nosso lar planetário?”

- Carl Sagan, 1980

MEMORIAL ACADÊMICO

Introdução

Neste memorial constam as principais atividades de pesquisa, ensino, extensão, e administrativas desenvolvidas durante meu trajeto acadêmico que ocorreu principalmente no Instituto de Química e Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) no Campus Araraquara.

O Começo

Desde a época da escola, sempre tive muita afinidade com os conteúdos de Química e Biologia, ficando muitas vezes dividido sobre qual área seguir. No entanto, meu caminho até a graduação não foi imediato. Após uma experiência frustrante de dois anos em um seminário católico, e diante da falta de opções de cursos na minha cidade natal (Jaú, interior do estado de São Paulo), acabei ingressando no curso de Direito.

Cursei Direito por dois anos e meio. Foi um período importante, pois descobri que gostava muito da redação de peças processuais, dos debates jurídicos, da defesa e sustentação de ideias. Porém, não consegui ignorar minha vontade de estudar as Ciências da Natureza e de produzir conhecimento prático. Ao ingressar na graduação de Química em 2011, percebi que a carreira de pesquisador era exatamente o que eu procurava: poderia unir o trabalho de bancada com o exercício de escrever artigos, lecionar e debater resultados com outros cientistas - habilidades que eu já valorizava, mas que agora poderia aplicar em uma área que realmente me motiva e desperta ânimo de agir.

Formação Acadêmica

Minha trajetória na pesquisa começou com o estudo da cachaça. Aprendi que, ao agregar técnicas, tecnologia e conhecimento produzido na universidade a um produto nacional, uma garrafa que era vendida a poucos reais passava a ser exportada por até quarenta libras esterlinas. Fizemos a elaboração de materiais

didáticos, palestras em escolas, eventos com a comunidade produtora de cachaça e cheguei a dar início a um projeto de TCC na área.

Contudo, com a aposentadoria do professor responsável, precisei buscar novos rumos. Foi nesse momento, durante as aulas de bioquímica experimental, que conheci minha atual orientadora e o conceito de biolixiviação. Ao estudar o tema, vi nessa área um enorme potencial ambiental e econômico, além de achar fascinante a ideia de "bactérias mineradoras". Percebi que, embora promissora, a técnica ainda requer diversas investigações para ser otimizada e aplicada industrialmente no Brasil, o que é uma ótima notícia sob a ótica de um pesquisador.

Fazer meu TCC na área de biolixiviação direcionou minha formação para a Biotecnologia, área que finalmente resolveu minha dúvida escolar, permitindo unir Química e Biologia para desenvolver pesquisa, conhecimento e soluções para a áreas como saúde, saneamento e indústria nacional.

Mestrado

Ao ingressar no mestrado, deparei-me com a oportunidade de investigar o uso de resíduos de grãos de cevada junto de bactérias redutoras de sulfato para produção de sulfeto e tratamento de águas residuárias. O interesse pelo tema veio principalmente do fato dos trabalhos da área de biolixiviação focarem na extração dos metais para soluções, mas darem poucas propostas para recuperar esses metais de uma forma que possam voltar para a cadeia produtiva. O uso de bactérias que produzem sulfeto em velocidade moderada poderia permitir a precipitação os metais obtidos pela lixiviação, além de reaproveitar um resíduo produzido pela indústria cervejeira.

Contudo, minha trajetória no mestrado foi marcada pelo início da pandemia de COVID-19, que teve início poucas semanas após o início das aulas, alterando drasticamente o cenário acadêmico. Esse contexto exigiu a reestruturação de cronogramas de atividades no laboratório, adoção de medidas de distanciamento e planejamentos para o trabalho presencial, mas foi possível concluir o trabalho.

Infelizmente, o período de isolamento também impactou a dinâmica tradicional de divulgação científica, dificultando a participação presencial em congressos e eventos.

Doutorado

No doutorado, identifiquei a oportunidade de integrar a experiência obtida durante a iniciação científica e o mestrado. Busquei elaborar um projeto que unisse as técnicas de biolixiviação para solubilização de metais com os processos de produção de sulfeto para abranger todas as etapas do processo de reciclagem de resíduos de placa de circuito impresso. A escolha desse resíduo específico se deve ao aumento constante de sua geração global, impulsionado pela alta demanda do mercado por inovações tecnológicas e pela dinâmica da obsolescência programada, o que torna o desenvolvimento de métodos de reciclagem eficientes uma prioridade ambiental e econômica.

Buscando ampliar ainda mais minhas competências e autonomia como pesquisador, tenho realizado alguns estudos por conta própria sobre computação, programação de arduinos e tenho me dedicado a cursos de modelagem e impressão 3D. Inclusive, imprimindo várias peças para facilitar alguns dos ensaios realizados durante o doutorado.

Minha visão é que, ao dominar o desenvolvimento de *softwares* e o uso de *hardware* acessível (como microcontroladores Arduino e ESP-32), torna-se possível projetar e construir equipamentos e biorreatores de alta qualidade.

Acredito que essa capacidade de desenvolver instrumentação própria é fundamental, pois garante a continuidade de pesquisas de ponta mesmo em cenários onde os recursos financeiros sejam mais limitados.

Experiência em Atividades de Ensino

Minha experiência docente ocorreu durante três semestres de estágio de docência. Atuei na disciplina “Bioquímica Geral e Experimental II” para alunos do 4º ano do Bacharelado em Química, na disciplina teórica de “Estrutura e Função de Biomoléculas e Sistemas Biológicos III”, para alunos do 2º ano da Farmácia Bioquímica, a qual tem como foco as reações de metabolismo e regulação hormonal e na disciplina experimental de “Estrutura e Função de Biomoléculas e Sistemas Biológicos I” para alunos do 1º ano da Farmácia Bioquímica.

Nas aulas que tive que ministrar nessas disciplinas, como parte do estágio docência utilizei casos clínicos como estratégia didática para o ensino, assim como

aulas expositivas e aulas práticas de laboratório. Para os casos clínicos, organizei os estudantes em grupos para que, com base na bibliografia da área, investigassem as alterações metabólicas responsáveis pelas doenças e sintomas apresentados. Em termos das aulas expositivas, abordei os temas de gliconeogênese, catabolismo e anabolismo de ácidos graxos e gliconeogênese. Nas aulas experimentais, auxiliei o professor responsável e os grupos de alunos durante os experimentos realizados. Considero fundamental que os alunos desenvolvam autonomia para aprenderem a pesquisar, a discutir e a realizar experimentos que os capacitem a confrontar com rigor científico o grande volume de desinformação, como promessas de treinos físicos, medicamentos e dietas milagrosas, que circulam nas redes sociais.

