

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Biológicas,**  
**Instituto de Ciências Exatas e Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica**

Vanessa Aparecida Alves de Paula Soares

**RECUPERAÇÃO DE METAIS ESTRATÉGICOS Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) DE  
BARRAGENS DE REJEITO E LIXO ELETRÔNICO COM O USO DE  
NANOTECNOLOGIA E URUCUM VISANDO TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS:  
Uma proposta translacional**

Belo Horizonte

2022

Vanessa Aparecida Alves de Paula Soares

**RECUPERAÇÃO DE METAIS ESTRATÉGICOS Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) DE  
BARRAGENS DE REJEITO E LIXO ELETRÔNICO COM O USO DE  
NANOTECNOLOGIA E URUCUM VISANDO TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS:  
Uma proposta translacional**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Inovação Tecnológica.

Orientador: Prof. Rubén Dario Sinisterra Millán

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

S676r  
2022  
T

Soares, Vanessa Aparecida Alves de Paula.  
Recuperação de metais estratégicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) de barragens de rejeito e lixo eletrônico com o uso de nanotecnologia e urucum visando tecnologias sustentáveis [manuscrito] : uma proposta translacional / Vanessa Aparecida Alves de Paula Soares. 2022.  
1 recurso online (250 f. : il., gráfs., tabs., color.) : pdf.

Orientador: Rubén Dario Sinisterra Millán.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química (Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica).  
Bibliografia: f. 198-209.  
Anexos: f. 210-250.

1. Inovações tecnológicas – Teses. 2. Nanotecnologia – Teses. 3. Águas residuais – Teses. 4. Resíduos – Teses. 5. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) – Teses. 6. Adsorção – Teses. 7. Ouro – Minas e mineração – Teses. 8. Íons metálicos – Teses. 9. Metais preciosos – Teses. 10. Patentes – Teses. 11. Propriedade intelectual – Teses. I. Sinisterra Millán, Rubén Dario, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica

**ATA DA SESSÃO DE DEFESA DA 26ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, DA DISCENTE VANESSA APARECIDA ALVES DE PAULA SOARES, Nº DE REGISTRO 2017713613.**

Aos 18 (dezoito) dias do mês de novembro de 2022, às 14 horas, no Auditório I (Sala 120) do Departamento de Química da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora composta pelos Professores Doutores: Rubén Dario Sinisterra Millán do Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da UFMG (Orientador), Ângelo Márcio Leite Denadai da Universidade Federal de Juiz de Fora, Júlio Cesar Vargas Sáenz da Universidade Nacional da Colômbia, Miriam Cristina Santos Amaral do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG e Hélio Anderson Duarte do Departamento de Química da UFMG, para julgamento da Tese de Doutorado em Inovação Tecnológica - Área de Concentração: Novos Materiais, Nanotecnologia e Química da discente Vanessa Aparecida Alves de Paula Soares, Tese intitulada: **“RECUPERAÇÃO DE METAIS ESTRATÉGICOS Au (III), Ag (I), Pt (II) e Pd (II) DE BARRAGENS DE REJEITO E LIXO ELETRÔNICO COM O USO DE NANOTECNOLOGIA E URUCUM VISANDO TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS: UMA PROPOSTA TRANSLACIONAL”**. O Presidente da Banca abriu a sessão e apresentou a Comissão Examinadora, bem como esclareceu sobre os procedimentos que regem da defesa pública de tese. Após a exposição oral do trabalho pela discente e arguição pelos membros da Banca Examinadora na ordem registrada acima, com a respectiva defesa da candidata. Finda a arguição, a Banca Examinadora se reuniu, sem a presença da discente e do público, tendo deliberado unanimemente pela sua **APROVAÇÃO**. Nada mais havendo para constar, lavrou-se e fez a leitura pública da presente Ata que segue assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora e pelo coordenador do Programa. Belo Horizonte, 18 de novembro de 2022.

Professor Doutor Rubén Dario Sinisterra Millán (Orientador)  
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professor Doutor Ângelo Márcio Leite Denadai  
(Universidade Federal de Juiz de Fora)

Professor Doutor Júlio Cesar Vargas Sáenz  
(Universidade Nacional da Colômbia)

Professora Doutora Miriam Cristina Santos Amaral  
(Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG)

Professora Doutora Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli  
(Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG)

Professor Doutor Hélio Anderson Duarte  
(Departamento de Química da UFMG)

Professor Doutor Ado Jório de Vasconcelos  
Coordenador do PPG em Inovação Tecnológica da UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Julio César Vargas Sáenz, Usuário Externo**, em 14/03/2023, às 19:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ruben Dario Sinisterra Millan, Professor do Magistério Superior**, em 14/03/2023, às 20:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ângelo Márcio Leite Denadai, Usuário Externo**, em 15/03/2023, às 01:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Helio Anderson Duarte, Professor do Magistério Superior**, em 28/03/2023, às 15:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli, Professora do Magistério Superior**, em 07/04/2023, às 18:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Cristina Santos Amaral Moravia, Professora do Magistério Superior**, em 19/04/2023, às 08:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ado Jorio de Vasconcelos, Coordenador(a)**, em 19/04/2023, às 11:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2135196** e o código CRC **5A57327E**.

*“As minhas filhas adoráveis,  
ao meu esposo amado e aos meus  
queridos pais e irmã com todo amor e  
carinho e por compreender tantas  
ausências”*

*“Deus é poderoso para fazer infinitamente  
mais...”Efésios 3:20*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por estar sempre comigo, dono de toda ciência, sabedoria e poder, por ter me dado o dom da vida e por providenciar tudo o que foi necessário para realizar esta pesquisa.

À minha Mãe e Intercessora Nossa Senhora Aparecida, por me acolher em seus braços nos momentos difíceis. A ti Mãe da ternura, meu amor filial e minha veneração.

Aos anjos Miguel, Rafael, Gabriel, meu anjo da guarda e a São José que intercederam por mim em todas as tribulações, para não desistir.

As minhas filhas: Sofia e Beatriz, eis a materialização do amor de Deus em mim e ao meu esposo Tobias, pelo amor e por existirem em minha vida... Vocês são a razão de tudo!

A meus pais: José Eudypson e Márcia que sempre me incentivaram e educaram-me da melhor forma possível dentro de suas possibilidades e minha querida irmã Cintia por manter a esperança viva em mim: minhas raízes e exemplo!... Eu vos amo!... Obrigada pelo apoio. Deus os abençoe.

Ao meu orientador Prof. Rubén Dario Sinisterra, pela imensa paciência, ensinamentos, amizade e cumplicidade. Minha eterna gratidão e respeito.

A professora Esperanza pelos ensinamentos, carinho, disponibilidade e presteza.

Ao professor Galery pela disponibilidade e prontidão em ajudar e por disponibilizar amostras de águas residuais, ao professor Luiz Cláudio e Alberto e o laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas pela realização de testes.

A minha amiga Isabel, pelos ensinamentos e grande amizade. Você sempre será um exemplo para mim de profissionalismo.

Ao professor Cláudio Lúcio pela grande disponibilidade e carinho em tentar conseguir as amostras para a realização deste trabalho e por ser meu exemplo profissional.

Ao Marcelo e Mariana Gazire por acreditarem que a pesquisa pode transformar o mundo, pela disponibilidade e apoio.

Aos amigos Gustavo e Vitória: Como é difícil agradecê-los!...Por mais que escrevesse me faltariam palavras pela alegria do convívio, ensinamentos e por poder contar com vocês sempre... Muito obrigada!...

Minha sincera gratidão a Eni pela amizade e presença junto aos meus, em todos os momentos. Quisera-me saber retribuir!...

Minha sincera gratidão a Ana Paula, Ana Délia e Débora pela amizade e ensinamentos.

Também quero deixar meus agradecimentos aos amigos e técnicos da UFMG, LEMB e LAMB que direto ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho em especial a Alexa, Isabela, Amanda, Luciana, Anderson, Junielly, Pablo, Yéssica, Flávia, Júlia e Denise.

E por fim, mas não menos importante, agradeço aos professores Marcelo Speziali e Ricardo pelo apoio e aprendizado, a Letícia Malta e Cláudia Carvalhinho que sensibilizando-se com a minha rotina acadêmica, manifestaram todo apoio possível e condições para que eu concluísse esse projeto.

A todos os funcionários do departamento de química, principalmente ao Anderson pela disponibilidade em sempre ajudar. Obrigada por ser esta pessoa que cuida do próximo.

*Ando devagar, porque já tive pressa  
Levo esse sorriso, porque já chorei demais  
Hoje me sinto mais forte, mais feliz, quem sabe?  
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei, ou nada sei...*

*Conhecer as manhas e as manhãs,  
O sabor das massas e das maçãs,  
É preciso amor pra poder pulsar,  
É preciso paz pra poder sorrir...  
É preciso a chuva para florir.*

*Penso que cumprir a vida seja simplesmente  
Compreender a marcha e ir tocando em frente,  
Como um velho boiadeiro levando a boiada  
Eu vou tocando os dias pela longa estrada eu vou,  
Estrada eu sou.*

*Conhecer as manhas e as manhãs,  
O sabor das massas e das maçãs,  
É preciso amor pra poder pulsar,  
É preciso paz pra poder sorrir... É preciso a chuva para florir.*

*Todo mundo ama um dia todo mundo chora,  
Um dia a gente chega, no outro vai embora  
Cada um de nós compõe a sua história,  
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz...  
De ser feliz...*

*(Renato Teixeira e Almir Sater)*

## RESUMO

O objetivo central da tese foi avaliar a recuperação de metais estratégicos de alto valor agregado Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) a partir de águas residuais e de lixo eletrônico, com a utilização de nanofibras de policaprolactona contendo bixina (Nbix) e urucum (Uru) como adsorventes. Primeiramente, a constituição química e granulometria de placas de computadores cominuídas foram avaliadas e caracterizadas físico-quimicamente, logo após (Nbix) e (Uru) com técnicas de: Difratomia de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Análise Térmica (TG/DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A eficiência de remoção dos metais foi avaliada com testes de adsorção, isotermas e cinética e a quantificação dos teores metálicos por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Os biossorventes (Nbix) e (Uru) foram usados para recuperação de metais em placas de computadores, soluções com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), nas águas residuais de 2 barragens de rejeito de ouro e em águas provenientes de 1 garimpo de ouro. Finalmente foi realizada uma avaliação da estimativa de investimento e custo CAPEX e OPEX para o desenvolvimento em escala pré-industrial da recuperação de Au (III) em águas residuais, com (Nbix) e (Uru), onde foi identificado maior lucratividade com a utilização do urucum a medida em que se aumenta o volume de águas a serem tratadas. Os resultados revelaram que ambos os adsorventes foram eficientes para remoção dos metais e com maior eficiência para Au (III) em águas residuais. O (Uru) apresentou o maior desempenho, atingindo cerca de  $95,46\% \pm 0,17$  se comparado a (Nbix) com  $92,72\% \pm 0,03$  em pH 2, tempo de contato 24h, sob agitação a 25°C. A capacidade de adsorção obtida para o (Uru) foi  $10,74 \pm 0,07$  mg/g e (Nbix)  $6,47 \pm 0,07$  mg/g. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é adequado para adsorção com a (Nbix) e pseudo-segunda ordem para o (Uru). A isoterma de Freundlich sugere que a adsorção dos íons metais acontece em multicamada para (Nbix) e (Uru). Assim, os biossorventes propostos podem revigorar os processos atuais e contribuir com novos *insights* relevantes para a teoria e a prática de reaproveitamento dos rejeitos que contenham metais estratégicos.

**Palavras-chave:** Nanofibra; eletrofiliação; PCL; bixina; urucum; metais; placa de computador; barragem; rejeito; águas residuais; adsorção.

## ABSTRACT

The primary objective of this thesis was to evaluate the recovery of high value-added ions metals Au (III), Ag (I), Pt (IV), and Pd (II) from wastewater and e-waste using nanofibers of polycaprolactone containing bixin (Nbix) and annatto (Uru) as adsorbents. First, the chemical constitution and granulometry of comminuted computer boards were evaluated and characterized physicochemically, soon after (Nbix) and (Uru) with techniques of: X-Ray Diffractometry (XRD), X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Spectroscopy Absorption in the Infrared Region (FTIR), Thermal Analysis (TG/DTA), Scanning Electron Microscopy (SEM). The metal removal efficiency was evaluated with adsorption, isotherms and kinetic tests and the quantification of the metallic contents by Atomic Absorption Spectrometry (AAS). The biosorbents (Nbix) and (Uru) were used to recover metals on computer boards, solutions with Au (III), Ag (I), Pt (IV) and Pd (II), in the wastewater of 2 tailings dams of gold and in water from 1 gold mining. Finally, an assessment was made of the investment estimate and CAPEX and OPEX cost for the development on a pre-industrial scale for the recovery of Au (III) in wastewater, with (Nbix) and (Uru), where greater profitability was identified with the use of annatto as the volume of water to be treated increases. The results revealed that both adsorbents were efficient for metal removal and with greater efficiency for Au (III) in wastewater. The (Uru) showed the highest performance, reaching about  $95.46\% \pm 0.17$  compared to (Nbix) with  $92.72\% \pm 0.03$  at pH 2.0, contact time 24h, under agitation at 25°C. The adsorption capacity obtained for (Uru) was  $10.74 \pm 0.07$  mg/g and (Nbix)  $6.47 \pm 0.07$  mg/g. The pseudo-first order kinetic model is suitable for adsorption with the (Nbix) and pseudo-second order for the (Uru). The Freundlich isotherm obtained suggests that the adsorption of ions metals takes place in multilayer for the materials studied. Consequently, the results suggest that the biosorbents can reinvigorate current processes and contribute new insights relevant to the theory and practice of reuse of tailings containing strategic metals.

**Keywords:** Nanofibers; electrospinning; PCL; bixin; annatto; metals removal; computer board; dam, tailings; wastewater; adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Escopo geral da divisão dos temas abordados no trabalho.....	29
Figura 2: Quantidade de rejeitos gerados no Brasil por volume total do reservatório absoluto (Mm <sup>3</sup> ) pelas principais mineradoras de metais <sup>(3)</sup> .....	31
Figura 3: Principais países que realizam publicações sobre remoção de metais nobres a partir do lixo eletrônico entre 2012 e 2022 – <i>Scopus</i> (Fonte: Elaborada pela autora) .....	33
Figura 4: Quantidade de lixo eletrônico gerado no mundo (Mt) <sup>(7)</sup> .....	34
Figura 5: Estrutura global de geração de lixo eletrônico <sup>(7,17)</sup> .....	35
Figura 6: Estrutura global de geração de lixo eletrônico em 2019 <sup>(19)</sup> .....	35
Figura 7: Estrutura química da bixina e norbixina <sup>(35)</sup> .....	37
Figura 8: Mapeamento semântico da remoção de metais (Fonte: Elaborado pela Autora). .....	44
Figura 9: Principais empresas depositantes (Fonte: WIPO PATENTSCOPE).....	45
Figura 10: Concentração Tecnológica (Fonte: WIPO PATENTSCOPE).....	46
Figura 11: Série temporal da evolução tecnológica no período de 2010 a 2021 (Fonte: WIPO PATENTSCOPE).....	47
Figura 12: Importações de ouro em 2020 <sup>(68)</sup> .....	49
Figura 13: Exportações de ouro em 2020 <sup>(68)</sup> .....	49
Figura 14: Importações de prata em 2020 <sup>(72)</sup> .....	51
Figura 15: Exportações de prata em 2020 <sup>(72)</sup> .....	51
Figura 16: Importações de platina em 2020 <sup>(74)</sup> .....	53
Figura 17: Exportações de platina em 2020 <sup>(75)</sup> .....	53
Figura 18: Importações de paládio em 2020 <sup>(78)</sup> .....	55
Figura 19: Exportações de paládio em 2021 <sup>(79)</sup> .....	55
Figura 20: Histórico mundial de preços do ouro, prata, platina e paládio de 2008 a 2022 <sup>(80)</sup> .....	56
Figura 21: Demanda, produção de mina e fornecimento de sucata mundial .....	57
Figura 22: Esquema do procedimento para obtenção da nanofibra de PCL contendo Bixina durante a eletrofição. Fonte: Autora .....	63
Figura 23: Esquema descritivo da separação dos lotes das placas de computadores <sup>(78)</sup> .....	66

Figura 24: 1º Lote - PCC (Placa de computador com fragmentação completa).....	66
Figura 25: 2º Lote - PCM (Placa de computador após coleta manual) .....	67
Figura 26: Processos para obtenção do líquido de placa de computador com fragmentação completa PCC <sup>(91,92)</sup> .....	69
Figura 27: Processos para obtenção do líquido de placa de computador com coleta manual – PCM <sup>(91,92)</sup> .....	71
Figura 28: Esquema dos testes de adsorção com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) realizados com nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum.....	74
Figura 29: Localização dos pontos (PT1, PT2, PT3, PT4, PT5) na barragem 01, onde foram coletadas amostras para os ensaios. Fonte: ( <i>Google Earth</i> ) .....	81
Figura 30: Distribuição espacial da coleta das 05 amostras ao longo da barragem de rejeito de ouro 01. Fonte: Foto Autora) .....	81
Figura 31: Esquema de identificação das amostras de águas residuais da Barragem de Rejeito 01 .....	82
Figura 32: Localização dos 02 pontos (DR e PR), onde foram coletadas as amostras da barragem de rejeito 02. Fonte: ( <i>Google Earth</i> ) .....	83
Figura 33: Esquema de identificação das amostras de águas residuais da barragem de Rejeito 02. Fonte: (Autora) .....	84
Figura 34: Curvas TG/DTG Bixina e Urucum .....	86
Figura 35: Difratoograma de raios-X (DRX) da molécula de Bixina e Urucum, em pó. ....	86
Figura 36 (a-b): Espectros de FTIR da (a) Bixina e (b) Urucum. ....	87
Figura 37: Isotermas de adsorção obtidas por BET para o Urucum .....	88
Figura 38: Potencial zeta do Urucum condicionado com água destilada .....	89
Figura 39: Imagem da absorção de uma gota de água com a superfície da nanofibra de PCL contendo Bixina.....	90
Figura 40 (a-b): Análise Granulométrica 1º Lote (PCC); (b) Comparação com os modelos Gates-Gaudin-Schumann e Rosin Rammler (PCC) <sup>(105,106,107)</sup> .....	91
Figura 41(a-b): Análise Granulométrica 2º Lote (PCM); (b) Comparação com os modelos Gates-Gaudin-Schumann e Rosin Rammler (PCM) <sup>(105,106,107)</sup> . ....	92
Figura 42: Ensaio mesa concentradora modelo <i>Wilfley</i> e material concentrado obtido .....	94

Figura 43: Ensaio separador magnético de alta intensidade modelo <i>Carpacor</i> e material concentrado obtido .....	94
Figura 44: Líquor metálico - 13 amostras - 1 ° Lote: PCC .....	97
Figura 45: Líquor metálico - 9 amostras - 2 ° Lote: PCM.....	97
Figura 46: Concentrações dos elementos nas amostras globais (a) PCM e (b) PCC. ....	97
Figura 47 (1 a 36): Elementos existentes no líquido lixiviado proveniente de PCC e PCM.....	103
Figura 48: Estudos preliminares de adsorção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) pelas nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum em diferentes pH's. ....	105
Figura 49 (a-d): Avaliação da influência da variação da concentração de Urucum para o processo de adsorção nas quantidades de 10mg, 25mg, 50mg, 100mg e 200mg.....	107
Figura 50 (a-h): Porcentagem de remoção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), através do Urucum e Nanofibra contendo Bixina em função do tempo de 1, 4, 24, e 48h. .	109
Figura 51: Nanofibras de PCL contendo bixina após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). ....	110
Figura 52: Nanofibras de PCL contendo bixina após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). ....	111
Figura 53: Curvas TG das nanofibras: Nbix, Nbix e Au (III), Nbix e Ag (I), Nbix e Pt (IV), Nbix e Pd (II), Bixina, Urucum e PCL.....	112
Figura 54 (a-b): (a) Difrátogramas de raios X das nanofibras de PCL contendo bixina após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), PCL, Bixina e Urucum (b) Ampliação da área demarcada .....	114
Figura 55: Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS) do Urucum puro: (a) superfície a 2500x com barra de escala de 50 µm, (b) superfície a 5000x com barra de escala de 20 µm, (c) superfície a 10000x com barra de escala de 10 µm e (d) espectro EDS.....	115
Figura 56 (a-j): Imagem (MEV-EDS) com mapa químico do Urucum puro: (a) C, (b) O, (c) Mg, (d) Al, (e) Si, (f) P, (g) S, (h) Cl, (i) K, (j) Ca. ....	116
Figura 57 (a-f): Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS): (a,c,e) Urucum puro, (b,d,f) Urucum e Au (III). ....	117
Figura 58: Imagem (MEV-EDS) do espectro do Urucum e Au (III). ....	118

Figura 59 (a-f) : Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS): (a,c,e) Urucum puro, (b,d,f) Urucum e Ag(I). .....	119
Figura 60 (a-f): Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS): (a,c,e) Urucum puro; (b,d,f) Urucum e Pt(IV).....	120
Figura 61 (a-f): Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS) com superfície a 2500x com barra de escala de 20 $\mu\text{m}$ : (a,c,e) Urucum puro, (b,d,f) Urucum e Pd(II) .....	121
Figura 62 (a-c): Imagem (MEV-EDS) do espectro do Urucum com (a) Ag (I); (b) Pt (IV); (c) Pd (II). .....	122
Figura 63 (a-j): Imagem (MEV) e histograma das nanofibras: (a-b) Nbix; (c-d) Nbix e Au (III); (e-f) Nbix e Ag (I); (g-h) Nbix e Pt (IV); (i-j) Nbix e Pd (II). .....	125
Figura 64 (a-e): Imagem (MEV-EDS) dos espectros: (a) Nbix; (b) Nbix e Au (III); (c) Nbix e Ag (I); (d) Nbix e Pt (IV); (e) Nbix e Pd (II). .....	127
Figura 65 (a-d): Ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para Nbix e Uru, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). .....	129
Figura 66 (a-b): Isoterma de adsorção da nanofibra contendo Bixina (Nbix) e Urucum (Uru) após contato com Au (III), em diferentes concentrações, com 24 horas de tempo de contato a 25°C. ....	131
Figura 67 (a-f): Isoterma de adsorção da nanofibra contendo Bixina e Urucum após contato com Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) em diferentes concentrações, com 24 horas de tempo de contato a 25°C. ....	133
Figura 68: Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Uru, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Au (III). .....	135
Figura 69: Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Nbix, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Au (III). .....	135
Figura 70 (a-b): Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Uru e Nbix, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Ag (I). .....	138
Figura 71 (a-b): Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Uru e Nbix, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Pt (IV). .....	139
Figura 72 (a-b): Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Uru e Nbix, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Pd (II). .....	140

Figura 73 (a-b): (a) Nanofibras de PCL contendo bixina após contato com liquor metálico e recipiente acrílico com o líquido após contato com Nbix; (b) Líquor metálico após contato com Urucum. ....	142
Figura 74: (a-b) Porcentagem de remoção dos elementos Ni (II), Mn (II), Fe (II), Al (III), Cu (II), Au (III), Zn (II), Pb (II), Ca (II), Co (II), Ag (I), Pd (II), Mg (II), Cr (III), Sn (IV), Pt (IV), Eu (III), Ti (II), Cd (II), após contato com a Nbix após o tempo de contato 1h e 4h a temperatura ambiente 25°C. ....	143
Figura 75 (a-b): Porcentagem de recuperação dos elementos (Ni, Au, Cu, Ca, Mg, Fe, Al, Zn, Pb, Co, Cr, Cd, Ag, Pd, Mn, Sn, Pt) com a utilização de nanofibra contendo Bixina ou Urucum e alteração de pH=2 nas (PCC), por espectroscopia de absorção atômica: (a) Nanofibra contendo Bixina; (b) Urucum. ....	144
Figura 76 (a-b): Porcentagem de recuperação dos elementos (Ni, Au, Cu, Ca, Mg, Fe, Al, Zn, Pb, Co, Cr, Cd, Ag, Pd, Mn, Sn, Pt) com a utilização de nanofibra contendo Bixina ou Urucum e alteração de pH=2 nas (PCM), por espectroscopia de absorção atômica (a) Nanofibra contendo Bixina; (b) Urucum. ....	145
Figura 77: Concentração inicial média e desvio Au (III), Ni (II), Cu (II), Ca (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), Fe (II), Al (III), Zn (II), Mg (II) na Barragem 01. ....	148
Figura 78: Gráficos da distribuição espacial Au (III), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Al (III), Fe (II), existentes nas águas residuais da barragem 01, pontos 1 a 5, através da quantificação inicial por espectroscopia de absorção atômica .....	150
Figura 79 (a-b): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em águas residuais de barragem de rejeito de ouro 01 com a utilização Urucum e nanofibra contendo Bixina com alteração de pH=2 da solução: (a) Nanofibra contendo Bixina; (b) Urucum.....	155
Figura 80 (a-b): Concentração inicial média e desvio de Au (III), Ni (II), Cu (II), Ca (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), Fe (II), Zn (II), Mg (II), Cr (III), Pd (II), Cd (II) na Barragem 02: (a) Ponto 01 - DR; (b) Ponto 02 - PR .....	158
Figura 81 (a-c): Gráficos da distribuição espacial dos elementos existentes nas águas residuais de barragem 02, DR (Dreno), pontos (2A – 2C), através da quantificação inicial dos pontos por espectroscopia de absorção atômica .....	159
Figura 82 (a-c): Gráficos da distribuição espacial dos elementos existentes nas águas residuais de barragem 02, PR (Percolato), pontos (1A -1C), através da quantificação inicial dos pontos por espectroscopia de absorção atômica .....	162

Figura 83 (a-b): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em águas residuais de barragem de rejeito de ouro 02 (PR - Percolato) com a utilização nanofibra contendo bixina e urucum e alteração de pH=2 da solução. ....	167
Figura 84 (c-d): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em águas residuais de barragem de rejeito de ouro 02 (DR - Dreno) com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum e alteração de pH=2 da solução. ....	167
Figura 85 (a-b): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em as águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum e alteração de pH=2 da solução. ....	170
Figura 86 (c-d): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em as águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR2 com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum e alteração de pH=2 da solução. ....	170
Figura 87 (a-b): Porcentagem de remoção (%) em águas residuais de rejeito de ouro da Barragem 01, Barragem 02 (DR e PR) e Garimpo de ouro GR1 e GR2 com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum e pH=2 da solução. ....	172
Figura 88: Etapas do processo de escalonamento <sup>(155)</sup> .....	175
Figura 89: Processos envolvidos nas etapas de escalonamento das tecnologias - nanofibra contendo bixina e urucum .....	177
Figura 90: Prova de conceito 1, validação da tecnologia e caracterização do ouro adsorvido em bancada .....	178
Figura 91: Prova de conceito 2, validação da tecnologia e caracterização do ouro adsorvido em tanques de (5L).....	179
Figura 92: Prova de conceito 2 – (POC 2) – Esquema de desenvolvimento do produto em tanques de (5L) em laboratório .....	180
Figura 93 (a-b): Fluxograma de processo (a) utilização de nanofibra contendo bixina com inserção em filtro recarregável (b) utilização de urucum com filtro recarregável. ....	184
Figura 94: Canvas de Projeto.....	192
Figura 95: Canvas de Negócios .....	193
Figura 96: Tipos de Isotermas de Adsorção <sup>(169)</sup> .....	212
Figura 97: Tipos de Isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC <sup>(171)</sup> .....	212

Figura 98 (a-c): Difratoformas de raios X do pó das placas de computadores PCC (a) Amostra global e amostras de diversas granulometrias de 1 a 4; (b) Amostras de 5 a 9; (c) Amostras de 10 a 13 .....	219
Figura 99: Difratoformas de raios X do pó das placas de computadores PCM: Amostras global e 1 a 9. ....	221
Figura 100: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do PCL.....	222
Figura 101: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do PCL nanofibras de PCL contendo bixina e após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd(II).....	223
Figura 102: Ampliação da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do PCL nanofibras de PCL contendo bixina e após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) .....	224

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor de metais em minérios e PCB's .....	32
Tabela 2: Resultados da busca de depósitos de patentes no período de 2014 a 2021, através do mecanismo Patent Cooperation Trade-PCT na base de dados da <i>WIPO PATENTSCOPE</i> .....	44
Tabela 3: Oferta e Demanda de Ouro <sup>(67,69)</sup> .....	48
Tabela 4: Produção e reservas mundiais de minas de ouro <sup>(72)</sup> .....	48
Tabela 5: Oferta e Demanda de Prata <sup>(70)(71)</sup> .....	50
Tabela 6: Produção e reservas mundiais de minas de Prata <sup>(72)</sup> .....	50
Tabela 7: Oferta e Demanda de Platina <sup>(73)</sup> .....	52
Tabela 8: Produção e reservas mundiais de minas de Paládio e Platina <sup>(69)</sup> .....	52
Tabela 9: Oferta e Demanda de Paládio <sup>(77)</sup> .....	54
Tabela 10: Produção de Mina, fornecimento de sucata e fabricação de produtos mundial no mercado europeu em 2019 <sup>(17)</sup> .....	57
Tabela 11: Reagentes utilizados, fórmula molecular, massa molar/ concentração e fabricantes. ....	60
Tabela 12: Concentração dos adsorvatos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) .....	76
Tabela 13: Concentrações das soluções metálicas Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) para determinação das isotermas de adsorção.....	78
Tabela 14: Especificações do espectrômetro de absorção atômica para determinação dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). ....	79
Tabela 15: Perda de massa da Bixina e Urucum .....	86
Tabela 16: Valores do potencial zeta em pH (2,00 a 10,00).....	89
Tabela 17: Identificação das amostras de PCC e PCM por faixa granulométrica .....	93
Tabela 18 (a-b): Elementos identificados por FRX e proporção estimada (a) PCC; (b) PCM.....	95
Tabela 19: Concentrações das curvas de calibração e valores de LD e LQ dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) .....	96
Tabela 20: Concentrações dos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) nas amostras globais (a) PCC e (b) PCM.....	98
Tabela 21: Distribuição da concentração por faixa granulométrica.....	103
Tabela 22: Maiores recuperações metálicas para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) ..	105

Tabela 23: Percentuais de perda de massa total, das nanofibras, PCL e Bixina, ocorridos durante o aquecimento entre 25-700 °C. ....	113
Tabela 24: Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo cinético pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) com Nbix e Uru.....	130
Tabela 25: Valores de $C_e$ (mg/L) maior concentração metálica utilizada (último ponto da isoterma) e $q_e$ (mg/g) capacidade de adsorção do adsorvato após 24 horas de tempo de contato a 25°C.....	134
Tabela 26: Valores dos parâmetros para equilíbrio na adsorção de Au (III) para os adsorventes Nbix e Uru segundo os modelos de Langmuir e Freundlich .....	136
Tabela 27: Valores dos parâmetros para equilíbrio na adsorção de Ag (I) para os adsorventes Nbix e Uru, segundo os modelos de Langmuir e Freundlich .....	138
Tabela 28: Valores dos parâmetros para equilíbrio na adsorção de Pt (IV) para os adsorventes Nbix e Uru, segundo os modelos de Langmuir e Freundlich .....	139
Tabela 29: Valores dos parâmetros para equilíbrio na adsorção de Pd (II) para os adsorventes Nbix e Uru, segundo os modelos de Langmuir e Freundlich .....	140
Tabela 30: Análise estatística dos elementos encontrados nas águas residuais da barragem 01 (mg/L): .....	147
Tabela 31: Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e 1/2008 COPAM referente aos valores máximos permitidos no lançamento de efluentes de Au (III), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Al (III), Zn (II), Co (II), Fe (II) Ag (I), Pd (II), Pt (IV), Cr (III), Cd (II) e Mn (II) <sup>(140,141,142)</sup> . ....	152
Tabela 32 (a-b): Análise estatística da porcentagem de recuperação dos elementos em águas residuais de barragem de ouro 01, com alteração do pH=2, após contato com nanofibra contendo bixina e urucum.....	155
Tabela 33: Análise estatística dos elementos encontrados nas águas residuais da barragem 02 (a) Ponto 1 - DR; (b) Ponto 2 - PR .....	157
Tabela 34 (a-d): Análise estatística da porcentagem de recuperação dos elementos em águas residuais de barragem de ouro 02 pontos PR e DR, com alteração do pH=2, após contato com nanofibra contendo Bixina e Urucum. ....	166
Tabela 35: Análise de mercúrio em águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2, após contato com nanofibra contendo bixina por DMA-80.....	171

Tabela 36: Estimativa de insumos/reagentes para produção de 225g de nanofibra contendo Bixina (430 unidades) para atender o volume de 5L de águas residuais de barragem de rejeito de ouro .....	181
Tabela 37: Estimativa de insumos para produção de Urucum 5000mg para posterior inserção em filtro com meio filtrante recarregável .....	181
Tabela 38: Estimativa do custo de montagem (POC 2 e POC 3) para o escalonamento da produção com a utilização dos biossorventes Nbix e Uru.....	181
Tabela 39: Estimativa de CAPEX, para o desenvolvimento de planta industrial com a utilização de nanofibra contendo Bixina e/ou Urucum .....	187
Tabela 40: Estimativa de OPEX, para o desenvolvimento de planta industrial com a utilização de nanofibra contendo Bixina e/ou Urucum .....	188
Tabela 41: Análise comparativa do lucro estimado, para recuperação de ouro em planta industrial com a utilização de nanofibra contendo Bixina e/ou Urucum.....	190

## LISTA DE ABREVIATURAS

ATR-FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada

BIX - Bixina

DRX - Difractometria de raios-X de pó

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTG - Derivada da análise termogravimétrica

DCM - Diclorometano

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica por Chama

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma

JCPDS - Comitê de Padrões de Difração em pó

LEMB - Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NBix - Nanofibra contendo Bixina

PCL - Policaprolactona

PCM - Placa de Computador Manual

PCC - Placa de Computador Completo

REE - Resíduos Elétrico Eletrônico

TG - Análise Termogravimétrica

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1 OBJETIVOS.....	30
1.1.1 Objetivos gerais .....	30
1.1.2 Objetivos específicos .....	30
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1 Panorama das Barragens de rejeitos .....	31
2.2 Resíduos eletrônicos.....	32
2.3 Nanomateriais .....	36
2.4 Nanofibras, bixina e policaprolactona (PCL).....	36
2.5 Mecanismo de adsorção .....	40
2.6 Estado da Arte e da Técnica .....	41
2.6.1 Panorama Tecnológico .....	41
2.6.1.1 Pesquisa Google Acadêmico .....	41
2.6.1.2 Pesquisa de Patentes Espacenet.....	42
2.6.1.3 Pesquisa INPI .....	43
2.6.1.4 Mapeamento semântico da remoção de metais usando nanofibras poliméricas como adsorvente / quelantes / antioxidantes e bioissorventes.....	43
2.6.1.5 Paisagem Patentscope .....	44
2.7 Análise de Mercado .....	47
2.7.1 Ouro.....	47
2.7.1.1 Oferta e Demanda.....	47
2.7.1.2 Importação e Exportação .....	49
2.7.2 Prata .....	50
2.7.2.1 Oferta e Demanda.....	50
2.7.2.2 Importação e Exportação .....	51
2.7.3 Platina.....	52

2.7.3.1 Oferta e Demanda.....	52
2.7.3.2 Importação e Exportação .....	53
2.7.4 Paládio.....	54
2.7.4.1 Oferta e Demanda.....	54
2.7.4.1 Importações e Exportações.....	55
2.7.5 Preço dos metais nobres ( Au, Ag, Pt e Pd ) .....	56
2.7.6 Discussão do Mercado ( Au, Ag, Pt e Pd ) .....	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	60
3.1 Reagentes utilizados .....	60
3.2 Preparação das soluções.....	61
3.3 Preparação das nanofibras de policaprolactona (PCL) contendo Bixina (Nbix) ..	62
3.4 Extração do Urucum .....	64
3.5 Determinação da área superficial específica e a distribuição dos tamanhos dos poros do Urucum a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> pelos métodos BET e BJH.....	64
3.6 Determinação do potencial Zeta do Urucum por espalhamento de luz eletroforético (ELS) .....	64
3.7 Ângulo de Contato .....	65
3.8 Seleção e identificação das placas de Computadores .....	65
3.8.1 Fragmentação das placas de computadores e obtenção de líquido metálico....	67
3.8.1.1 Placa de computador com fragmentação completa (PCC) e obtenção de líquido metálico.....	67
3.8.1.2 Placa de computador com fragmentação após coleta manual (PCM) e obtenção de líquido metálico .....	70
3.8.3 Testes exploratórios para separação física (PCC) e (PCM) .....	72
3.9 Caracterização físico-química da Bixina, Urucum e nanofibras de PCL contendo Bixina .....	72
3.9.1 Difractometria de Raios X (DRX) .....	72

3.9.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).....	72
3.9.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho .....	73
3.9.4 Análise Térmica .....	73
3.9.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	73
3.10 Estudos para remoção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) com nanofibras de (PCL) contendo Bixina e Urucum .....	74
3.10.1 Estudos do tempo de contato.....	75
3.10.2 Estudos da variação do adsorvato .....	76
3.10.3 Estudos do efeito do pH .....	76
3.10.4 Estudos da variação da quantidade de Urucum .....	77
3.10.5 Cinética de adsorção.....	77
3.10.6 Isoterma de adsorção.....	78
3.11 Quantificação dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) por espectrometria de absorção atômica com chama .....	78
3.11.1 Aplicação dos biossorventes em águas residuais de barragem de rejeito de ouro .....	80
3.11.1.1 Amostragem das águas residuais da Barragem de Rejeito de ouro 01 .....	81
3.11.1.2 Amostragem das águas residuais da Barragem de Rejeito de ouro 02 .....	83
3.11.1.3 Amostragem das águas residuais do Rejeito de Garimpo de Ouro GR1 e GR2 .....	84
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.1 Caracterização dos adsorventes .....	85
4.1.1 Análise Térmica .....	85
4.1.2 Difração de raios-X .....	86
4.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) .....	87
4.1.4 Determinação da área de superfície e tamanho de poro do Urucum.....	88
4.1.5 Determinação do potencial Zeta do Urucum por espalhamento de luz.....	89
4.1.6 Determinação do ângulo de contato da nanofibra de PCL contendo Bixina ....	90

4.2 Caracterização das Placas de Computadores.....	90
4.2.1 Análise granulométrica.....	90
4.2.2 Testes exploratório para separação física (PCC) e (PCM).....	94
4.2.3 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).....	94
4.2.5 Lixiviação e Absorção Atômica.....	96
4.3 Estudo de adsorção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) pelas nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum em diferentes pH's .....	104
4.4 Estudo variação da quantidade de Urucum.....	106
4.5 Estudo da variação do tempo de contato na adsorção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) usando as nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum.....	108
4.6 Aplicação e caracterização das nanofibras com PCL contendo Bixina e Urucum em sistema ideal.....	110
4.6.1 Análise térmica.....	111
4.6.2 Difractometria de Raios X (DRX) .....	113
4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) do Urucum e após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) .....	115
4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) das nanofibras de PCL contendo bixina e após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) .....	123
4.6.6 Cinética de adsorção.....	128
4.6.7 Isoterma de adsorção.....	131
4.7 Aplicação de nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum em líquido metálico (PCC e PCM) .....	141
4.7.1 Líquor metálico (PCC e PCM) puro após contato com Uru e Nbix .....	141
4.7.2 Líquor metálico (PCC e PCM) em solução tampão pH 2 após contato com Uru e Nbix.....	144
4.8 Aplicação de nanofibras de PCL contendo bixina e urucum em águas residuais de barragem de rejeito de ouro 01 e 02 e garimpo GR1 e GR2 .....	147
4.8.1 Análise estatística das águas residuais da barragem de rejeito de ouro 01... ..	147

4.8.2 Testes com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais da barragem de rejeito de ouro 01 .....	154
4.8.3 Análise estatística das águas residuais da barragem de rejeito de ouro 02...	157
4.8.4 Testes com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais da barragem de rejeito de ouro 02 .....	165
4.8.5 Análise da amostragem das águas residuais do Rejeito de Garimpo de Ouro GR1 e GR2 .....	169
4.8.6 Testes com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais do Rejeito de Garimpo de Ouro GR1 e GR2 .....	169
4.8.7 Testes preliminares com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2 para remoção de mercúrio....	171
4.8.8 Análise de remoção de Au (III), Pt (IV), Pd (II), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Zn (II), Co (II), Sn (IV), Mn (II) com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais das barragens 01 e 02 e rejeitos de garimpo de ouro.....	172
5. Estudo do potencial de aplicação prática da nanofibra e urucum para recuperação de ouro em águas residuais de barragens de rejeito de ouro: aspectos econômicos e operacionais.....	174
5.1. Etapas do processo de escalonamento para a recuperação de ouro em águas residuais de barragem de rejeito de ouro com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum.....	174
5.2. Estimativa financeira para realização da (POC 2) e (POC 3) .....	181
5.3. Desenvolvimento em escala pré-industrial (POC 4) .....	183
5.4. Estimativa preliminar de investimento e custo CAPEX e OPEX para o desenvolvimento em planta industrial .....	186
5.5. CANVAS .....	191
5.6. Discussão dos resultados obtidos .....	194
6. CONCLUSÕES .....	195
REFERÊNCIAS .....	198
ANEXO 1 - Conceitos Gerais .....	210

A.1.1 - Cinética de adsorção .....	210
A.1.2 Isoterma de adsorção .....	211
A.1.2.1 Isoterma de Langmuir .....	213
A.1.2.2 Isoterma de Freundlich .....	214
ANEXO 2 - Caracterização por Difractometria de Raios X em Pó (Drx) para os pós das Placas Dos Computadores PCC E PCM .....	216
A.2.1 - Difractometria de Raios X em pó (DRX) para os pós das placas dos computadores PCC e PCM .....	216
A.2.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho por reflectância total atenuada do PCL .....	222
ANEXO 3 - Caracterização por espectroscopia de absorção atômica e Estatística das amostras de águas residuais de barragem de rejeito de Ouro.....	225
ANEXO 4 - Produção Científica .....	250
A.4.1 - Patente depositada.....	250
A.4.2 - Trabalho apresentados em congresso nacional e internacional.....	250
A.4.3 - Artigos em fase de redação .....	250

## 1. INTRODUÇÃO

A recuperação dos íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) provenientes de rejeitos de barragens e lixo eletrônico, tem despertado interesse nos setores acadêmico e industrial, devido à ampla aplicação, alto preço e baixo teor metálico nas jazidas minerais <sup>(1)</sup>. Portanto, encontrar uma técnica adequada para a reciclagem racional desses metais, vem se tornando cada vez mais importante para o desenvolvimento industrial sustentável, a fim de atender as demandas econômicas, ambientais, sociais e contribuir para uma economia circular <sup>(2)</sup>.