Na condução das aulas, utilizo a literatura básica da área, junto dos livros de estudos de casos clínicos, deixando clara a origem das informações e ilustrações expostas. Adoto essa postura para que os estudantes possam focar na compreensão e no debate do conteúdo, reduzindo a ansiedade de copiar ou fotografar todos os slides ou anotações do quadro.

Em relação à avaliação, tenho preferência por um modelo diversificado, combinando provas escritas, apresentações orais e entrega de trabalhos individuais ou em grupo. Essa abordagem reflete minha própria vivência como estudante, pois tive dificuldades com provas puramente objetivas e compreendo a importância de permitir que o aluno demonstre seu conhecimento por diferentes meios. Além disso, quando possível, permitiria a consulta a materiais bibliográficos durante as avaliações, pois entendo que existe uma contradição quando a prática científica e profissional nos cobra a consulta constante e citação de referências confiáveis, enquanto os alunos são incentivados apenas a memorização sem checagem das informações.

Atividades de Pesquisa

Faz mais ou menos oito anos desde minha entrada no grupo de pesquisa no qual estou atualmente cujo nome é Bioprocessos Aplicados à Mineração e Meio Ambiente (BAMMA). Dessa forma, tendo aprimorado e amadurecido minhas habilidades como pesquisador, venho, durante o doutorado, acompanhando mais de perto alguns alunos de iniciação científica e mestrado, ajudando principalmente na elaboração de seus projetos. Atualmente, estou organizando a documentação para

oficializar essas atividades, para que elas possam constar no meu currículo Lattes com a devida comprovação.

Também estou trabalhando na publicação dos artigos referentes ao mestrado e ao doutorado. Essas publicações sofreram alguns atrasos devido à pandemia, à saída de colegas do grupo que passaram em outros concursos e à grande quantidade de experimentos previstos no meu projeto de doutorado. O artigo do mestrado está atualmente sob avaliação, e pretendo me dedicar a escrita e publicação dos artigos do doutorado logo após a minha defesa.

Atividades de Extensão e Gestão

Nas atividades de extensão, tive a experiência de ministrar algumas palestras sobre "A História e Química da Cachaça" em escolas de ensino médio durante meu período de graduação. Nessas apresentações, busquei intercalar períodos da história do Brasil com a explicação sobre o desenvolvimento da cachaça e seus processos de envelhecimento, tornando o aprendizado mais dinâmico e interdisciplinar.

Mais recentemente, inauguramos uma exposição sobre mineração urbana e o uso de bactérias na reciclagem de lixo eletrônico no Centro de Ciências de Araraquara junto com outros integrantes do grupo de pesquisa. Entendo que as atividades de extensão são de extrema importância, pois é através delas que a sociedade consegue conhecer o que é desenvolvido dentro dos laboratórios e salas de aula. Esse contato ajuda a população a entender a importância da manutenção do ensino público, gratuito e de qualidade, além de desmistificar diversas mentiras e estereótipos sobre as universidades que são espalhados nas redes sociais.

Quanto à gestão e organização de eventos, participei, durante os tempos da graduação, da organização de encontros voltados para a cadeia produtiva da cachaça, bem como do "Concurso da Cachaça", evento criado para premiar as melhores bebidas com base na aprovação do público. Compreendo a necessidade de o docente se envolver nas atividades de gestão e administração, pois entendo que essa participação é essencial para garantir o melhor funcionamento das atividades da universidade como um todo.

Planos de Atuação Profissional Futura

Meu plano de atuação futura consistia, até poucos meses atrás de prestar concursos para o cargo de professor universitário. No entanto, recentemente me foi oferecida uma vaga para trabalhar na Universidade ETHZ, em Zurique, na Suiça como assistente de pesquisa I (*research assistant level 1*) pelo período de um ano. Este cargo de pesquisa irá me permitir unir meus conhecimentos e experiência sobre mineração urbana, tratamento de resíduos e recuperação de metais aos resíduos de cinza de incineração, atualmente um grande problema ambiental no país.

No futuro também gostaria de desenvolver projetos de pesquisa e extensão em parceria com alunos e pesquisadores de cursos de Ciências da Computação para projetar e construir biorreatores de baixo custo, usando impressão 3D, microcontroladores e sensores comercializados para automações residenciais e kits educacionais. Essa estratégia seria interessante para garantir a autonomia e a continuidade de experimentos como os que eu realizei durante o mestrado e o doutorado mesmo em cenários de recursos financeiros limitados.

No futuro, também gostaria de ter mais contato com a extensão, a partir da participação e desenvolvimento em projetos de divulgação científica em escolas pública, por exemplo. O foco seria em temas como reciclagem e desenvolvimento biotecnologia para os estudantes do ensino médio e fundamental, como forma de instigar o interesse dos estudantes em conhecer as atividades desenvolvidas na universidade.

Conclusão

Minha formação resultou em um perfil multidisciplinar e focado na resolução de desafios práticos. Essa combinação me permite ter autonomia para ir em busca de desenvolver equipamentos de baixo custo e viabilizar pesquisas importantes que utilizem dos princípios da mineração urbana para lidar com vários resíduos existentes, como temos trabalhado no grupo e em breve trabalharei na Suiça.