Atualmente na mineração um dos grandes desafios é o tratamento e a otimização das barragens de rejeitos. A necessidade de redução destes resíduos enviados as barragens, associada aos recentes desastres e a real necessidade de descomissionamento destes rejeitos, são fatores que indicam a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para o reaproveitamento destes materiais. A recuperação e a comercialização dos rejeitos de mineração estão entre as possíveis soluções tecnológicas para minimizar o conteúdo das barragens ou mesmo extingui-las <sup>(2)</sup>.

À medida que a população e a economia mundial se expandem, o mesmo ocorre com a demanda por recursos minerais. Portanto, no passado a maioria dos depósitos com alto teor foram extraídas e atualmente menor teor significa maior volume de rejeitos. Essa realidade leva a necessidade de maiores construções para deposição e alteamento das barragens. Segundo a ANM (Agência Nacional de Mineração), no Brasil em 2021, foi registrado um volume total de rejeitos de 4,2 bilhões de m<sup>3</sup> contido nas barragens, além de possuir 40 barragens em nível emergencial <sup>(3)</sup>.

Os rejeitos provenientes do processamento do ouro, por exemplo, geralmente acumulam águas residuais em suas barragens. Nestas águas além de conter elementos metálicos nobres, principalmente nas barragens mais antigas, pode conter também contaminantes como sais dissolvidos, ferro, arsênio, manganês, metais pesados e sulfatos, cianetos, dentre outros. Para o tratamento destas águas residuais, existem processos que incluem oxidação, ajuste de pH, coagulação, floculação, clarificação, oxidação/adsorção adicional de metais específicos, filtração, redução de sal utilizando osmose reversa, minimização de salmoura e

outras tecnologias inovadoras <sup>(4)</sup>. A fim de investigar tal cenário, foi feita a caracterização química e física de amostras proveniente de águas residuais de barragem de rejeito de ouro, além de testes preliminares com a utilização de nanofibras e biossorvente como proposta preliminar de concentração de ouro.

A mineração urbana, também constitui uma fonte renovável de metais, os *e-waste*, são resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, que possuem metais, plásticos, vidros e outras matérias-primas. Trata-se de uma categoria de resíduos que mais cresce em geração <sup>(5)</sup>. Segundo estatísticas, o lixo eletrônico descartado em todo o mundo, apenas 20% do lixo eletrônico do planeta é reciclado, e no Brasil, somente 3% são coletados da forma adequada <sup>(6)</sup>. Em 2019 a geração mundial de lixo eletrônico alcançou cerca de 44,3 Mta, sendo EUA, China e América do Sul os grandes geradores e no Brasil, a estimativa de geração anual foi de aproximadamente 1,5 Mta <sup>(6)</sup>. No lixo eletrônico as placas de circuito impresso (PCI) possuem metais com alto valor econômico, tais como Au, Ag, Ni, Sn além da presença significativa do cobre. Elementos valiosos existentes na composição dos resíduos eletroeletrônicos (REEE) apontam para a possibilidade de recuperação metálica <sup>(7)</sup>. Estima-se que para cada tonelada de REEE, possam ser recuperados entre 80g e 250g de ouro, montante significativamente maior do que os encontrados nas minas de ouro por tonelada de minério <sup>(8)</sup>.

O processamento de metais utilizando técnicas hidrometalúrgicas vem se tornando um método bem estabelecido e eficiente para recuperação destes metais a partir de matérias-primas secundárias. Assim, nos pontos abordados para os problemas existentes, na mineração tradicional e urbana a melhor solução consiste no reaproveitamento, reciclagem e reutilização destes materiais, que permitirá poupar cada vez mais os recursos naturais. Nesse sentido, este trabalho consiste no uso de nanotecnologia (nanofibras de PCL contendo Bixina) e (Urucum) a fim de concentrar íons metálicos Au (III), Pd (II), Ag (I), Pt (IV), existentes nos circuitos eletrônicos, após a recuperação e ataque químico, e dispersos nas águas residuais do rejeito do beneficiamento mineral, sob a forma de íons metálicos.

O esquema a seguir descreve como foi dividido os temas deste trabalho (Figura 1).

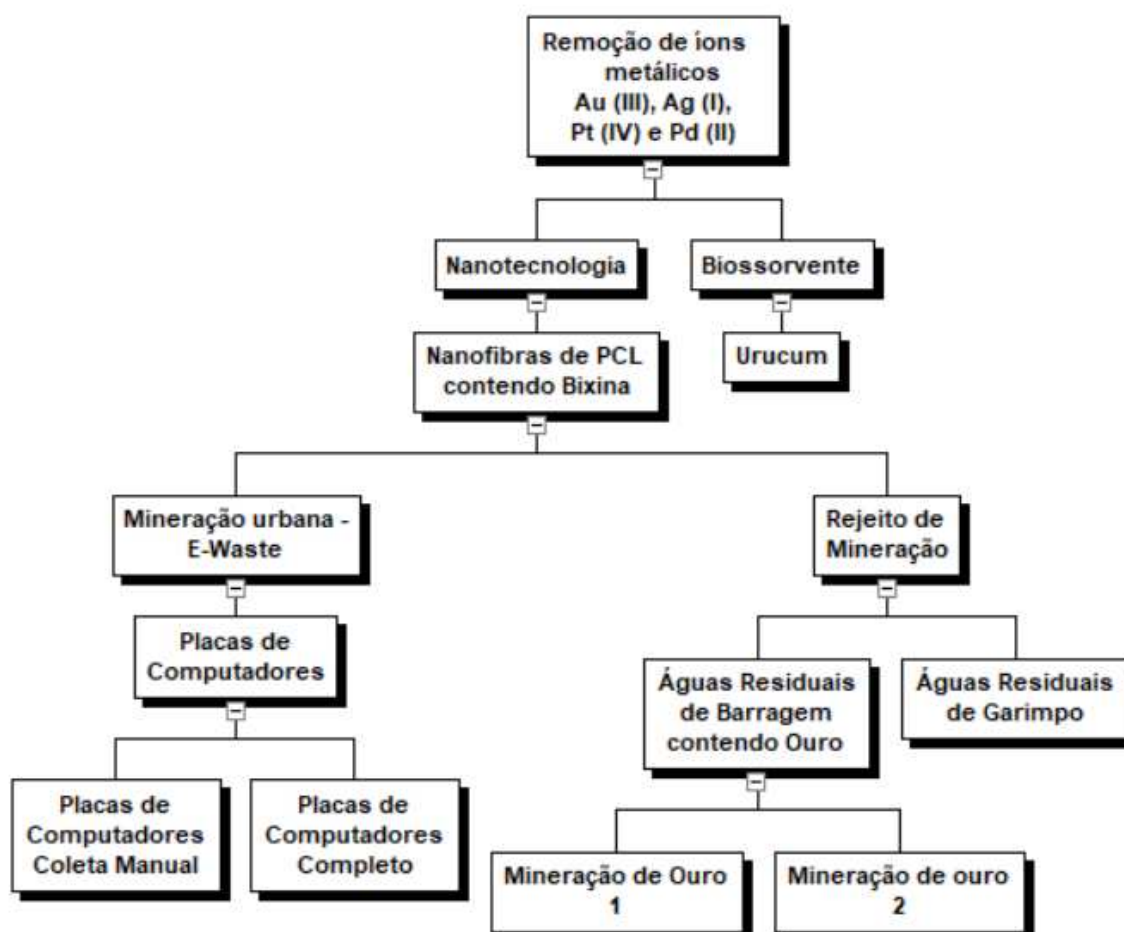


Figura 1: Escopo geral da divisão dos temas abordados no trabalho  
(Fonte: Elaborado pela Autora).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivos gerais

O objetivo principal é a recuperação dos íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) de barragens de rejeito e lixo eletrônico com o uso de nanotecnologia e urucum visando tecnologias sustentáveis.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar físico-quimicamente nanofibras com polímeros biodegradáveis como a policaprolactona (PCL) contendo bixina pelo método de eletrofiação;
- Realizar a caracterização físico-química e morfológica do urucum;
- Usar placas de computadores cominuídas e avaliar o efeito da granulometria através do peneiramento a seco na constituição química das placas de computadores;
- Estudar a capacidade das nanofibras de PCL contendo bixina e o urucum na adsorção dos íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), sob diferentes condições físico-químicas;
- Estudar a cinética das nanofibras de PCL contendo bixina e o urucum na adsorção dos íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) através das nanofibras de PCL contendo bixina e o urucum;
- Determinar a capacidade máxima de adsorção das nanofibras de PCL contendo bixina e o urucum e otimizar através da isoterma de adsorção;
- Aplicar os materiais adsorventes nas condições otimizadas para recuperação de metais estratégicos para a sustentabilidade, Au , Ag , Pt e Pd nas placas de computadores e Au nas águas residuais de barragem de rejeito de ouro;
- Propor uma pesquisa translacional na área de recuperação de ouro;
- Avaliar a estimativa de investimento e custo CAPEX e OPEX para o desenvolvimento em escala pré-industrial para recuperação de Au (III).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Panorama das Barragens de rejeitos

O Brasil atualmente possui 914 barragens de contenção de rejeitos de mineração. Na Figura 2, pode-se verificar o volume das principais barragens de rejeitos de metais existentes no Brasil, com exceção do ferro, segundo dados da Agência Nacional de Mineração – ANM <sup>(3)</sup>.

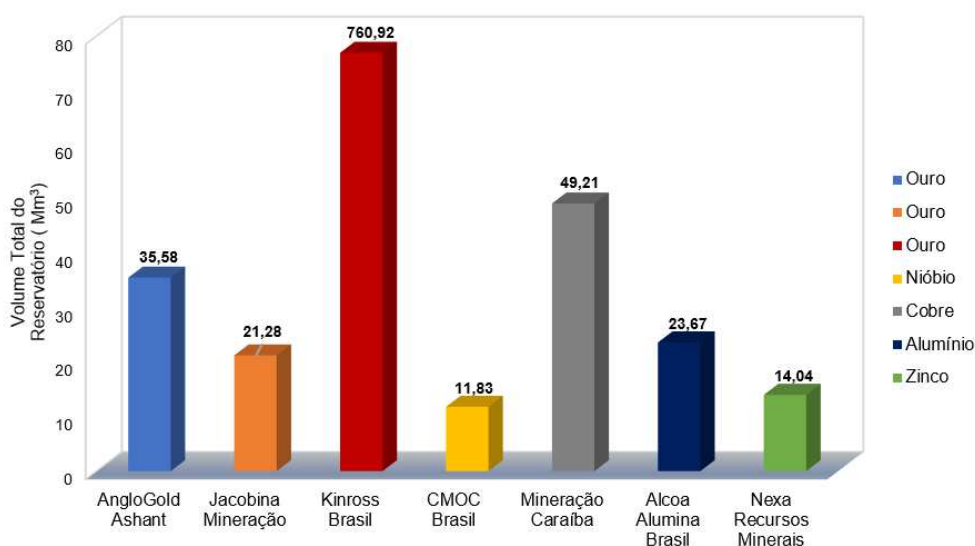


Figura 2: Quantidade de rejeitos gerados no Brasil por volume total do reservatório absoluto (Mm<sup>3</sup>) pelas principais mineradoras de metais <sup>(3)</sup>.

Atualmente, existe um foco na utilização de tecnologias apropriadas e de baixo custo para o tratamento de águas residuais de barragens. Embora possamos destacar algumas limitações como custo, falta de seletividade no processo (precipitação), baixa eficiência na remediação de soluções diluídas, dentre outros. Para este tipo de aplicação, as operações mais recomendadas para filtração são membranas filtrantes, troca iônica e adsorção em carvão ativado que possuem elevados custos de operação e implantação <sup>(9,10)</sup>. Para remoção dos metais em barragens de rejeito o tratamento através da adsorção é uma das alternativas promissoras que existem para a remoção de metais em solução <sup>(11)</sup>.

Além disto, pode-se destacar que para uma efetiva remoção do ouro, por exemplo, presente nas águas residuais das barragens de ouro é imprescindível a remoção do cianeto que tem grande participação no sistema. Os métodos mais

comuns de tratamento para o cianeto são degradações naturais, químicas e biológicas que são utilizadas para redução deste elemento tóxico aos níveis internacionalmente aceitáveis <sup>(12)</sup>. Além do cianeto, compostos relacionados como cianato, tiocianato, amônia e nitrato podem co-existir nas águas residuais de barragens.

## 2.2 Resíduos eletrônicos

O lixo eletrônico é composto por vários materiais diferentes, alguns dos quais contêm uma variedade de substâncias tóxicas (metais pesados, poluentes orgânicos persistentes) que podem contaminar o meio ambiente e ameaçar a saúde humana. Entretanto sua constituição possui metais nobres, considerado metais estratégicos para a sustentabilidade e que podem ser reutilizados <sup>(13)</sup>.

Sendo assim, se compararmos os teores de metais encontrados em minérios e em Placas de Circuito Impressos PCB's apresentados na Tabela 1, iremos verificar a importância do lixo eletrônico como uma possível fonte de matéria-prima a partir de PCB's descartados.

Tabela 1: Teor de metais em minérios e PCB's

Metal	Minério (%)	PCB's (%) <sup>(b)</sup>	Anos restantes até o esgotamento das reservas
Cu	0,5 - 3,0	12,0 - 29,0	50 - 100
Zn	1,7 - 6,4	0,1 - 2,7	5 - 50
Ti	0,2 - 0,85	1,1 - 4,8	5 - 50
Pb	0,3 - 7,5	1,3 - 3,9	50 - 100
Fe	30 - 60	0,1 - 11,4	-
Ni	0,7 - 2,0	0,3 - 1,6	50 - 100
Au	0,0005	0,0029 - 0,112	5 - 50
Ag	0,0005	0,01 - 0,52	5 - 50

Fonte: Veit *et al.* <sup>(14)</sup>, Ayres <sup>(15)</sup>, Hunt *et al.* <sup>(16)</sup>; <sup>(b)</sup> Resultados relatados por vários autores, como mostra Tabela 1.

O reaproveitamento de materiais a partir de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos representa um segmento estratégico para os mais diversos setores, motivando variadas pesquisas voltadas para as propriedades dos materiais <sup>(8)</sup>. No Brasil os resíduos provenientes da cadeia produtiva dos eletrônicos, principalmente as placas de computadores acabam sendo vendidas por preços irrisórios para outros

países que lucram com o processo de reciclagem, nosso país ainda não possui tecnologia para extrair os metais nobres, considerados estratégicos para a sustentabilidade e que existem nestes materiais <sup>(17)</sup>.

Verifica-se na Figura 3, que os principais países que fazem publicações voltadas para a remoção de metais nobres a partir do lixo eletrônico são China, Índia, Estados Unidos e Japão.

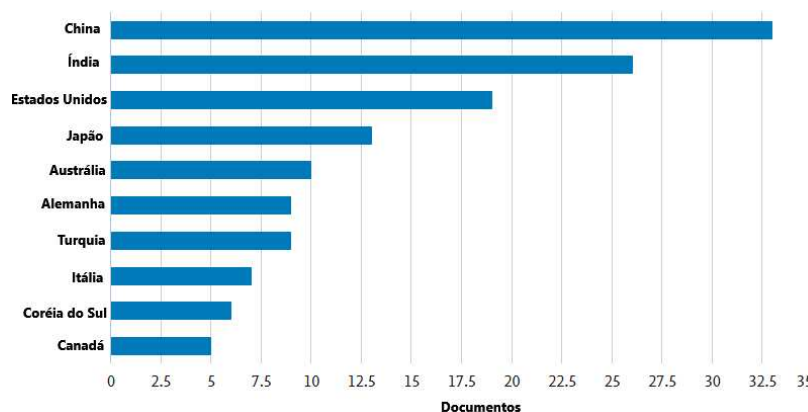
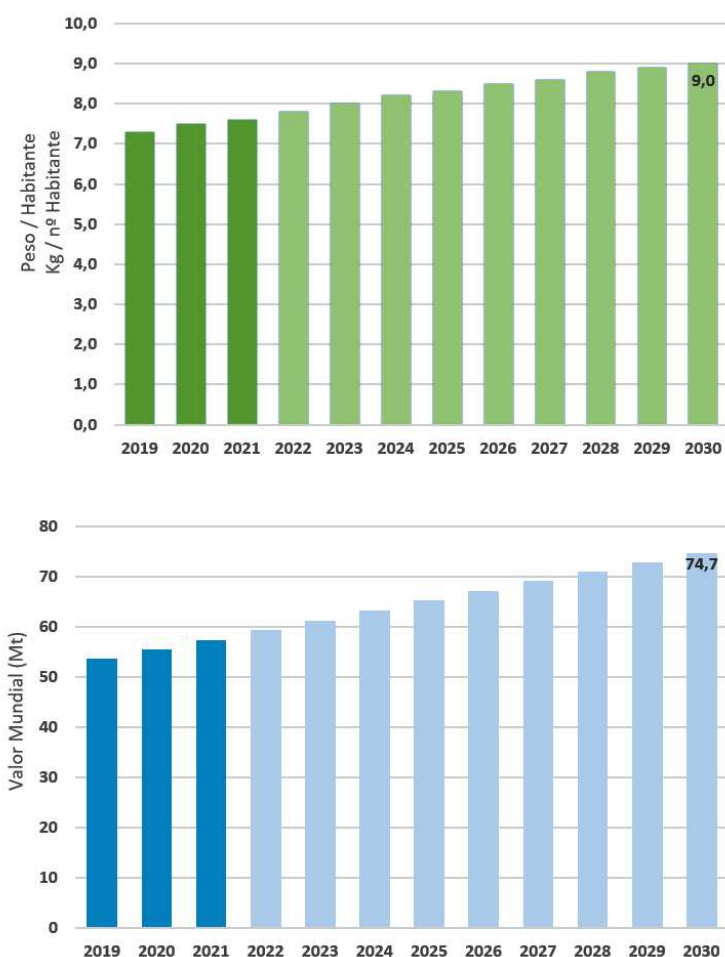


Figura 3: Principais países que realizam publicações sobre remoção de metais nobres a partir do lixo eletrônico entre 2012 e 2022 – *Scopus* (Fonte: Elaborada pela autora)

Globalmente, a quantidade de lixo eletrônico gerado aumentou três vezes mais rápido que a população mundial, estima-se que o volume de lixo gerado excederá 74 Mt até 2030 e está aumentando a uma taxa de cerca de 10Mt por ano (Figura 4) <sup>(6)</sup>.

De acordo com Forti <sup>(6)</sup>, somente 20% de todo lixo eletrônico mundial gerado são registrados para serem coletados e reciclados, o que corresponde a aproximadamente 8,9 Mt de lixo eletrônico, o restante de um total de 47,5 Mt são jogados no lixo residual em países de alta renda e provavelmente serão incinerados, ou dispostos em aterros.



\* 2022-2030 são estimativas

Figura 4: Quantidade de lixo eletrônico gerado no mundo (Mt) <sup>(7)</sup>

Na estrutura global da geração de lixo eletrônico, a Ásia gera cerca de 24,9 Mt (Figura 5) de todo o lixo eletrônico no mundo, coleta apenas 11,7%. O fato é que grande parte da geração destes resíduos ocorre em função da importação do lixo eletrônico de outros continentes. A Europa e as Américas produzem quantidades semelhantes de lixo eletrônico em 12Mt e 13,1Mt respectivamente (Figura 5). Entretanto, a taxa de coleta é de 42,5% na Europa quase que 4 vezes mais que das Américas 9,4%. Os EUA é o maior produtor de lixo eletrônico das Américas, com mais de 5 Mt por ano, o que representa cerca de um décimo da geração global de lixo eletrônico <sup>(7,17)</sup>.

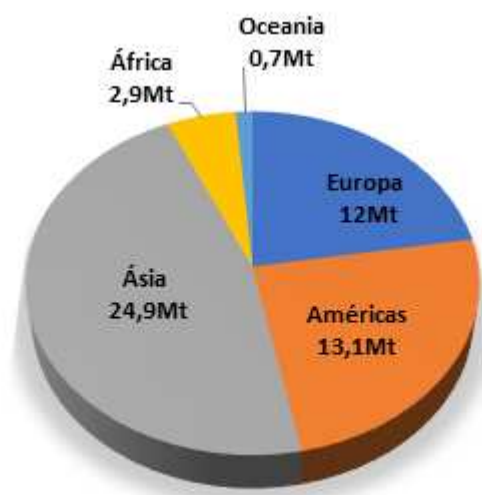


Figura 5: Estrutura global de geração de lixo eletrônico <sup>(7,17)</sup>

Para cada milhão de celulares reciclados, é possível recuperar cerca de 16t de cobre, 352kg de prata, 34kg de ouro e 15kg de paládio <sup>(18)</sup>.

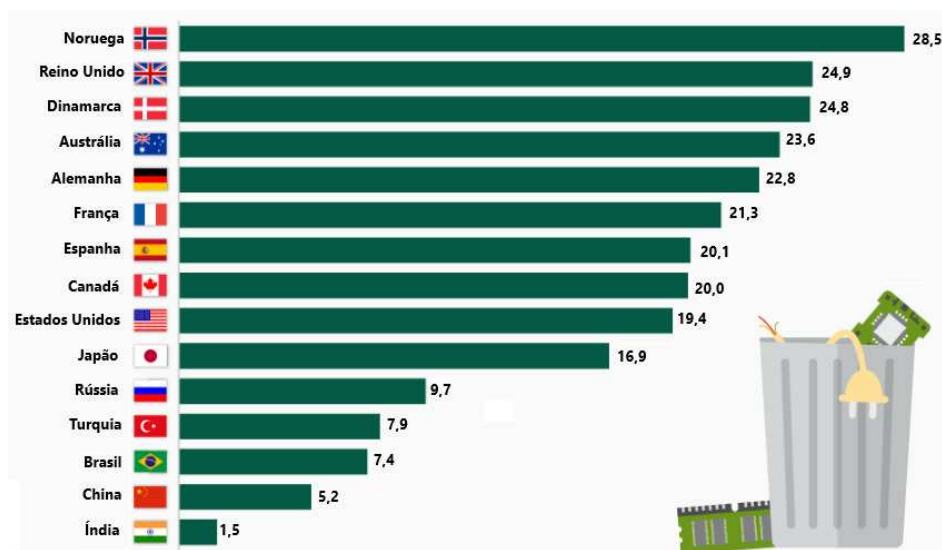


Figura 6: Estrutura global de geração de lixo eletrônico em 2019 <sup>(19)</sup>

De acordo com a Figura 6, em termos absolutos, a China e o Estados Unidos geram mais lixo eletrônico anualmente, sendo a Noruega que possui maior volume gerado por habitante. Em 2019 gerou cerca de 28,5 kg de lixo eletrônico, enquanto o Reino Unido com 24,9 kg e os Estados Unidos 19,4 kg <sup>(20)</sup>. No Brasil, são descartados 7,4 quilos de lixo eletrônico para cada habitante do nosso planeta.

No processo de recuperação a partir do lixo eletrônico, existe uma divisão em três estágios: O primeiro estágio corresponde a separação de metais de não-metais, o segundo a separação do metal alvo dos outros metais e a fase final o tratamento

dos resíduos que não são aproveitados. Dentre os vários processos existentes pode-se destacar os processos mecânicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e biometalúrgicos <sup>(13)</sup>. Existem inúmeros métodos neste contexto que visam desenvolver uma técnica ambientalmente amigável e viável economicamente para a recuperação de metais preciosos a partir de resíduos de placas de computadores.

## 2.3 Nanomateriais

Os nanomateriais correspondem a materiais fabricados ou naturais que possuem partículas não acopladas, agregadas ou aglomeradas e que estão na faixa de tamanho entre 1 e 100 nm <sup>(21)</sup>. Eles podem ser classificados em diferentes grupos com base em suas propriedades, tamanho, forma e estrutura, sendo os mais comuns os nanotubos, nanopartículas, nanomembranas, e nanofibras, as quais têm sido aplicadas frequentemente para remediação de águas residuais, visando a remoção de substâncias químicas que de algum modo prejudicam o ambiente, como os metais <sup>(22, 23, 24)</sup>. A síntese das diferentes formas de nanomateriais é feita através de vários métodos tais como sol-gel, precipitação e eletrofição. Dentre estes, a eletrofição, representa uma área ativa de pesquisa, em plena expansão e com vários domínios de aplicação.<sup>(25)</sup>

Nos últimos anos, muitas publicações têm reportado o potencial das nanopartículas para remoção de metais. A nanotecnologia vem despertando bastante interesse e como se trata de uma tecnologia emergente, muitos nanomateriais estão sendo desenvolvidos para remoção de íons metálicos de águas contaminadas, devido às suas excelentes características resultantes do efeito do nanométrico <sup>(26)</sup>. Assim a presente tese usará com estratégia as nanofibras poliméricas na base de policaprolactona para recuperação íons metálicos estratégicos para a sustentabilidade.

## 2.4 Nanofibras, bixina e policaprolactona (PCL)

A *British Standards Institution* descreve nanofibras, como um nanomaterial, que possui duas dimensões nanométricas semelhantes e uma terceira dimensão ainda maior <sup>(27)</sup>. Os carotenóides constituem um dos grupos mais importantes de pigmentos (amarela, vermelha, roxa) que ocorrem naturalmente. Alguns compostos

incolores também são classificados como carotenóides <sup>(28)</sup>. No entanto, podem ser sintetizados apenas por plantas, fungos e procariotas e sua cor é devida às longas ligações duplas conjugadas existentes em suas estruturas <sup>(29)</sup>. Podem absorver a luz visível da região 400-500 nm do espectro, dando amarelo, cores laranja e vermelho <sup>(30)</sup>. O urucum (*Bixa Orellana L.*), uma árvore pequena da família *Bixaceae* é nativa da América do Sul e Central, que foi difundida nos trópicos. Esta espécie é usada folcloricamente na Índia, China, Filipinas, Brasil e Guiana <sup>(31)</sup>. A América Latina é a principal produtora mundial de Urucum, com uma produção anual de aproximadamente 17 mil toneladas, das quais 12 mil são originárias do Brasil <sup>(32)</sup>. O urucum contém em suas sementes um pigmento natural denominado bixina, que representa 80% de todos carotenóides <sup>(33)</sup>. Esse composto corresponde, em média, a 2,5% do peso das sementes desidratadas e trata-se de um apocarotenóide, composto originado pela clivagem de carotenos, sendo essa ruptura mediada por enzimas que atuam em pontos específicos originando dois novos carotenóides <sup>(34)</sup>. Os métodos utilizados para extração da bixina envolvem o uso de solventes orgânicos, extração supercrítica ou ainda a utilização da tecnologia de micro-ondas <sup>(35)</sup>. Nas sementes de urucum, além da bixina, encontramos também a norbixina em pequenas quantidades, também um apocarotenóide, solúvel em água, obtido pela remoção hidrolítica do grupo éster metílico por saponificação da bixina, ácido dicarboxílico, cuja estrutura está representada na Figura 7 <sup>(35)</sup>.

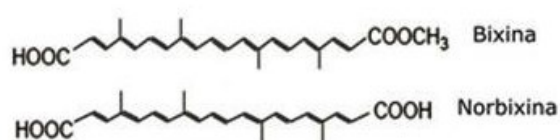


Figura 7: Estrutura química da bixina e norbixina <sup>(35)</sup>

Caracterizadas por apresentar longas cadeias carbônicas insaturadas em suas estruturas que proporciona variações de distribuição eletrônica, que possibilita a adição de radicais livres aos carbonos adjacentes às insaturações e conferem a capacidade de atuar como antioxidantes, sobretudo derivados oxigenados, proporcionando relativa estabilidade. Interações com estes carotenóides diminui a concentração de oxigênio no meio, reduzindo a quantidade de radical peróxido formada e, por consequência, inibe a auto-oxidação <sup>(36)</sup>. As diferenças estruturais entre bixina e norbixina resultam em particularidades quanto à polaridade,

solubilidade, coloração e, por consequência, determinam singulares aplicações tecnológicas <sup>(37)</sup>. A Bixina apresenta características de hidrofobicidade que dificulta sua solubilização em meio aquoso. Entretanto, a presença em sua estrutura de um sistema extenso de ligações duplas conjugadas, lhe atribui uma coloração vermelha e uma fraca estabilidade da molécula em condições de processamento, de armazenamento, tais como altas temperaturas, luz e oxigênio <sup>(38)</sup>. Estas características agregam à bixina ampla aplicação e, devido a isso, este composto vem sendo estudado como adsorvente para diferentes aplicações, como na incorporação a nanofibras de diferentes polímeros <sup>(39)</sup>. Nanofibras poliméricas podem ser uma excelente matriz para adsorvente como a bixina. Esses materiais são fibras ultra-finas de polímeros que apresentam características únicas, como elevada razão área superficial / volume, funcionalização superficial flexível e elevada performance mecânica <sup>(40)</sup>.

Canevarolo e Lucas <sup>(41,42)</sup> define os polímeros como moléculas grandes de alto peso molecular que se origina da repetição de segmentos ao longo da cadeia, munidas por ligações intermoleculares fortes. Dentre os polímeros, temos os biodegradáveis que exibem baixa toxicidade e podem ser hidrofílicos, como o PVA (Acetato de polivinila), PVP (Polivinilpirrolidona), PEG (Polietilenoglicol) e o Eudragit® (Polímero de alta flexibilidade), mais hidrofóbicos, como o PLGA ou poli(ácido lático-co-ácido glicólico), PLA (Ácido Polilático) e o PCL (Policaprolactona) <sup>(39)</sup> ou parcialmente hidrofílicos/hidrofóbicos como a poli- $\beta$ -ciclodextrina. O polímero a ser testado neste trabalho é a policaprolactona (PCL), um poliéster alifático, biodegradável, biocompatível, que possui boa solubilidade em diversos solventes orgânicos e a possibilidade de interação em diversos sistemas <sup>(43)</sup>. A policaprolactona, classificado como termoplástico, possui uma cadeia linear <sup>(43)</sup>. Esse polímero já é utilizado como constituinte de nanofibras para revestimento de feridas e queimaduras, filtros, implantes e em dispositivo de liberação de fármacos, tratamento transdérmico como dispositivo de liberação de vitamina B12 e suplemento energético <sup>(43,44,45)</sup>. Por essas características básicas os polímeros, em especial o PCL, se torna uma estrutura que permite uma grande interação com diversas superfícies e o alto poder adsorvente, ou seja, alta superfície de contato, que é altamente benéfico para a interação com compostos adsorventes, antioxidantes e quelantes.

Os agentes antioxidantes são um conjunto heterogêneo de substâncias formadas por vitaminas, minerais, pigmentos naturais e outros compostos vegetais que bloqueiam o efeito danoso de radicais livres, o termo antioxidante significa que impede a oxidação de outras substâncias químicas <sup>(46)</sup>.

Os agentes quelantes são moléculas responsáveis pela formação de um complexo com estrutura em forma de anel através da sua conjugação por ligações covalentes dativas com íons metálicos. O composto formado por todos estes constituintes é denominado de quelato <sup>(48)</sup>. Os agentes quelantes possuem átomos que formam ligações covalentes com um íon metálico central, onde o número de ligações depende do tamanho do metal, da identidade do ligante e das interações eletrônicas <sup>(48)</sup>. Como principal agente adsorvente, antioxidante e quelante utilizado na proposta deste trabalho temos a bixina extraída das sementes do vegetal *Bixa orellana L* e o Urucum que contém a bixina, conforme descrito anteriormente. Com o policaprolactona (PCL), combinado com a bixina, esses adsorventes possuem propriedades de sorção e quelação muito eficiente em comparação com quelantes convencionais devido à associação de duas propriedades físico-químicas importantes desses materiais, a presença de grupos carboxílicos e ésteres presentes na molécula, tornado o dispositivo polimérico carregado com agentes adsorventes, antioxidantes e quelantes altamente eficaz para o uso na remoção de metais.

As nanofibras de PCL contendo bixina para remoção de metais nobres ainda não são reportadas na literatura. Essa estratégia se torna inovadora e promissora, uma vez que tecnologias que compreende a nanodispositivos poliméricos adsorventes, especialmente soluções poliméricas carregados com agentes ou compostos com propriedades adsorventes, antioxidantes, redutoras e/ou quelantes, trazem uma proposta diferenciada na área de recuperação de íons metálicos e estratégicos para a sustentabilidade com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II).

Por outro lado, além do estudo de capacidade e eficiência de adsorção dos metais nobres por parte das nanofibras contendo bixina, bem como do Urucum, tem-se a necessidade de encontrar novas estratégias inovadoras que permitam resolver o problema de recuperação de metais com alto valor agregado e cada vez mais escasso, a fim de garantir a sustentabilidade do desenvolvimento de novos processos e produtos.

## 2.5 Mecanismo de adsorção

A técnica de adsorção de íons metálicos em soluções aquosas, tem sido amplamente empregada, principalmente com novos materiais adsorventes com baixo custo e alta eficiência <sup>(49,50)</sup>. A adsorção, é um fenômeno físico-químico que constitui uma operação de transferência de massa, onde uma determinada substância em uma fase líquida ou gasosa é transferida para a superfície de uma fase sólida. As substâncias que se unem à superfície são chamadas adsorvatos, enquanto a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente <sup>(51,52)</sup>. A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é geralmente governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface <sup>(53)</sup>.

A diferença de concentrações entre o fluido e a superfície do adsorvato, faz com que ocorra a migração destes componentes de uma fase para outra <sup>(51)</sup>. Uma vez que o adsorvato, concentra-se sobre a superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção <sup>(52)</sup>.

A adsorção é explicada com base em dois tipos de interações: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). No entanto, em certas ocasiões, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente <sup>(53)</sup>. A fisissorção envolve interações intermoleculares entre a partícula e os ânions ou cátions dos sólidos. Essas interações têm longo alcance, porém são fracas e podem ser eletrostáticas, ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo ou forças de Van der Waals. Originam-se pela atração entre dipolo permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Esse tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível e a energia produzida é da mesma ordem da entalpia de condensação <sup>(50,55)</sup>. Entretanto, na quimissorção há interação química, havendo sobreposição e rearranjo de orbitais moleculares entre o adsorvente e adsorvato. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e reversível. <sup>(57,58)</sup>.

Existem vários fatores que influenciam no processo de adsorção como: natureza do sólido (sítios ativos, capacidade de adsorção, distribuição de poros, superfície específica, densidade, tamanho de partículas, resistência mecânica) e natureza do adsorvato (tamanho molecular, forma, dipolos, solubilidade, acidez ou basicidade). Dentre as principais condições operacionais temos tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, pH, temperatura <sup>(55,56)</sup>.

Dados referentes à energia que descreve o equilíbrio (termodinâmica) e à velocidade com que o equilíbrio é atingido (cinética) complementam esta descrição, a qual pode ser ainda mais detalhada com informações sobre os mecanismos microscópicos que estejam ocorrendo no processo. Maiores detalhes estão apresentados no Anexo I da presente Tese.

## **2.6 Estado da Arte e da Técnica**

### **2.6.1 Panorama Tecnológico**

#### **2.6.1.1 Pesquisa Google Acadêmico**

A seguinte análise foi conduzida utilizando a plataforma *Google scholar* (Google acadêmico), porém não se restringiu apenas a esta ferramenta de busca. Imagens e outros sites também foram consultados, pois o objetivo desta análise é verificar o que há de relevante na literatura sobre a área da tecnologia em desenvolvimento. A pesquisa on-line foi empregando as principais palavras-chave: polymer, polycaprolacton, bixin, recovery and water; com a combinação gerando a seguinte equação: (polymer OR polycaprolactone) AND (bixin) AND (water) AND (recovery OR removal), além do annatto, *Bixa Orellana*, *Bixa Orellana L.*

A pesquisa realizada em 16 de fevereiro 2019, resultou em 1.020 resultados utilizando as palavras chaves acima, na questão de recuperação de lixo eletrônico ou águas residuais de barragens de rejeitos, não foi encontrado mencionado nenhum artigo sobre o uso da bixina como um agente quelante conjugado a polímeros com PCL para remoção de metais. A busca resultou na seguinte revisão da literatura: *Water-Soluble and Insoluble Polymers, Nanoparticles, Nanocomposites and Hybrids With Ability to Remove Hazardous Inorganic Pollutants in Water* <sup>(59)</sup> onde os autores relatam que os materiais poliméricos apresentaram um grande desenvolvimento nos processos de adsorção para o tratamento de águas contaminadas. Também foi identificado o artigo *Removal and recovery of metal ions from process and waste streams using polymer filtration* que apresenta uma ultrafiltração com polímero no tratamento de soluções aquosas industriais contendo metais a fim de recupera os íons metálicos <sup>(60)</sup>. *Removal of Cu (II) in water by polymer enhanced ultrafiltration: Influence of polymer nature and pH*, em que os

autores apresentam uma remoção eficiente de Cu (II) em água usando o método de ultrafiltração através de polímeros com diferentes pesos moleculares <sup>(61)</sup>. Porém existem na literatura outros compostos naturais semelhantes ao da tecnologia proposta sendo utilizados para tais fins como casca de amendoim, AL-OTHMAN et. al, fabricaram o carvão ativado a partir da casca de amendoim por ativação química com KOH. O carvão ativado não oxidado foi preparado em atmosfera de nitrogênio e aquecido a uma temperatura para obter o carvão ativado oxidado. Os carbonos preparados foram caracterizados quanto à área superficial e volume de poros e utilizados para a remoção de Cr (VI) da solução aquosa <sup>(62)</sup>. Sendo assim, foram identificados artigos com a utilização de derivados de quitosana para adsorção de metais como Paládio e Platina de ambientes aquosos: *Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives* <sup>(63)</sup>. Em buscas em banco de dados brasileiros como universidades e centro de pesquisas observa-se alguns usos para a molécula em questão, porém sem semelhança com o uso proposto pela tecnologia proposta. Portanto, existem no estado da arte diferentes mecanismos e composições para a adsorção em meios aquosos contaminados com íons metálicos, porém nenhum deles utiliza de forma direta a bixina ou derivados ou moléculas quimicamente produzidas para tais fins, por isso a tecnologia proposta apresentada na tese é inédita.

### 2.6.1.2 Pesquisa de Patentes Espacenet

Foram também empregadas nas buscas no estado da técnica usando as mesmas palavras-chave utilizadas para o estado da arte, em 16 de fevereiro 2019, porém quando agrupadas de forma combinada não foram gerados resultados. Deste modo, foi realizado uma busca preliminar com a palavra Bixina, *Bixin*, *Bixa Orellana*, por se tratar do componente e elemento principal da tecnologia proposta. Com isso foram gerados alguns resultados e outros usos para a molécula Bixina. O depósito BR 102014000206-5 A2: **Solução de Bixina na Modulação de Reparo Tecidual** apresenta uma opção terapêutica para o tratamento de lesões teciduais, primordialmente lesões bucais <sup>(64)</sup>. Outro documento encontrado foi o documento BR 102015007423-9 A2: **Método de Produção de um Compósito Hierárquico de Poliestireno-Polianilina e seu uso na Detecção e Remoção de Metais Pesados**

**Presentes em Meio Aquoso**, a presente invenção utiliza polímeros adsorventes, porém não utiliza a Bixina como quelante nem mesmo o PCL como polímero <sup>(65)</sup>.

### 2.6.1.3 Pesquisa INPI

Tendo em vista uma análise no âmbito nacional, foi realizada a pesquisa no INPI (Instituto Nacional de Propriedade Intelectual) com as mesmas palavras chaves: Bixina, *Bixin*, *Bixa Orellana*, *Bixa Orellana L.* nanofibras, policaprolactona, nanodispositivos poliméricos, annatto, não sendo identificado nenhum dispositivo polimérico com adsorventes carregados com Bixina a não ser o que confere a patente BR 102017027496-9 A2: **Dispositivos poliméricos adsorventes carregados com agentes antioxidantes, quelantes, redutores e/ou adsorventes e usos** que corresponde a nanodispositivos poliméricos para descontaminação da água, do ar e do solo e que podem ser aplicados nas áreas da química e engenharia de materiais como adsorventes seletivos <sup>(66)</sup>.

### 2.6.1.4 Mapeamento semântico da remoção de metais usando nanofibras poliméricas como adsorvente / quelantes / antioxidantes e biossorventes

Com o intuito de conhecer um pouco do estado da técnica, das oportunidades do ponto de vista científico-tecnológico e de mercado das tecnologias associadas ao uso de urucum e/ou bixina *in natura* ou em combinação com nanofibras poliméricas foi realizado o mapeamento semântico como mostrado na Figura 8.

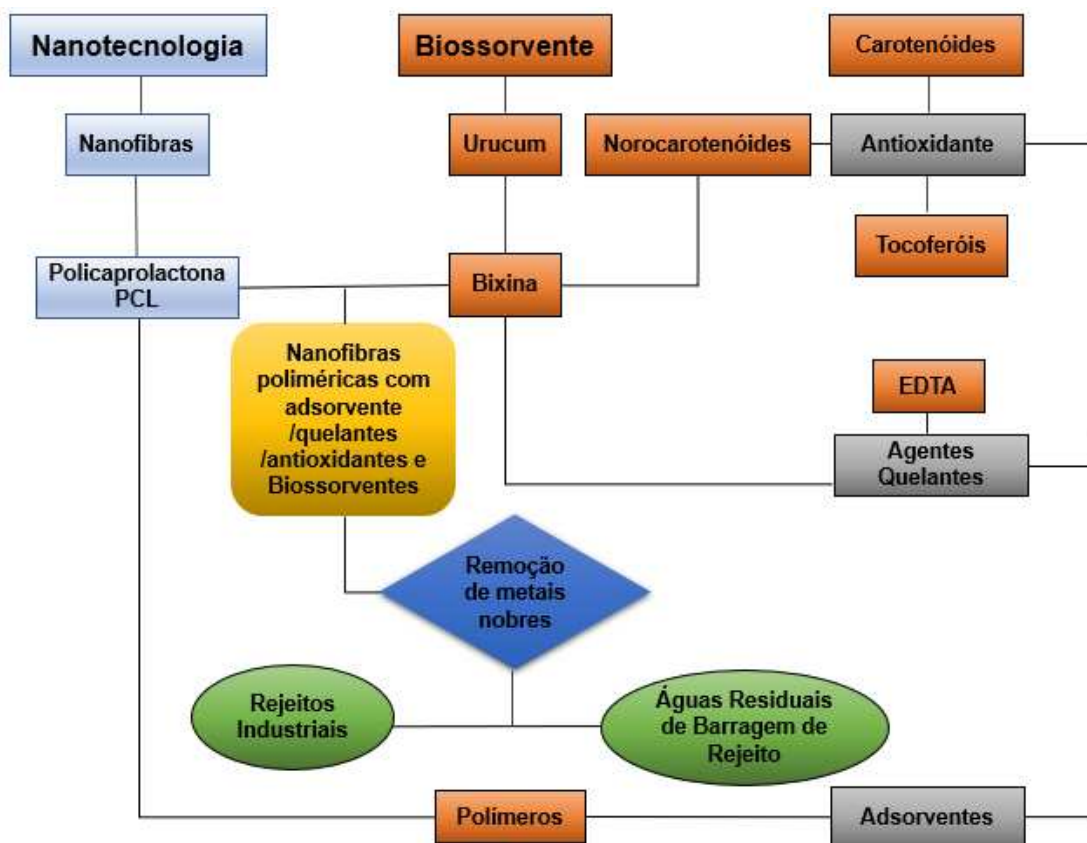


Figura 8: Mapeamento semântico da remoção de metais  
(Fonte: Elaborado pela Autora).

### 2.6.1.5 Paisagem Patentscope

A seguinte análise foi realizada para avaliar os principais pedidos de patentes no período de 2010 a 2021 na base de dados da *World Intellectual Property Office WIPO PATENTSCOPE* como um indicador de atividade de patenteamento, e, portanto, um dos indicadores das oportunidades para a inovação na área, com as equações de busca apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da busca de depósitos de patentes no período de 2014 a 2021, através do mecanismo Patent Cooperation Trade-PCT na base de dados da *WIPO PATENTSCOPE*.

WIPO PATENTSCOPE	
Equações de Busca	Resultados
Nanofibers	58.548
Nanofibers AND Polycaprolactone	4.787
Nanofibers AND Polycaprolactone AND Chelant	27
Nanofibers AND Polycaprolactone AND Chelant AND Antioxidant	9
Nanofibers AND Polycaprolactone AND Chelant AND Antioxidant AND Metals	9

A mesma análise no site *WIPO PATENTSCOPE* foi realizada com as palavras chave *Bixin*, *Bixa Orellana*, *Annato*, entretanto sem sucesso nas respostas. Para uma análise mais abrangente a análise estatística obtida através do site *WIPO* foi realiza com o resultado de 27 patentes.

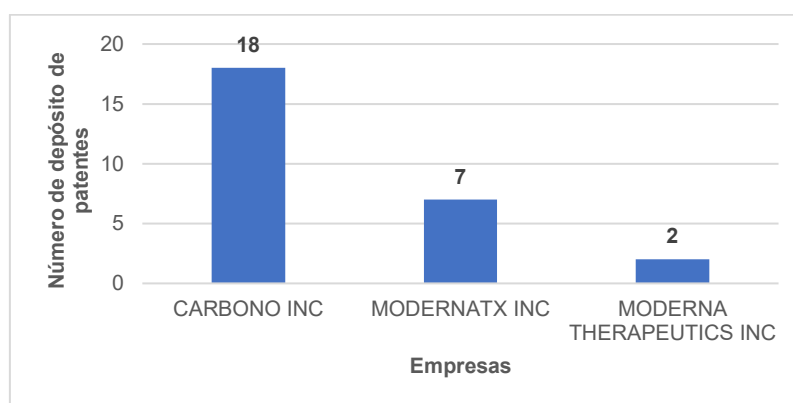


Figura 9: Principais empresas depositantes (Fonte: WIPO PATENTSCOPE)

Na Figura 9 apresenta as principais empresas depositantes com a busca realizada verifica-se uma heterogeneidade de atuação com destaque para Carbon, Inc. maior número de depósitos, com atuação em resina, compósitos, enquanto as empresas Moderna TX, Inc. e Moderna Therapeutics, Inc. possuem desenvolvimento em fármacos e suas formas de entregas no organismo, além de composições e métodos para tratamento de doenças, mas não foram encontradas patentes usando as nanofibras para remoção de metais. Vale a pena mencionar que a maioria das tecnologias são de titularidade de empresas sugerindo que essas estão em estágios mais avançados de desenvolvimento e maturação das tecnologias e não foi observado o uso de polímeros carregados com agentes oxidantes e quelantes para a remoção de metais, tecnologia em estudo na presente tese.

A avaliação tecnológica através da Classificação Internacional de Patentes (ICP) permite a verificação da concentração de acordo com o campo tecnológico, assim é possível relacionar com os campos tecnológicos propostos na tecnologia avaliada. No período de 2010 a 2021, o maior campo tecnológico encontrado nos depósitos das patentes foi o B29C: Preparações para materiais plásticos, pré-fabricação de moldes plásticos combinados com produtos laminados, de acordo com a Figura 10. Entretanto, dentro de uma verificação detalhada das subclasses desse campo não foi encontrado relação com um dos campos principais (A61K 2800/51: Agentes quelantes) da tecnologia proposta. Verifica-se que o campo tecnológico principal o C02F1: Tratamento de água, efluentes ou esgoto por sorção usando adsorventes orgânicos sintéticos, não foi encontrado em nenhuma tecnologia sendo esse campo aberto para o uso específico da tecnologia proposta e reforçando o caráter inédito do presente projeto, portanto oportunidades de inovação do mesmo.

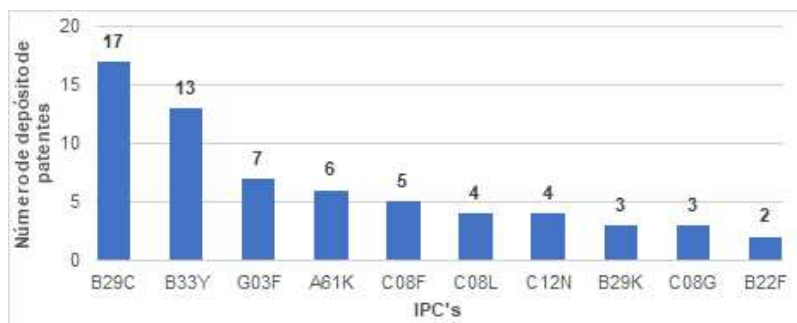


Figura 10: Concentração Tecnológica (Fonte: WIPO PATENTSCOPE).

Na Figura 11 é apresentada a evolução temporal do número de patentes ao longo dos anos, que permite verificar a dinâmica dentro do setor de tecnologia.

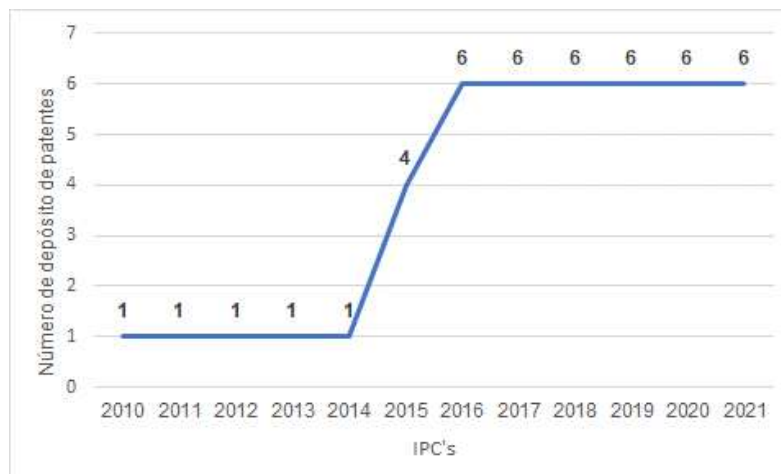


Figura 11: Série temporal da evolução tecnológica no período de 2010 a 2021 (Fonte: WIPO PATENTSCOPE).

## 2.7 Análise de Mercado

A seguir são apresentados análise de mercado dos metais estratégicos para a sustentabilidade Au, Ag, Pt e Pd, a fim identificar oportunidades de negócio para estes metais e possíveis aplicações da tecnologia desenvolvida na presente tese.

### 2.7.1 Ouro

#### 2.7.1.1 Oferta e Demanda

Os valores históricos de demanda e oferta mundial de ouro, podem ser verificados na Tabela 3. Observa-se que a produção global de ouro nas minas cresceu 2% em 2019, impulsionada por um aumento considerável na produção, para um total de 3.421 toneladas. A partir de 2016, a oferta de ouro proveniente da reciclagem diminuiu ligeiramente e alcançou valores em alta de cerca de 6% entre 2018 e 2019, mas com aumento total de oferta de 195 toneladas. Além disso a demanda de ouro teve uma queda de 244 toneladas em 2019 o que corresponde também a aproximadamente 6%. Vale a pena mencionar que, a oferta de ouro de origem reciclável teve uma queda de 40% em 2010 para 26% em 2019, sugerindo assim uma oportunidade para novas alternativas para a recuperação de Au como a presente tecnologia.

Tabela 3: Oferta e Demanda de Ouro <sup>(67,69)</sup>

Anos	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Oferta - Tonelada (t)										
Mineração	2665	2886	2842	3037	3288	3243	3284	3218	3340	3421
Ouro reciclado	1743	1698	1700	1303	1159	1180	1306	1210	1178	1246
<b>Total Oferta</b>	<b>4408</b>	<b>4584</b>	<b>4542</b>	<b>4340</b>	<b>4447</b>	<b>4423</b>	<b>4590</b>	<b>4428</b>	<b>4518</b>	<b>4713</b>
Demanda Ouro - Tonelada (t)										
Jóias	2096	2109	2075	2737	2569	2474	1962	2222	2129	1911
Moedas	317	369	3520	426	279	296	266	261	297	285
Barras	946	1248	1057	1444	866	875	785	771	800	717
Industrial	566	555	516	513	491	452	437	453	465	467
Eletrônicos	346	342	310	306	297	267	264	277	288	275
Odontologia e Medicina	48	43	39	36	34	32	30	29	29	28
Setor Oficial	477	457	544	409	466	443	253	366	536	623
Investimento	1263	1617	1407	1871	1165	1172	1051	1031	1097	1002
<b>Total Demanda</b>	<b>3915</b>	<b>4652</b>	<b>4458</b>	<b>5445</b>	<b>4611</b>	<b>4464</b>	<b>3631</b>	<b>3999</b>	<b>4154</b>	<b>3910</b>
Preço do Ouro, US\$ / oz	1224,52	1571,69	1668,98	1411,23	1266,4	1160,06	1250,8	1257,15	1268,49	1479,9

Tabela 4: Produção e reservas mundiais de minas de ouro <sup>(72)</sup>

Países	Mina - Produção (t) Reserva (t)		
	2018	2019	2019
Estados Unidos	226	200	3.000
Argentina	72	72	1.600
Austrália	315	330	10.000
Brasil	85	85	2.400
Canadá	183	180	1.900
China	401	420	2.000
Gana	127	130	1.000
Indonésia	135	160	2.600
Cazaquistão	100	100	1.000
México	117	110	1.400
Papua Nova Guiné	67	70	1.000
Peru	143	130	2.100
Rússia	311	310	5.300
África	117	90	3.200
Uzbequistão	104	100	1.800
Outros Países	797	800	10.000
<b>Total mundial (t)</b>	<b>3.300</b>	<b>3.300</b>	<b>50.000</b>

Analisando os dados da Tabela 4, verifica-se que a Austrália e a Rússia detêm uma grande parte das reservas mundiais das minas de ouro, representando 10.000 toneladas e 5.300 toneladas, respectivamente. Estima-se que a Austrália tenha as maiores reservas de mina de ouro do mundo. Atualmente, a China produz cerca de 13 % do ouro mundial e o Brasil apenas 3% <sup>(3)</sup>.

### 2.7.1.2 Importação e Exportação

O gráfico da Figura 12 a seguir apresenta os países que compraram 89% de todas as remessas globais de importações de ouro em 2020.

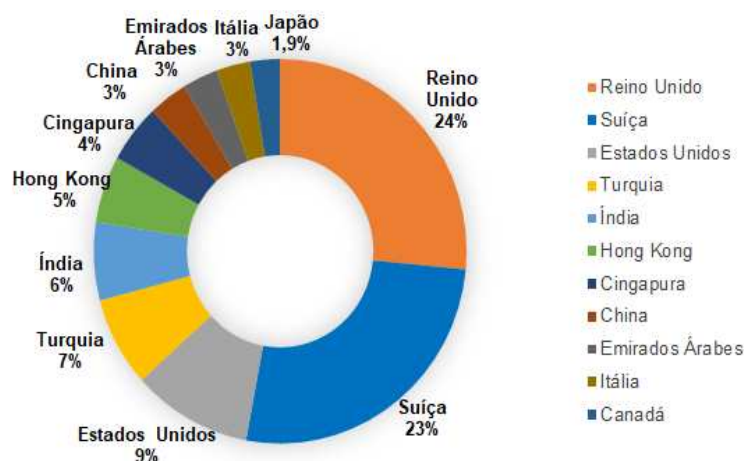


Figura 12: Importações de ouro em 2020 <sup>(68)</sup>

A Figura 13 apresenta os principais países que exportaram o maior valor em dólar de ouro em 2020, o que representa 74,9% de todas as exportações de ouro no mundo.

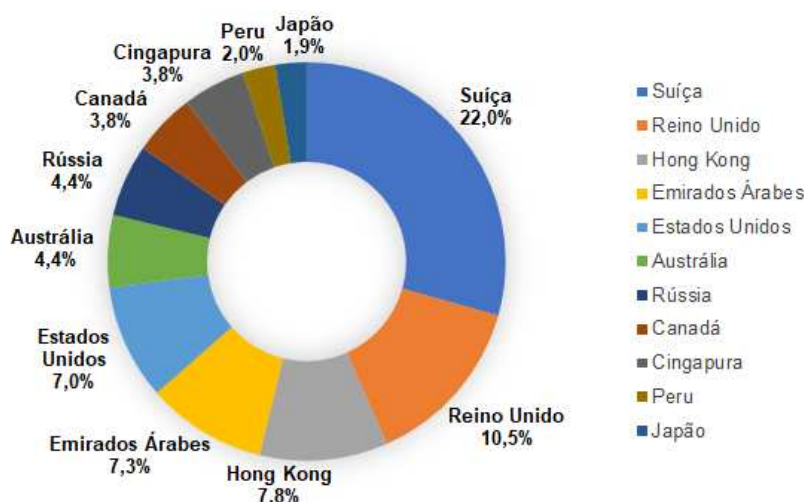


Figura 13: Exportações de ouro em 2020 <sup>(68)</sup>.

Nas exportações de ouro em 2020, destaca-se os países europeus que venderam remessas no valor de aproximadamente US\$ 127,8 bilhões o equivalente a mais de um terço (32,5%) do total mundial. Os exportadores asiáticos geraram 23,3% das exportações de ouro, enquanto 10,8% foram embarcados da América do Norte.

## 2.7.2 Prata

### 2.7.2.1 Oferta e Demanda

A demanda de prata teve uma queda em torno de 8% em 2020, quando comparado com a demanda de 2019, favorecida pela redução da fabricação de jóias.

Tabela 5: Oferta e Demanda de Prata <sup>(70)(71)</sup>

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
<b>Oferta - Tonelada ( t )</b>											
Mineração	753,0	758,3	791,7	823,3	867,8	893,7	893,4	876,9	848,4	833,2	784,4
Produtor	44,2	12,0	7,4	7,9	-	-	-	-	-	13,9	8,5
Prata reciclada	227,2	261,2	253,8	191,2	167,4	150,2	151,8	153,8	151,3		
<b>Total Oferta</b>	<b>1074,8</b>	<b>1043,7</b>	<b>1005,8</b>	<b>987,6</b>	<b>1.052,0</b>	<b>1051,7</b>	<b>1025,8</b>	<b>1032,6</b>	<b>1017,3</b>	<b>1018,7</b>	<b>976,2</b>
<b>Demanda prata - Tonelada ( t )</b>											
Jóias	190,0	191,5	186,7	219,7	227,3	223,3	202,7	204,5	202,0	200,3	148,6
Moedas e Barras	174,1	211,7	161,2	240,7	233,6	293,6	208,7	150,4	181,2	185,7	200,5
Talheres	51,9	47,5	43,8	59,3	61,2	63,2	52,4	57,6	61,1	62,1	32,6
Industrial	633,8	653,0	600,1	604,6	596,3	582,6	566,4	585,8	578,6	584,7	598,3
Eletrônicos	301,2	290,8	266,7	266,0	263,9	246,0	233,9	243,1	248,5	252,3	262,5
Ligas e Soldas	61,2	63,2	61,1	63,7	66,7	61,5	55,3	57,5	58,2	60,23	59,4
Outros Industrial	271,4	299,0	272,2	275,0	265,9	275,2	277,1	285,1	272,1	286,5	295,6
<b>Total Demanda</b>	<b>1049,8</b>	<b>1103,7</b>	<b>991,8</b>	<b>1124,3</b>	<b>1118,4</b>	<b>1162,7</b>	<b>1030,2</b>	<b>998,3</b>	<b>1033,4</b>	<b>995,4</b>	<b>896,1</b>
<b>Preço da prata, US\$ / oz</b>	20,19	35,12	31,15	23,79	19,08	15,68	17,14	17,05	15,71	16,21	20,55

Tabela 6: Produção e reservas mundiais de minas de Prata <sup>(72)</sup>

Países	Mina - Produção (t) Reserva (t)		
	2018	2019	2019
Estados Unidos	934	980	25.000
Argentina	1.020	1.200	NA
Austrália	1.220	1.400	90.000
Bolívia	1.190	1.200	22.000
Chile	1.370	1.300	26.000
China	3.570	3.600	41.000
México	6.120	6.300	37.000
Peru	4.160	3.800	120.000
Polônia	1.470	1.700	100.000
Rússia	2.100	2.100	45.000
Outros países	3.730	3.600	57.000
<b>Total mundial (arredondado)</b>	<b>26.900</b>	<b>27.000</b>	<b>560.000</b>

De acordo com a Tabela 6, em 2019, a produção mundial nas minas de prata foi de aproximadamente 27.000 toneladas, segundo o relatório do US Geological Survey <sup>(72)</sup>. Os maiores produtores de prata são Peru, México e China sendo que a Polônia, Peru e Austrália detêm as maiores reservas. Com uma produção de 6.300 toneladas em 2019, o México é o principal país produtor de prata do mundo e possui as maiores minas de prata do mundo (Mina de Penasquito, Pitarilla e Fresnillo) <sup>(3)</sup>.

### 2.7.2.2 Importação e Exportação

Essa estatística apresenta os principais países importadores e exportadores de prata do mundo, com base no valor de exportação, em 2020.

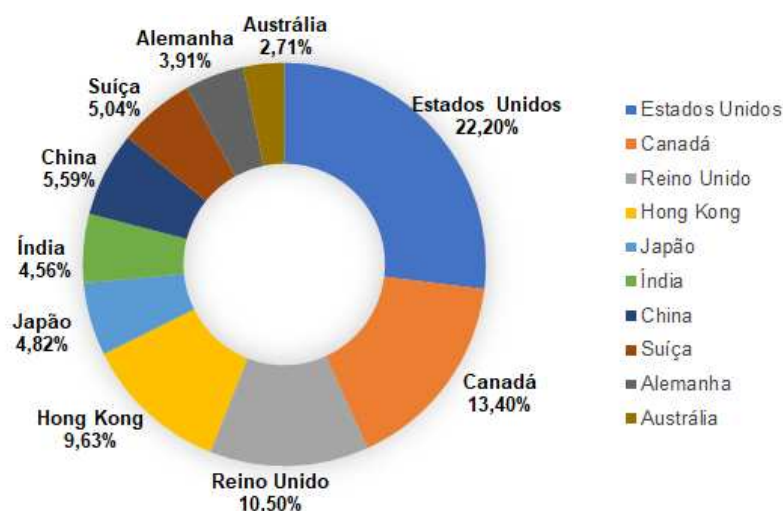


Figura 14: Importações de prata em 2020 <sup>(72)</sup>.

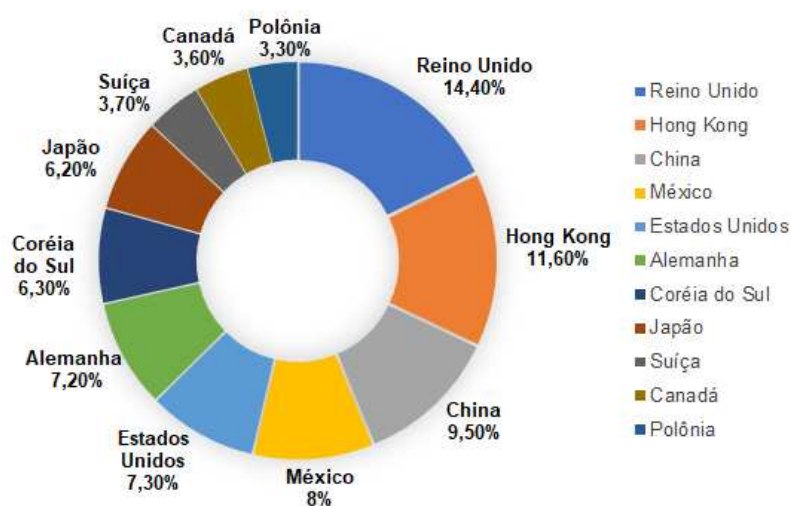


Figura 15: Exportações de prata em 2020 <sup>(72)</sup>.

No ano de 2020, as exportações de prata do México atingiram um valor de aproximadamente US \$ 2,1 bilhão <sup>(72)</sup>.

## 2.7.3 Platina

### 2.7.3.1 Oferta e Demanda

A produção nas minas de platina diminuiu em torno de 1 tonelada a partir desde 2015 e vem sofrendo redução até a 2019. O mercado de platina permaneceu em superávit físico em 2019, com um aumento de 1,3% em decorrência da platina proveniente da reciclagem o que compensou a contração modesta na produção das minas. A demanda desde 2015 também teve aumento de 1,77% o que corresponde a mais 141 toneladas a mais de platina solicitado pelo mercado.

Tabela 7: Oferta e Demanda de Platina <sup>(73)</sup>

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
<b>Oferta - Tonelada ( t )</b>										
Mineração	6.183	6.404	5.796	6.011	4.844	6.137	5.967	5.966	5.959	5.822
Platina reciclada	1.607	1.798	1.816	1.842	1.866	1.786	1.898	1.923	2.074	2.217
<b>Total Oferta</b>	<b>7.790</b>	<b>8.201</b>	<b>7.612</b>	<b>7.854</b>	<b>6.710</b>	<b>7.924</b>	<b>7.865</b>	<b>7.889</b>	<b>8.033</b>	<b>8.039</b>
<b>Demanda Platina - Tonelada ( t )</b>										
Jóias	2.291	2.424	2.601	2.753	2.675	2.612	2.339	2.235	2.125	2.080
Autocatalisadores	3.029	3.114	2.976	2.972	3.122	3.175	3.166	3.187	3.158	3.208
Vidros	505	338	361	22	-71	189	280	351	479	254
Industrial	494	559	621	649	700	665	727	748	774	804
Investimentos	95	312	282	136	141	582	550	296	311	287
Eletrônicos	283	256	227	202	195	183	178	197	232	239
Petróleo	168	144	126	107	122	96	135	172	173	204
Químico	482	487	398	435	586	439	587	536	625	723
<b>Total Demanda</b>	<b>7.347</b>	<b>7.634</b>	<b>7.592</b>	<b>7.276</b>	<b>7.470</b>	<b>7.941</b>	<b>7.962</b>	<b>7.722</b>	<b>7.877</b>	<b>7.800</b>
<b>Preço da Platina, US\$ / oz</b>	1.609	1.722	1.551	1.487	1.388	1.053	989	948	880	845

Tabela 8: Produção e reservas mundiais de minas de Paládio e Platina <sup>(69)</sup>

Países	Platina		Paládio		Reserva (t)
	Mina - Produção (t)		Mina - Produção (t)		
	2018	2019	2018	2019	
Estados Unidos	4.160	3.600	14.300	12.000	900.000
Canadá	7.400	7.400	20.000	20.000	310.000
Rússia	22.000	22.000	90.000	86.000	3.900.000
África do Sul	137.000	130.000	80.600	80.000	63.000.000
Zimbábue	15.000	15.000	12.000	12.000	1.200.000
Outros países	4.470	4.300	2.920	3.000	NA
<b>Total mundial (arredondado)</b>	<b>190.000</b>	<b>180.000</b>	<b>220.000</b>	<b>210.000</b>	<b>69.000.000</b>

\*Para estimativa de Reserva (t) foram considerados os metais do grupo da platina PGMs (Paládio, platina, irídio, ósmio, ródio e rutênio).

Na Tabela 8, verifica-se que a África do Sul é o maior produtor mundial de platina, processando 130 milhões de toneladas em 2019. As reservas do país de metais do grupo da platina (PGM's) são de 63 milhões de toneladas. A Rússia ocupa um segundo lugar na produção mundial de platina, tendo produzido 22 milhões de toneladas em 2019. O Zimbábue, o terceiro maior produtor, produz 15 milhões de

toneladas. Canadá e Estados Unidos são o quarto e quinto maiores produtores mundiais de platina, respectivamente. Sua produção de platina é ainda menor que a produção do Zimbábue. Ressalta-se que nos EUA, existe apenas uma empresa de mineração de platina <sup>(69)</sup>.

### 2.7.3.2 Importação e Exportação

Os principais importadores de platina com base em sua porcentagem de compras e vendas globais são apresentados na Figura 16 e 17.

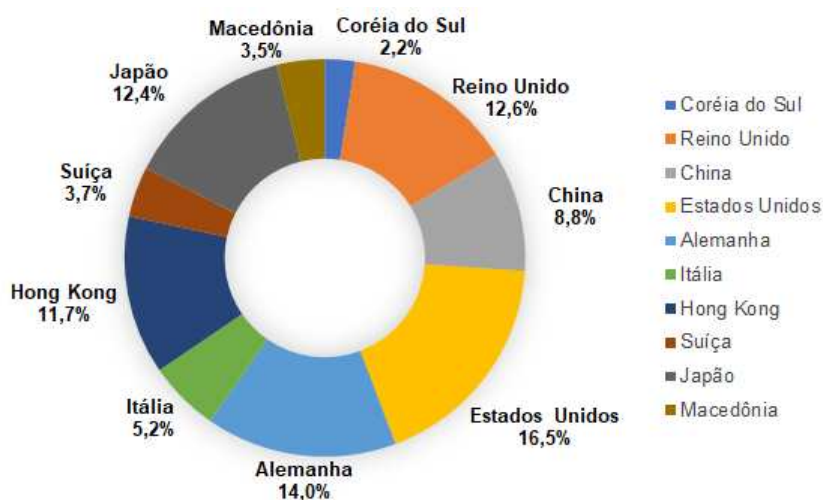


Figura 16: Importações de platina em 2020 <sup>(74)</sup>

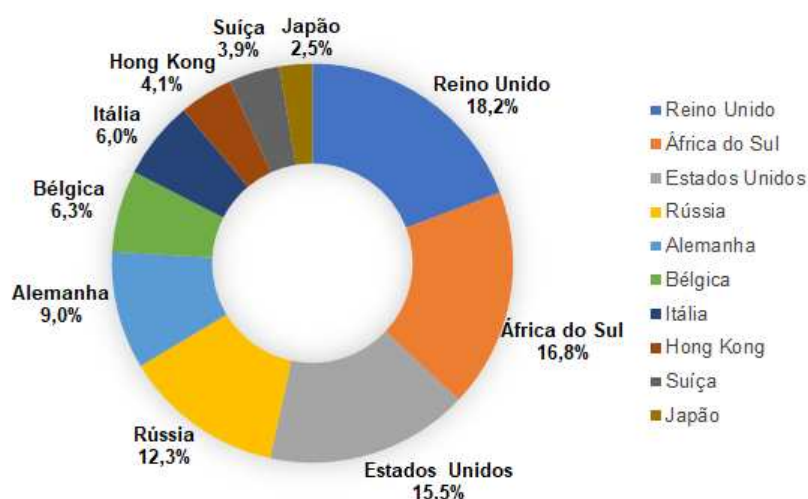


Figura 17: Exportações de platina em 2020 <sup>(75)</sup>

No ano de 2020 os exportadores africanos alcançaram valores de 16,8% de platina exportada, enquanto 15,5% das remessas mundiais de platina eram originárias da América do Norte, com outros 6,6 % da Ásia.

## 2.7.4 Paládio

### 2.7.4.1 Oferta e Demanda

Conforme apresentado na Tabela 9 o déficit físico do paládio subiu em 2019 para cerca de (142 t) comparado com ano anterior. Um aumento de aproximadamente 7,7% na oferta total. Verifica-se que maiores quantidades de reciclagem compensam uma leve contração da produção nas minas que foi parcialmente compensado por um ganho de 5,4%.

Tabela 9: Oferta e Demanda de Paládio <sup>(77)</sup>

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
<b>Oferta - Tonelada ( t )</b>										
Mineração	6.612	6.861	6.497	6.468	6.136	6.713	6.540	6.794	6.774	6.717
Paládio reciclado	1.522	1.708	1.675	1.769	1.944	1.845	2.021	2.144	2.289	2.420
<b>Total Oferta</b>	<b>8.134</b>	<b>8.569</b>	<b>8.172</b>	<b>8.238</b>	<b>8.080</b>	<b>8.558</b>	<b>8.561</b>	<b>8.938</b>	<b>9.063</b>	<b>9.137</b>
<b>Demanda Paládio - Tonelada ( t )</b>										
Jóias	798	675	597	527	481	329	294	287	268	261
Autocatalisadores	5.324	5.617	6.264	6.648	7.040	7.362	7.949	8.373	8.621	8.879
Odontologia	590	567	546	511	475	449	426	408	389	366
Industrial	101	103	110	110	117	116	113	117	124	132
Investimentos	80	61	37	38	45	45	45	53	33	29
Eletrônicos	1.260	1.250	1.242	1.134	1.109	991	938	892	822	791
Químico	369	385	379	409	385	374	459	470	504	520
<b>Total Demanda</b>	<b>8.522</b>	<b>8.658</b>	<b>9.175</b>	<b>9.377</b>	<b>9.652</b>	<b>9.664</b>	<b>10.225</b>	<b>10.600</b>	<b>10.762</b>	<b>10.978</b>
<b>Preço do Paládio, US\$ / oz</b>	525	734	643	725	803	692	614	869	1.028	1.340

A produção mundial de paládio na mineração caiu em 2014 a partir de níveis altos nos anos anteriores. Em 2019, foram produzidas em todo o mundo cerca de 74 toneladas a mais de paládio que no ano anterior. Na Tabela 8 (PGMs), anteriormente apresentada, observa-se que a Rússia foi o principal país produtor de paládio em 2019, seguido pela África do Sul, Canadá, Estados Unidos e Zimbábue. Aproximadamente, 90% da produção mundial de paládio é um subproduto da mineração de outros metais, com os 10% restantes provenientes da produção primária <sup>(69)</sup>.

### 2.7.4.1 Importações e Exportações

Os principais e maiores consumidores mundiais de paládio são o Reino Unido (31%), Estados Unidos (19%), Canadá (10%), Suíça (7,2%) e a Alemanha (5%).

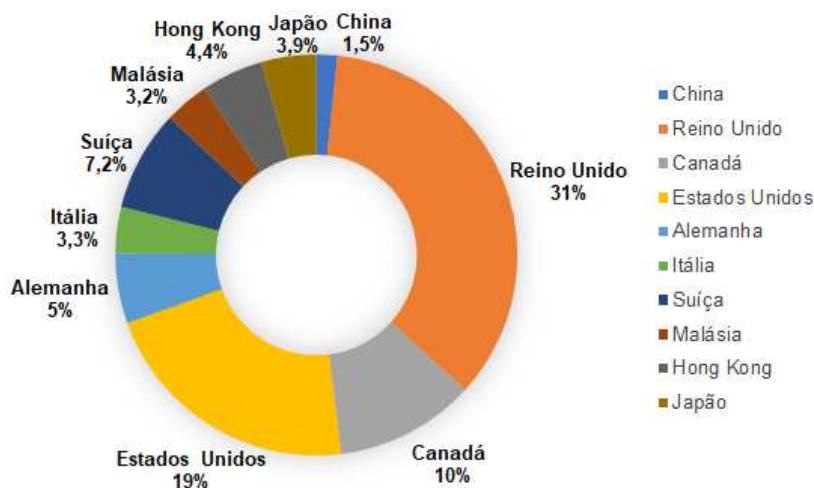


Figura 18: Importações de paládio em 2020 <sup>(78)</sup>

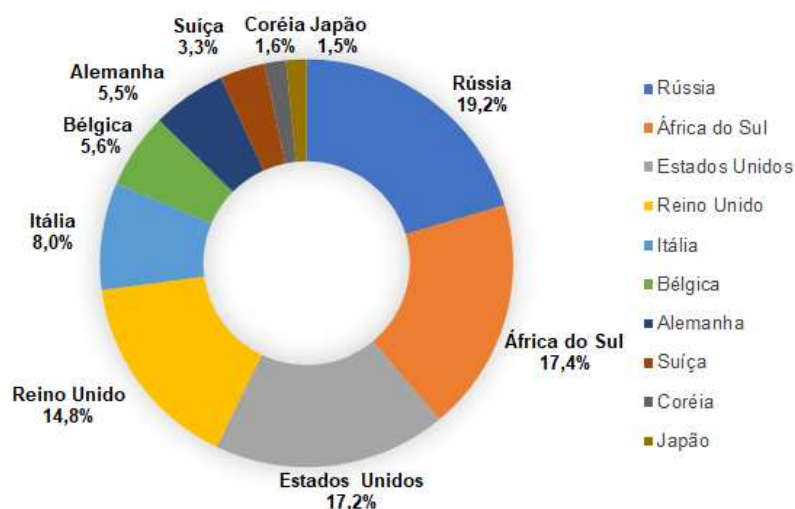


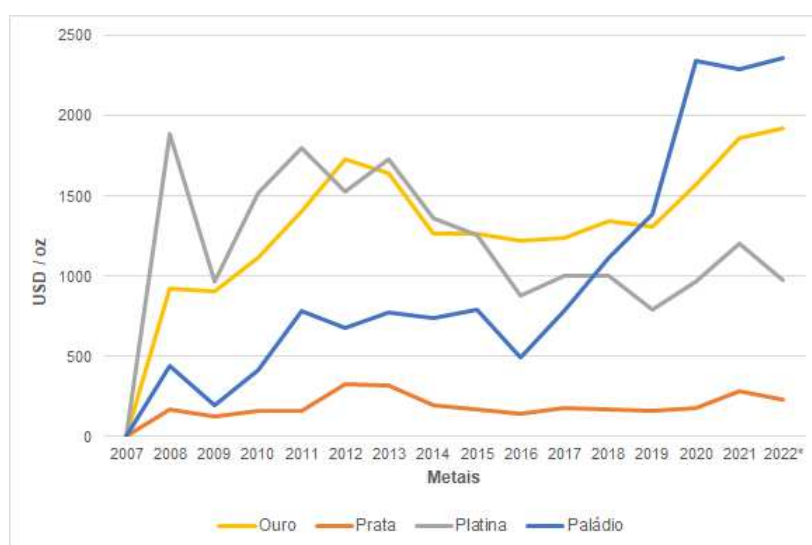
Figura 19: Exportações de paládio em 2021 <sup>(79)</sup>

De uma perspectiva continental, a Europa vendeu o maior valor em dólares em exportações de paládio em pó ou em bruto durante 2021, com remessas avaliadas em US\$ 19,2 bilhões ou 56,4% do subtotal global. Em segundo lugar, estavam os exportadores africanos em 17,4%, enquanto 17,2% das remessas de paládio em bruto ou em pó eram originárias da América do Norte.

### 2.7.5 Preço dos metais nobres ( Au, Ag, Pt e Pd )

O paládio está perto de se tornar o mais "precioso" dos metais nobres estratégicos para a sustentabilidade. No ano de 2020, globalmente, o paládio teve um aumento de 18,6% e de 124% no início de 2019. Em comparação, o ouro, platina e prata caíram no ano de 2020 (1,6%, 14,5% e 4,5%, respectivamente). O paládio está em uma corrida a vários anos o que mostra poucos sinais de diminuição <sup>(80)</sup>.

Segundo especialistas o preço atual do paládio é impulsionado por questões fundamentais de oferta e demanda. O aumento na fabricação de auto catalisadores de paládio aumentou a demanda de investimentos pelo metal nobre <sup>(80)</sup>.



\* Análise do 1º Quadrimestre de 2022.

Figura 20: Histórico mundial de preços do ouro, prata, platina e paládio de 2008 a 2022 <sup>(80)</sup>

Atualmente o paládio é o mais valioso dos quatro principais metais nobres, com uma escassez aguda, os preços atingiram valores recordes nos últimos anos. Por se tratar de um componente essencial nos dispositivos de controle de poluição para carros e caminhões, o preço do metal dobrou em pouco mais de um ano, tornando-o mais caro que o ouro.