RESUMO

Com o advento da Revolução Digital, a produção e o descarte de aparelhos eletrônicos cresceram rapidamente, resultando no acúmulo de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs). Esses resíduos são ricos em metais de alto valor comercial, mas sua recuperação é dificultada por matrizes plásticas e cerâmicas. A reciclagem desses materiais representa uma alternativa promissora de mineração urbana, reduzindo a extração de metais de reservas primárias. A biohidrometalurgia surge como abordagem sustentável para a recuperação seletiva de metais, empregando microrganismos na solubilização de metais via produção de ácidos e processos oxidativos. Este trabalho investigou um sistema de tratamento de REEEs visando recuperação de compostos metálicos. Nessa proposta, bactérias acidofílicas solubilizaram os metais em meio ácido, gerando íons sulfato (SO_4^{2-}) para a precipitação seletiva por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Ensaios em Erlenmeyer mostraram que não houve adaptação das linhagens ao lixo eletrônico em densidade de polpa maior do que 1% m/v e que o H_2SO_4 biogênico tem a mesma capacidade lixiviante em relação ao produto químico comercial em concentração 0,3 mol.L^{-1}. Também mostraram que a adição inicial de H_2SO_4 seguida de $Fe_2(SO_4)_3$ chegou a recuperar 78% de níquel e zinco, além de 48% do cobre em 23 dias e não evitou a elevação do pH após a troca de agente lixiviante. A adição de $Fe_2(SO_4)_3$ seguida do H_2SO_4 recuperou 28% do cobre, 80% do zinco e 72% do níquel em 8 dias, enquanto a adição do ácido levou a recuperação total do zinco, níquel e 35% do cobre. A mistura de 50% de H_2SO_4 e 50% de $Fe_2(SO_4)_3$ biogênicos manteve o pH abaixo de 2,0 por 27 dias, recuperando 90% do níquel, 70% do zinco em 6 dias, enquanto chegou a 30% do cobre em 16 dias de ensaio. Os resultados dos ensaios em coluna indicaram a viabilidade do sistema de biolixiviação, com produção de 41,67 L.h^{-1} de $Fe_2(SO_4)_3$ em coluna contendo biofilme de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, operando com TDH de 60 horas e de H_2SO_4 0,3 mol.L^{-1} em coluna contendo biofilme de *Acidithiobacillus thiooxidans* em15 dias. A biolixiviação com $Fe_2(SO_4)_3$ em 40% m/v de placas de PCI reduziu Fe^{3+} em 24 horas, mas elevou o pH da lixívia para 4,0 e recuperou apenas 7,81% do cobre. Já o uso da mistura de $Fe_2(SO_4)_3$ e H_2SO_4 recuperou 52,93% do cobre e 92,82% do alumínio no mesmo intervalo de 50 dias, mantendo o pH sempre abaixo de 1,8. A precipitação seletiva dos compostos metálicos com sulfeto biogênico mostrou diferenças na morfologia dos cristais precipitados com a solução líquida de sulfeto e o gás, mas sem diferença perceptível relacionada a velocidade de aplicação. As faixas de pH escolhidas para precipitação seletiva mostraram capacidade de precipitação do cobre isoladamente e de separação do níquel e zinco, mas com ocorrência de coprecipitação de ferro.

Palavras-chave: Biolixiviação; Sulfatorredutoras; *Acidithiobacillus;* REEE.

ABSTRACT

With the advent of the Digital Revolution, the production and disposal of electronic devices have grown rapidly, resulting in the accumulation of waste electrical and electronic equipment (WEEE). This waste is rich in high-value commercial metals, but their recovery is hindered by plastic and ceramic matrices. Recycling these materials represents a promising urban mining alternative, reducing metal extraction from primary reserves. Biohydrometallurgy emerges as a sustainable approach for the selective recovery of metals, employing microorganisms to solubilize metals via acid production and oxidative processes. This study investigated a WEEE treatment system aimed at recovering metallic compounds. In this proposal, acidophilic bacteria solubilized metals in an acidic medium, generating sulfate ions (SO_4^{2-}) for selective precipitation by sulfate-reducing bacteria (SRB). Shake-flask assays showed that strain adaptation to e-waste did not occur at pulp densities higher than 1% w/v, and that biogenic H_2SO_4 possessed the same leaching capacity as the commercial chemical product at a concentration of 0.3 $mol \cdot L^{-1}$. They also indicated that the initial addition of H_2SO_4 followed by $Fe_2(SO_4)_3$ recovered up to 78% of nickel and zinc, as well as 48% of copper in 23 days, but failed to prevent a pH rise after switching the leaching agent. The addition of $Fe_2(SO_4)_3$ followed by H_2SO_4 recovered 28% of copper, 80% of zinc, and 72% of nickel in 8 days, whereas the addition of acid alone resulted in complete recovery of zinc and nickel, and 35% of copper. A mixture of 50% biogenic H_2SO_4 and 50% biogenic $Fe_2(SO_4)_3$maintained the pH below 2.0 for 27 days, recovering 90% of nickel and 70% of zinc in 6 days, while reaching 30% copper recovery in 16 days of testing. Results from column assays indicated the feasibility of the bioleaching system, producing 41.67 $L \cdot h^{-1}$ of $Fe_2(SO_4)_3$ in a column containing an *Acidithiobacillus ferrooxidans*biofilm operating at a hydraulic retention time (HRT) of 60 hours, and 0.3 $mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$ in a column containing an *Acidithiobacillus thiooxidans* biofilm over 15 days. Bioleaching with $Fe_2(SO_4)_3$ at 40% w/v of printed circuit board (PCB) pieces reduced Fe^{3+} within 24 hours, but increased the leachate pH to 4.0 and recovered only 7.81% of copper. In contrast, using the mixture of $Fe_2(SO_4)_3$ and H_2SO_4 recovered 52.93% of copper and 92.82% of aluminum over the same 50-day period, keeping the pH consistently below 1.8. The selective precipitation of metallic compounds with biogenic sulfide showed morphological differences in the crystals precipitated using the liquid sulfide solution versus the gas phase, but without a noticeable difference related to the application rate. The pH ranges selected for selective precipitation demonstrated the capacity in isolating copper precipitation and separating nickel and zinc, though iron co-precipitation occurred.