## 2.7.6 Discussão do Mercado ( Au, Ag, Pt e Pd )

Segundo alguns especialistas, os quatro principais metais preciosos, ouro, prata, platina e paládio serão os melhores investimentos para o próximo *crash* financeiro.<sup>(6)</sup>

De acordo com os dados da Figura 24 o mundo produziu nas minas 6774t de paládio, 5959t de platina, 3340t de ouro e 856t de prata em 2019, em contrapartida apresentaram valores bem abaixo no fornecimento mundial de sucata e não superaram a expectativa de demanda.

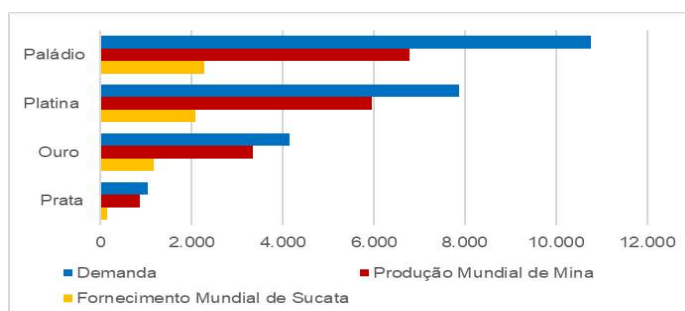


Figura 21: Demanda, produção de mina e fornecimento de sucata mundial

Sendo assim se considerarmos todos os metais nobres produzidos em minas e fornecidos por sucatas existem 9 vezes mais paládio do que prata, 4 vezes mais platina do que ouro e 4 vezes mais ouro do que prata. Em 2019, globalmente cerca de 120.000 kg de paládio e platina foram recuperados a partir de sucatas, dentre eles cerca de 51.000 kg recuperados de conversores catalíticos de automóveis nos Estados Unidos <sup>(17)</sup>. Para o mercado europeu o fornecimento de sucata foi maior que a produção mundial de mina, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Produção de Mina, fornecimento de sucata e fabricação de produtos mundial no mercado europeu em 2019 <sup>(17)</sup>.

Europa	Ouro	Prata	Platina	Pládio
Produção Mundial de Mina	0,01	0,08	0,00	0,00
Fornecimento Mundial de Sucata	0,12	0,23	0,25	0,30
Fabricação Mundial de Produtos	0,14	0,21	0,40	0,20

Para controlar as emissões de gases poluentes na atmosfera, países de todo o mundo criaram rígidos padrões de emissões que os fabricantes de automóveis deverão atender <sup>(81)</sup>.

A mudança no setor automotivo para controlar a poluição irá incentivar a demanda por veículos elétricos e veículos híbridos-elétricos. Esta ascensão de veículos híbridos e *plug-in híbridos* - ou recarregáveis impulsionará a demanda de paládio, na produção de conversores catalíticos, que responde por 75% da demanda de paládio no mundo <sup>(82)</sup>.

Padrões de emissões mais rigorosos reforçarão ainda mais a demanda por paládio, deste modo a demanda global por paládio, irá exceder a oferta total por aproximadamente sete anos, de acordo com a empresa química Johnson Matthey <sup>(83)</sup>.

Os diferentes setores do mercado de ouro ganham destaque em vários pontos do ciclo econômico global, pelos diversos usos, em joias, tecnologia, investimento, bancos centrais etc. Essa diversidade de demanda e natureza sustentam as qualidades robustas do ouro como um ativo de investimento <sup>(70)</sup>.

Os metais comuns revestidos com ligas de ouro são amplamente utilizados em produtos elétricos e eletrônicos, em joias e são continuamente reprojatados para manter altos padrões de utilidade com menor teor de ouro. Geralmente, paládio, platina e prata podem substituir o ouro <sup>(84)</sup>.

De acordo com o *Silver Institute*, mesmo em um ambiente de preços em dificuldades, a prata continua sendo um ativo alternativo seguro, à medida que os investidores evitam outros ativos caros, como o ouro. A oferta e demanda deve permanecer relativamente estável em comparação a 2019 <sup>(71)</sup>.

Muitos dos grandes aumentos de preços ocorridos recentemente nos mercados de minerais devem-se aos chamados "minerais de tecnologia" e foram causados pelo aumento de demanda em função da inovação tecnológica (geralmente na indústria eletrônica). Além disso, os aumentos de preços estimulam a inovação na substituição e eficiência de recursos que mitigam as situações de oferta restrita.

A preocupação em atender o futuro em função dos altos níveis de demanda, será reforçada com o aumento e dependência de importação, reservas minerais concentradas ou produção em apenas alguns países. A perspectiva é que esta

tendência não mude nos últimos anos, mas as matérias-primas, principalmente as consideradas como críticas irão mudar com o aumento da demanda. Sendo assim resta ao setor industrial, identificar oportunidades, efetuar melhor o reaproveitamos dos recursos minerais e seus rejeitos e principalmente os resíduos que são descartados e que possuem grande potencial de reaproveitamento.

Deste modo, tecnologias de reaproveitamento de metais nobres em barragem de rejeitos e lixo eletrônico será um setor muito importante no futuro, tanto no aspecto econômico quanto ambiental e de sustentabilidade.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os equipamentos, materiais de laboratório, reagentes e soluções utilizadas. Em seguida serão apresentados os métodos empregados na realização dos experimentos.

#### 3.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho estão citados a seguir:

Tabela 11: Reagentes utilizados, fórmula molecular, massa molar/concentração e fabricantes.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molar ou Concentração	Fabricante
Policaprolactona	$(C_6H_{10}O_2)_n$	43000-5000 Da	Polysciences
Diclorometano	$CH_2Cl_2$	84,93 g mol <sup>-1</sup>	Synth
Metanol	$CH_3OH$	32,04 g mol <sup>-1</sup>	Neon
Hidróxido de amônio	$NH_4OH$	35,04 g mol <sup>-1</sup>	Neon
Cloreto de amônio	$NH_4Cl$	53,49 g mol <sup>-1</sup>	Vetec
Fosfato dissódico anidro	$Na_2HPO_4$	141,96 g mol <sup>-1</sup>	Synth
Ácido nítrico	$HNO_3$	63,01 g mol <sup>-1</sup>	Fmaia
Ácido clorídrico	$HCl$	36,46 g mol <sup>-1</sup>	Química Moderna
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	192,12 g mol <sup>-1</sup>	Synth
Solução padrão de ouro	$H(AuCl_4) \cdot 3H_2O$ em 12.7% HCl	1000 mg/L	Merck
Solução padrão de prata	$AgNO_3$ em $HNO_3$ a 0,5 mol/L	1000 mg/L	Merck
Solução padrão de platina	$H_2PtCl_6$ em HCl a 2 mol/L	1000 mg/L	Merck
Solução padrão de paládio	$Pd(NO_3)_2$ em $HNO_3$ 2-3%	1000 mg/L	Merck

Os produtos químicos e reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, as soluções foram preparadas usando água deionizada (18,2 MΩ) obtida com o sistema Milli-Q (Millipore, EUA).

Amostras comerciais de sementes Urucum foram adquiridas em supermercados locais. A bixina utilizada foi extraída das sementes do Urucum de acordo com a metodologia de extração por solvente <sup>(29,37)</sup>.

### 3.2 Preparação das soluções

Para os estudos de adsorção e construção das curvas de calibração utilizadas nas análises por espectrometria de absorção atômica foram utilizados padrões Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) em concentrações de 1000 mg/L (Merck). Estes padrões foram empregados como solução estoque e posteriormente diluídos com água deionizada, de acordo com as concentrações pré-estabelecidas nos experimentos. Após o preparo, as soluções foram armazenadas a 4,00 °C até o momento do uso.

As soluções tampão McIlvaine pH 2 a 8 foram preparadas a partir de quantidades determinadas de solução Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,2 mol/L e de solução de ácido cítrico 0,1 mol/L para obter o valor de pH desejado <sup>(85,86)</sup>. Para o pH 10 a solução tampão foi preparada pela adição de 70 mL de hidróxido de amônio 5 mol/L e 5,4 g de cloreto de amônio e completado com água deionizada para um balão volumétrico de 100 mL, conforme sugerido pela farmacopéia brasileira <sup>(87)</sup>.

Com o objetivo de realizar uma lixiviação de elementos metálicos existentes em placas de computadores, utilizou-se água régia (uma mistura de HCl e HNO<sub>3</sub> em uma relação molar de 3:1).

### **3.3 Preparação das nanofibras de policaprolactona (PCL) contendo Bixina (Nbix)**

Para a preparação das nanofibras poliméricas foi escolhida a policaprolactona (PCL) como polímero de trabalho. A escolha do polímero esteve baseada principalmente nas características físico-químicas, mecânicas e de biodegradabilidade (degradação lenta) do PCL. Além de que existem trabalhos preliminares do grupo de pesquisa como o relatado por Castro <sup>(88)</sup>. As nanofibras foram preparadas pelo método de eletrospinning <sup>(89)</sup>. Um equipamento de eletrospinning acoplado a um gerador de alta voltagem (Gamma High Voltage Research, Inc.) e uma bomba de seringa (Harvard Apparatus, PHD 2000 Infusion) foi utilizado para fabricação das nanofibras incorporadas com Bixina. Soluções com 80.000 de Policaprolactona (PCL) e 100.000 ppm de Bixina foram preparadas em uma mistura volumétrica de diclorometano e metanol 1:1 e deixadas sob agitação magnética por 24 horas para melhor homogeneização. Os parâmetros foram padronizados para todas as fibras utilizadas: fluxo de injeção da solução polimérica 10 mL/h, distância da agulha à placa de 15 cm. A deposição das nanofibras foi realizada por meio da formação de uma película sobre uma plataforma metálica inoxidável AISI 204, número 60, fio de 0,16 mm e abertura de 0,263 mm, com uma área de 15 cm<sup>2</sup>, com tempo de deposição de 80 minutos de deposição das nanofibras sobre cada face do suporte metálico a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C <sup>(90)</sup>. A Figura 22 apresenta como sequência o procedimento realizado.

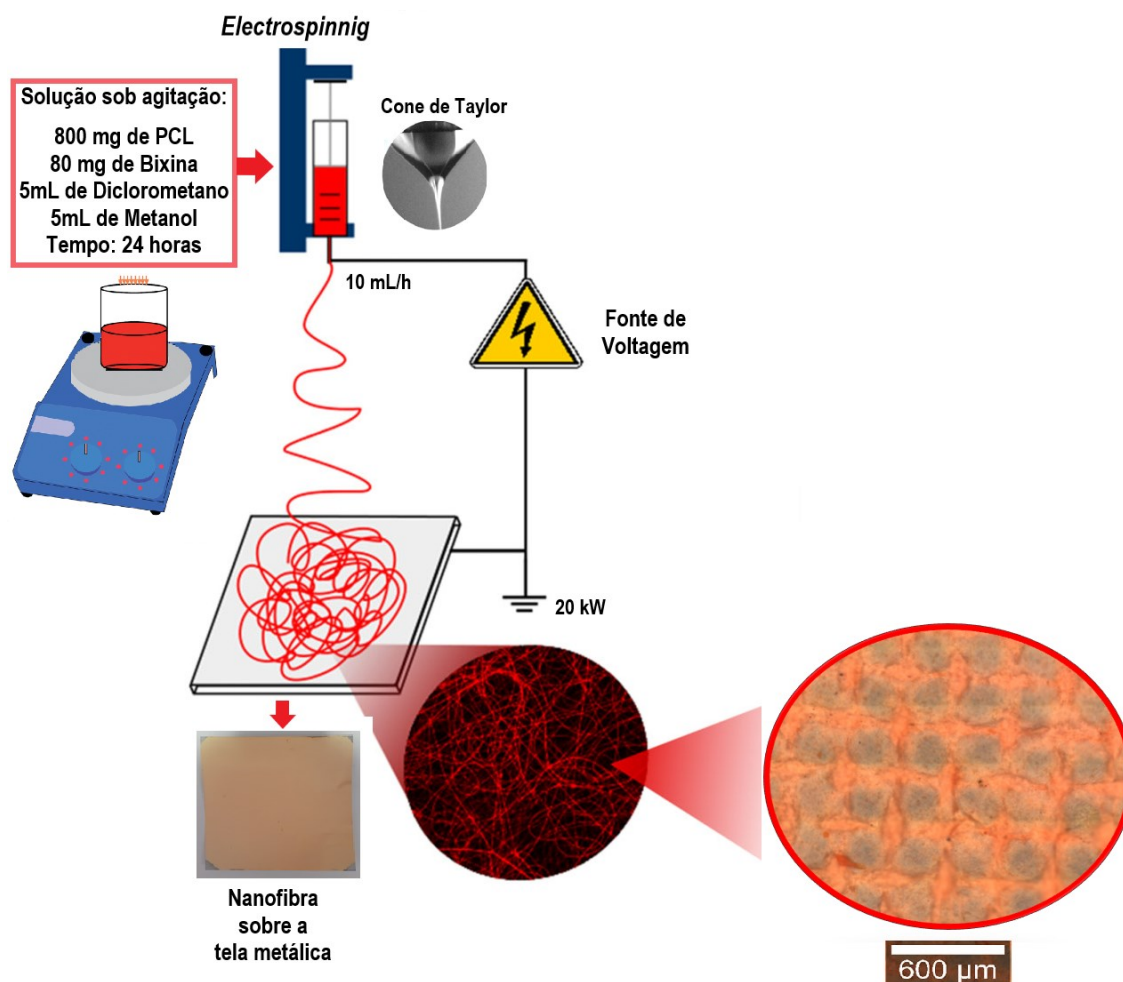


Figura 22: Esquema do procedimento para obtenção da nanofibra de PCL contendo Bixina durante a eletrofiação. Fonte: Autora

A nanofibra de PCL contendo Bixina (Nbix) preparada foi caracterizada físico-quimicamente por difração de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ângulo de contato (descrição item 3.7 e 3.9).

### **3.4 Extração do Urucum**

Cerca de 200 g  $\pm$  5 g das amostras de sementes de Urucum foram fragmentadas em um moinho pulverizador de panela oscilante (sistema pneumático) até obter 100% das partículas abaixo de 45  $\mu$ m (passante em peneira #325 da série Tyler). O material preparado foi caracterizado por difração de raios X (DRX) em pó, análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medida do tamanho dos poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) e da área superficial específica pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

### **3.5 Determinação da área superficial específica e a distribuição dos tamanhos dos poros do Urucum a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> pelos métodos BET e BJH**

A área superficial específica e a distribuição dos tamanhos dos poros do Urucum foram determinadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> pelos métodos BET e BJH respectivamente. O teste foi realizado no equipamento Quantachrome Autosorb IQ2 do Departamento de Química da UFMG. Para efetuar as medidas foi utilizado o N<sub>2</sub> gasoso com 56 ciclos de adsorção e dessorção. Foram pesados 100 mg da amostra que em seguida foi degaseificada a temperatura de 200°C por 6 horas antes da análise. Os valores de área específica foram calculados pelo método BET na faixa de  $0,05 < (P/P_0) < 0,3$ . A distribuição de poros foi analisada por meio da isoterma de dessorção pelo método BJH, em pressão relativa maior que 0,35.

### **3.6 Determinação do potencial Zeta do Urucum por espalhamento de luz eletroforético (ELS)**

A determinação da carga superficial do Urucum foi determinada usando a técnica de espalhamento de luz eletroforético (ELS). Esta técnica permite conhecer a carga gerada sobre as partículas em dispersão ou moléculas em solução, ou seja, o potencial zeta. A técnica foi utilizada para medir o potencial zeta das partículas e do Urucum em suspensão após contato com as soluções

tampão. As faixas de pH utilizadas nas soluções foram de 2,00 a 10,00, preparadas conforme item 3.2 e realizadas com o equipamento *Zetasizer ZS Nanoseries, Malvern Instruments*, usando cubetas de poliestireno (DTS 0112). Os valores de potencial zeta foram obtidos a partir da média de três medidas, sendo que para cada medida, foram realizadas 30 leituras. Foram preparadas dispersões nas concentrações de  $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  nas soluções tampões. Após 3 minutos no ultrassom, foi retirado 1mL da suspensão de partículas para medições do potencial Zeta do Urucum.

### 3.7 Ângulo de Contato

A molhabilidade das nanofibras de PCL contendo bixina foi avaliada através da medida do ângulo de contato utilizando o equipamento Phoenix Mini (SEO) e o software Surfaceware. Uma gota de água deionizada foi colocada sobre a fibra e o ângulo de contato da gota com a superfície foi medido 1 segundo e 1 minuto após gotejamento. A medida foi realizada em três diferentes pontos das nanofibras.

### 3.8 Seleção e identificação das placas de Computadores

Nesta pesquisa, as placas de circuito impresso utilizadas foram fornecidas pelo Setor de Informática do Departamento de Química da UFMG. Inicialmente as placas foram submetidas aos tratamentos físicos: desmantelamento, moagem e separação granulométrica; e ao tratamento químico de lixiviação com água régia. Foram usadas seis placas distintas, que apresentaram diferenças em seu formato, tamanho, fabricante, ano de fabricação e quantidade de componentes eletrônicos presentes. Foram selecionados dois lotes, contendo três placas cada um. O 1º lote, denominado **PCC** (Placa de computador com fragmentação completa, foi totalmente fragmentado enquanto o 2º lote, **PCM** (Placa de computador após coleta manual), foi desmantelado e selecionado os circuitos impressos, o esquema a seguir sumariza este processo Figura 23.

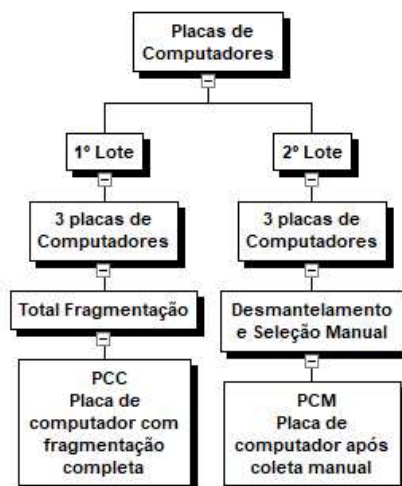
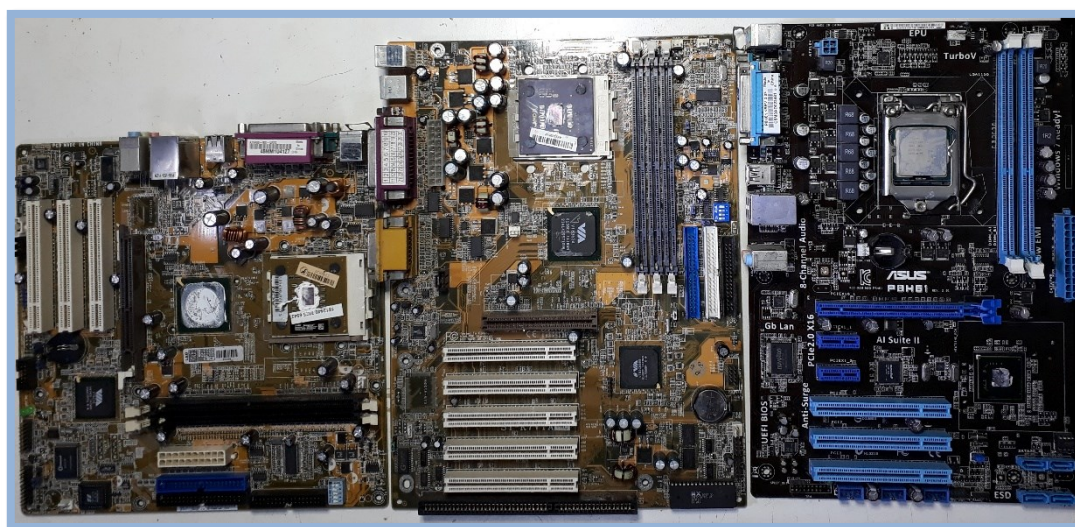


Figura 23: Esquema descritivo da separação dos lotes das placas de computadores <sup>(78)</sup>.

A Figura 24 apresenta o 1º Lote - PCC (Placa de computador com fragmentação completa) selecionado antes da fragmentação e a Figura 25 mostra o 2º Lote - PCC (Placa de computador com fragmentação completa) das placas de computadores antes do desmantelamento e seleção dos itens de interesse.

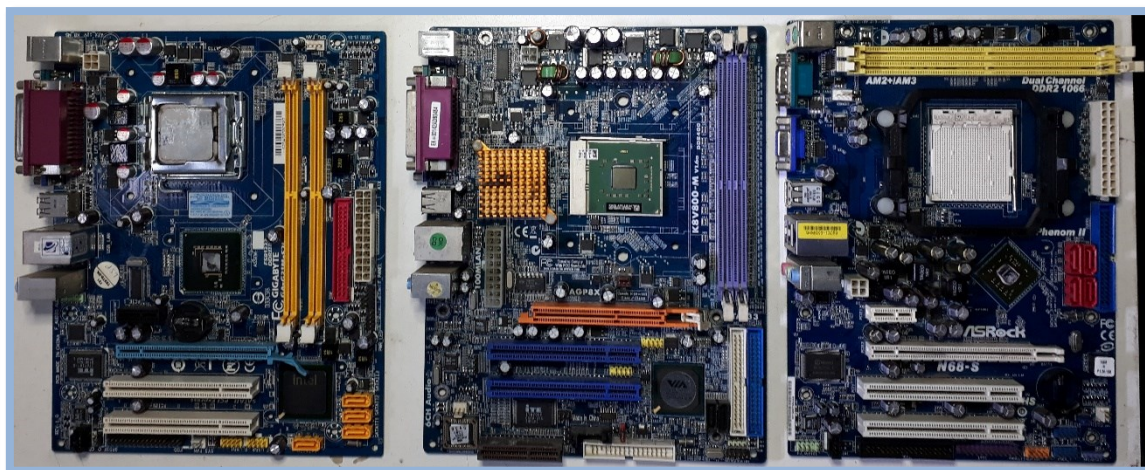


Placa 01

Placa 02

Placa 03

Figura 24: 1º Lote - PCC (Placa de computador com fragmentação completa)



Placa 04

Placa 05

Placa 06

Figura 25: 2º Lote - PCM (Placa de computador após coleta manual)

### 3.8.1 Fragmentação das placas de computadores e obtenção de líquido metálico

#### 3.8.1.1 Placa de computador com fragmentação completa (PCC) e obtenção de líquido metálico

A fim de minimizar o tamanho e adequar a faixa granulométrica, os dois lotes passaram primeiramente por um processo de cominuição e classificação por tamanho, que incluiu moagem e peneiramento a seco como será descrito a seguir. Todas as 9 amostras e a amostra global de PCM foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios X (DRX) em pó.

Para obter uma total fragmentação, como pode ser verificado na Figura 26, no 1º lote (**PCC**) utilizou-se uma serra circular de bancada (10", 1800W, DWE7470-B2, Dewalt) – (**Estágio 1**) e moinho de bolas (**Estágio 2**) de raio 38 cm e 40cm de largura, com velocidade média de aproximadamente 80 rpm. Neste processo utilizou-se esferas com raios com cerca 2,92 cm (97,8 g), 3,15 cm (117,0 g), 3,95 cm (208,6 g) 4,17 cm (243,3 g) com uma porcentagem de sólidos de 40% no moinho de bolas e tempo de moagem de 5 horas. Descarregou-se o moinho (minério e bolas) em recipiente apropriado, onde o material não fragmentado acima de 0,420 mm foi direcionado para o moinho de

panelas para total cominuição, durante 5 minutos (**Estágio 3**). Cerca de 1345,8  $\pm$  5 g de amostras de placas de computador trituradas foram obtidos. Após a moagem as amostras foram devidamente homogeneizadas, quarteadas separadas em 04 alíquotas de aproximadamente 336,3  $\pm$  5 g cada e posterior peneiramento a seco (**Estágio 4**).

Para a análise granulométrica, cerca 336,3 g  $\pm$  5 g amostra foram submetidos à vibração (com Agitador Weg), durante 20 minutos, em peneiras vibratórias da série Tyler de aberturas: 3360  $\mu$ m, 2380  $\mu$ m, 1680  $\mu$ m, 1190  $\mu$ m, 840  $\mu$ m, 590  $\mu$ m, 420  $\mu$ m, 297  $\mu$ m, 210  $\mu$ m, 149  $\mu$ m, 105  $\mu$ m, 74  $\mu$ m, 53  $\mu$ m, 37  $\mu$ m e inferior. Os resultados foram expressos como porcentagem de peso.

Os ensaios de lixiviação com água régia (**Estágio 5**) foram realizados com uma amostra de aproximadamente 0,250 g obtidas pelo peneiramento, em cada faixa granulométrica e em triplicata, por 40 minutos em chapa aquecida, à temperatura de 90 °C e pressão ambiente, com relação sólido-líquido de 1:200, sob agitação magnética. Ao término da lixiviação, o sistema foi filtrado e o extrato lixiviado (líquor metálico) foi encaminhado para os respectivos experimentos.

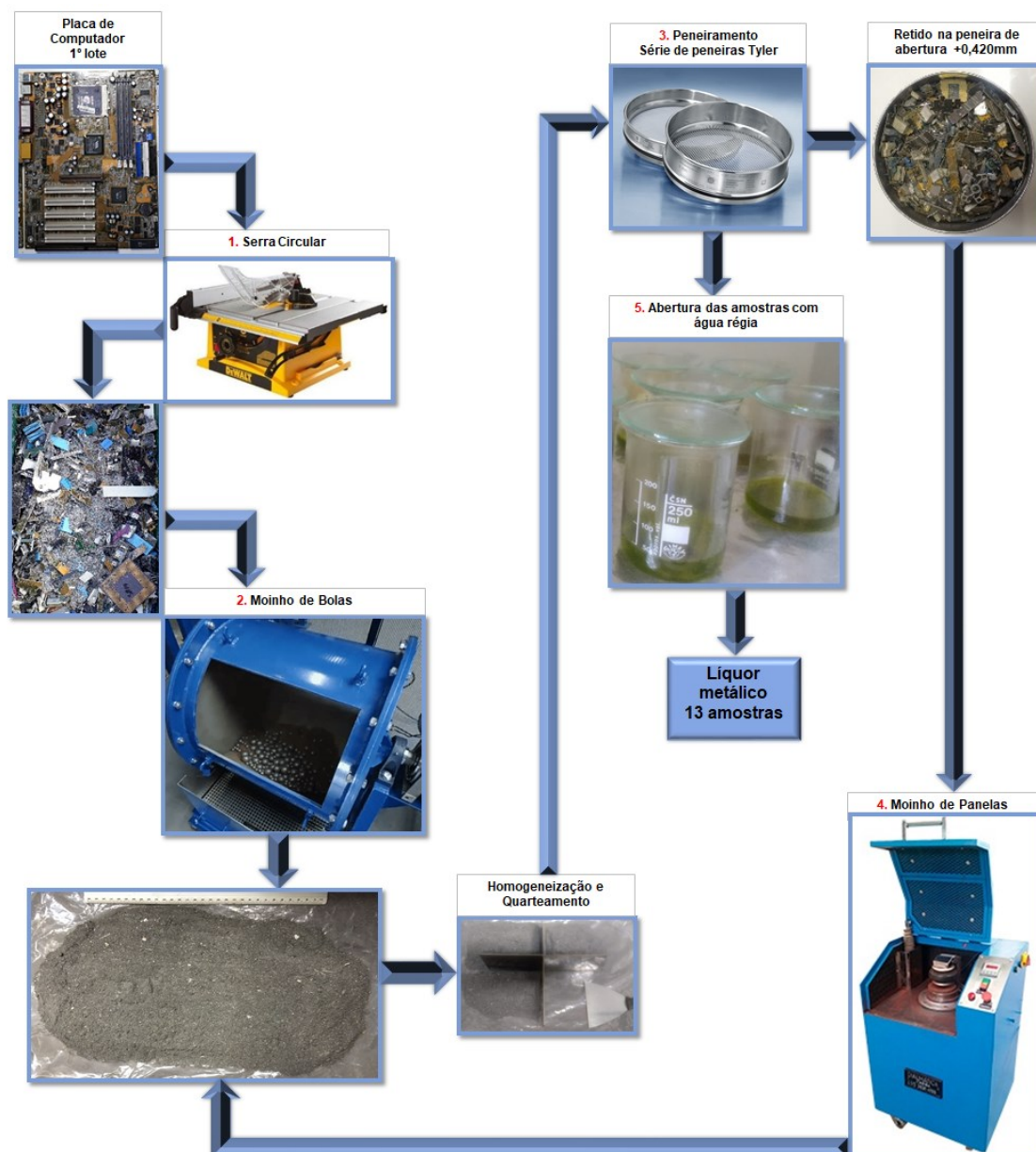


Figura 26: Processos para obtenção do líquido de placa de computador com fragmentação completa PCC <sup>(91,92)</sup>.

O líquido metálico contendo os resíduos não lixiviados resultantes de cada digestão foi filtrado em papel filtro de 7,5 µm de porosidade para separar a fração sólida da líquida. Os sólidos não solúveis, após filtração, foram submetidos à difração de raio X (DRX) em pó e fluorescência de raio X (FRX), a fim de verificar a presença de metais remanescentes no filtro. Todos os extratos lixiviados (13 amostras) foram inicialmente analisados por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), com o objetivo de verificar os metais contidos nas amostras, com ênfase nos íons metálicos Au

(III), Ag I, Pt (IV) e Pd (II). Estas 13 amostras de **PCC** corresponderam as amostras iniciais para realização dos testes de adsorção com nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum, conforme será descrito nos procedimentos para cada experimento. Do mesmo modo, as 13 amostras e a amostra global de PCC foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X e difração de raios X (DRX) em pó (descrição item 3.9).

### **3.8.1.2 Placa de computador com fragmentação após coleta manual (PCM) e obtenção de líquido metálico**

Semelhante ao item anterior, os estágios do 2º lote de placas de computador podem ser verificados na Figura 27, onde ocorreu o desmantelamento (**1º Estágio**). Os circuitos impressos foram removidos usando um soprador de ar quente (450°C e vazão de 500L/min) (GHG 630 DCE, BOSCH) em capela, para fundição da solda, e alicates, para remoção dos componentes. Posteriormente as amostras foram encaminhadas para fragmentação realizada em moinho de painelas (**2º Estágio**), durante 5 minutos, após a moagem obteve-se cerca 01 amostra de  $41,1 \pm 5$  g. O material resultante foi homogeneizado e então submetidas a peneiramento a seco (**3º Estágio**), a fim de separar as alíquotas por faixa de tamanho para posterior digestão das amostras com água régia (**4º Estágio**).

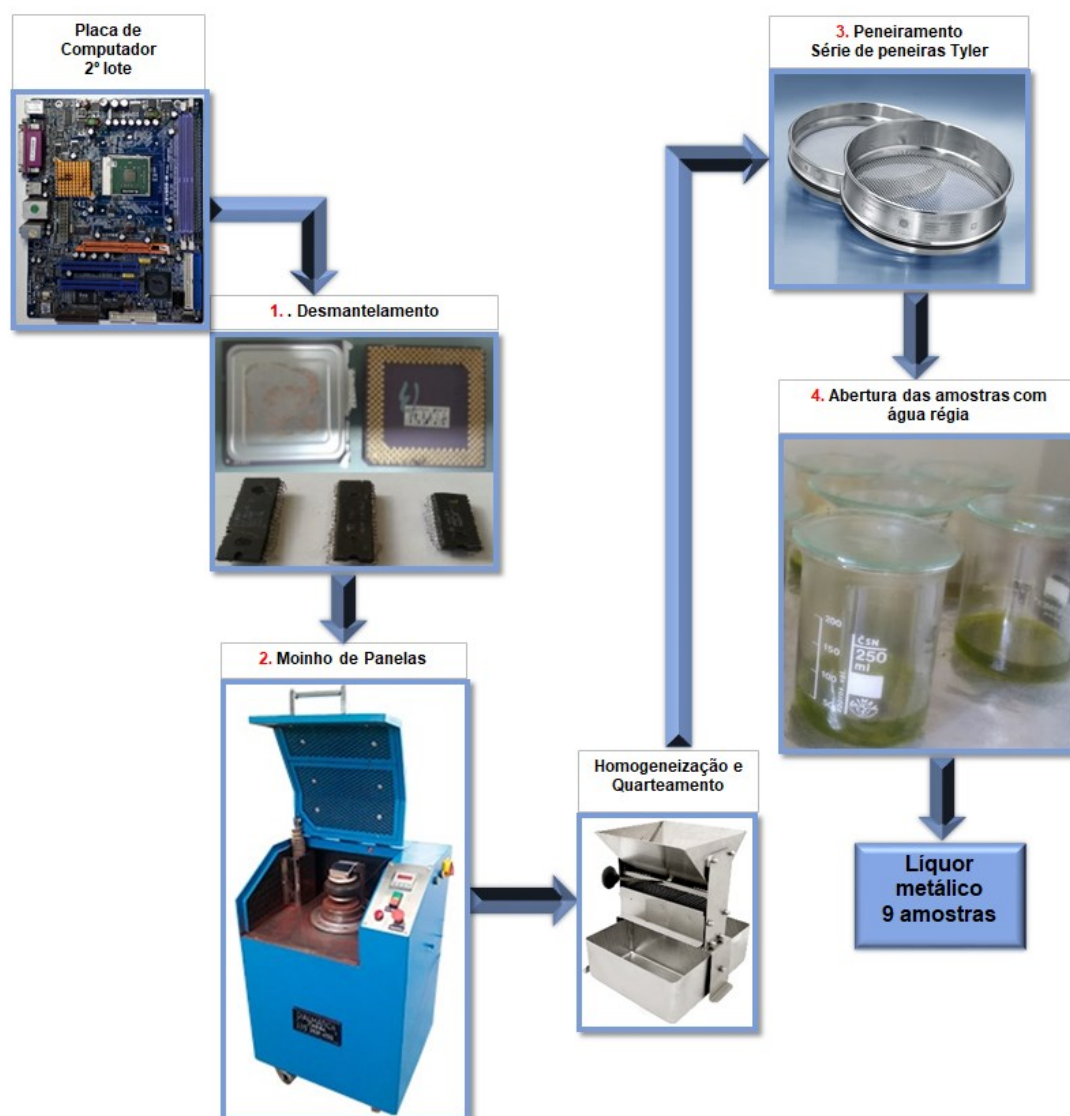


Figura 27: Processos para obtenção do líquido de placa de computador com coleta manual – PCM <sup>(91,92)</sup>.

As frações utilizadas para o peneiramento foram: 590 $\mu$ m, 420 $\mu$ m, 297 $\mu$ m, 210 $\mu$ m, 149 $\mu$ m, 105 $\mu$ m, 74 $\mu$ m, 53 $\mu$ m, 37 $\mu$ m e inferior, um total de 9 amostras.

As mesmas condições para os ensaios de lixiviação com água régia do item anterior foram aplicadas as 9 amostras de placas de computadores após coleta manual **PCM**, onde também irão compor as amostras iniciais para os testes de adsorção com as nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum. Do mesmo inicialmente foram encaminhadas para análise por Espectrometria de Emissão Atômica. Com relação aos demais materiais separados no

desmantelamento, estes não foram danificados durante este processo e mantidos separadamente.

### **3.8.3 Testes exploratórios para separação física (PCC) e (PCM)**

No intuito de separar os materiais não-metálicos, a fim de se obter uma pré-concentração metálica, buscou-se primeiramente realizar uma separação física através dos equipamentos: separador magnético de alta intensidade modelo *Carpacor*, com cerca de 14000 Gs de intensidade e mesa concentradora modelo *Wilfley*, onde utilizou-se 4,00 L/min de água de lavagem, 2,3° de inclinação horizontal, 0,6° de inclinação longitudinal e frequência de 50 Hz . Todos os equipamentos pertencentes ao Departamento de Engenharia de Minas - UFMG.

## **3.9 Caracterização físico-química da Bixina, Urucum e nanofibras de PCL contendo Bixina**

### **3.9.1 Difratomia de Raios X (DRX)**

Os difratogramas de raios-X foram obtidos no equipamento SHIMADZU modelo XRD-7000 X-ray Diffractometer do Departamento de Química da UFMG, utilizando um monocromador de cobre e radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,54051$ , em ângulos de  $2\theta$  variando de 10 a 70 graus e velocidade de varredura de  $2\theta \text{ min}^{-1}$ . Os dados obtidos foram tratados utilizando o programa OriginPro 7.0, OriginLab Corporation.

### **3.9.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)**

Para análise qualitativa dos elementos químicos presentes nas amostras, empregou-se o espectrômetro de fluorescência de raios-X sequencial marca PANALYTICAL (PHILIPS) PW-2400, pertencente ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Engenharia da UFMG (DEMIN/EEUFMG) e os respectivos acessórios de preparação de amostras para análise. Os dados obtidos foram interpretados com o software SemIO PW2452 versão 2.10 fornecido pelo fabricante do

equipamento. As amostras foram prensadas em matriz de ácido bórico na forma de pastilha e levadas ao aparelho para análise. A análise forneceu a composição química qualitativa do material, indicando alguns números atômicos maiores que o Na presentes na amostra.

### **3.9.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram obtidos pelo aparelho *Perkin Elmer Spectrum GX* do Departamento de Química/UFMG. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e analisadas na região entre 4.000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ . Os dados foram tratados pelo programa ACD/SpecManager 6.0, ACDLabs e os espectros foram posteriormente gerados utilizando o programa OriginPro 7.0, OriginLab Corporation.

### **3.9.4 Análise Térmica**

As curvas de TG/DTA foram obtidas através do equipamento DTG60 (Shimadzu, Japão) do Departamento de Química/UFMG. As amostras foram aquecidas a uma razão de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 500  $^{\circ}\text{C}$  sob fluxo de 50  $\text{mL}/\text{min}$  de  $\text{N}_2$ .

### **3.9.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV**

As micrografias das nanofibras de PCL contendo bixina e o urucum foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura Quanta™ 3D FEG FEI com voltagem de aceleração de 20 kV do Centro de Microscopia da UFMG. Antes de se obter as imagens, todas as amostras foram revestidas com uma camada de carbono de espessura de 5 nm. As análises dos diâmetros médios das nanofibras obtidas foram determinadas a partir de 100 medições em 3 micrografias diferentes usando o *ImageJ* software de análise de imagem.

### 3.10 Estudos para remoção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) com nanofibras de (PCL) contendo Bixina e Urucum

Nesta fase, os estudos de adsorção preliminares foram realizados a fim de analisar a aplicabilidade de nanofibras de PCL contendo bixina (**NBix**) e Urucum (**Uru**) para adsorver separadamente os íons Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) em solução aquosa e assim definir as melhores condições para remoção destes metais.

A capacidade de adsorção dos materiais NBix e Uru para os íons metálicos foi avaliada através dos seguintes estudos: tempo de contato, variação da concentração do adsorvato e efeito do pH. Especificamente para o Urucum foi realizado a variação da quantidade do adsorvente (Figura 28).

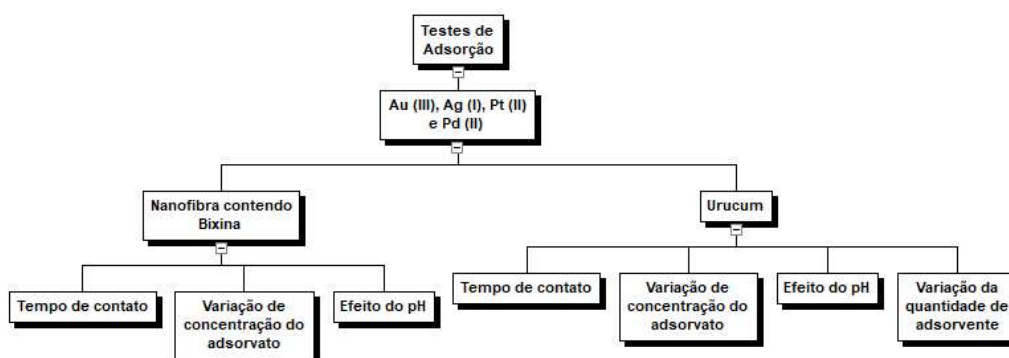


Figura 28: Esquema dos testes de adsorção com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) realizados com nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum

Os materiais NBix e Urucum que apresentaram melhores propriedades de adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) de pó, espectrometria de fluorescência de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise térmica.

Para os testes realizados com Urucum foram pesadas cerca de 10mg das amostras preparadas conforme item 3.3 em tubos do tipo falcon de 15 mL, depois foram adicionadas 10 mL das soluções Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). As soluções foram deixadas sob agitação por 50 rpm, em agitador horizontal termostático, a temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) por 24 horas. Após o tempo de contato os tubos foram centrifugados por 10 min a 2000 rpm, o pH das soluções foi monitorado pelo medidor de pH *Tecnopon* mPA-210 MS.