Keywords: Bioleaching; Sulfate-reducing Bacteria; *Acidithiobacillus;* E-waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ensaio de enriquecimento. Variação de Fe^{2+} e Eh em função do tempo usando a *A. ferroxidans* (120 mmol de Fe^{2+} e 1% de dp)..... 39
Figura 2. Ensaio de enriquecimento. Foto do início do ensaio de enriquecimento das *A. ferrooxidans* (zero dias, meio T&K, 1% dp)..... 40
Figura 3. Ensaio de enriquecimento. Foto do ensaio de enriquecimento das *A. ferrooxidans* após 5 dias (meio T&K, 1% dp, com formação de precipitado)..... 40
Figura 4. Ensaio de enriquecimento. Foto do ensaio de enriquecimento das *A. ferrooxidans* após 9 dias (meio T&K, 1% dp, com formação de precipitado)..... 40
Figura 5. Ensaio de enriquecimento. Valores de pH em função do tempo usando a *A. ferroxidans* (120 mmol de Fe^{2+} e 1% de dp)..... 41
Figura 6. Ensaio de enriquecimento. Variação de Fe^{2+} e Eh em função do tempo usando a *A. ferroxidans* (240 mmol de Fe^{2+} e 2% de dp)..... 42
Figura 7. Ensaio de enriquecimento. Valores de pH em função do tempo usando a *A. ferroxidans* (240 mmol de Fe^{2+} e 2% de dp)..... 43
Figura 8. Ensaio de enriquecimento. Variação de Eh em função do tempo usando a *A. ferroxidans* (180 mmol de Fe^{2+} e 1,5% de dp)..... 44
Figura 9. Ensaio de enriquecimento. Variação de pH em função do tempo usando a *A. ferroxidans* (180 mmol de Fe^{2+} e 1,5% de dp)..... 44
Figura 10. Ensaio de enriquecimento. Variação de pH em função do tempo usando a *A. thiooxidans* (120 mmol de Fe^{2+} e 1% de dp)..... 45
Figura 11. Ensaio comparativo entre lixiviantes. Lixiviação após 1 dia. Da esquerda para a direita: Controle com meio 9K, H_2SO_4 biológico, H_2SO_4 comercial e $Fe_2(SO_4)_3$ biológico..... 46
Figura 12. Ensaio comparativo entre lixiviantes. Lixiviação após 15 dias. Da esquerda para a direita: Controle com meio 9K, H_2SO_4 biológico, H_2SO_4 comercial e $Fe_2(SO_4)_3$ biológico..... 46
Figura 13. Ensaio comparativo entre lixiviantes. Gráfico da variação de pH durante o decorrer do ensaio comparativo entre os agentes lixiviantes..... 47
Figura 14. Ensaio comparativo entre lixiviantes. Concentração de cobre extraído durante o decorrer do ensaio comparativo entre os agentes lixiviantes..... 47
Figura 15. Ensaio de ordem dos lixiviantes. Condição A - Biolixiviação oxidante por 7 dias, seguida de biolixiviação ácida por 15 dias..... 49
Figura 16. Ensaio de ordem dos lixiviantes. Condição B - Biolixiviação ácida por 15 dias, seguida de biolixiviação oxidante por 7 dias..... 50
Figura 17. Ensaio de ordem dos lixiviantes. Condição C - Biolixiviação com solução composta por 50% do meio oxidante e 50% do ácido biogênico, por 27 dias..... 50
Figura 18. Ensaio de ordem dos lixiviantes. Jarosita presente nos frascos da condição B, mesmo após 15 dias de lixiviação ácida..... 52

Figura 19. Ensaio de produção de lixiviantes. Coluna com material de suporte para a produção de Fe^{3+}. 59
Figura 20. Ensaio de produção de lixiviantes. Esquema da coluna para a produção de Fe^{3+} 60
Figura 21. Ensaio de produção de lixiviantes. Esquema da coluna de produção de H_2SO_4 biogênico. 61
Figura 22. Ensaio de biolixiviação em coluna. Esquema geral do experimento de biolixiviação em colunas com $Fe_2(SO_4)_3$ 62
Figura 23. Ensaio de biolixiviação em coluna. Foto das colunas ligadas a bomba e aos frascos de borossilicato 63
Figura 24. Ensaio de biolixiviação em coluna. Foto das peças preparadas de distribuição da solução lixiviante 63
Figura 25. Ensaio de biolixiviação em coluna. Foto do esquema montado para ensaio nas colunas de acrílico com leito gotejante 64
Figura 26. Ensaio de produção de lixiviantes. Foto da coluna de produção de Fe^{3+} em sistema aberto 66
Figura 27. Ensaio de produção de lixiviantes. Concentração de Fe^{2+} na saída da coluna 66
Figura 28. Ensaio de produção de lixiviantes. Foto de contaminação do reator levou a produção de Fe^{3+} antes da entrada na coluna 67
Figura 29. Ensaio de produção de lixiviantes. Gráfico da produção de ácido em coluna de fluxo ascendente 68
Figura 30. Ensaio de produção de lixiviantes. Foto da contaminação por fungos observada após a manutenção do ciclo de produção do ácido por 23 dias 69
Figura 31. Ensaio de biolixiviação em coluna. Concentração de Fe^{2+} na solução e valores de Eh durante a biolixiviação com $Fe_2(SO_4)_3$ (Concentração inicial de Fe^{3+} = 120 $mmol.L^{-1}$). 70
Figura 32. Ensaio de biolixiviação em coluna. Valores de pH e quantidade de ácido utilizado para ajuste da solução..... 71
Figura 33. Ensaio de biolixiviação em coluna. Formação acentuada de jarosita nas colunas (23º dia de ensaio) 72
Figura 34. Ensaio de biolixiviação em coluna. Formação de jarosita nos frascos de borossilicato (6º dia de ensaio) 72
Figura 35. Ensaio de biolixiviação em coluna. Porcentagem de recuperação de metais por biolixiviação em coluna com solução de Fe^{3+} e ajustes de pH, em relação ao total contido nas PCI 73
Figura 36. Ensaio de biolixiviação em coluna. Concentração de recuperação de metais por biolixiviação em coluna com solução de Fe^{3+} e ajustes de pH, em 2 litros de solução 74
Figura 37. Ensaio de biolixiviação em coluna. pH e Eh ao final de cada ciclo de 3 dias de biolixiviação com mistura de agentes lixiviantes. 76
Figura 38. Ensaio de biolixiviação em coluna. Porcentagem acumulada de recuperação dos metais com mistura de agentes lixiviantes..... 77
Figura 39: Ensaio de formação do precipitado. Sistema utilizado para transferência da solução de sulfeto para a lixívia 88

Figura 40. Ensaio de formação do precipitado. Fluxograma dos ensaios de avaliação da granulometria do precipitado 89
Figura 41. Ensaio de precipitação seletiva. Fluxograma do ensaio de precipitação seletiva dos metais biolixiviados..... 90
Figura 42: Produção de sulfeto observada ao decorrer de seis gerações subsequentes..... 92
Figura 43. Ensaio de formação do precipitado. Imagem macroscópica dos precipitados obtidos com a solução de sulfeto após a secagem em estufa..... 94
Figura 44. Ensaio de formação do precipitado. Imagem macroscópica dos precipitados obtidos com o sulfeto gasoso após a secagem em estufa 94
Figura 45: Ensaio de formação do precipitado. Imagem do precipitado obtido com o sulfeto líquido adicionado por injeção imediata (Condição A1), magnificada 16 vezes 95
Figura 46: Ensaio de formação do precipitado. Imagem do precipitado obtido com o sulfeto líquido adicionado a uma vazão de 3,33 mL por minuto (Condição C1), magnificada 32 vezes..... 96
Figura 47: Ensaio de formação do precipitado. Imagem do precipitado obtido com o sulfeto gasoso adicionado a uma vazão de 2 L / min. (Condição B2), magnificada 16 vezes 96
Figura 48: Ensaio de formação do precipitado. Imagem do precipitado obtido com o sulfeto gasoso adicionado a uma vazão de 1 L / min. (Condição C2), magnificada 40 vezes..... 97
Figura 49: Microscopia eletrônica (MEV-FEG). Precipitado obtido com o sulfeto líquido adicionado a uma vazão de 3,33 mL por minuto (Condição C1), escala de 1µm..... 98
Figura 50: Microscopia eletrônica (MEV-FEG). Precipitado obtido com o sulfeto líquido adicionado a uma vazão de 3,33 mL por minuto (Condição C1), escala de 100 nm..... 98
Figura 51: Microscopia eletrônica (MEV-FEG). Precipitado obtido com o sulfeto gasoso adicionado a uma vazão de 4 L por minuto (Condição A2), escala de 1 µm..... 99
Figura 52: Microscopia eletrônica (MEV-FEG). Precipitado obtido com o sulfeto gasoso adicionado a uma vazão de 4 L por minuto (Condição A2), escala de 100 nm..... 99
Figura 53: Ensaio de precipitação seletiva. Concentração de cobre e ferro durante a precipitação com pH controlado..... 100
Figura 54: Ensaio de precipitação seletiva. Concentração de níquel e zinco durante a precipitação com pH controlado..... 101
Figura 55: Ensaio de precipitação seletiva. DRX do precipitado obtido na primeira fase do processo, com pH ≈ 0,5..... 102
Figura 56: Ensaio de precipitação seletiva. Precipitado obtido após a filtragem em filtro de nanocelulose com porosidade de 0,45 µm 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do meio T&K 33
Tabela 2. Composição do meio 9K 34
Tabela 3. Quantidade dos metais analisados através do ICP-OES 38
Tabela 4. Tipos de análises realizadas nos ensaios em coluna 65
Tabela 5. Composição do meio anaeróbio basal (por litro) 86
Tabela 6. Metodologias utilizadas para acompanhamento dos principais parâmetros.....91
Tabela 7. Principais parâmetros utilizados nas análises de FAAS 91
Tabela 8. Composição inicial dos resíduos de PCI.....93
Tabela 9. Composição do lixiviado utilizado nos ensaios de precipitação.....93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raios X
FAAS	*Flame Atomic Absortion Spectroscopy*
EAAC	Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama
ICP-OES	*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
(EEO-PIA)	(Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado)
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva
PCI	Placas de circuito impresso
REEE	Resíduo de Equipamento elétrico eletrônico Agropecuária

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL 26
OBJETIVOS GERAIS 30
CAPÍTULO 1. ENSAIOS EM FRASCO 31
INTRODUÇÃO 31
MATERIAIS E MÉTODOS 33
i) Crescimento da *A. ferrooxidans* 33
ii) Crescimento da *A. thiooxidans* 34
a) Preparo e caracterização inicial dos resíduos de PCI 34
b) Enriquecimento e avaliação da tolerância ao resíduo 35
c) Ensaio comparativo do processo de lixiviação realizado entre agente oxidante (Fe^{3+}), ácido sulfúrico comercial e o ácido sulfúrico biologicamente produzido 35
d) Estudo do impacto de diferentes estratégias de aplicação dos agentes lixiviantes na eficiência de extração dos metais 36
e) Métodos analíticos 37
RESULTADOS E DISCUSSÃO 37
a) Preparo e caracterização inicial dos resíduos de PCI 37
b) Enriquecimento e avaliação da tolerância ao resíduo 38
c) Ensaio comparativo do processo de lixiviação realizado entre agente oxidante (Fe^{3+}), ácido sulfúrico comercial e o ácido sulfúrico biologicamente produzido 46
d) Estudo do impacto de diferentes estratégias de aplicação dos agentes lixiviantes na eficiência de extração dos metais 48
CONCLUSÕES 54
CAPÍTULO 2. ENSAIOS EM COLUNA 56
INTRODUÇÃO 56
MATERIAIS E MÉTODOS 59
a) Produção dos agentes lixiviantes em coluna: Fe^{3+} biogênico 59
b) Produção dos agentes lixiviantes em coluna: H_2SO_4 biogênico 61
c) Ensaio de biolixiviação em coluna de leito gotejante com $Fe_2(SO_4)_3$ 62
d) Ensaio de biolixiviação em coluna de leito gotejante com mistura de agentes lixiviantes 64
e) Métodos analíticos 65

RESULTADOS E DISCUSSÃO 65
a) Produção dos agentes lixiviantes em coluna: Fe^{3+} biogênico 65
b) Produção dos agentes lixiviantes em coluna: H_2SO_4 biogênico 68
c) Ensaio de biolixiviação em coluna de leito gotejante com $Fe_2(SO_4)_3$ 70
d) Ensaio de biolixiviação em coluna de leito gotejante com mistura de agentes lixiviantes 75
CONCLUSÕES 79
CAPÍTULO 3. ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO SELETIVA 81
INTRODUÇÃO 81
MATERIAIS E MÉTODOS 85
a) Cultivo do consórcio de bactérias redutoras de sulfato 85
b) Obtenção da lixívia de resíduos de PCI 86
c) Ensaio de análise da granulometria dos precipitados em função da velocidade e forma de adição do sulfeto 87
d) Ensaio de separação dos precipitados em função do controle do pH 89
e) Métodos analíticos 91
RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... **ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**
a) Cultivo do consórcio de bactérias redutoras de sulfato 92
b) Obtenção da lixívia de resíduos de PCI 93
c) Ensaio de análise da granulometria dos precipitados em função da velocidade e forma de adição do sulfeto 94
d) Ensaio de separação dos precipitados em função do controle do pH 100
CONCLUSÕES 103
DISCUSSÃO GERAL 105
CONCLUSÃO GERAL 107
REFERÊNCIAS 110

INTRODUÇÃO GERAL

Desde a segunda metade do século XX, o mundo passou por um salto na evolução tecnológica que ficou conhecido como a Revolução Digital, ou Terceira Revolução Industrial, na qual os dispositivos analógicos deram lugar a aqueles controlados por sinais digitais (Bojanova, 2014). Com o passar dos anos, passou a ser cada vez mais comum o uso de computadores para finalidades profissionais e pessoais, o uso de câmeras digitais, assim como as músicas e filmes deixaram de ser consumidos através dos antigos discos de vinil e fitas magnéticas e passaram a ser majoritariamente reproduzidas através de mídias digitais, como CDs, DVDs e reprodutores de mídia mp3.