Depois da etapa de centrifugação sobrenadante foi usado para quantificação dos metais e o material sedimentado foi colocado em filtros para posterior análise. Para os testes realizados com as Nbix foi cortado um pedaço de 2,0 cm x 2,5 cm da nanofibra preparada conforme item 3.2. Posteriormente foram imersas em recipientes acrílicos de 10mL e colocadas em contato com 7 mL das soluções que continham cada elemento metálico de interesse, sem agitação e em temperatura de aproximadamente 25 °C. Em ambos os estudos, as concentrações e os tempos foram determinados de acordo com a necessidade de cada experimento, a fim de determinar as condições ideais. Para o sistema otimizado as nanofibras de PCL contendo bixina e o urucum contendo os elementos metálicos de interesse foram caracterizadas.

### **3.10.1 Estudos do tempo de contato**

Os tempos em que os materiais adsorventes Nbix e Uru separadamente, estiveram em contato com as soluções metálicas foram 1, 4, 24, 48 horas, nas concentrações de 10mg/L para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e 100mg/L para o Pd (II). Estas concentrações foram assim definidas para os testes em função do melhor limite de detecção da espectroscopia de absorção atômica de chama. Após as condições experimentais estabelecidas para remoção metálica no item 3.10 e decorrido os tempos de sorção para cada amostra metálica, a solução foi separada do material adsorvente para ser analisada no espectrômetro de absorção atômica de chama. A fim de otimizar a remoção dos metais, os tempos de contatos foram determinados a partir das análises dos testes realizados por Castro, 2017 com nanofibras de PCL contendo bixina para remoção de ouro <sup>(90)</sup>. A temperatura considerada foi 25°C próxima à temperatura ambiente brasileira, sendo uma vantagem para um futuro sistema em larga escala.

### 3.10.2 Estudos da variação do adsorvato

Soluções de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) foram preparadas em diferentes concentrações de acordo com a Tabela 12, utilizando-se água deionizada. Efetuou-se a medida do pH das soluções que apresentaram valores em torno de (2-2,5). A partir das concentrações estabelecidas, as soluções metálicas foram colocadas em contato com os materiais adsorventes Nbix e Uru. O valor do tempo de contato foi igual ao já otimizado (24 horas) a 25,0 °C. Decorrido o tempo de contato as amostras de adsorvente foram separadas da solução conforme item 3.10 e encaminhadas para análise no espectrômetro de absorção atômica de chama.

Tabela 12: Concentração dos adsorvatos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II)

Experimentos	Concentrações (mg/L)			
	Au (III)	Ag (I)	Pt (IV)	Pd (II)
1	2	2	10	20
2	4	4	20	40
3	6	6	30	60
4	8	8	40	80
5	10	10	60	120

### 3.10.3 Estudos do efeito do pH

O pH pode influenciar significativamente os efeitos da solubilidade, especiação e capacidade de adsorção de metais e seus diferentes valores podem ser atribuídos à natureza das interações químicas de cada componente existente no sistema <sup>(93)</sup>. Diversos fatores interferem no desempenho da adsorção dos metais e o pH possui um papel importante, pois pode influenciar a sorção dos íons metálicos pela competição entre o metal e os íons H<sup>+</sup> pelos sítios ativos. Dentre os quais a distribuição de carga superficial do adsorvente e o comportamento dos metais em solução <sup>(94)</sup>.

Visando estudar o comportamento de adsorção dos íons metálicos em diferentes pHs para a determinação do pH ótimo do estudo, foram conduzidas reações em solução tampão com pHs variando de 2,0 a 8,0, utilizando-se tampões McIlvaine <sup>(85)</sup> e tampão pH 10,0, segundo farmacopéia brasileira <sup>(87)</sup>. As amostras de Nbix e Uru foram deixadas em contato com as soluções

tampões individuais nas respectivas concentrações de: 10mg/L para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e 100mg/L para o Pd (II), durante 24 horas a 25,0°C, mantendo-se as condições de ensaio descritas anteriormente no item 3.10. O pH das soluções iniciais e finais foram medidos com pHmetro *Tecnopon* mPA-210 MS.

### **3.10.4 Estudos da variação da quantidade de Urucum**

Para determinação da influência da quantidade de Urucum na remoção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), o Uru foi pesado em diferentes massas (10mg, 25mg, 50mg, 100mg e 200mg) a fim de se obter a máxima remoção dos metais em solução. Cada massa de biossorvente foi colocada em contato com as soluções metálicas nas concentrações de 10mg/L para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e 100mg/L para o Pd (II) por 24 horas a temperatura de 25,0 °C. Estas soluções apresentaram pH entre (2-2,5). Em seguida, os analitos foram tratadas conforme item 3.10 e enviados para espectroscopia de absorção atômica de chama.

### **3.10.5 Cinética de adsorção**

Nos estudos de cinética de adsorção, foi avaliada influência do tempo de contato da nanofibra contendo Bixina e o Urucum, conforme procedimentos estabelecidos no item 3,10, com as soluções metálicas nas concentrações de 10mg/L para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e 100mg/L para o Pd (II), no intervalo de 60 a 5760 minutos. Os estudos foram executados com o material otimizado no valor de pH, a 25,0°C e concentração da Bixina e Urucum. Os mesmos parâmetros também foram utilizados nos testes para compor a isoterma de adsorção que será descrito a seguir. Após obter o gráfico de cinética de adsorção, foi testado qual modelo cinético melhor descreve os dados. Foram testados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, através do programa Origin 9,0.

### 3.10.6 Isoterma de adsorção

Para determinação das isotermas os procedimentos experimentais foram realizados conforme item 3.10 e as soluções metálicas foram preparadas em diferentes concentrações conforme Tabela 13, de acordo com o melhor limite da espectrometria de absorção atômica com chama, com a utilização de água deionizada em pH otimizado e tempo de deposição de 24 horas. Após o tempo de sorção, foi retirado o adsorvente das soluções para posterior análise.

Tabela 13: Concentrações das soluções metálicas Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) para determinação das isotermas de adsorção

Experimentos	Concentrações (mg/L)			
	Au (III)	Ag (I)	Pt (IV)	Pd (II)
1	0,10	0,10	10,00	30,00
2	0,20	0,20	12,00	40,00
3	0,30	0,30	16,00	50,00
4	0,50	0,50	18,00	60,00
5	2,00	2,00	20,00	70,00
6	3,00	3,00	25,00	80,00
7	4,00	4,00	30,00	90,00
8	5,00	5,00	40,00	100,00
9	6,00	6,00	50,00	120,00
10	10,00	10,00	60,00	140,00

### 3.11 Quantificação dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) por espectrometria de absorção atômica com chama

Com o objetivo de conhecer a quantidade de metal adsorvida após o contato com a nanofibras de PCL contendo bixina e o urucum em todos os experimentos realizados neste trabalho foi usado o espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN AA240FS com atomizador por chama (FAAS) do Departamento de Química da UFMG afim de quantificar os metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). O tratamento dos dados foi realizado com o software ORIGIN® 7.0.

Para verificação do desempenho deste método, foi determinado os limites de detecção (LD's) e os limites de quantificação (LQ's) para os metais que foram obtidos com o cálculo do desvio padrão de 3 amostras brancas com a inclinação da curva de calibração, de acordo com a equação 9 e equação 10 respectivamente <sup>(95)</sup>.

$$LD = \frac{3SBr}{m} \quad \text{Equação 9}$$

$$LQ = \frac{10Sbr}{m} \quad \text{Equação 10}$$

Em que  $Sbr$  é o desvio padrão das medidas do branco e  $m$  é a inclinação da curva de calibração. A Tabela 14 apresenta as especificações utilizadas no espectrômetro de absorção atômica.

Tabela 14: Especificações do espectrômetro de absorção atômica para determinação dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II).

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Largura da fenda (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Tipo de Chama	Fluxo (L/min)
Au (III)	242,80	1,00	10,00	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13,50 / 2,00
Ag (I)	328,10	0,50	5,00	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13,50 / 2,00
Pt (IV)	265,90	0,20	10,00	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11,00 / 6,63
Pd (II)*	247,60	0,20	7,50	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13,50 / 1,90

\*As leituras para o Paládio foram realizadas com a lâmpada de Chumbo, uma vez que os comprimentos de onda são equivalentes.

O tempo de leitura para cada metal foi de 1,5 s.

Todas as leituras realizadas neste trabalho foram realizadas em triplicata (n = 3).

Para obter a porcentagem de remoção das espécies metálicas foi utilizada a equação 10 descrita a seguir

$$\%R = \frac{C_o - C_f}{C_o} * 100 \quad \text{Equação 11}$$

sendo:

$\%R$  = Porcentagem de remoção das espécies metálicas em (%)

$C_o$  = Concentração inicial do metal em (mg/L)

$C_f$  = Concentração final do metal em (mg/L)

### 3.11.1 Aplicação dos biossorventes em águas residuais de barragem de rejeito de ouro

No intuito de utilizar os adsorventes Nbix e Uru para remoção de Au (III) em águas residuais de barragens de rejeitos de ouro, foram utilizadas amostras reais de duas mineradoras que possuem barragem de rejeito de ouro (Barragem de Rejeito 01 e 02). Inicialmente, foi identificado nas barragens 01 e 02 os elementos presentes em suas águas residuais com os respectivos teores dos metais Cr (III), Fe (II), Al (III), Mg (II), Mn (II), Sn (IV), Pb (II), Zn (II), Cu (II), Ca (II), Ni (II), Au (III), Ti (II), Cd (II), Co (II), Pd (II), Pt (IV), Eu (III), Ag (I), por espectroscopia de absorção atômica de chama, em todos os pontos estabelecidos anteriormente.

Com o propósito de conhecer o efeito da matriz, foram realizados dois estudos para cada barragem de rejeito (01 e 02) para cada ponto coletado.

**1º Estudo** – Aplicação dos adsorventes, nas condições ideais diretamente sobre as águas de residuais de barragem rejeito “*in situ*”.

**2º Estudo** – Aplicação dos adsorventes sob as condições anteriormente otimizadas em pH 2. Em todos os ensaios, utilizou-se uma mistura de água de barragem “*in situ*” e solução tampão pH 2, 1:1. Essas soluções foram colocadas em contato com os adsorventes Nbix e Uru, por aproximadamente 48 horas, em temperatura de 25°C nas condições experimentais estabelecidas no item 3.10.

### 3.11.1.1 Amostragem das águas residuais da Barragem de Rejeito de ouro 01

Na barragem de rejeito de ouro 01, localizada no estado de Minas Gerais, foram coletados 05 pontos amostrais em torno da barragem de rejeito de ouro. Para cada ponto foram retiradas 03 amostras de 01L cada, para compor a amostragem. A Figura 29, apresenta a localização destes pontos.



Figura 29: Localização dos pontos (PT1, PT2, PT3, PT4, PT5) na barragem 01, onde foram coletadas amostras para os ensaios. Fonte: (Google Earth)

A distribuição espacial da coleta dos pontos de amostragem (Ponto 1 a 5) ao longo da barragem é apresentada na Figura 30.



Figura 30: Distribuição espacial da coleta das 05 amostras ao longo da barragem de rejeito de ouro 01. Fonte: Foto Autora)

A concentração e distribuição de elementos químicos dissolvidos nas águas residuais de barragens, dentre eles metais nobres, efluentes químicos e metais pesados, dependem da composição geoquímica da jazida mineral ao qual foi proveniente, aditivos químicos usados no processamento mineral (hidrometalurgia) e em alguns casos componentes explosivos usados em operações de detonação. Além disso, outros fatores influenciam como a localização da fonte de descarga do rejeito e do transporte escalar do fluxo das águas residuais, que diminui ao longo da direção desse fluxo <sup>(96)</sup>.

A partir das amostras coletadas nos pontos de 1 a 5, foi realizado a análise da concentração dos 19 elementos nas águas residuais das barragens de rejeito de ouro 01, por espectroscopia de absorção atômica.

O esquema para identificação das amostras pode ser verificado na Figura 31, abaixo:

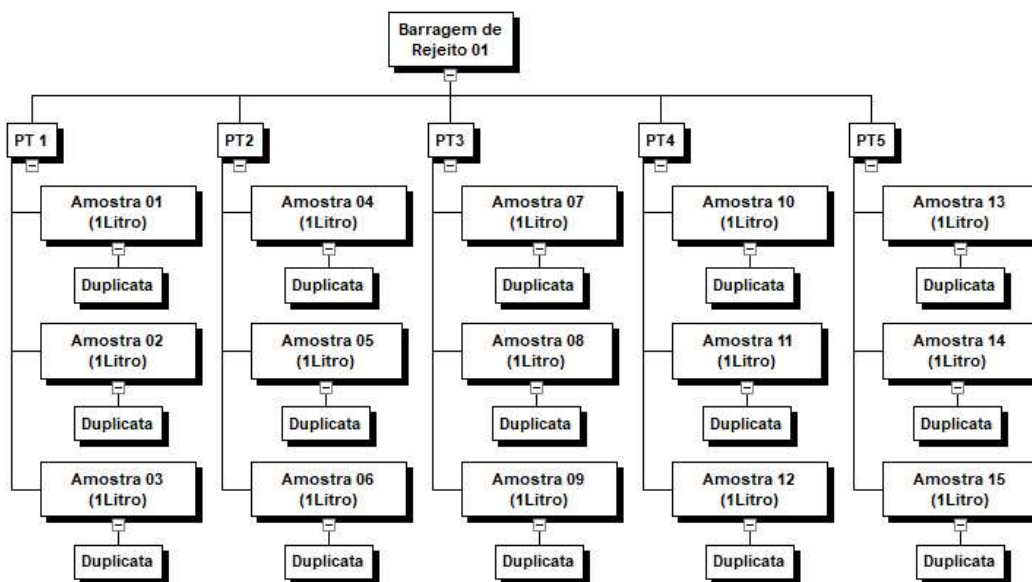


Figura 31: Esquema de identificação das amostras de águas residuais da Barragem de Rejeito 01

### 3.11.1.2 Amostragem das águas residuais da Barragem de Rejeito de ouro 02

Na barragem de rejeito de ouro 02, localizada no estado da Bahia, foram coletadas amostras em dois pontos distintos (PR) denominado Percolato e (DR) Dreno, localizados na parte de descarga da barragem, conforme Figura 32. Para estes pontos, também foram coletadas 03 amostras de 01L cada, sendo (1A-1C) para PR e (2A-2C) DR. A partir das amostras de águas residuais coletadas nesses pontos, foi realizado a análise da concentração dos elementos identificados no item 3.11.1, por espectroscopia de absorção atômica.



Figura 32: Localização dos 02 pontos (DR e PR), onde foram coletadas as amostras da barragem de rejeito 02. Fonte: (*Google Earth*)

As amostras desta barragem estão identificadas no esquema a seguir:

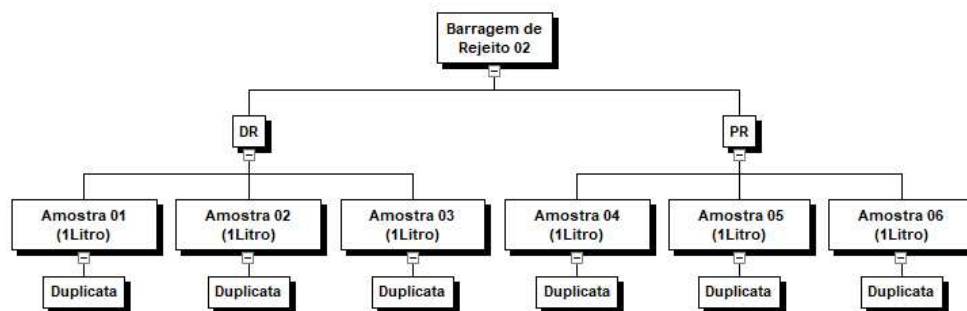


Figura 33: Esquema de identificação das amostras de águas residuais da barragem de Rejeito 02. Fonte: (Autora)

### 3.11.1.3 Amostragem das águas residuais do Rejeito de Garimpo de Ouro GR1 e GR2

As amostras de águas residuais são provenientes de um garimpo de ouro localizada na região central de Minas Gerais, onde utiliza-se a Jigagem como técnicas de concentração física. O processo de Jigagem se baseia na diferença de densidade entre as partículas, comumente utilizado para ouro em faixas granulométricas maiores que 1# (25,4mm) e 150# (106  $\mu\text{m}$ ). As amostras foram coletadas do *overflow* (GR1) e *underflow* (GR2). Após o recebimento das amostras todos os testes foram realizados em triplicata. A partir das amostras coletadas nos pontos de GR1 e GR2, foi realizado a análise preliminar da concentração de 19 elementos, Ni (II), Au (III), Cu (II), Ca (II), Mg (II), Fe (II), Al (III), Zn (II), Pb (II), Co (II), Cr (III), Cd (II), Ag (I), Pd (II), Mn(II), além de Pt (IV), Ti (II), Sn (IV) e Eu (III) por espectroscopia de absorção atômica.

Ademais, foram realizadas também análise de mercúrio através de um método quantitativo de precisão, o analisador direto de mercúrio Direct Mercury Analyzer ® (DMA-80 TRICELL, Milestone, Itália). O DMA-80, permite realizar análises de mercúrio direta de amostras sólidas e líquidas e não requer nenhum pré-tratamento das alíquotas. As amostras são decompostas termicamente por aquecimento controlado, com posterior detecção por espectrometria de absorção atômica a 253,65 nm. O valor do Hg total, pode ser calculado a partir da quantidade de Hg medido (ng) e a massa da amostra (g), e o resultado expresso em ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da adsorção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) e caracterização dos adsorventes nanofibra de PCL contendo Bixina e Urucum. Avalia-se a capacidade de adsorção destes materiais a partir da máxima remoção encontrada para estes metais. Apresentam-se também os resultados obtidos nos estudos realizados ao se utilizar os adsorventes para remoção de Au (III) em águas residuais de barragem de rejeito contendo ouro e na tentativa de recuperação de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) no líquido metálico obtido através da lixiviação com água régia das placas de computadores.

### 4.1 Caracterização dos adsorventes

A caracterização das nanofibras de PCL contendo bixina e o urucum são apresentadas a seguir:

#### 4.1.1 Análise Térmica

Na Figura 34 estão apresentadas as curvas de TG/DTG para a Bixina e o Urucum. Analisando a curva TG da Bixina, verifica-se um patamar de estabilidade térmica entre 100°C – 175°C, seguindo de uma segunda perda de massa em 215°C, essa alta estabilidade térmica pode ser atribuída a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares <sup>(97)</sup>.

Para o a curva de TG do Urucum observa-se que o Urucum sofreu uma perda de massa constante desde o início da análise, com um máximo de degradação em aproximadamente 478°C. Segundo *Scotter, et.al* <sup>(98,99)</sup> a primeira degradação entre 30°C - 213°corresponde a desidratação e a segunda 341°C a 478°C corresponde a decomposição térmica.

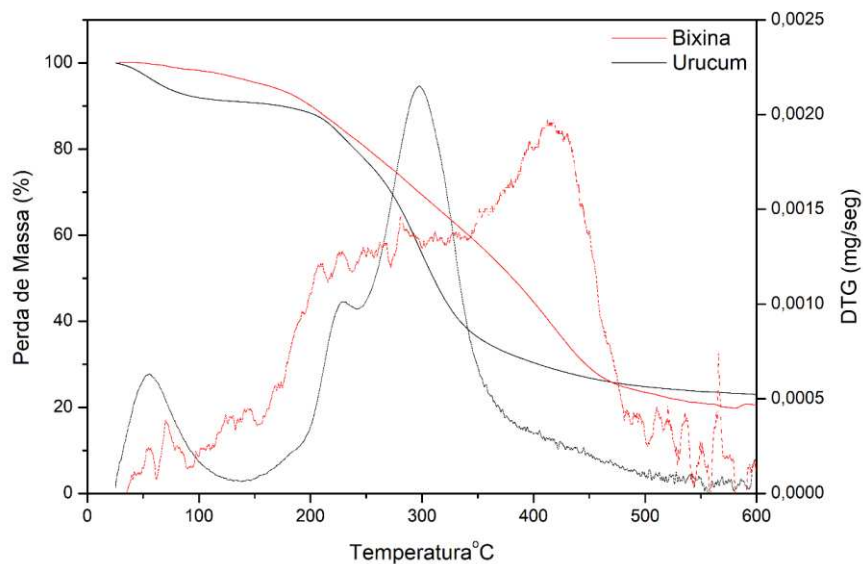


Figura 34: Curvas TG/DTG Bixina e Urucum

Tabela 15: Perda de massa da Bixina e Urucum

Amostra	Perda de massa (%)
Urucum	80,30
Bixina	79,47

#### 4.1.2 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X em pó para a Bixina e o Urucum são apresentados na Figura 35.

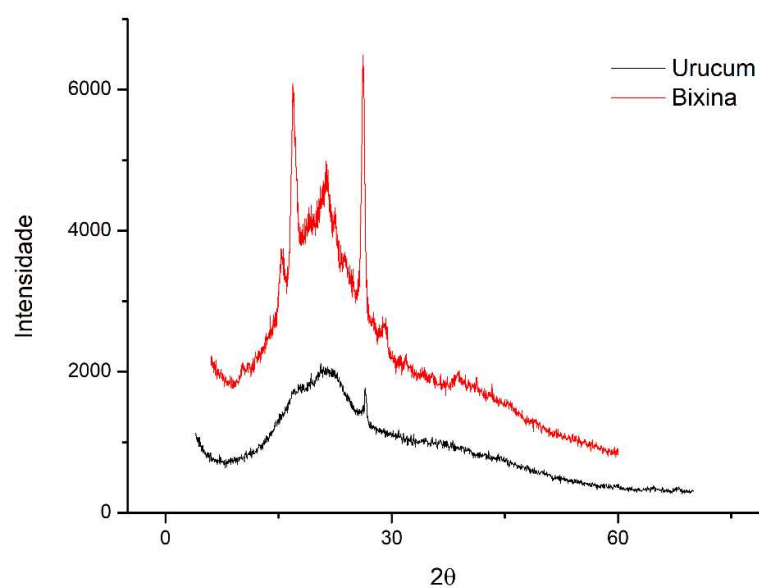


Figura 35: Difratograma de raios-X (DRX) da molécula de Bixina e Urucum, em pó.

Analisando o difratograma de raios X da Bixina, pode-se observar que a molécula apresenta um comportamento semi-cristalino, tendo linhas intensas de  $16,91^\circ$  e  $21,39^\circ$  e um pico de intensidade relativa máxima em  $2\theta = 26,18^\circ$  <sup>(100)</sup>. Não se tem relatos na literatura do perfil de raios X de pó para a Bixina, devido a isso não é possível fazer uma comparação. No difratograma de raios X de pó do Urucum Figura 35, verifica-se um caráter tipicamente amorfo semelhante ao observado por Lima <sup>(101)</sup>. Além disto, observa-se o mesmo pico  $2\theta = 26,18^\circ$  encontrado na Bixina, porém com menor intensidade.

#### 4.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de (FTIR) da Bixina e Urucum são apresentados na Figura 36 (a-b). No espectro da Bixina, observa-se bandas atribuídas aos grupos funcionais principais (ácido e éster) estão de acordo ao reportado por Lorand et. al <sup>(102)</sup>.

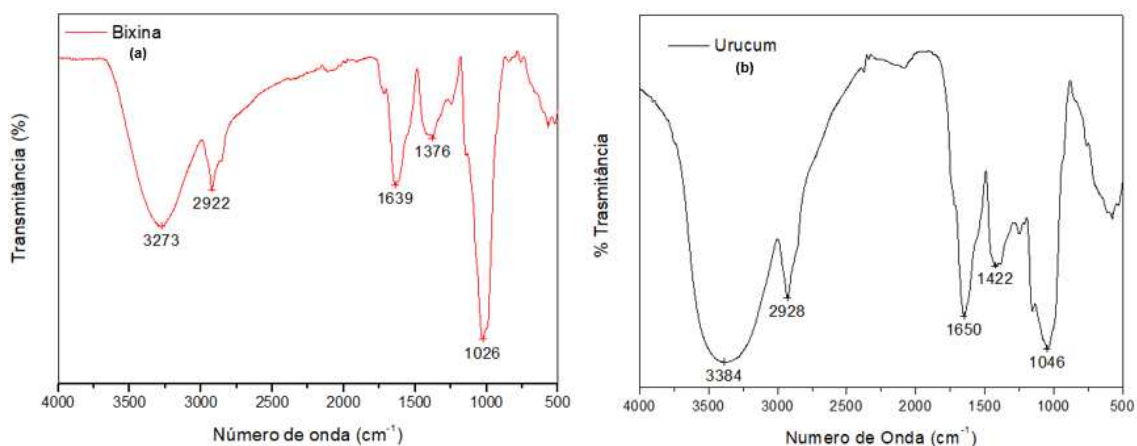


Figura 36 (a-b): Espectros de FTIR da (a) Bixina e (b) Urucum.

Analisando o espectro da bixina verifica-se duas bandas características com estiramentos  $-C=O$ , a menor delas em torno de  $1639\text{ cm}^{-1}$  que correspondente ao ácido carboxílico conjugado e a maior em torno de  $1710\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao éster insaturado conjugado <sup>(102)</sup>. Da mesma forma, o espectro apresenta ainda uma banda larga em  $3273\text{ cm}^{-1}$  associada ao  $-OH$  que correspondem as ligações de hidrogênio intermoleculares. Adicionalmente observa-se bandas  $1376\text{ cm}^{-1}$  atribuído a modos de vibração  $C-O$  e em  $1026\text{ cm}^{-1}$  a  $C-O-C$ .<sup>(97, 102)</sup>

No espectro do urucum Figura 36 (b) a análise pode ser feita com base na estrutura molecular da bixina e em estruturas típicas de taninos hidrolisados identificados em sementes de Urucum por Lima et.al <sup>(101)</sup>. A banda intensa e larga, localizada em torno de  $3384\text{ cm}^{-1}$ , pode ser associada a estiramentos do grupo -O-H. Em torno de  $2928\text{ cm}^{-1}$  são observadas bandas que podem estar associadas a vibrações de grupos -CH. Vibrações de grupos -C=C de anéis aromáticos da molécula de tanino podem ser associadas a bandas observadas entre  $1650$  e  $1422\text{ cm}^{-1}$  <sup>(97)</sup>.

#### 4.1.4 Determinação da área de superfície e tamanho de poro do Urucum

A análise de área superficial específica e tamanho de poros foram determinadas através das medidas de isotermas de adsorção, que permitiu o uso do método BET e BJH respectivamente.

A isoterma de adsorção e dessorção, obtidas por BET para o Urucum, está representada na Figura 37. Analisando a curva pode ser verifica-se uma amostra típica com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, exibindo isoterma do tipo IV onde a condensação capilar é acompanhada de histerese, sendo que a formação de multicamadas de adsorção é possível, porém limitada a dimensão das porosidades do material <sup>(103)</sup>. A área superficial encontrada foi de  $4\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e o diâmetro dos poros encontrado de  $35\text{ \AA}$ .

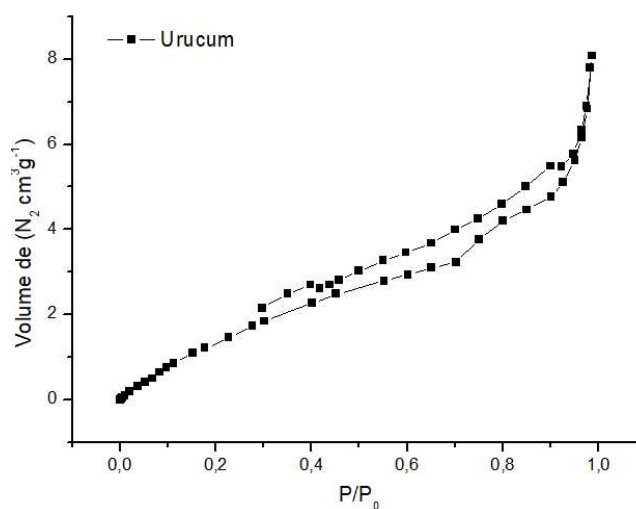


Figura 37: Isotermas de adsorção obtidas por BET para o Urucum

#### 4.1.5 Determinação do potencial Zeta do Urucum por espalhamento de luz

Os valores encontrados de potencial zeta estão expressos na Tabela 16. Nas faixas de pH (2,00 a 10,00) o potencial zeta das partículas foram negativos a partir do ponto isoelétrico (ponto de carga zero) pH= 2,61, conforme Figura 38, onde variou do valor máximo ( $0,93 \pm 0,53$  mV) ao valor máximo negativo ( $-5,23 \pm 0,54$  mV).

De fato, a carga e o valor do potencial zeta do Urucum podem variar de acordo com o pH e a condutividade do meio <sup>(100)</sup>.

Tabela 16: Valores do potencial zeta em pH (2,00 a 10,00)

pH	potencial zeta (mV)	Desvio
2,00	0,93	0,53
4,00	-2,15	0,60
6,00	-4,72	0,53
8,00	-5,02	0,28
10,00	-5,23	0,54

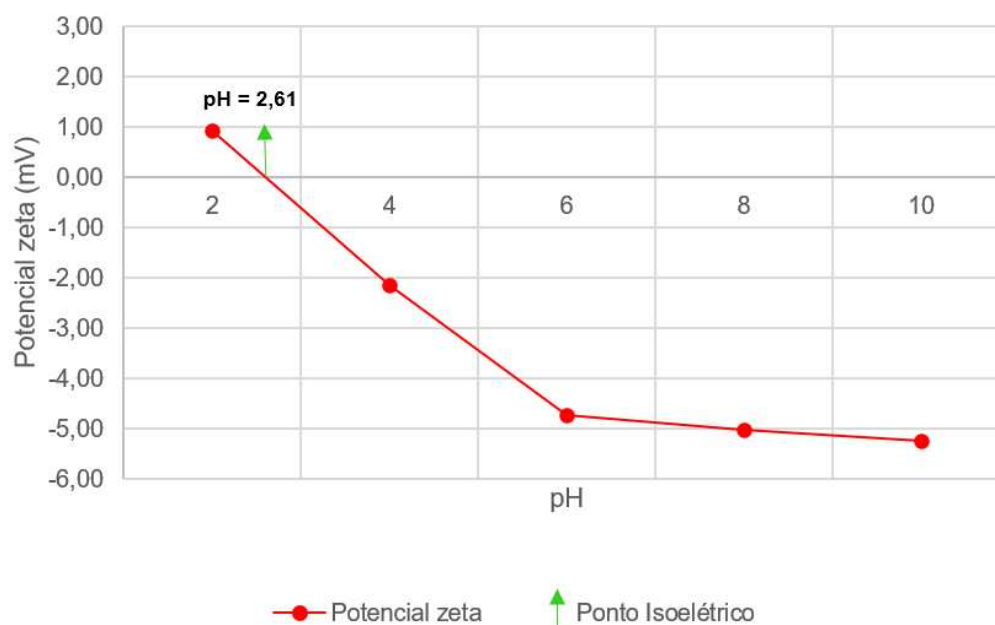


Figura 38: Potencial zeta do Urucum condicionado com água destilada

#### 4.1.6 Determinação do ângulo de contato da nanofibra de PCL contendo Bixina

A molhabilidade do material pode ser determinada a partir da medida do ângulo de contato de uma gota de água com a superfície da nanofibra, permitindo analisar a hidrofília relativa da superfície da nanofibra. Uma gota de água em superfícies hidrofílicas tende a se espalhar e em superfícies hidrofóbicas, tende a manter sua forma esférica. Dessa maneira, quanto maior o ângulo de contato, mais hidrofóbica é a superfície <sup>(104)</sup>.

A Figura 39, demonstra claramente o grau de hidrofobicidade na nanofibra de PCL contendo Bixina. O ângulo de contato da gota de água com a superfície da nanofibra após 1 segundo e 1 minuto de contato, foi de aproximadamente 78°.

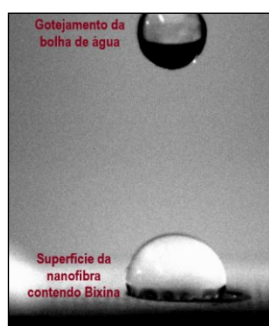
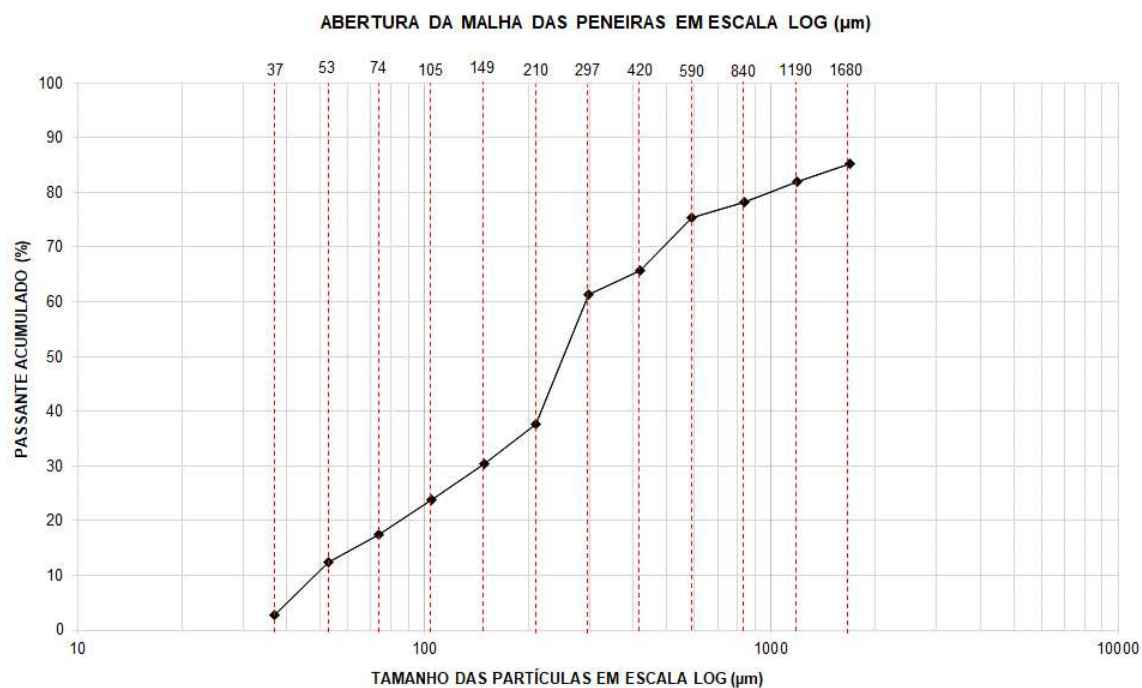


Figura 39: Imagem da absorção de uma gota de água com a superfície da nanofibra de PCL contendo Bixina.

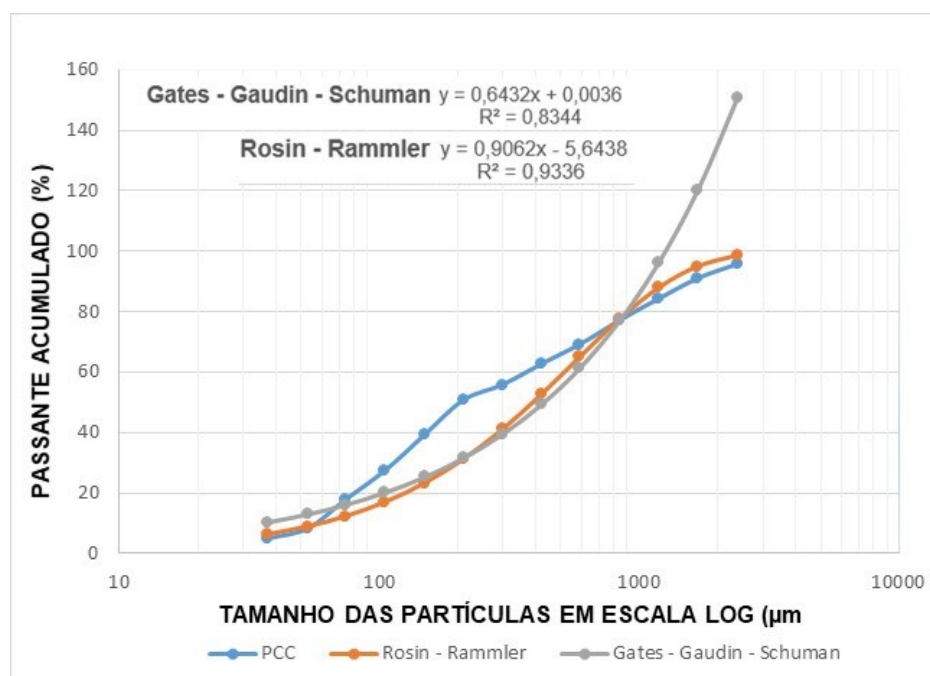
## 4.2 Caracterização das Placas de Computadores

### 4.2.1 Análise granulométrica

Na Figura 40 (a-b) verifica-se a distribuição granulométrica do material fragmentado das placas de computadores e sua comparação com os modelos Gates-Gaudin-Schumann e Rosin Rammler para as placas de computadores PCC e PCM respectivamente <sup>(105,106,107)</sup>.

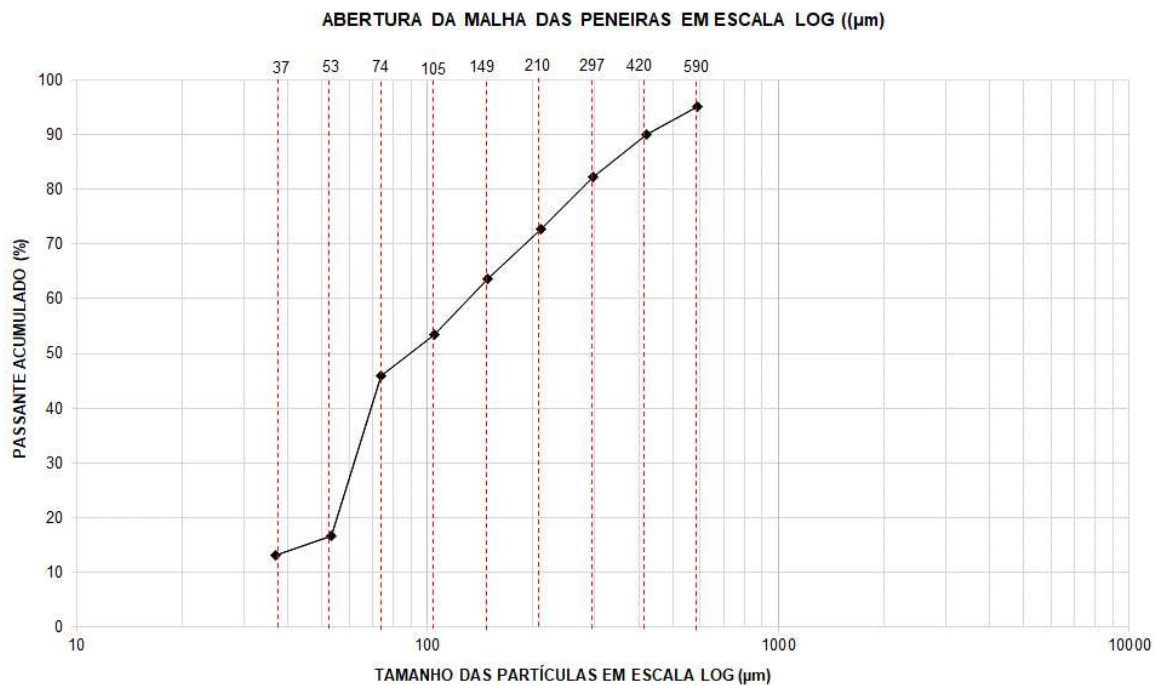


(a)

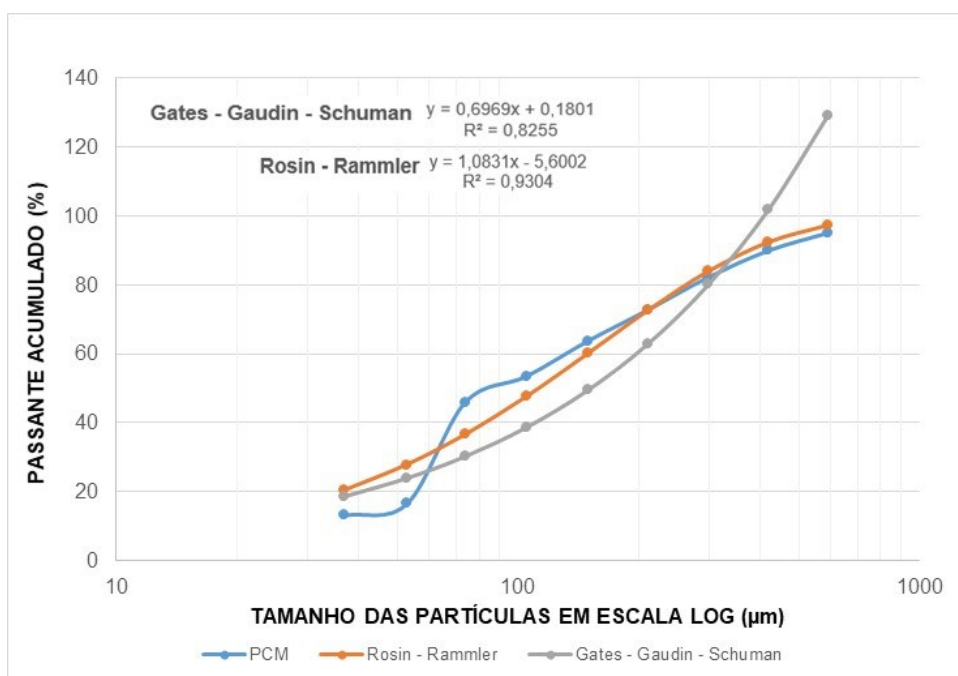


(b)

Figura 40 (a-b): Análise Granulométrica 1º Lote (PCC); (b) Comparação com os modelos Gates-Gaudin-Schumann e Rosin Rammler (PCC) <sup>(105,106,107)</sup>.