Nas últimas décadas, boa parte destes dispositivos deram lugar aos smartphones, tablets, sensores, lâmpadas e caixas de som inteligentes, integradas com assistentes virtuais capazes de auxiliar no controle da iluminação, temperatura e diversos outros aspectos de uma casa.

Com um intervalo de obsolescência cada vez mais curto, a quantidade de lixo eletrônico gerado pelo descarte desses aparelhos tornou-se um problema cada vez mais significativo, os quais são conhecidos como Resíduos de Equipamento Eletroeletrônicos (REEEs).

Atualmente, estima-se que cada habitante do norte da Europa produza 16,2 quilogramas anuais de REEEs, enquanto a Ásia tem aumentado sua produção média de 5,6 Kg per capta a cada ano. Ao todo, estima-se que existam cerca de 53,6 milhões de toneladas de lixo eletrônico espalhadas pelo mundo (Tiseo, 2021), sendo o Brasil o quinto maior produtor deste resíduo, com 2 milhões de toneladas produzidas em um ano (Tokarnia, 2021).

Os REEEs podem ser definidos como misturas de vários metais, como níquel, alumínio, cobre, zinco e ferro, envoltos em matrizes de plástico e cerâmica através de ligações, revestimentos e misturas (Baniasadi et al., 2019). Além disso, aparelhos mais sofisticados também costumam conter metais de grande valor comercial, como ouro, prata, e metais do grupo dos platinóides, todos caracterizados por sua estabilidade química e alta condutividade elétrica (Ilyas et al., 2010).

Um método comercialmente utilizado na recuperação de metais destes resíduos é o pirometalúrgico, um tipo de processo que enfrenta como principais

problemas o alto custo energético, a formação de ligas que dificultam a separação dos metais obtidos e a emissão de diversos gases poluentes provenientes da queima desses resíduos, como dioxinas e furanos (Baniasadi et al., 2019). A hidrometalurgia também pode ser empregada no tratamento comercial e recuperação de metais dos REEEs, mas esta técnica emprega muitos reagentes poluentes em larga escala e a necessidade do tratamento de efluentes ácidos produzidos durante o processo de lixiviação (Iannicelli-Zubiani et al., 2017; Sobral et al., 2024).

Uma alternativa bastante promissora para contornar os principais problemas existentes na hidrometalurgia é o uso de microrganismos capazes de produzir os reagentes lixiviantes envolvidos no processo, a chamada biohidrometalurgia. Uma vez que os principais reagentes são produzidos por consórcios de fungos e bactérias na própria planta de biolixiviação, os custos e riscos relacionados ao emprego e logística de transporte de produtos perigosos são significativamente reduzidos em relação ao uso da hidrometalurgia tradicional. (Natarajan, 2018).

Dentre os principais microrganismos utilizados em processos de biolixiviação, aquele que costuma receber o maior destaque é a *Acidithiobacillus ferroxidans*, uma bactéria mesofílica e quimioautotrófica, capaz de realizar a oxidação de íons ferrosos (Fe^{2+}) e enxofre (Bevilaqua et al., 2002).

Uma vez que a *A. ferrooxidans* tem sua faixa ótima de crescimento e atuação em baixos valores de pH ($\simeq$1,8), é possível explorar os mecanismos de acidólise e redoxólise para extrair diversos íons metálicos presentes no lixo eletrônico, em especial nas placas de circuito impresso (PCBs), como já foi demonstrado em diversos trabalhos (Ilyas et al., 2010; Natarajan; Ting, 2015; Niu et al., 2014; Priya; Hait, 2017; Ruan et al., 2014; Valix, 2017).

Um dos problemas que podem surgir durante o processo de biolixiviação é que após o início do processo, existe uma tendência de elevação do pH do meio devido a liberação de substâncias alcalinizantes pelo REEE (Ilyas et al., 2010). A elevação do pH nesse contexto pode causar a precipitação dos metais em solução ou prejudicar as atividades metabólicas dos microrganismos envolvidos.

Uma alternativa ambientalmente amigável para contornar esse problema é o uso de ácidos biologicamente produzidos para manter o pH do reator de biolixiviação dentro de sua faixa ótima de operação, como o H_2SO_4 produzido pela *Acidithiobacillus thiooxidans*. Esta bactéria é um microrganismo mesofílico e

quimioautotrófico empregado em diversos processos nos quais a metabolização de enxofre se mostra interessante para a biolixiviação de sulfetos metálicos, desulfurização de carvão, tratamento de gases contendo sulfetos, entre outros processos (Campos Paulino et al., 2001; Valle et al., 2022). Sua aplicação vem da característica peculiar de utilização do enxofre elementar como fonte de energia, retirando elétrons do mesmo e o transformando em H_2SO_4 através do processo de oxidação (Tayar; Palmieri; Bevilaqua, 2022):

$$2\ S_{0(s)} + 2\ H_2O_{(l)} + O_{2(aq)} \rightarrow 2\ H_2SO_{4(aq)} \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$S_2O_3^{2-} + H_2O_{(l)} + 2\ O_{2(aq)} \rightarrow 2\ H_2SO_{4(aq)} \quad \text{(Eq. 2)}$$

Outro ponto relevante que pode prejudicar o desempenho do processo é a toxicidade do acúmulo de íons metálicos ou do SO_4^{2-} proveniente do H_2SO_4 utilizado no processo de regulação do pH do meio. Uma alternativa bastante promissora para a resolução deste problema é a adoção de um sistema de biolixiviação somado a precipitação de sulfetos metálicos (Costa; Bevilaqua; Lens, 2020; Reyes-Alvarado et al., 2017).

Nesse sistema, bactérias redutoras de sulfato (BRS) associadas a materiais lignocelulósicos provenientes de resíduos, como o resíduo de grãos de cevada da indústria cervejeira realizam o consumo do material lignocelulósico dentro de um reator anaeróbio e fornecem substrato para que as BRS convertam o SO_4^{2-} presente no meio a S^{2-}, que reage com os íons metálicos ali presentes para formar um precipitado de sulfeto metálico (Godoi, 2018):

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^- \quad \text{(Eq. 3)}$$

$$H_2S + M^{2+} \rightarrow MS_{(s)\downarrow} + 2H^+ \quad \text{(Eq. 4)}$$

Dessa forma, é possível obter como produto final um concentrado em forma sólida dos metais recuperados, sem a necessidade de recorrer a processos eletroquímicos, ao mesmo tempo que se remove do meio a maior parte dos compostos tóxicos que atrapalhariam o processo de biolixiviação. Além do mais, o material lignocelulósico empregado atua como um doador de elétrons de lenta

liberação (DELL), o que auxilia numa produção mais gradual e uniforme do sulfeto e estimula a formação de grânulos maiores e mais fáceis de se recuperar (Costa; Bevilaqua; Lens, 2020).

A adoção deste sistema de precipitação e tratamento do biolixiviado pode permitir tanto uma seletividade dos metais recuperados no processo, quanto a adoção de um sistema de circulação contínuo entre os reatores, algo mais simples e rápido do que os atuais sistemas de duas etapas, nos quais o microrganismo primeiro cresce separadamente do resíduo, para depois realizar o processo de biolixiviação em bateladas (Natarajan; Ting, 2015). Além disso, o emprego deste tipo de reator também permite o tratamento dos resíduos ácidos formados durante a biolixiviação, de forma semelhante aos sistemas empregados no tratamento de Drenagens Ácidas de Mina (DAMs) (Florentino et al., 2020; Kiran; Pakshirajan; Das, 2017; Ňancucheo; Johnson, 2012; Reyes-Alvarado et al., 2018), de forma a não se descartar efluentes ácidos no ambiente ao fim do processo.

Muitos estudos já buscaram investigar diversos parâmetros envolvidos no processo de biolixiviação de REEE, como os microrganismos empregados e as principais reações envolvidas na extração de diversos metais presentes nestes resíduos, porém, ainda são poucos os estudos que tratam deste processo em operações contínuas ou em maiores escalas (Baniasadi et al., 2019) . Ainda se faz necessário investigar a influência dos agentes lixiviantes utilizados, o comportamento dos microrganismos e a efetividade da recuperação de metais quando expostos a maiores quantidades de REEE.

A melhor forma de se empregar o processo de recuperação dos metais via precipitação de sulfetos metálicos também precisa ser investigada, uma vez que uma formação muito rápida do precipitado pode atrapalhar a formação dos grânulos e o processo de precipitação.

Diante disso, esta tese de doutorado visa estudar e otimizar os parâmetros do processo aqui exposto, de forma que ele se torne ambientalmente e economicamente mais viável para aplicação em escalas mais elevadas do que as de bancada atualmente estudadas.

OBJETIVOS GERAIS

De acordo com a problemática levantada na seção anterior foram definidos três ensaios principais que são apresentados nos capítulos seguintes (**Capítulo 1**. Ensaios em frasco; **Capítulo 2**. Ensaios em coluna; e **Capítulo 3**. Ensaios de precipitação seletiva). Esses ensaios almejam alcançar os seguintes objetivos:

- Avaliar a tolerância das culturas de microrganismos a toxicidade dos resíduos de PCI, para averiguar a possibilidade de explorar mecanismos de biolixiviação direta (*one step*);
- Comparar os processos de lixiviação realizados entre o agente oxidante Fe^{3+}, ácido sulfúrico comercial 0,3 $mol.L^{-1}$ e ácido sulfúrico biogênico 0,3 $mol.L^{-1}$;
- Observar o impacto da ordem de aplicação dos agentes lixiviantes na eficiência de extração dos metais;
- Estudar as diferenças de comportamento ao elevar a escala do sistema para colunas com 40% de densidade de polpa.
- Investigar os parâmetros de precipitação dos metais presentes na lixívia como sulfetos metálicos, a fim de otimizar a separação dos metais e a granulometria dos precipitados obtidos.

REFERÊNCIAS

ADETUNJI, Adegoke Isiaka; OBERHOLSTER, Paul Johan; ERASMUS, Mariana. **Bioleaching of Metals from E-Waste Using Microorganisms: A Review**. **Minerals**MDPI, , 1 jun. 2023.

BANIASADI, Mahsa *et al.* Advances in bioleaching as a sustainable method for metal recovery from e-waste: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 75–90, 2019.

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

BOJANOVA, Irena. The Digital Revolution: What's on the Horizon? **IT Professional**, v. 16, n. 1, p. 8–12, jan. 2014.

CAMPOS PAULINO, Luciana *et al.* **Molecular characterization of Acidithiobacillus ferrooxidans and A. thiooxidans strains isolated from mine wastes in BrazilAntonie van Leeuwenhoek**. *[S.l.: S.n.]*.

CHEN, Shu *et al.* Column bioleaching copper and its kinetics of waste printed circuit boards (WPCBs) by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Chemosphere**, v. 141, p. 162–168, dez. 2015.

COSTA, Rachel B.; BEVILAQUA, Denise; LENS, Piet N. L. Pre-treatment and temperature effects on the use of slow release electron donor for biological sulfate reduction. **Journal of Environmental Management**, v. 275, n. July, p. 111216, 2020.

CRUELLS, Montserrat; ROCA, Antoni. Jarosites: Formation, Structure, Reactivity and Environmental. **Metals**, v. 12, n. 5, p. 802, 6 maio 2022.

DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe2+ oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 9, p. 960–967, jul. 2006.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN). **German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — Sludge and sediments (Group S) — Part 7: Digestion using aqua regia for subsequent determination of the acid-soluble portion of metals (DIN 38414-7:1983-01)**. Berlin, Germany: *[S.n.]*.

FLORENTINO, Anna Patrícya *et al.* Long Chain Fatty Acid Degradation Coupled to Biological Sulfidogenesis: A Prospect for Enhanced Metal Recovery. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, n. October, p. 1–14, 2020.

GARCIA JR., Oswaldo. Isolation and purification of Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans from some coal and uranium mines of Brazil. **Revista de Microbiologia**, v. 20, n. 1, p. 1–6, 1 mar. 1991.

GARCIA, O.; DA SILVA, L. L. Differences in growth and iron oxidation amongThiobacillus ferrooxidans cultures in the presence of some toxic metals. **Biotechnology Letters**, v. 13, n. 8, p. 567–570, ago. 1991.

GODOI, Leandro Augusto Gouvea de. **Potencial do reator anaeróbio de leito fixo-estruturado e fluxo descendente para o tratamento de drenagem ácida de minas em**. *[S.l.: S.n.]*.

IANNICELLI-ZUBIANI, Elena Maria *et al.* Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1204–1216, 1 jan. 2017.

ILYAS, Sadia *et al.* Column bioleaching of metals from electronic scrap. **Hydrometallurgy**, v. 101, n. 3–4, p. 135–140, 2010.