(a)



(b)

Figura 41(a-b): Análise Granulométrica 2º Lote (PCM); (b) Comparação com os modelos Gates-Gaudin-Schumann e Rosin Rammler (PCM)<sup>(105,106,107)</sup>.

Os gráficos das Figuras 40 e 41 demonstram que a distribuição granulométrica pode ser descrita matematicamente pelas equações de Gates-

Gaudin-Schumann e Rosin Rammler <sup>(105,106,107)</sup>, visto que as linearizações realizadas resultaram em coeficientes de correlação,  $R^2$ , maiores que 0,80.

O modelo de distribuição granulométrica que teve maior adequação aos resultados da (PCM) e (PCC) foi de Rosin-Rammler que melhor se ajusta à distribuição global da amostra. Neste modelo matemático verifica-se que para a (PCM) na abertura da peneira de 297 $\mu$ m teve 83,92% do material passante e na amostra real 82,24%, um erro admissível de 2,02%. Enquanto para a (PCC) de acordo com o modelo na abertura da peneira de 1190 $\mu$ m deixa-se 88,04% do material ao passo que na amostra real foi de 86,31%, com erro de 1,97%.

Com o objetivo de facilitar a recuperação dos metais, a cominuição possibilitou a liberação dos materiais (metálicos e não-metálicos) das placas de computadores <sup>(108)</sup>. Após a fragmentação as amostras foram enumeradas a partir das frações mais finas a mais grosseira, de acordo com a série de peneira *U.S. Tyler Company* <sup>(108)</sup>. Dentre as faixas granulométricas utilizadas temos:

Tabela 17: Identificação das amostras de PCC e PCM por faixa granulométrica

Dimensões		Quantidade de Amostras	
<u>Mersh (#)</u>	mm	1º Lote - PCC	2º Lote- PCM
<b>-400</b>	-0,037	01	01
<b>400</b>	0,037	02	02
<b>270</b>	0,053	03	03
<b>200</b>	0,074	09	09
<b>140</b>	0,105	05	05
<b>100</b>	0,149	06	06
<b>70</b>	0,210	07	07
<b>50</b>	0,297	08	08
<b>40</b>	0,42	09	09
<b>30</b>	0,59	10	-
<b>20</b>	0,84	11	-
<b>16</b>	1,19	12	-
<b>12</b>	1,68	13	-

#### 4.2.2 Testes exploratório para separação física (PCC) e (PCM)

Na tentativa de separação física e pré-concentração metálica, não foi possível a separação efetiva destes materiais, uma vez que os mesmos se encontram em faixas granulométricas pequenas, como pode ser visto no item 4.2.1. A imagens dos ensaios realizados estão demonstradas na Figura 42 e 43 a seguir:



Figura 42: Ensaio mesa concentradora modelo *Wilfley* e material concentrado obtido

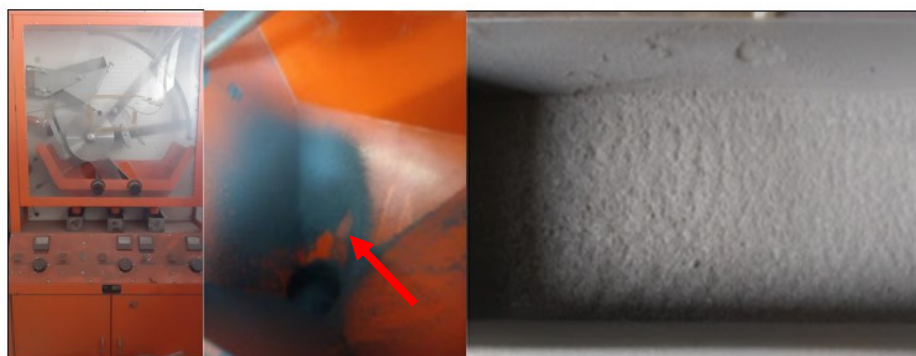


Figura 43: Ensaio separador magnético de alta intensidade modelo *Carpacor* e material concentrado obtido

#### 4.2.3 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

Com o intuito de conhecer os elementos existentes em cada fração granulométrica, os mesmos foram identificados por FRX. Na Tabela 18 (a-b) são apresentados a interpretação das proporções de cada elemento em função das intensidades obtidas para cada um.

Tabela 18 (a-b): Elementos identificados por FRX e proporção estimada  
(a) PCC; (b) PCM.

(a)

Elementos identificados - (PCC)			
Amostras	Maior proporção	Proporção média a baixa	Traços
1	Cu, O, Br	Fe, Si, Al, Ca, Zn, Cr	Na, Pb, Ni, Ac, Ti, P, K, Cl, S, Mn
2	Si, O, <b>Ag</b> , Cl	Fe, Br, Rb,	Zn, Ni, Cr, Ti, Ca, S, P, Na
3	Si, Al, O	Cu, Fe, Ca, Zn, Cr, Cl, S, Ru, Br	Na, Pb, Sn, Ac, Ni, Ti, P, Ba, Mn
4 a 11	Cu, Si, Al, O	Cu, Fe, Ca, Zn, Cr, Cl, S, Ru, Sn	Na, Pb, Ac, Ni, Ti, P, Ba, Mn
12	Cu, Si, Al, O, Br	Zn, Fe, Ca, Ni, Cr	Pb, Ac, Ti, P, K, Cl, S, Mn, Sb, Ru
13	O, Br, <b>Ag</b>	Fe, Ca, Ni, Zn, Cr, Ti, P, S, Sb, Rb,	Na, Pb, Ac, Ni, Ti, P, Ba, Mn
14	Cu, Si, Al, O	Cu, Fe, Al, Ca, Zn, Cr, Cl, S, Ru, Sn, <b>Ag</b>	Na, Pb, Ac, Ni, Ti, P, Ba, Mn, <b>Au</b>
15	Cu, Si, Al, O	Cu, Fe, Al, Ca, Zn, Cr, Cl, S, Ru, Sn, <b>Ag</b>	Na, Pb, Ac, Ni, Ti, P, Ba, Mn, <b>Au</b>
<b>Amostra Global</b>	Cu, Fe, O, Br, Cr	Si, Al, Zn, Pb, Sn, <b>Ag</b> , <b>Pd</b>	Ca, Pb, Ti, S, P, Rb, Ni, Cr, Ba, Mn, Na

(b)

Elementos identificados - (PCM)			
Amostras	Maior proporção	Proporção média a baixa	Traços
1	Si, O	Al, Br, <b>Ag</b>	Cu, Zn, Ni, Fe, Cr, V, Ti, Ba, Ca, P, Cl, S, Na, Mg, Sn
2	Si, O	Cu, Al, <b>Ag</b> , Sn, Br, Pb	Cl, S, P, Ca, Ba, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Na, Mg
3	Si, O	Cu, Al, Pb, Sn, <b>Ag</b> , Br, Rb, Ga	Ti, Zn, Ni, Fe, Cr, Ba, Ca, P, Cl, S, Na, Mg
4	Cu	Si, Al, Sn, <b>Ag</b> , <b>Pd</b> , <b>Au</b>	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg
5	Cu	Si, Al, Sn, <b>Ag</b> , <b>Pd</b> , <b>Au</b>	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg
6	Br, O	Cl, Si, <b>Ag</b> , Fe, Rb	Cu, Ni, Zn, Cr, Ti, Ba, Ca, S, Na
7	Br, O	Cl, Si, Fe, Al	Sb, Rb, Zn, Cu, Ni, Cr, Ti, Ca, S
8	Cu	Si, Al, Sn, <b>Ag</b> , <b>Pd</b> , <b>Au</b>	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg
9	Cu	Si, Al, Sn, <b>Ag</b> , <b>Pd</b> , <b>Au</b>	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg
<b>Amostra Global</b>	Cu	Si, Al, Sn, <b>Ag</b> , <b>Pd</b> , <b>Au</b>	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg

\*A proporção entre os elementos é semi quantitativa, baseada nas intensidades dos picos observadas nos gráficos produzidos.

Os dados obtidos pela espectrometria de fluorescência de raios-X correspondem ao que seria esperado para este tipo de material <sup>(109,110,111)</sup>, com maiores porcentagens de Cu, Si, Al, para PCC e Cu, Si para PCM. Além da identificação dos metais nobres Au, Ag e Pd.

Pode-se verificar que tanto para o lote de PCC quanto para PCM há uma troca significativa entre os elementos considerados em maior ou menor proporção ao se passar de uma faixa granulométrica para outra.

Este resultado mostra que os elementos Ag, Pd, Au encontram-se predominantemente em proporções média a baixa nas PCM na maioria das frações granulométricas, com exceção da amostra de número 7. Sendo que nas PCC estes elementos foram pouco evidenciados. Além disto, esta interpretação não elimina a possibilidade de outros elementos estarem presentes em maiores ou menores proporções em outras faixas granulométrica.

#### 4.2.5 Lixiviação e Absorção Atômica

Os ensaios de lixiviação e a análise por espectrometria de absorção atômica compõem o processo de caracterização, que permite a determinação das proporções dos materiais presentes nas placas de computadores PCC e PCM. Para a espectroscopias por absorção atômica os cálculos dos limites de detecção (LD's) e os limites de quantificação (LQ's) calculados podem ser verificados na Tabela 19, assim como especificações utilizadas no espectrofotômetro de absorção atômica para determinação dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II).

Tabela 19: Concentrações das curvas de calibração e valores de LD e LQ dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II)

Elementos	Concentrações Curvas de calibração (mg/L)	LD*	LQ*
Au (III)	2,4,6,8,12	0,02	0,07
Ag (I)	1,2,4,10	0,01	0,04
Pt (IV)	20,40,60,80	0,50	1,70
Pd (II)	50,100,150, 200	12,14	40,49

\*LD: Limite de Detecção / LQ: Limite de Quantificação

O processo de lixiviação também foi realizado em triplicada para cada granulometria. Todos os materiais das PCC e PCM que não foram solubilizados após a aplicação desse processo foram encaminhados para fluorescência e difração de raios X. Todavia, como o material foi filtrado em filtros de papel e obteve-se uma quantidade muito pequena, não foi possível a sua identificação.

Após a fragmentação e lixiviação com água régia, os licores obtidos através das placas de computadores foram identificados conforme as Figuras 44 e 45 abaixo e encaminhados para absorção atômica para identificação de 19 elementos Cr (III), Fe (II), Al (III), Mg (II), Mn (II), Sn (IV), Pb (II), Zn (II), Cu (II), Ca (II), Ni (II), Au (III), Ti (II), Cd (II), Co (II), Pd (II), Pt (IV), Eu (III), Ag (I).

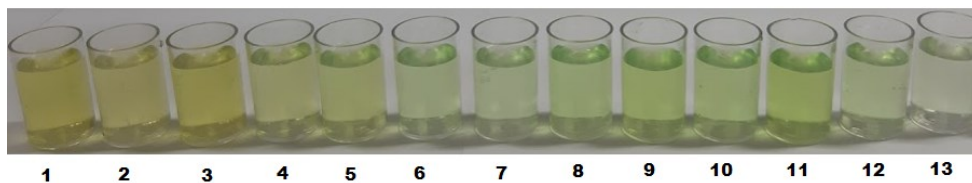


Figura 44: Líquor metálico - 13 amostras - 1º Lote: PCC

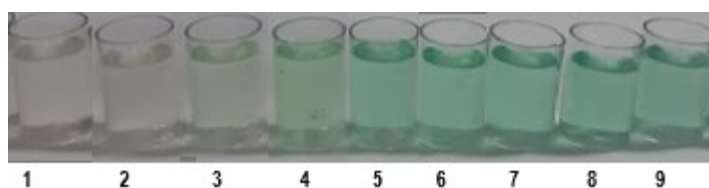


Figura 45: Líquor metálico - 9 amostras - 2º Lote: PCM

A análise visual dos licores das Figuras 49 e 50 apresenta diferença em suas tonalidades a partir da diferentes granulométricas.

A Figura 46, apresenta as concentrações dos metais das amostras globais que compõem PCC e PCM e a Tabela 20 mostra a média das concentrações encontradas de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) para estes sistemas.

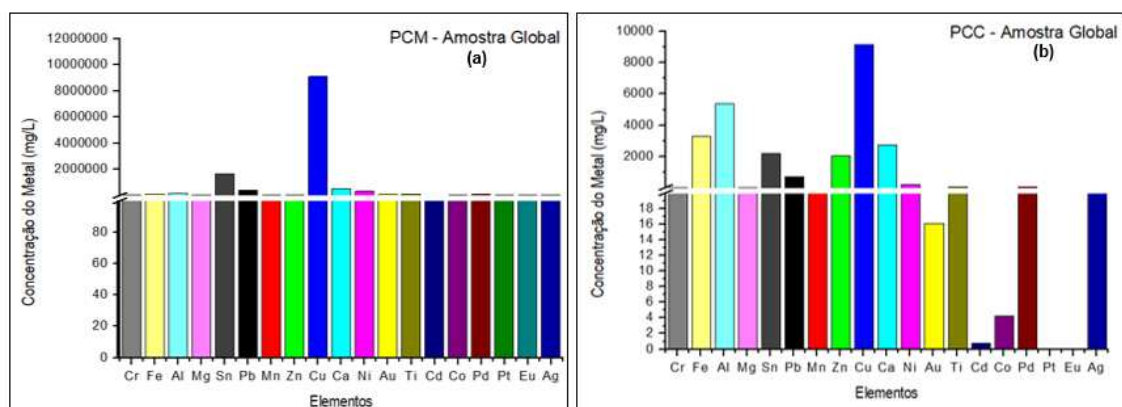


Figura 46: Concentrações dos elementos nas amostras globais (a) PCM e (b) PCC.

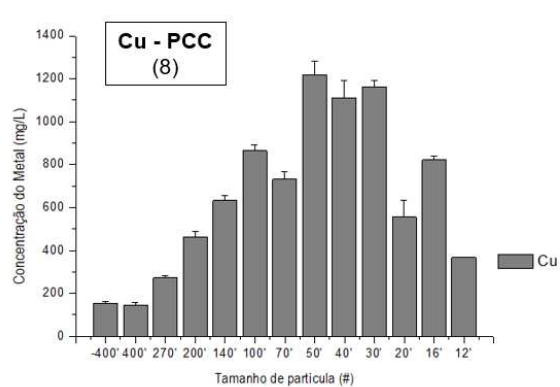
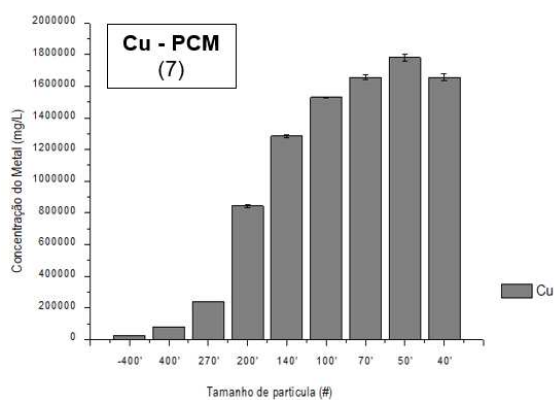
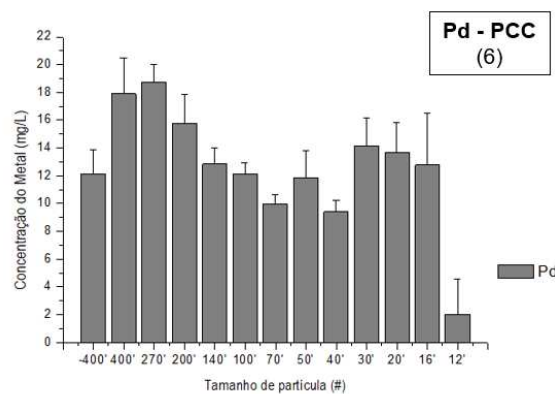
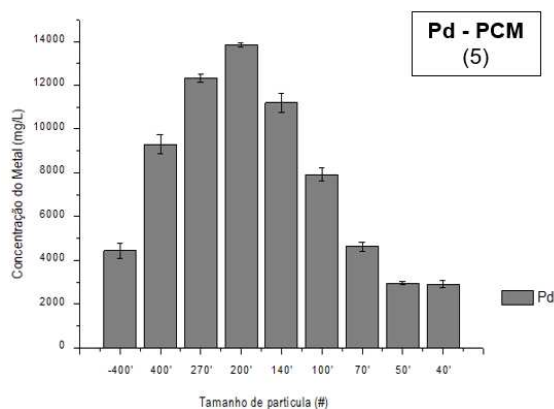
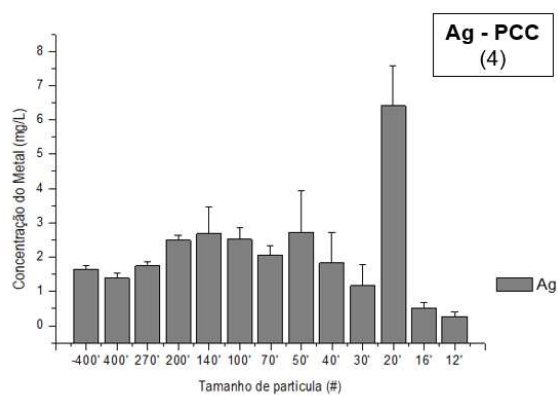
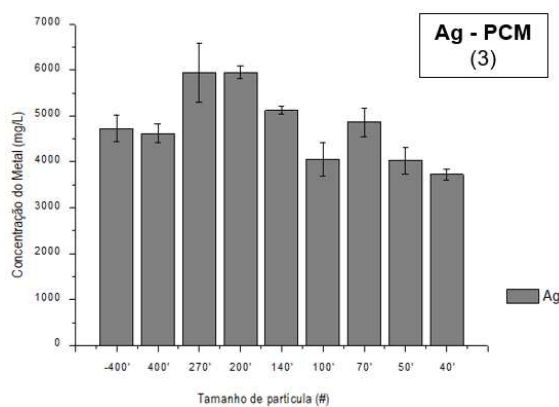
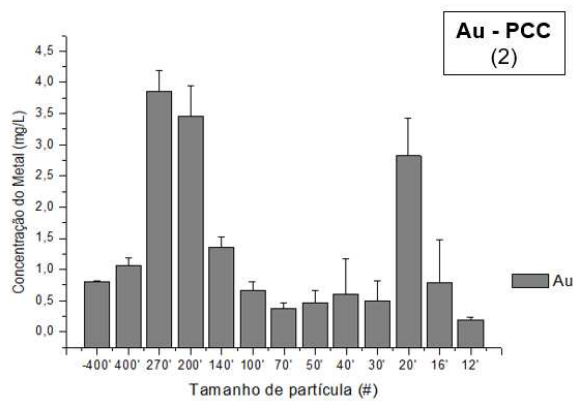
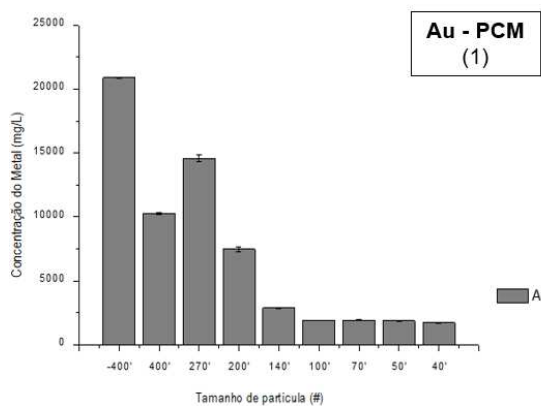
Tabela 20: Concentrações dos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) nas amostras globais (a) PCC e (b) PCM.

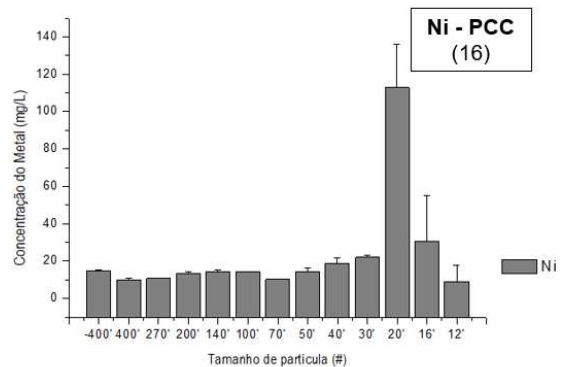
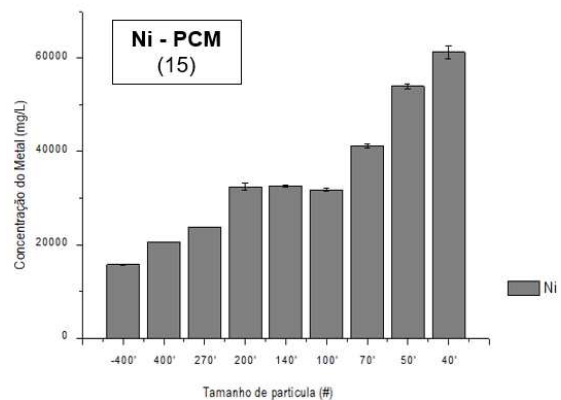
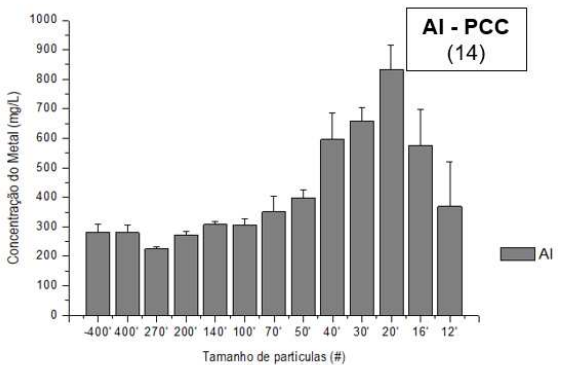
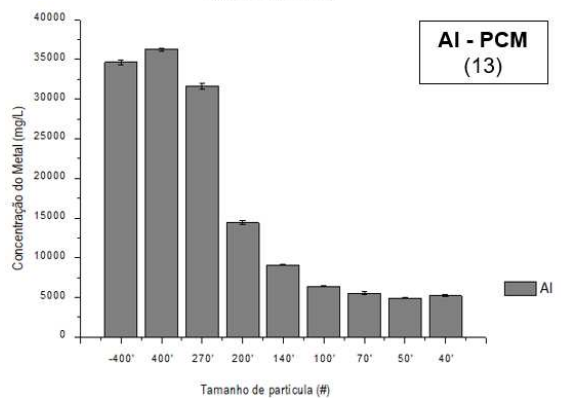
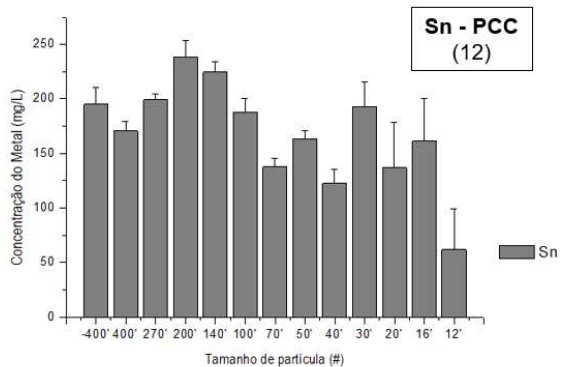
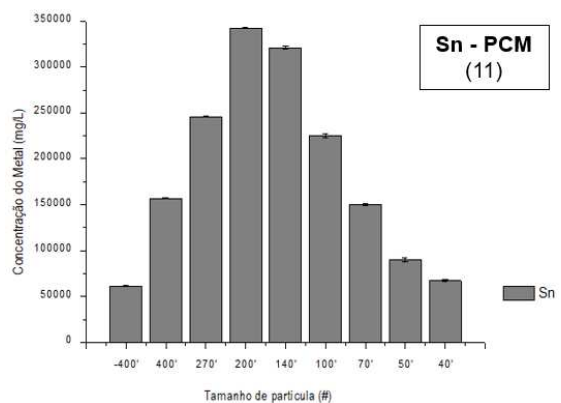
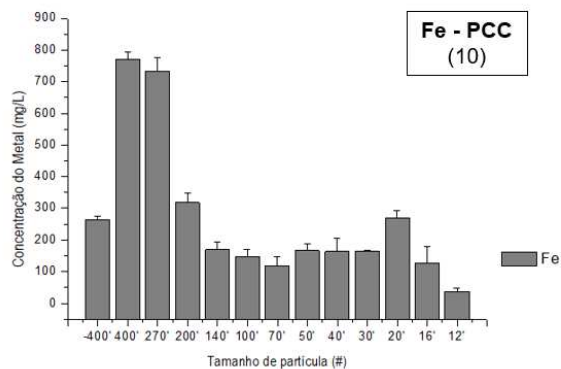
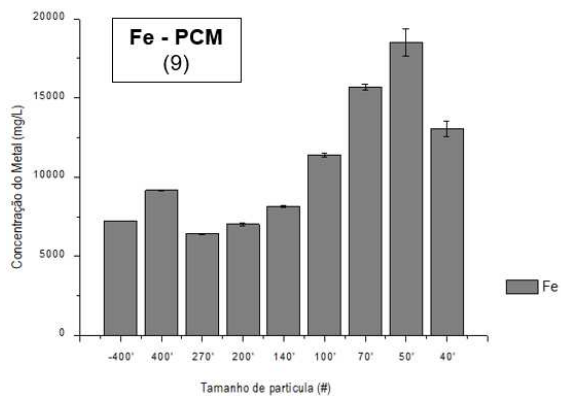
Elementos Quantificados - Amostra Global				
Elementos	(PCC) mg/L	Desvio mg/L	(PCM) mg/L	Desvio mg/L
Au (III)	16,15	3,86	63.393,02	237,02
Ag (I)	29,22	4,62	43.019,70	645,45
Pt (IV)	0	0	6.543,40	65,93
Pd (II)	158,07	18,74	69.483,10	58,74

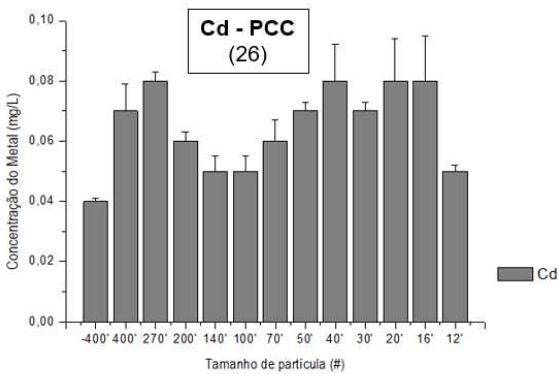
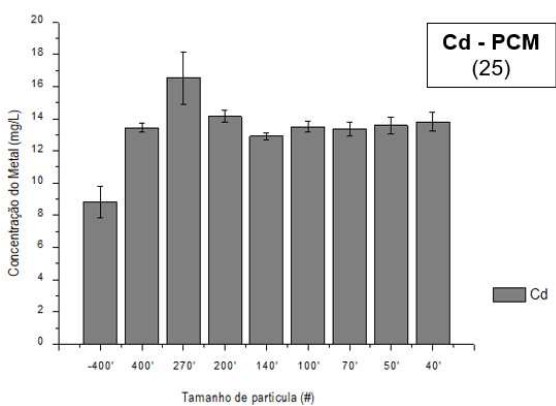
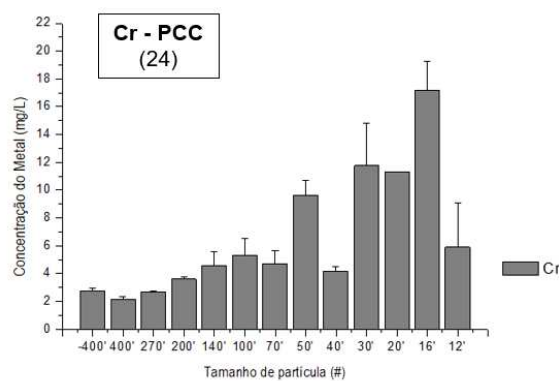
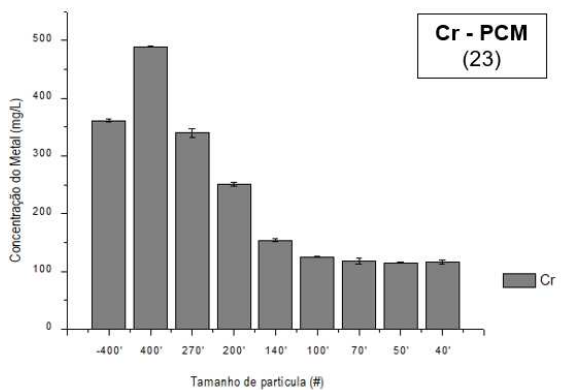
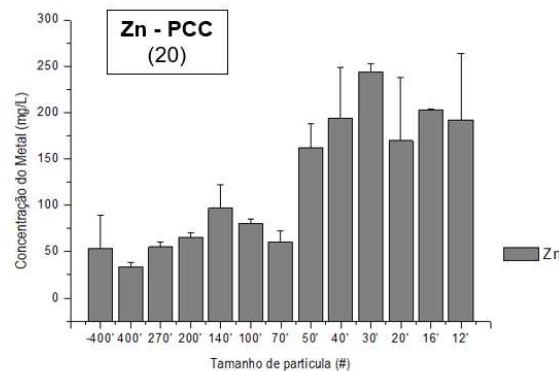
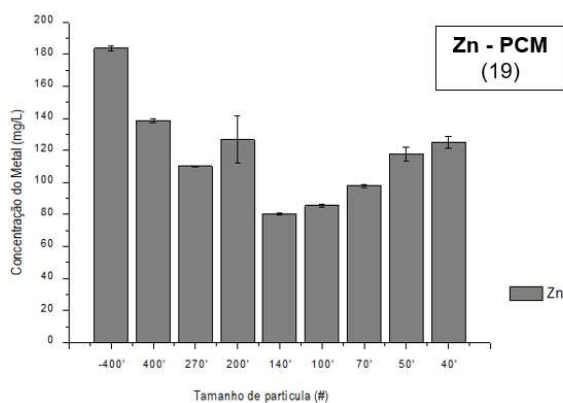
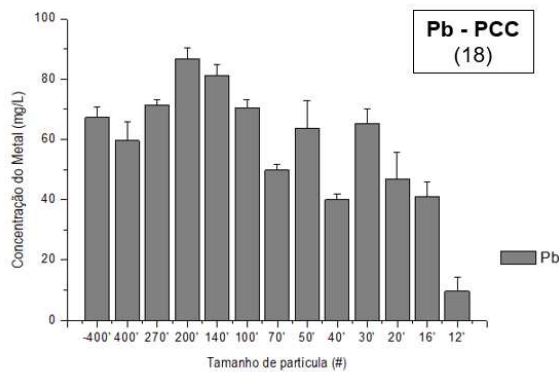
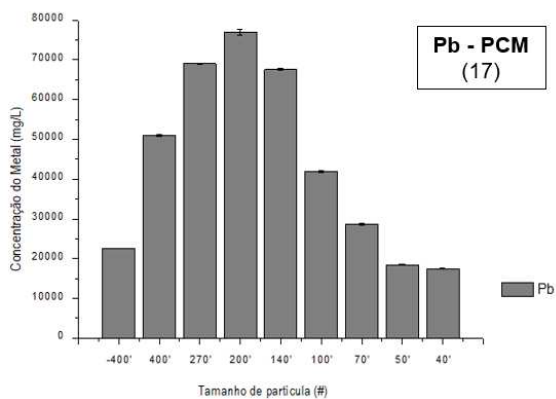
Analisando os dados acima pode-se verificar na Figura 46, que além dos diversos elementos identificados, na Tabela 20, nas placas de computadores existem a predominância dos elementos Cu (II), Fe (II), Al (III), Sn (IV), Pb (II), Zn (II), Ca (II) e Ni (II) nas PCC e Cu (II), Sn (IV), Pb (II), Ca (II) e Ni (II) nas PCM, sendo que os elementos de interesse Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) estão em menores proporções nas PCC. Esses dados estão de acordo com dados relatados na literatura para o tipo de material por diversos autores (109,110,111,112).

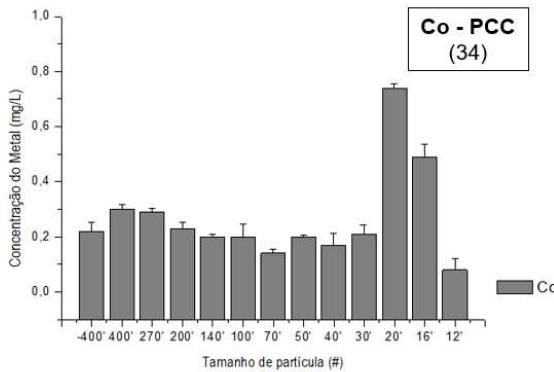
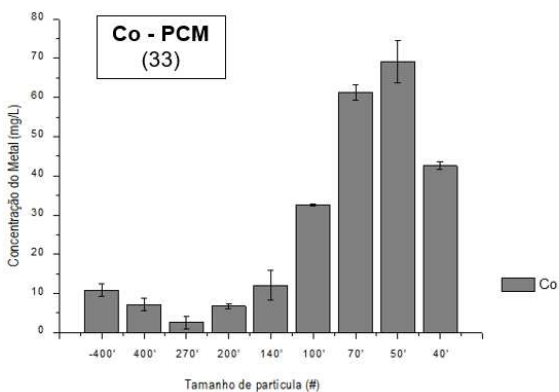
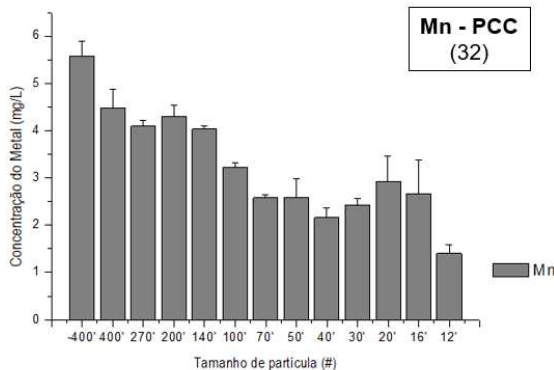
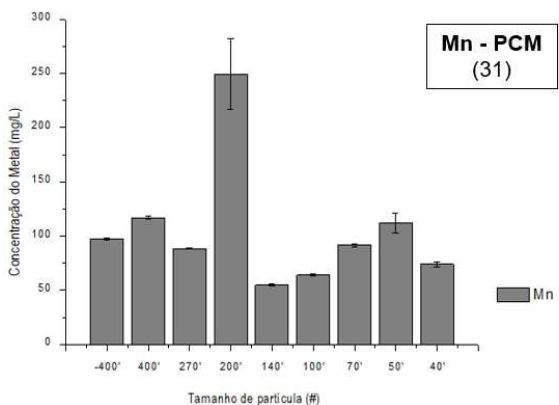
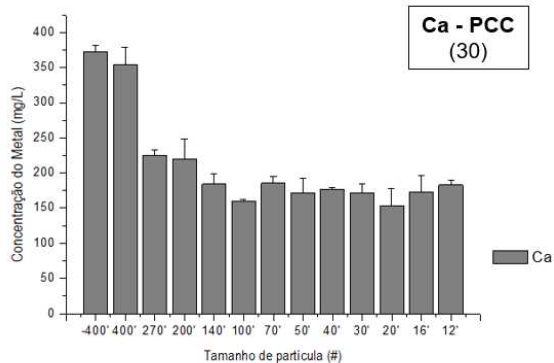
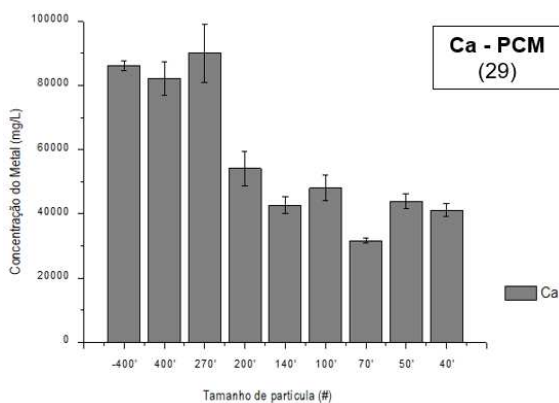
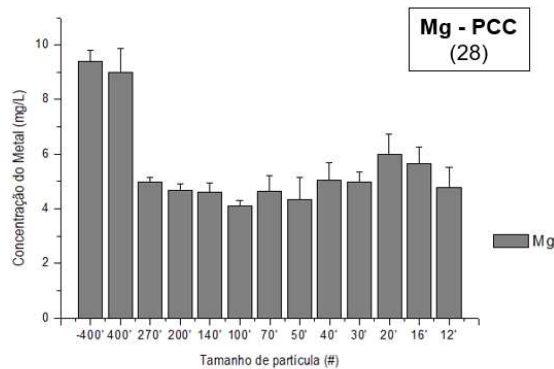
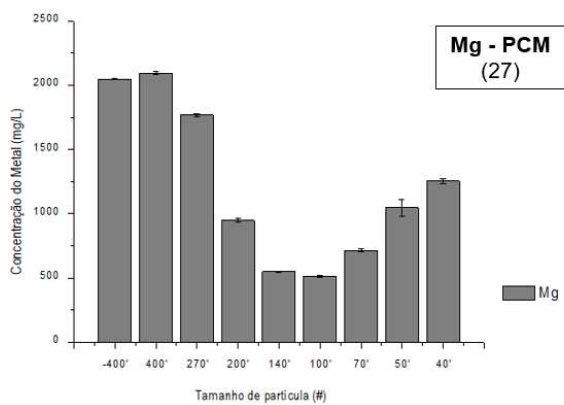
Na Tabela 21 observa-se que as maiores concentrações encontradas para os elementos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) estão nas PCM, apresentando valores relativamente altos 63.393,02 mg/L e 69.483,10 mg/L para Au (III) e Pd (II) respectivamente.

Com o objetivo de identificar e quantificar os elementos existentes no líquido lixiviado proveniente de PCC e PCM em várias granulometrias, foi realizado a quantificação dos metais através da espectrometria de absorção atômica. Os resultados encontrados são apresentados na Figura 47 (1 a 36).









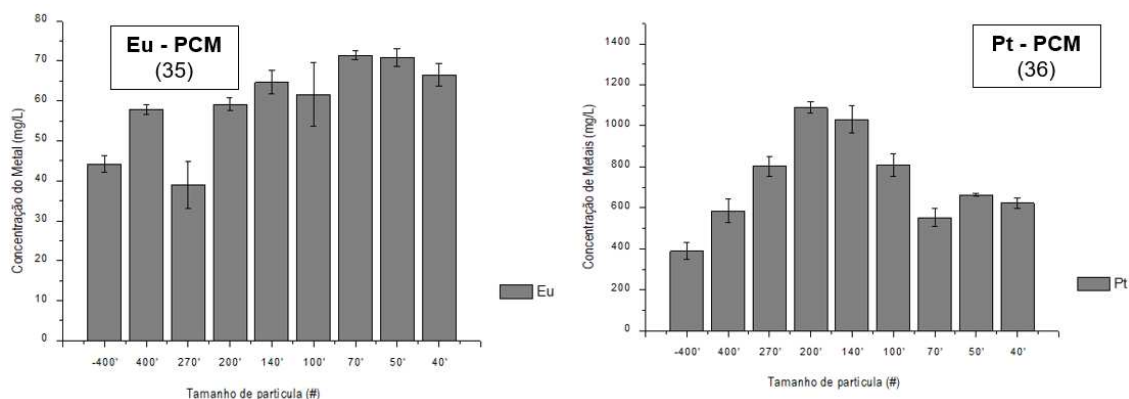


Figura 47 (1 a 36): Elementos existentes no líquido lixiviado proveniente de PCC e PCM.