IŞILDAR, Arda *et al.* Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). **Waste Management**, v. 57, p. 149–157, nov. 2016.

KASPER, Angela C. *et al.* Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. **Waste Management**, v. 31, n. 12, p. 2536–2545, dez. 2011.

KIRAN, M. Gopi; PAKSHIRAJAN, Kannan; DAS, Gopal. Heavy metal removal from multicomponent system by sulfate reducing bacteria: Mechanism and cell surface characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 62–70, 15 fev. 2017.

LE, Hoang-Long *et al.* MEMRECS—A Sustainable View for Metal Recycling from Waste Printed Circuit Boards. **Journal of Environmental Protection**, v. 04, n. 08, p. 803–810, 2013.

LOVLEY, Derek R.; PHILLIPS, Elizabeth J. P. Rapid Assay for Microbially Reducible Ferric Iron in Aquatic Sediments. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 53, n. 7, p. 1536–1540, jul. 1987.

MALULEKE, Musa D. *et al.* Microbial immobilisation and adaptation to Cu2+ enhances microbial Fe2+ oxidation for bioleaching of printed circuit boards in the presence of mixed metal ions. **Research in Microbiology**, v. 175, n. 1–2, 1 jan. 2024.

MERUANE, Gabriel; VARGAS, Tomás. Bacterial oxidation of ferrous iron by Acidithiobacillus ferrooxidans in the pH range 2.5-7.0. *In*: out. 2003.

ŇANCUCHEO, Ivan; JOHNSON, D. Barrie. Selective removal of transition metals from acidic mine waters by novel consortia of acidophilic sulfidogenic bacteria. **Microbial Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 34–44, 2012.

NASERI, Tannaz *et al.* **A comprehensive review of bioleaching optimization by statistical approaches: recycling mechanisms, factors affecting, challenges, and sustainability**. **RSC Advances**Royal Society of Chemistry, , 7 ago. 2023.

NATARAJAN, Gayathri; TING, Yen Peng. Gold biorecovery from e-waste: An improved strategy through spent medium leaching with pH modification. **Chemosphere**, v. 136, p. 232–238, 2015.

NATARAJAN, K. A. **Biotechnology of metals: principles, recovery methods and environmental concerns**. *[S.l.]*: Elsevier, 2018.

NIU, Zhirui *et al.* Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration. **Chemosphere**, v. 109, p. 92–98, 2014.

OPRIME, Maria E. A. G.; GARCIA, Oswaldo; CARDOSO, Arnaldo A. **Oxidation of H 2 S in acid solution by Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidansProcess Biochemistry**. *[S.l.: S.n.]*. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/procbio>.

PARK, Yujin *et al.* Leaching of copper from waste-printed circuit boards (Pcbs) in sulfate medium using cupric ion and oxygen. **Metals**, v. 11, n. 9, 1 set. 2021.

PRIYA, Anshu; HAIT, Subrata. Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 8, p. 6989–7008, 2017.

RAWLINGS, Douglas E. **Heavy metal mining using microbes**. **Annual Review of Microbiology**, 2002.

REYES-ALVARADO, Luis C. *et al.* Carbohydrate based polymeric materials as slow release electron donors for sulphate removal from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 407–415, 2017.

REYES-ALVARADO, Luis C. *et al.* Lignocellulosic biowastes as carrier material and slow release electron donor for sulphidogenesis of wastewater in an inverse fluidized bed bioreactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5115–5128, 1 fev. 2018.

RICHTER, H.; LORENZ, W.; BAHADIR, M. Examination of organic and inorganic xenobiotics in equipped printed circuits. **Chemosphere**, v. 35, n. 1–2, p. 169–179, jul. 1997.

RUAN, Jujun *et al.* A new strain for recovering precious metals from waste printed circuit boards. **Waste Management**, v. 34, n. 5, p. 901–907, 2014.

SANTAOLALLA, Arrate *et al.* Metal extraction and recovery from mobile phone PCBs by a combination of bioleaching and precipitation processes. **Minerals**, v. 11, n. 9, 1 set. 2021.

SHAH, Monal B.; TIPRE, Devayani R.; DAVE, Shailesh R. Chemical and biological processes for multi-metal extraction from waste printed circuit boards of computers and mobile phones. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, v. 32, n. 11, p. 1134–1141, 2 nov. 2014.

SILVAS, Flávia P. C. *et al.* Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. **Waste Management**, v. 46, p. 503–510, 1 dez. 2015.

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, n. 5, p. 642–647, 1959.

SOBRAL, Luis Gonzaga Santos *et al.* Mineral–Metal Wastes (Bio)/Recycling: Compliance with Circular Economy. *In*: *[S.l.: S.n.]*. p. 229–244.

TAYAR, Samir Prioto; PALMIERI, Mauricio Cesar; BEVILAQUA, Denise. Sulfuric acid bioproduction and its application in rare earth extraction from phosphogypsum. **Minerals Engineering**, v. 185, 1 jul. 2022.

TISEO, Ian. **Global E-Waste - Statistics & Facts**. Disponível em: <https://www.statista.com/topics/3409/electronic-waste-worldwide/#dossierKeyfigures>. Acesso em: 25 maio. 2022.

TOKARNIA, Mariana. Brasil é o quinto maior produtor de lixo eletrônico. 2021.

TUOVINEN, Olli H.; KELLY, Donovan P. Studies on the growth of Thiobacillus ferrooxidans - V. Factors affecting growth in siquid culture and development of colonies on solid media containing inorganic sulphur compounds. **Archives of Microbiology**, v. 98, n. 1, p. 351–364, 1974.

VALIX, M. **Bioleaching of Electronic Waste: Milestones and Challenges**. *[S.l.]*: Elsevier B.V., 2017.

VALLE, Stella F. *et al.* Co-Application of Porous Polysulfide Pellets with Acidithiobacillus thiooxidans Improves Sulfate Availability in Soil. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 11, p. 4571–4579, 1 nov. 2022.

VARDANYAN, Arevik *et al.* Sequential biologically assisted extraction of Cu and Zn from printed circuit boards (PCB). **International Journal of Environmental Studies**, v. 81, n. 4, p. 1756–1771, 2024.

XIU, Fu-Rong; QI, Yingying; ZHANG, Fu-Shen. Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment. **Waste Management**, v. 41, p. 134–141, jul. 2015.

YAMANE, Luciana Harue *et al.* Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, v. 31, n. 12, p. 2553–2558, dez. 2011.