Analisou-se a melhor faixa granulométrica para a recuperação dos elementos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). Na Tabela 21, é sumarizado os principais resultados de concentração dos elementos acima.

Tabela 21: Distribuição da concentração por faixa granulométrica

Distribuição da concentração por faixa granulométrica		
Elementos	PCC	PCM
<b>Au (III)</b>	< 400# (37µm) a 200# (74µm)	Distribuído em todas as faixas granulométricas
<b>Ag (I)</b>	Distribuído em todas as faixas granulométricas	Distribuído em todas as faixas granulométricas, com maior concentração em 20# (840µm)
<b>Pt (IV)</b>	Distribuído em todas as faixas granulométricas	Não encontrado
<b>Pd (II)</b>	< 400# (37µm) a 100# (149µm)	Distribuído em todas as faixas granulométricas

Analisando dados acima para a PCM foi possível constatar que o Au (III) encontra-se nas frações de partículas com diâmetros menores -400# a 200# (-37µm a 74µm) em contrapartida o Cu apresentou maiores concentrações em frações mais grosseiras 200# a 40# (74µm a 420µm), do mesmo modo que Ni 70# a 40# (210µm a 420µm), Fe 100# a 40# (149µm a 420µm) e Co 100# a 40# (149µm a 420µm). Estes elementos estão presentes nas placas de computadores em elevadas concentrações, principalmente o Cu, elemento de maior predominância <sup>(113,114,115)</sup>. Pode-se ainda destacar nas frações finas o Al e Cr, ambos com faixa granulométrica de 400# a 270# (37µm a 53µm).

Entretanto para a PCC as frações que apresentaram uma tendência em se concentrarem nas faixas granulométricas mais elevadas foram Al, Zn 40# a 12# (420 $\mu$ m a 1680 $\mu$ m), Cr 16# (1190 $\mu$ m) e Ni e Co 20# (1680  $\mu$ m), ao contrário da fração mais fina encontradas para Fe 400# e 270# (37 $\mu$ m a 74 $\mu$ m) e Mg -400# e 400# (-37 $\mu$ m e 37 $\mu$ m). Deste modo, tanto para PCM e PCC nas outras faixas granulométricas existe distribuições em todas as frações. com base nesses resultados foi possível determinar a presença de de Au (III) e Pd (III) ou até mesmo de Cu, Ni, Fe e Co em placas de computadores quando feita a coleta manual. Contudo os resultados sugerem que podem ser propostos diferentes métodos para a recuperação de metais, em maior proporção usados em circuitos eletrônicos como o Cu ou em metais nobres como Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II).

De forma geral os resultados obtidos da fluorescência e difração de raios X em pó e da espectroscopia de absorção atômica através da lixiviação das frações granulométricas das placas de computadores PCC e PCM foram adequados e coerentes com as pesquisas bibliográficas tomadas como base (113,114,115). É importante ressaltar que na maioria dos trabalhos reportados não existe uma análise por faixa granulométrica como das placas de computadores PCC e PCM.

### **4.3 Estudo de adsorção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) pelas nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum em diferentes pH's**

O efeito dos pH's (2,00; 4,00; 6,00; 8,00 e 10,0) na capacidade de remoção dos íons Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) pela Nbix e Uru foi estudado, a fim de conhecer a influência deste parâmetro na adsorção. O valor do pH foi ajustado ao início dos experimentos usando uma solução tampão, responsável por garantir que não houvesse mudança significativa do valor ao longo dos experimentos. A Figura 48 apresenta a influência do pH em relação à sorção dos adsorventes estudados. Os gráficos abaixo mostram a porcentagem de recuperação versus pH.

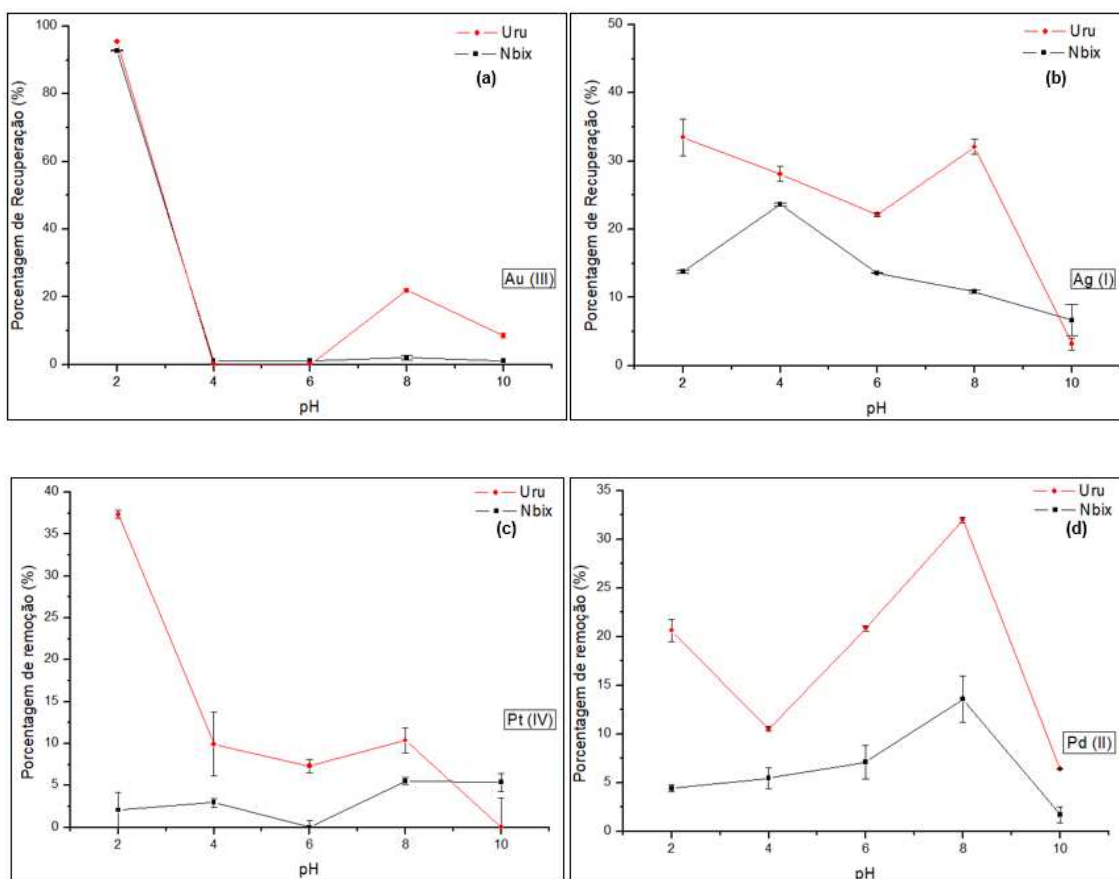


Figura 48: Estudos preliminares de adsorção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) pelas nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum em diferentes pH's.

Tabela 22: Maiores recuperações metálicas para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II)

Maiores recuperações metálicas				
Elementos	Adsorvente	pH	Recuperação (%)	Desvio
Au (III)	Nbix	2,00	92,72	0,03
	Uru		95,46	0,17
Ag (I)	Nbix	4,00	46,78	0,46
	Uru	2,00	33,46	2,71
Pt (IV)	Nbix	8,00	4,82	0,37
	Uru	2,00	37,32	0,48
Pd (II)	Nbix	8,00	13,58	2,38
	Uru		32,01	0,29

Analisando os dados da Figura 48 e a Tabela 22 verifica-se que o valor adequado de pH para melhor adsorção de Au (III) em Nbix e Uru foi de 2,0 o qual apresentou remoção de 92,72% e 95,46% respectivamente. Assim o pH

2,0 foi escolhido para o desenvolvimento dos experimentos com Au (III) subsequentes. Entretanto de acordo com Esposito et al. <sup>(94)</sup> o pH de rejeitos aquosos de extração de ouro é cerca de 4,4 e nos experimentos realizados por Araújo et al., <sup>(116)</sup> a adsorção de ouro em carvão ativado ocorre melhor em valores de pH's mais baixos.

Para Ag (I) a condição de máxima de remoção é alcançada a partir do valor de pH igual a 4,00 e 2,00 para Nbix e Uru, com remoção de 46,78% e 33,46% respectivamente, sendo que para o Uru apresentou também valores aproximados de remoção 32,08% em pH 8,00.

Considerando os resultados obtidos para os experimentos seguintes, a Pt (IV) apresentou baixa remoção, para Nbix, 4,85% em pH 8,00 e com a utilização de Uru a remoção máxima atingida foi de 37,32% em pH 2,00.

Esses resultados permitiram determinar as melhores condições para remoção e adsorção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) usando as nanofibras de PCL contendo bixina e o Urucum em diferentes pH's.

De modo geral, a partir dos resultados obtidos com o pH foi possível verificar que para o Au (III) o efeito do pH é insignificante na faixa de pH 4 a 10 e o pH ótimo foi de 2,00, o que implica que esse sistema pode cobrir diferentes sistemas aquosos provenientes de fontes diversificadas.

#### **4.4 Estudo variação da quantidade de Urucum**

Com o intuito de determinar o uso mais eficiente da quantidade de Urucum para remoção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) foram realizados os seguintes experimentos de variação da quantidade de Urucum. A quantidade de Urucum utilizada foi de 10mg, 25mg, 50mg, 100mg e 200mg para cada íon metálico Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) a fim de comprovar se a porcentagem de remoção destes metais era diretamente proporcional à maior quantidade de Urucum. Os resultados da porcentagem de remoção (%) em relação a quantidade de Urucum são apresentados na Figura 49 (a-d).

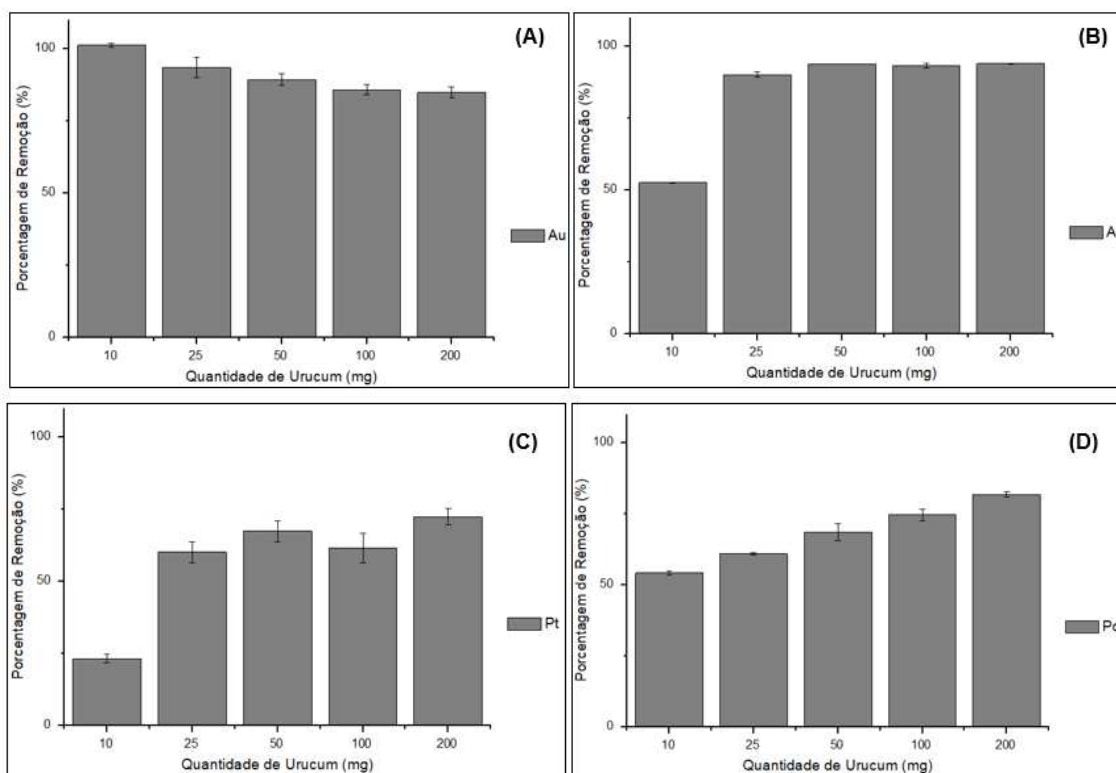


Figura 49 (a-d): Avaliação da influência da variação da concentração de Urucum para o processo de adsorção nas quantidades de 10mg, 25mg, 50mg, 100mg e 200mg.

De acordo com a Figura 49 (a) a maior capacidade de adsorção do Au (III) foi com a utilização de Urucum com 10 mg, sendo  $(99,4\% \pm 0,60)$  e à medida que se tem o aumento da quantidade de Uru, ocorre uma diminuição da porcentagem de remoção deste metal.

Verifica-se nas Figuras 49 (b) (d), que o aumento da concentração de Urucum favoreceu a adsorção dos elementos Pd (II), Ag (I) e Pt (IV), atingindo valor máximo de  $(81,80\% \pm 0,92)$ , Pd (II)  $(94,04\% \pm 0,08)$ , e Pt (IV)  $(72,46 \pm 2,90)$ . Embora a platina tenha apresentado uma redução em 100mg de Urucum,  $(61,59 \pm 5,07)$  erro relativamente alto, se considerar essa tendência. Esse resultado indica uma proporcionalidade direta com o aumento dos sítios de adsorção causado pela presença de maior quantidade de Urucum, o qual é o principal composto responsável pela sorção.

A fim de obter um material com menor quantidade de Urucum e que apresentasse melhor eficiência na remoção dos metais, optou-se por continuar utilizando nos demais estudos 10mg de Urucum, uma vez que se tratava de

estudos preliminares. Além de que, neste momento se tem o (Au III) um dos principais elementos de interesse presente nas placas de computadores e nas águas residuais de barragem de rejeito de ouro.

#### **4.5 Estudo da variação do tempo de contato na adsorção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) usando as nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum**

A adsorção de metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) usando as nanofibras contendo de Nbix e Uru aumentou na medida do aumento do tempo de s até atingir o equilíbrio em um tempo de contato de 48h para o íon Au (III), para Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). A partir desse tempo obteve-se melhores remoções, exceto para a platina que decorrido este tempo de contato com a Nbix e Uru não atingiu nenhuma porcentagem de remoção do íon Pt (IV).

A Figura 50 (a-h) permitem visualizar o aumento da quantidade adsorvida, com o aumento do tempo de contato, indicando que está ocorrendo uma transferência dos íons da solução para a superfície da nanofibra de PCL contendo Bixina e Urucum.

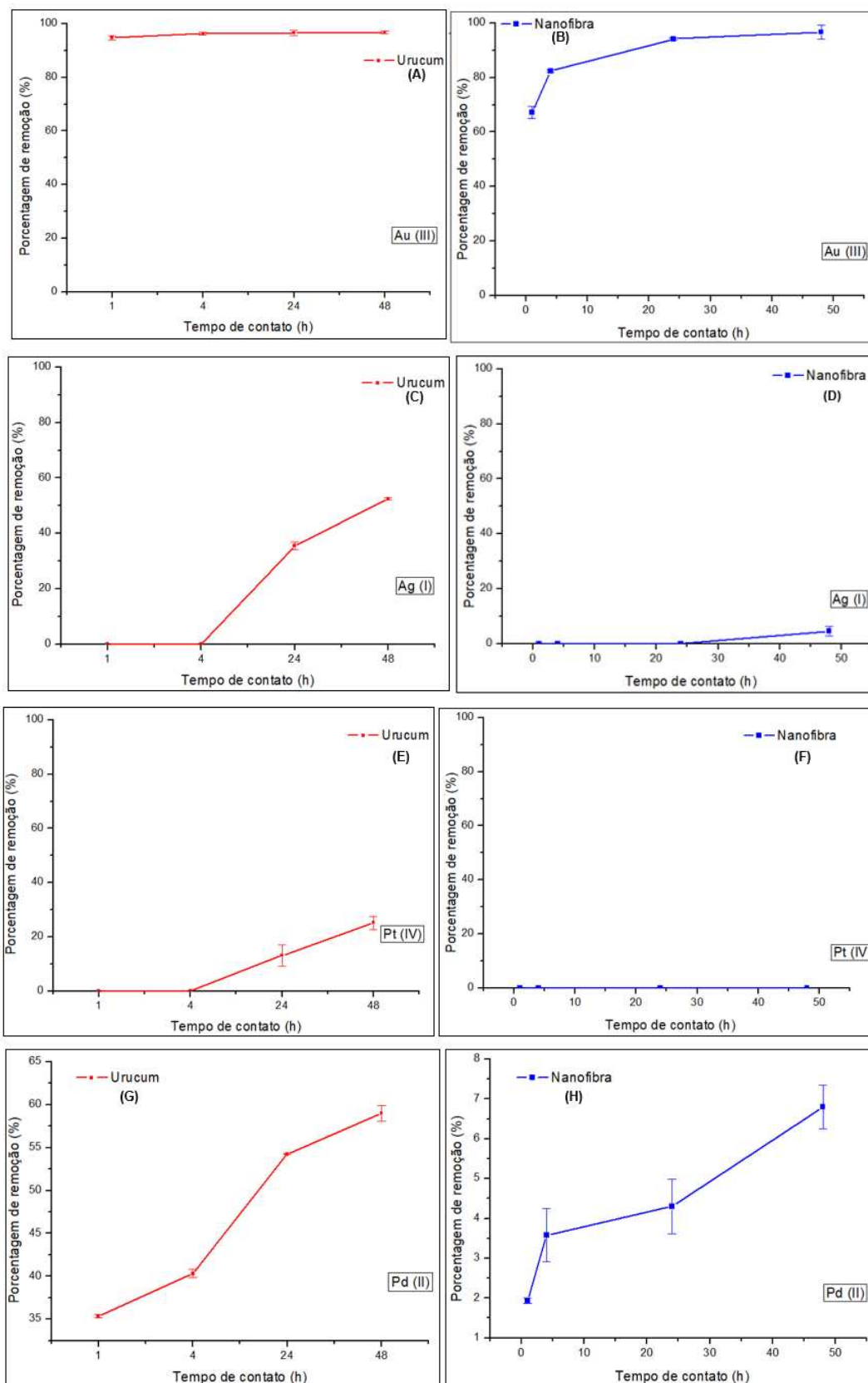


Figura 50 (a-h): Porcentagem de remoção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), através do Urucum e Nanofibra contendo Bixina em função do tempo de 1, 4, 24, e 48h.

#### 4.6 Aplicação e caracterização das nanofibras com PCL contendo Bixina e Urucum em sistema ideal

A partir de todas os sistemas estudados e de seus respectivos ajustes, foi possível a determinação de parâmetros termodinâmicos importantes, para remoção dos íons Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). Sendo assim, foram realizados novos testes com nanofibra de PCL contendo Bixina e Urucum para cada metal com melhor tempo de contato, pH, quantidade de bioissorvente e concentração metálica favorável principalmente para leitura dos dados na espectroscopia de absorção atômica. Neste sentido, a fim de facilitar os experimentos em batelada, foi realizado o estudo dos metais nas seguintes condições: tempo de contato 48 horas, concentrações de 10mg/L para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e 100mg/L de Pd (II), em temperatura de 25°C. Após realização dos testes foram realizadas a caracterização das nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum. Na Figura 51, verifica-se as Nbix após contato com os metais e os resultados obtidos são demonstrados na Figura 52.

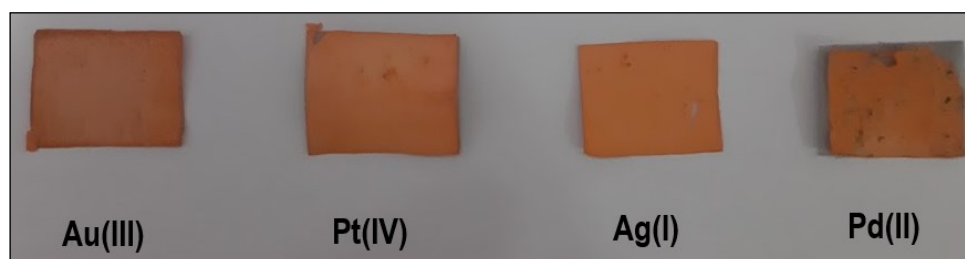


Figura 51: Nanofibras de PCL contendo bixina após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II).

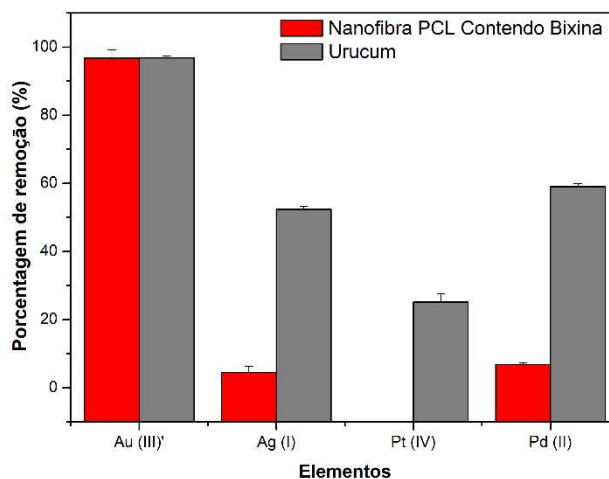


Figura 52: Nanofibras de PCL contendo bixina após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II).

Na Figura 52 podemos constatar que Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) tiveram maiores porcentagem de remoção com o Urucum ( $96,81\% \pm 0,58$ ), ( $52,39\% \pm 0,88$ ) ( $25,14\% \pm 2,50$ ) e ( $58,99\% \pm 0,89$ ), respectivamente. Enquanto os íons metálicos após contato com a nanofibra de PCL contendo Bixina obtiveram menores recuperações, com exceção da Pt (IV) que não foi possível verificar remoção. Os valores obtidos para remoção foram NBix e Au (III)  $96,71\% \pm 2,47$ , NBix e Ag (I)  $4,51\% \pm 1,73$  e NBix e Pd (III)  $6,8\% \pm 0,55$ . Contudo, mesmo com valores menores de remoção se comparado com o Urucum, as NBix e Au (III) são efetivas para remoção deste íon.

#### 4.6.1 Análise térmica

Analisando as curvas de TG das nanofibras de PCL pura, PCL-Bixina (Nbix) e após adsorção dos metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), pode-se verificar que as curvas mostraram um comportamento térmico semelhante entre si e com a matriz de Nbix, mostrando uma maior estabilidade térmica até  $353^{\circ}\text{C}$  quando comparado com as nanofibras puras de PCL e a Bixina pura que decompõe continuamente. A partir dessa temperatura observa-se uma perda de massa contínua associado ao segundo processo de termodecomposição do PCL e nanofibras até uma temperatura aproximada de  $420^{\circ}\text{C}$ . A seguir, uma perda de massa em torno de  $500^{\circ}\text{C}$ . Na Tabela 23 são apresentados os

percentuais de perda de massa total, das nanofibras, PCL, Bixina e Urucum, ocorridos durante o aquecimento entre 25-700 °C.

Para a curva TG da Bixina, como já citado observa-se um patamar de estabilidade térmica até aproximadamente 200°C e a partir dessa temperatura uma menor perda de massa contínua de aproximadamente 79%. Essa perda de massa está associada principalmente ao processo de completa termodecomposição da molécula.

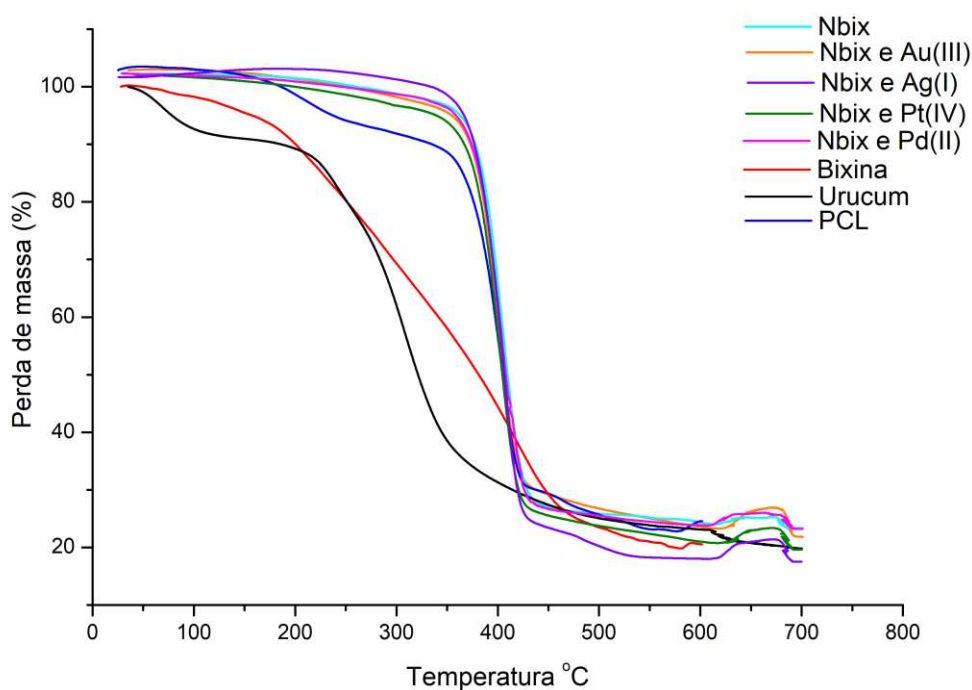


Figura 53: Curvas TG das nanofibras: Nbix, Nbix e Au (III), Nbix e Ag (I), Nbix e Pt (IV), Nbix e Pd (II), Bixina, Urucum e PCL.

Tabela 23: Percentuais de perda de massa total, das nanofibras, PCL e Bixina, ocorridos durante o aquecimento entre 25-700 °C.

Amostra:	Perda de massa (%)
Nbix	97,36
Nbix e Au (III)	86,58
Nbix e Ag (I)	99,03
Nbix e Pt (IV)	92,48
Nbix e Pd (II)	97,21
Bixina	79,47
Urucum	80,30
PCL	90,40

#### 4.6.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Na Figura 54 (a-b) estão apresentados os difratogramas DRX das nanofibras de PCL contendo bixina após contato com os metais Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), do PCL, Urucum e Bixina.

Verifica-se que o padrão de DRX da Bixina, apresenta características semicristalinas relacionadas com três picos principais a 16,9° 21,35° e 26,15°.<sup>(43)</sup> No caso do PCL, o difratograma de DRX mostra dois picos característicos em 21,2° e 23,6° correspondentes à estrutura cristalina ortorrômbica do PCL que podem ser atribuídos aos planos de difração (110) e (200) reportados na literatura para a rede do polímero<sup>(40)(102)(117)</sup>. Do mesmo modo, foram identificados em todas as nanofibras analisadas estes dois picos de difração intensos correspondente ao PCL. No caso do difratograma da nanofibra de PCL contendo Bixina (Nbix), ainda podemos verificar que o perfil da soma dos difratogramas individuais dos dois compostos puro Bixina e PCL.

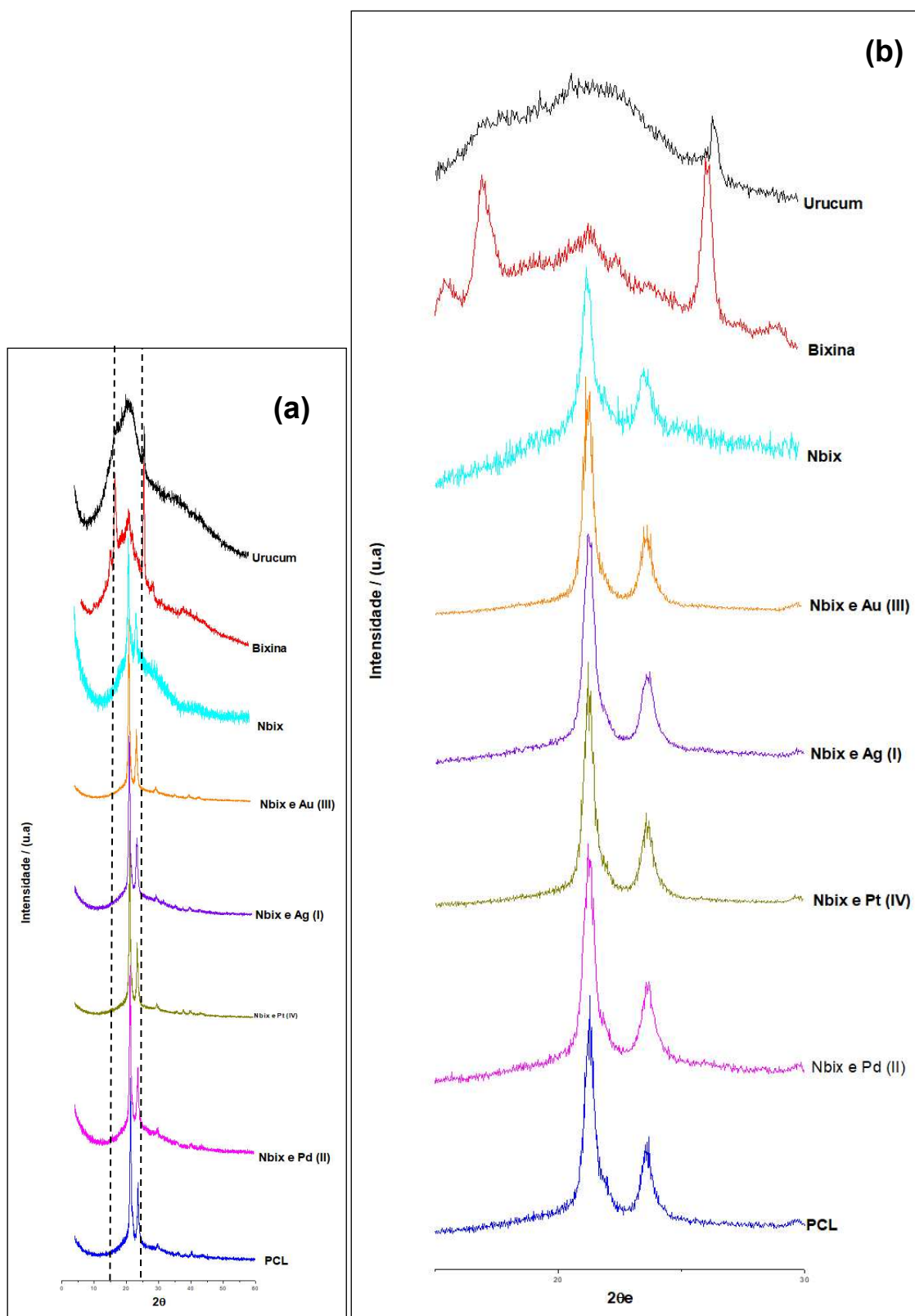


Figura 54 (a-b): (a) Difratomogramas de raios X das nanofibras de PCL contendo bixina após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), PCL, Bixina e Urucum (b) Ampliação da área demarcada

#### 4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) do Urucum e após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II)

As morfologias de superfície do Urucum, das nanofibras de PCL contendo bixina Nbix, das nanofibras após adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com detector EDS (MEV/EDS). Na Figura 55 (a-d) estão apresentadas as micrografias obtidas, para o Urucum puro e o espectro EDS respectivo. As micrografias para o Urucum puro possuem ampliação de 2500x, 5000x e 10000x.

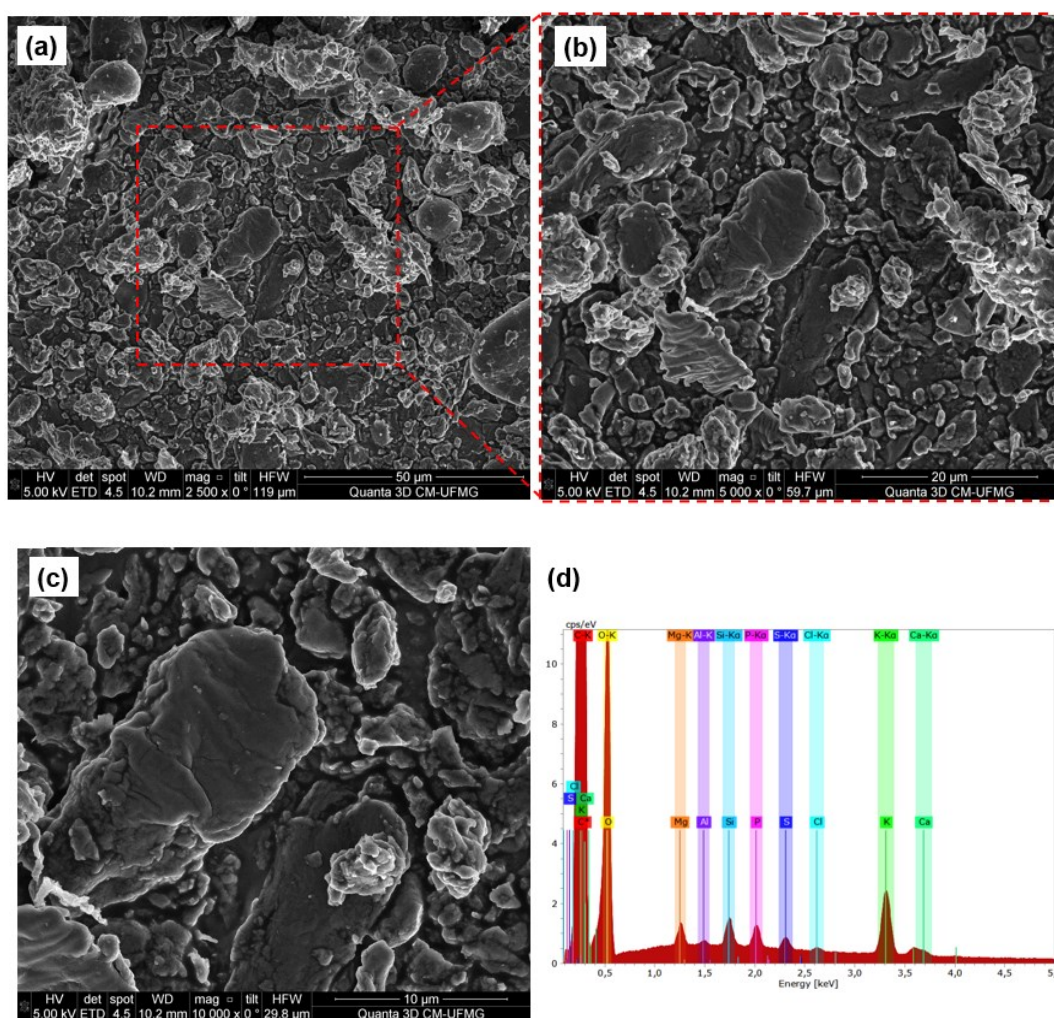


Figura 55: Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS) do Urucum puro: (a) superfície a 2500x com barra de escala de 50 µm, (b) superfície a 5000x com barra de escala de 20 µm, (c) superfície a 10000x com barra de escala de 10 µm e (d) espectro EDS.

Analisando as micrografias (MEV/EDS) Figura 55 (a – c) verifica-se que a estrutura/superfície do material bioissorvente apresenta-se irregular e sem nenhum padrão no formato das partículas do urucum de forma diferenciada ao relatado na literatura por *Klaiani B et., al* <sup>(118)</sup>. Na análise de EDS Figura 55 (d) e respectivo mapa químico Figuras 56 (a - j), para o Urucum puro, foi identificado os elementos (C, O, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca), relatado anteriormente por outros autores <sup>(99)(101)</sup>.

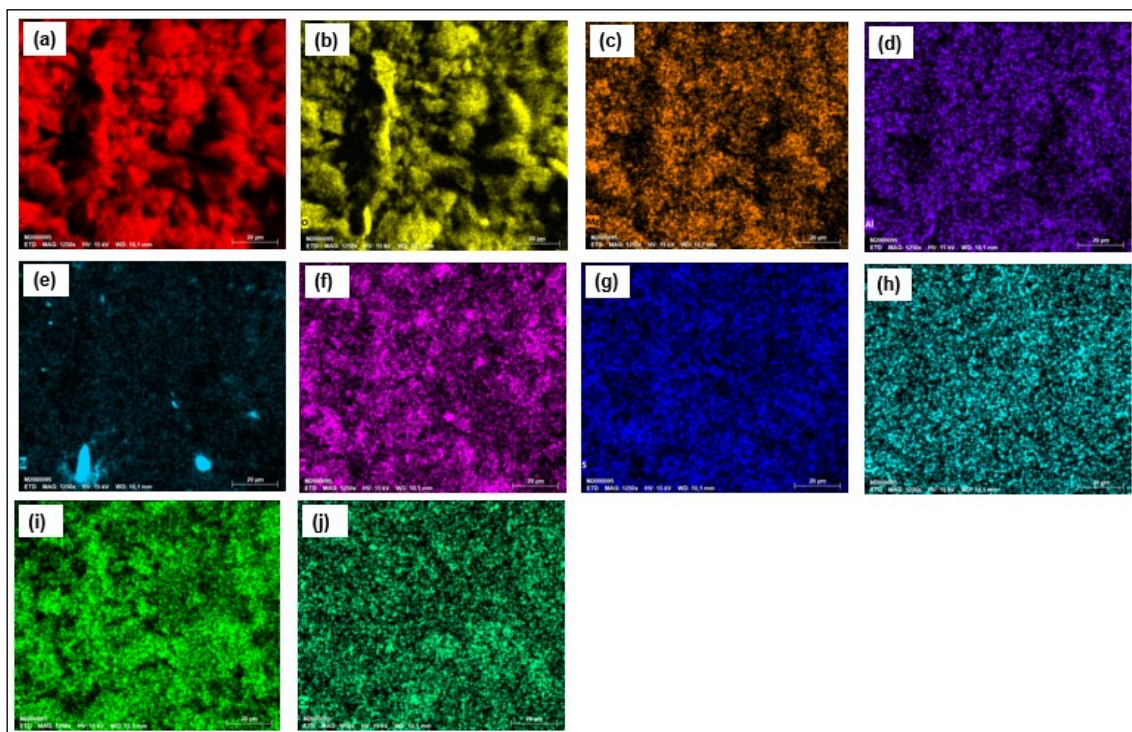
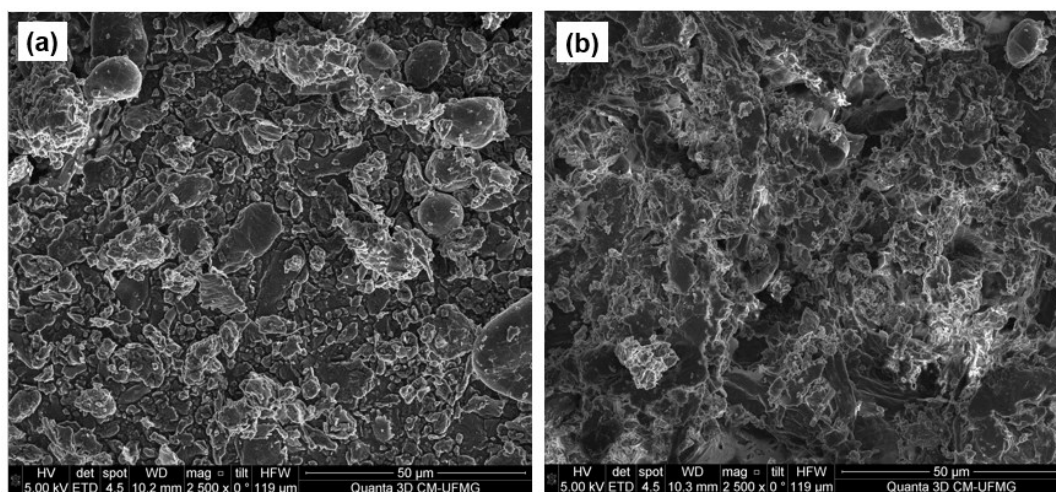


Figura 56 (a-j): Imagem (MEV-EDS) com mapa químico do Urucum puro: (a) C, (b) O, (c) Mg, (d) Al, (e) Si, (f) P, (g) S, (h) Cl, (i) K, (j) Ca.



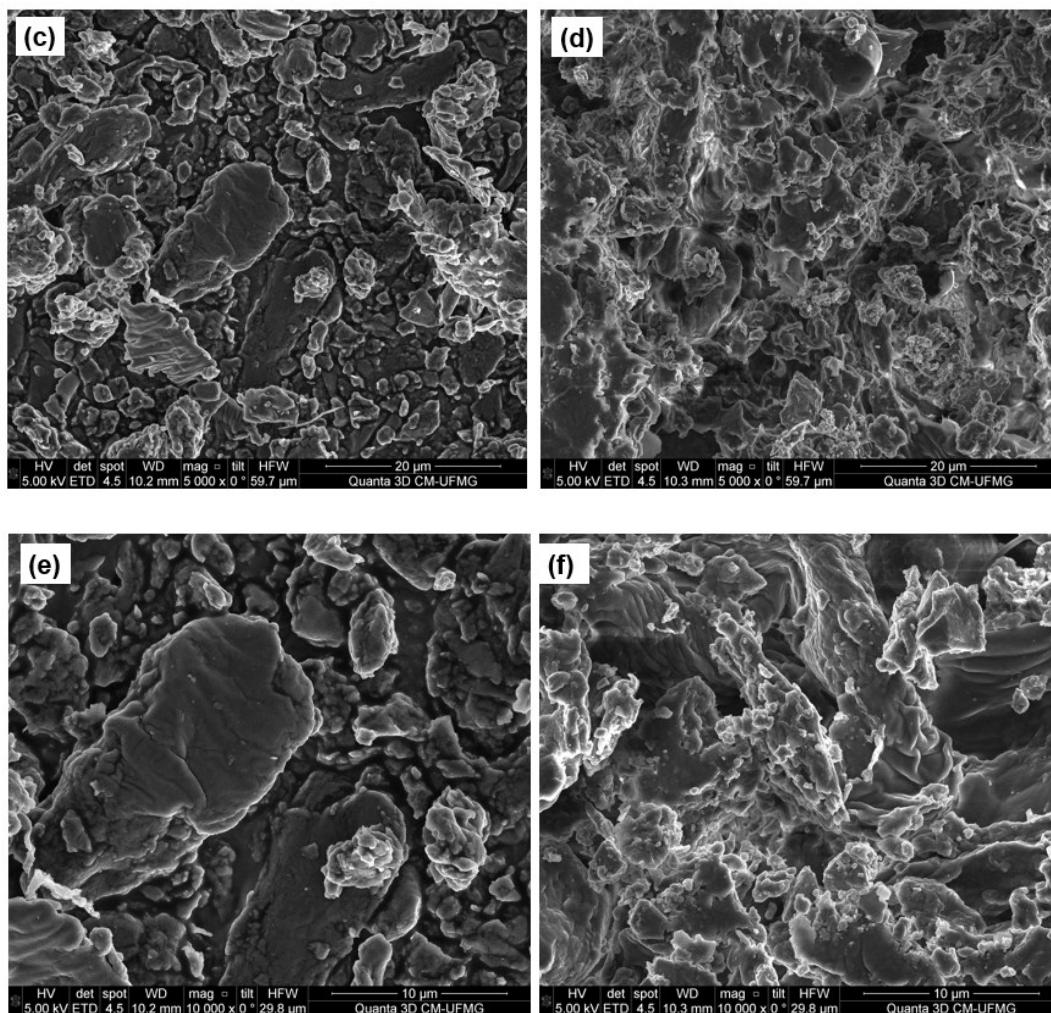


Figura 57 (a-f): Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS): (a,c,e) Urucum puro, (b,d,f) Urucum e Au (III).

Nas imagens da Figura 57 (a-f) com as respectivas ampliações é possível visualizar que o Urucum puro após contato com Au (III). Analisando as micrografias verifica-se pequenas alterações em sua forma, com aspecto mais homogêneo, menos irregularidades após interação do urucum com os íons Au (III).

A Figura 58 apresenta o espectro EDS do Urucum puro e após a adsorção de Au (III).

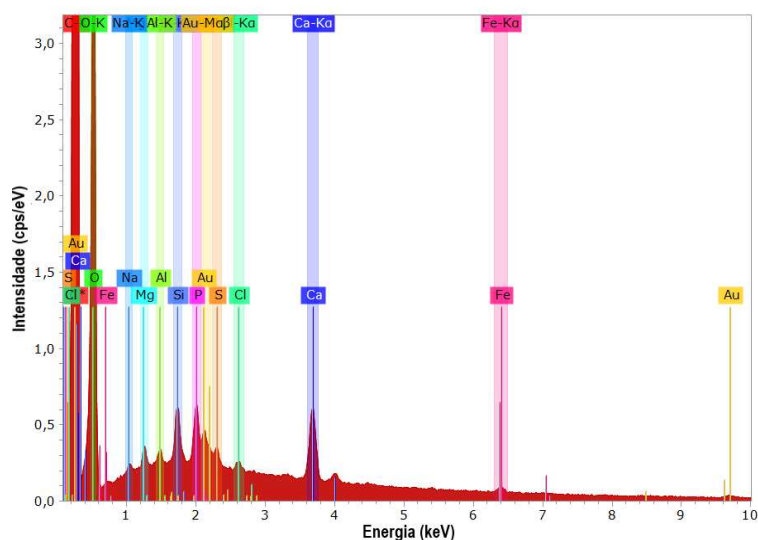


Figura 58: Imagem (MEV-EDS) do espectro do Urucum e Au (III).

As análises de EDS obtidas para o Urucum puro Figura 55 (d) e Urucum após adsorção de Au, Figura 58, apresentaram similaridade na composição química (C, O, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca), com exceção do K que foi identificado somente EDS do Urucum puro. Para o espectro do Urucum e Au foi possível verificar também a presença do Na, Fe que são característicos do Urucum <sup>(119)</sup>, com o único diferencial a presença do pico relativo ao elemento Au, que corresponde a um dos elementos de interesse neste estudo.

Sendo assim, a partir dos resultados obtidos por EDS, constatou-se que no Urucum antes da adsorção Figura 55 (d) não foi detectado o Au, porém após o processo de adsorção e análise EDS Figura 58, verifica-se claramente a presença de Au, evidenciando assim a adsorção deste elemento no Urucum. Do mesmo modo, nos resultados da análise (MEV/EDS) realizada para os ensaios com Urucum e Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) foi observado semelhante constatação, mas com a presença dos elementos Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), como pode ser verificado nas imagens das Figuras 59 (a-f), 60 (a-f), 61 (a-f) e nos espectros obtidos na Figura 62 (a-c).

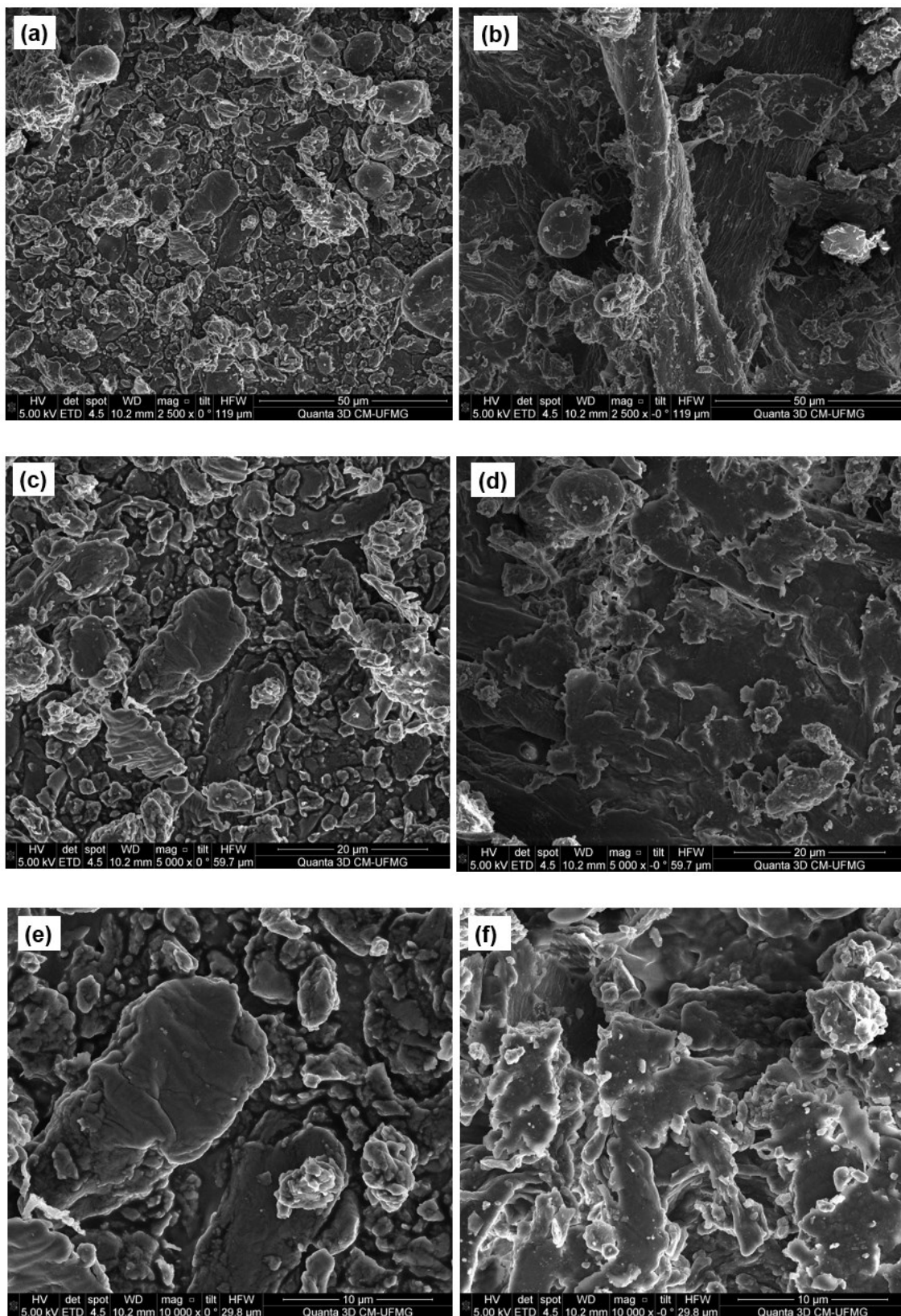


Figura 59 (a-f) : Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS):  
(a,c,e) Urucum puro, (b,d,f) Urucum e Ag(I).

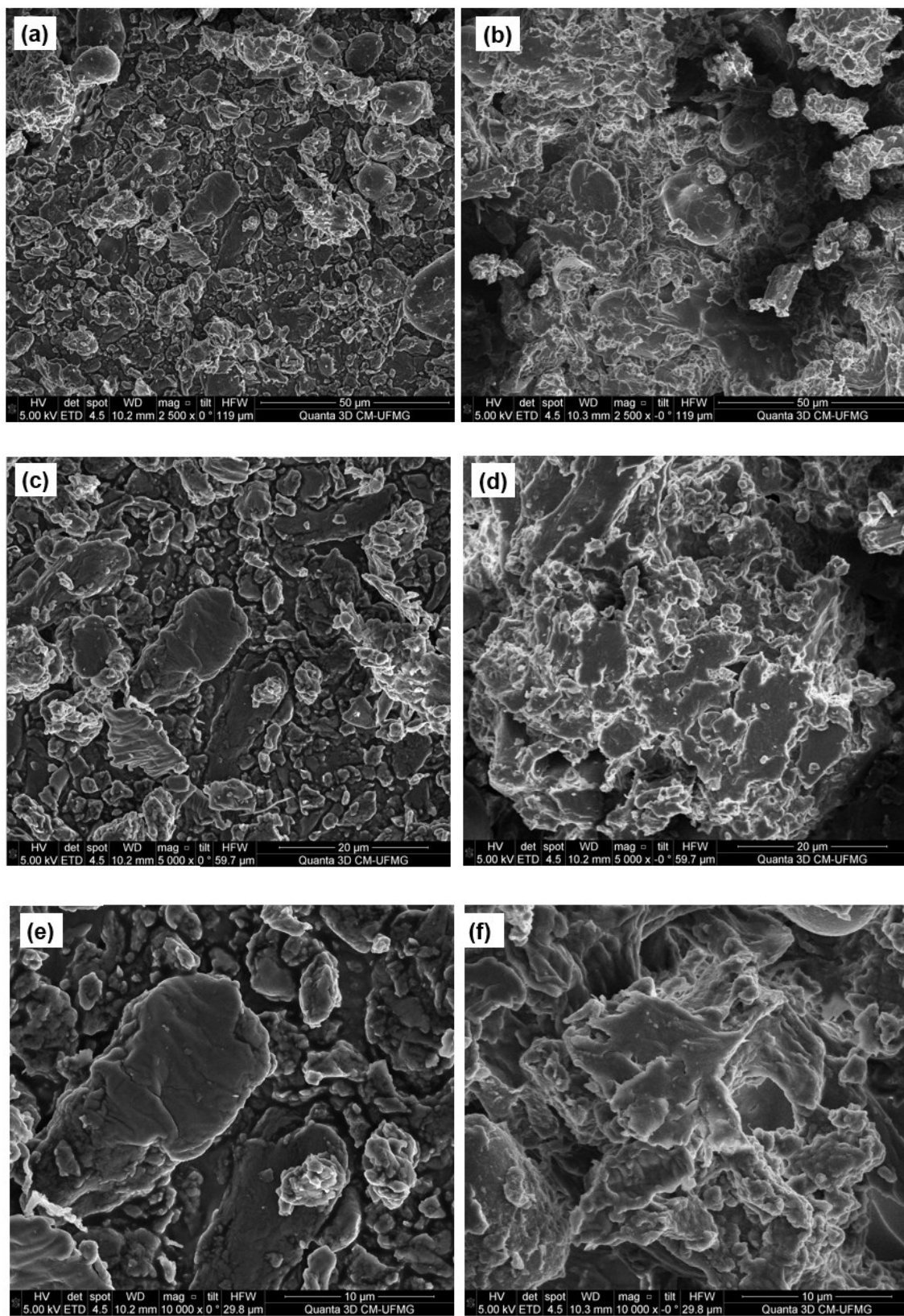


Figura 60 (a-f): Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS): (a,c,e) Urucum puro; (b,d,f) Urucum e Pt(IV)

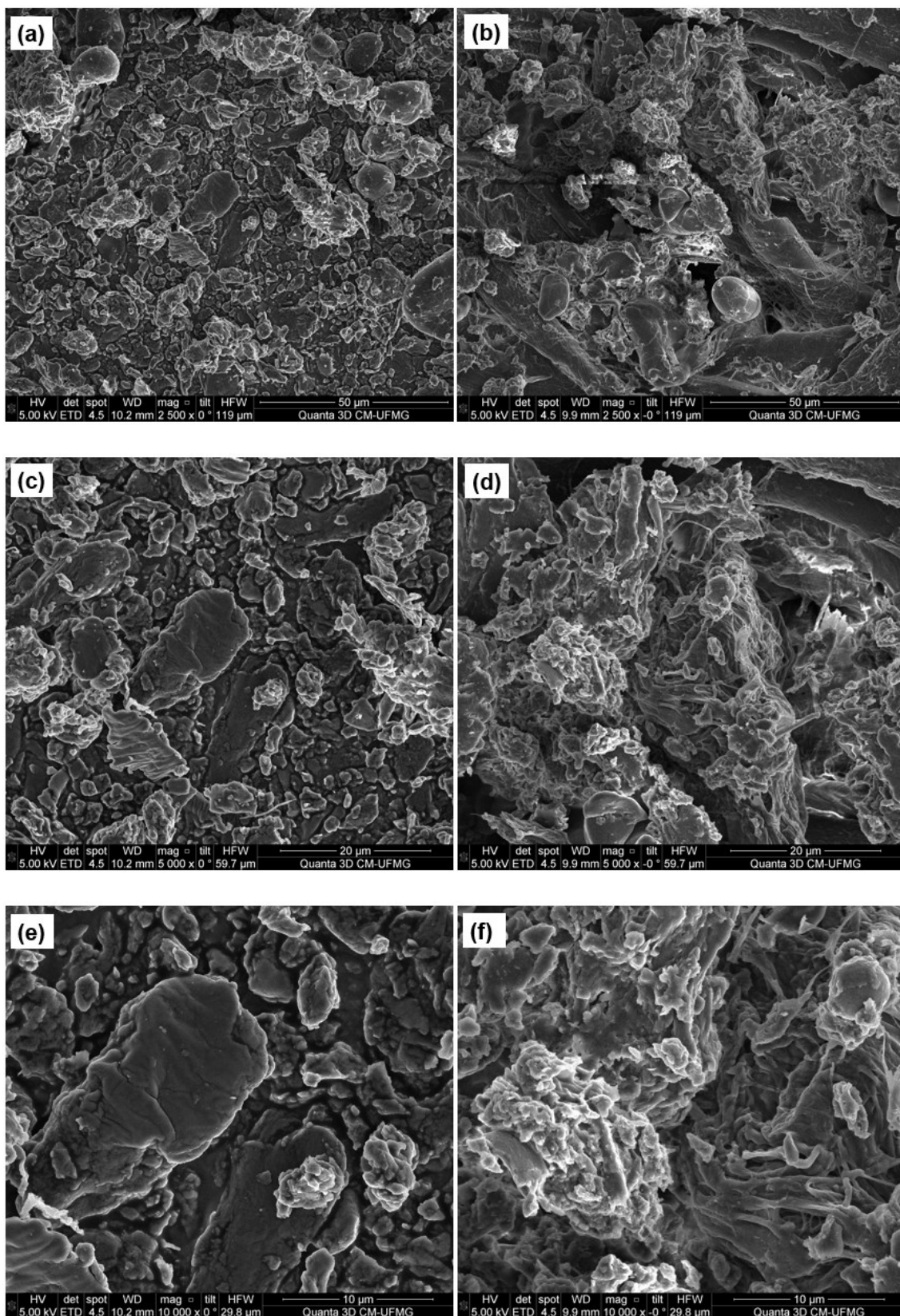


Figura 61 (a-f): Imagens de microscopia de varredura (MEV/EDS) com superfície a 2500x com barra de escala de 20 μm: (a,c,e) Urucum puro, (b,d,f) Urucum e Pd(II)

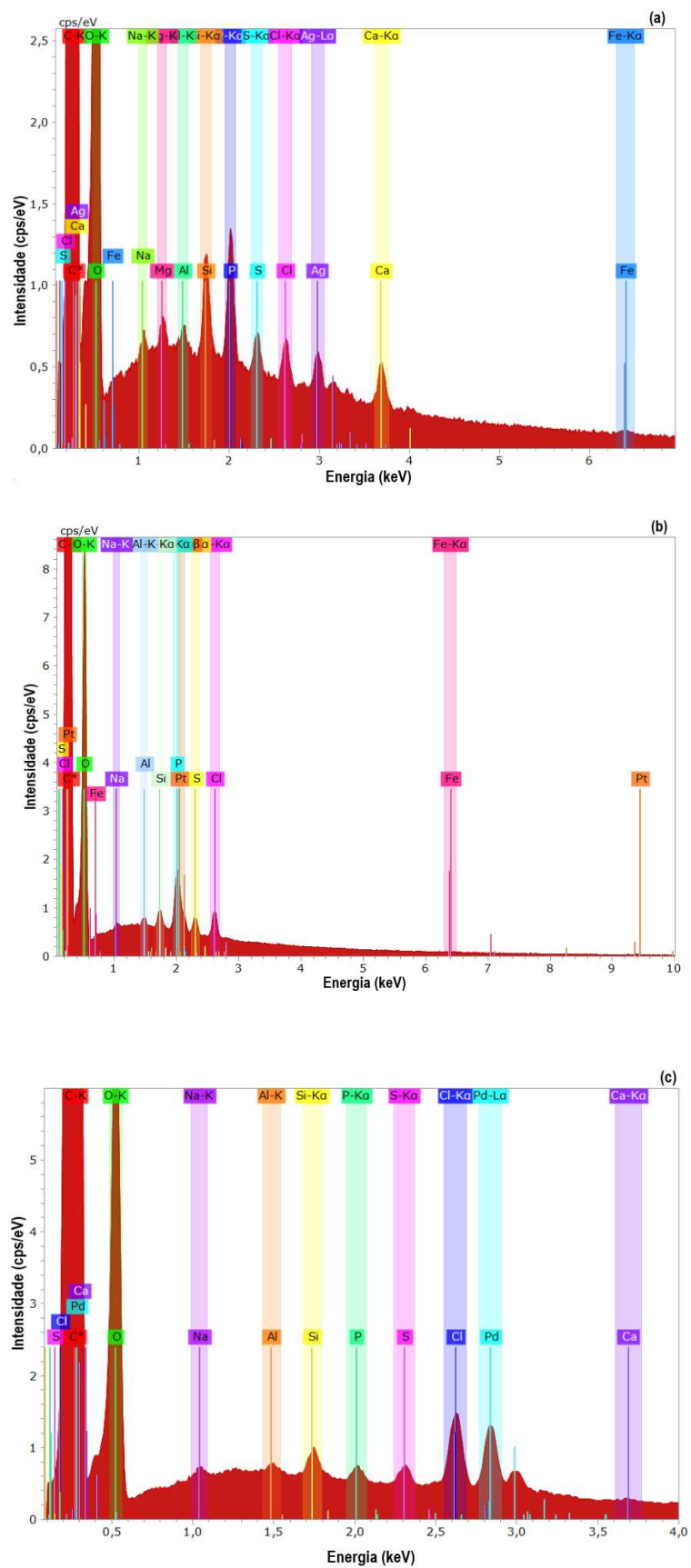
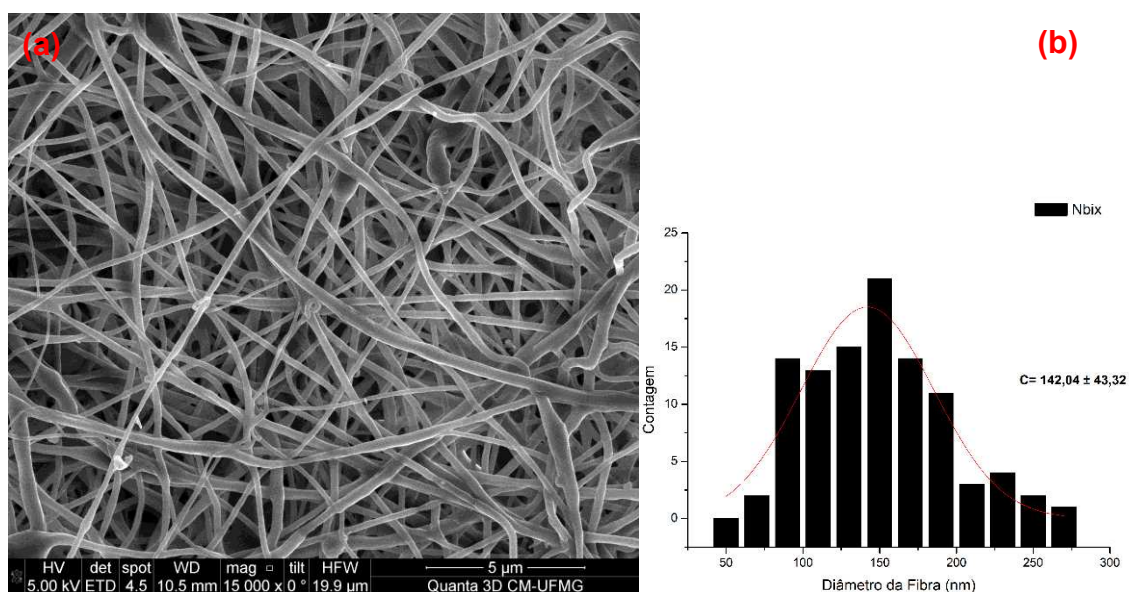


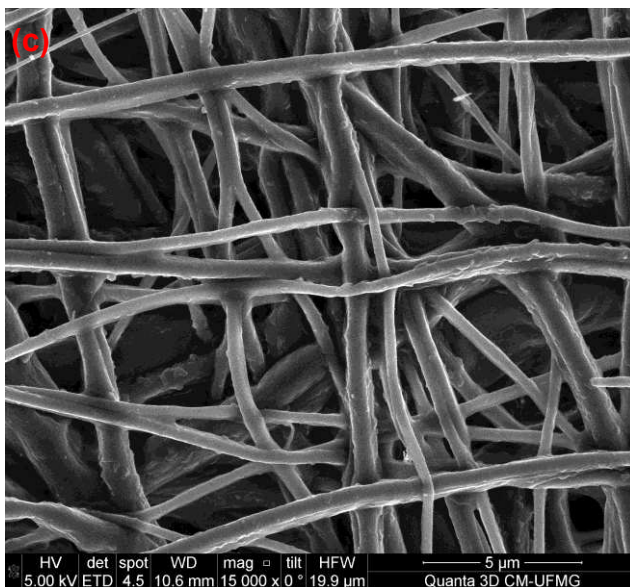
Figura 62 (a-c): Imagem (MEV-EDS) do espectro do Urucum com (a) Ag (I); (b) Pt (IV); (c) Pd (II).

Com base nas imagens acima, foi possível constatar a presença dos elementos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) no Urucum o que sugere adsorção destes íons pelo adsorvente, fato também corroborado pela quantificação de metais realizada por espectroscopia de absorção atômica.

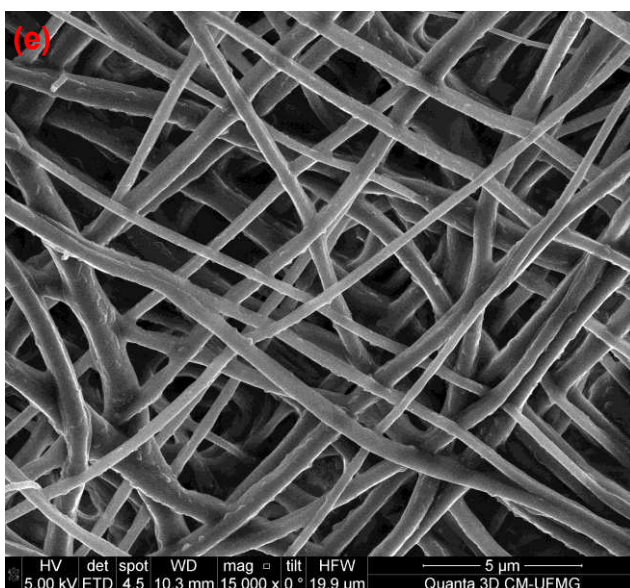
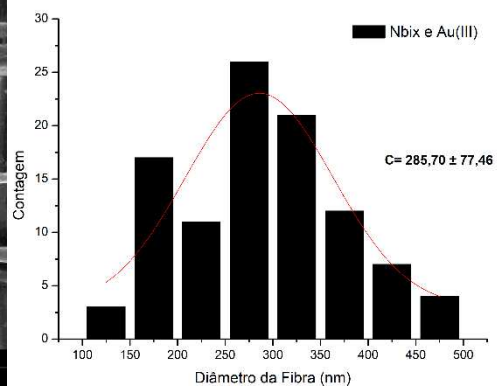
#### 4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) das nanofibras de PCL contendo bixina e após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II)

A morfologia de superfície das nanofibras e os respectivos tamanhos contendo Bixina Nbix, e as nanofibras Nbix após adsorção dos íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) foram também obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detector EDS (MEV/EDS) na Figura 63 (a-j). Analisando as micrografias Nbix pura e após adsorção dos íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) juntamente com os histogramas mostrados 63 (a-j), verifica-se o tamanho médio e a morfologia das nanofibras. Observa-se nas nanofibras que todas as fibras são uniaxiais e estão distribuídas de forma aleatória. A similaridade morfológica das fibras é esperada já que todas foram preparadas com os mesmos parâmetros de eletrofiliação.

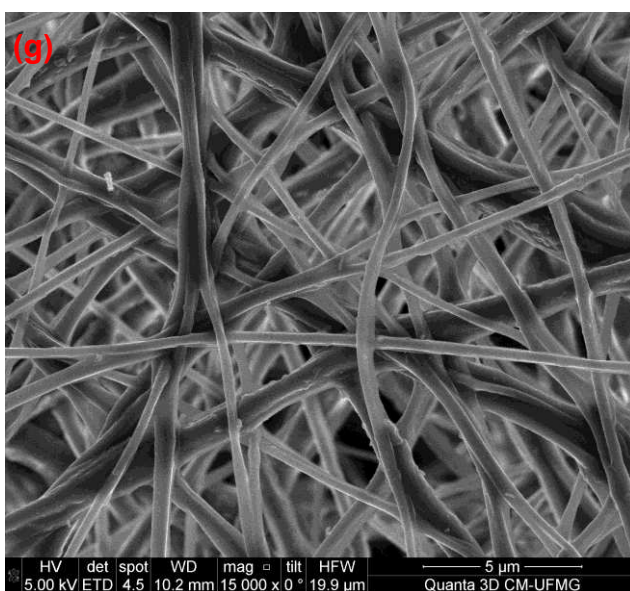
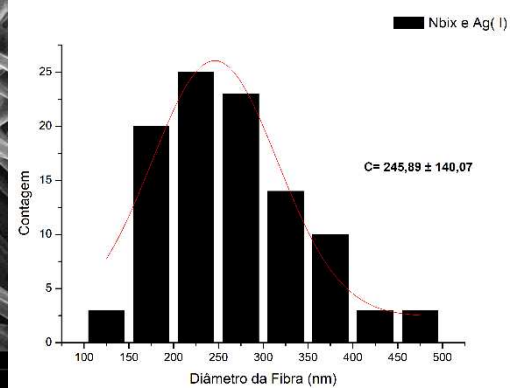




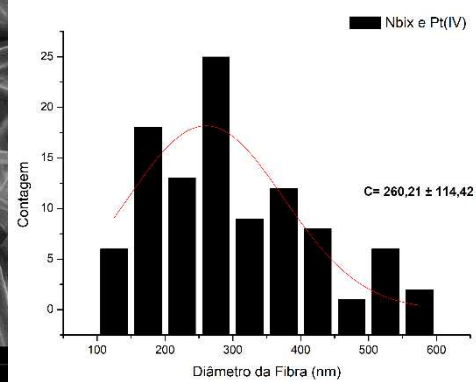
(d)



(f)



(h)



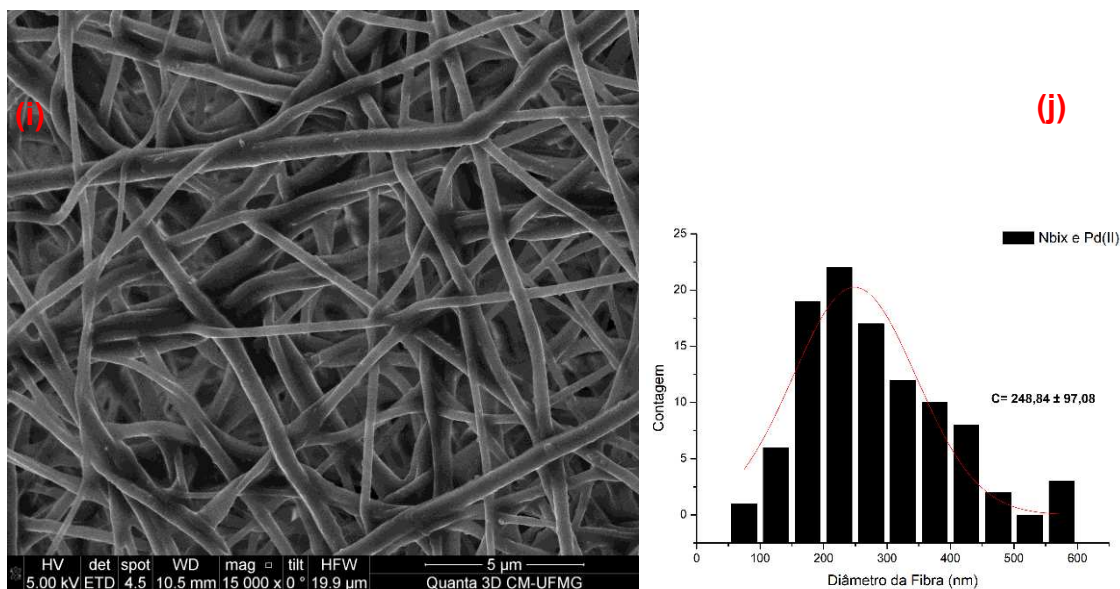
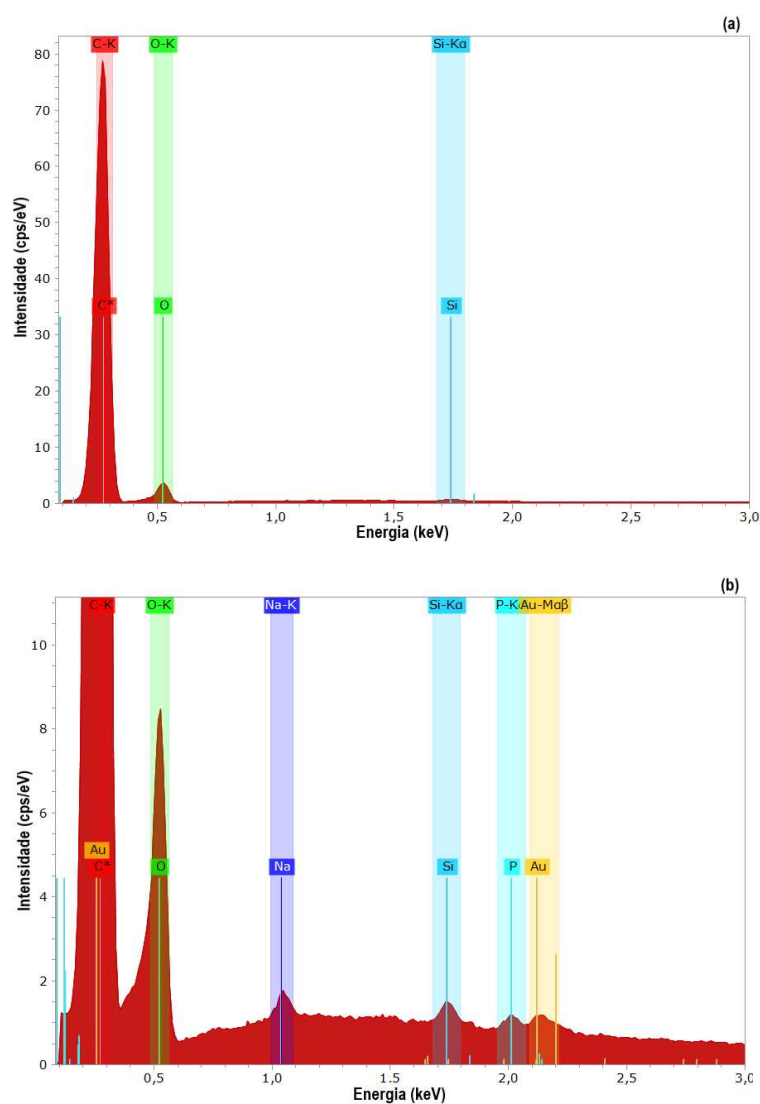


Figura 63 (a-j): Imagem (MEV) e histograma das nanofibras: (a-b) Nbix; (c-d) Nbix e Au (III); (e-f) Nbix e Ag (I); (g-h) Nbix e Pt (IV); (i-j) Nbix e Pd (II).

As micrografias com os histogramas das nanofibras Nbix pura e após adsorção dos íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) mostrados na Figura 63 (a-j) permitem determinar o tamanho médio e a morfologia das nanofibras. A partir da análise visual das imagens obtidas, observa-se que as superfícies das nanofibras após ensaios de adsorção em que tiveram contato com os íons Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) sofreram alterações Figura 63 (c)(e)(g)(i) se comparadas com a nanofibra pura (Nbix) Figura 63 (a). Analisando a micrografia da nanofibra de PCL contendo Bixina, Figura 63 (a), verifica-se uma estrutura com morfologia uniforme, sem grânulos (*beads*) ou imperfeições e interligadas aleatoriamente com diâmetro médio de  $142,43 \pm 43,32$  nm. Ademais, as nanofibras Nbix e Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) apresentaram um perfil de distribuição do tamanho das fibras similar para as quatro nanofibras, também interligadas aleatoriamente com aspecto uniforme se comparada com a Nbix Figura 63 (a). No entanto, através do histograma Figura 63 (d)(f)(h)(j) verifica-se um aumento do diâmetro médio das nanofibras Nbix após adsorção de íons metálicos Au (III)  $285,70 \pm 77,46$ , Ag (I)  $245,89 \pm 140,07$ , Pt (IV)  $260,21 \pm 114,42$  e Pd (II)  $248,84 \pm 97,08$  quando comparadas com a Nbix Figura 63 (a) devido à adsorção dos respectivos íons metálicos e assim sugerindo um eficiente sistema para a recuperação dos mesmos.

Os espectros de EDS para as nanofibras Nbix e as nanofibras após adsorção dos íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) são apresentados na Figura 64 (a-e). A nanofibra pura Nbix apresenta em sua constituição os elementos C, O, Si que está de acordo com a composição estrutural da Bixina, do solvente usado e possivelmente com a vidraria utilizada nos experimentos. Para as nanofibras Nbix após adsorção dos íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) esses mesmos elementos foram identificados, além do Na, Cl, P, Cr, Fe, provavelmente devido a reações decorrente do contato da nanofibra com o suporte de aço inox utilizado com suporte em fabricação e os elementos metálicos.



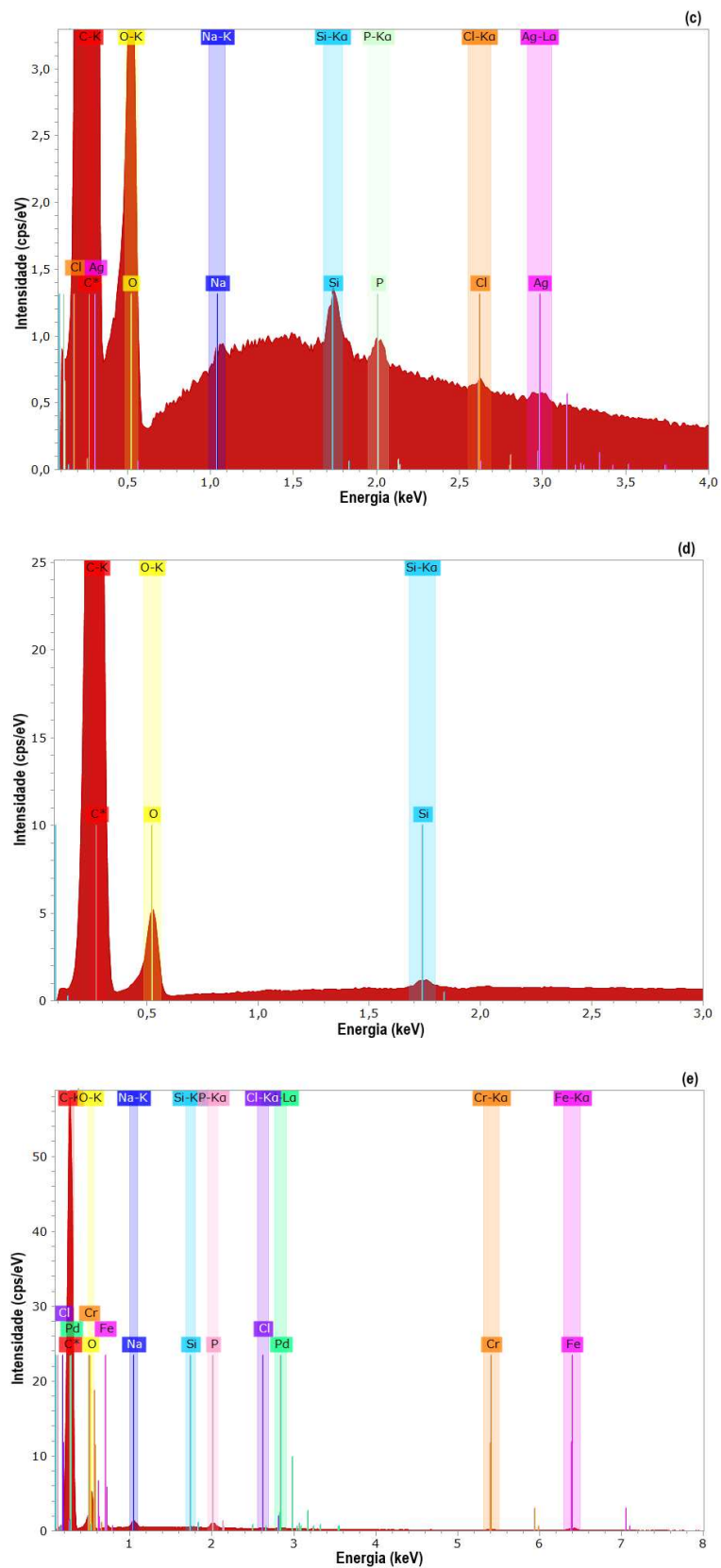


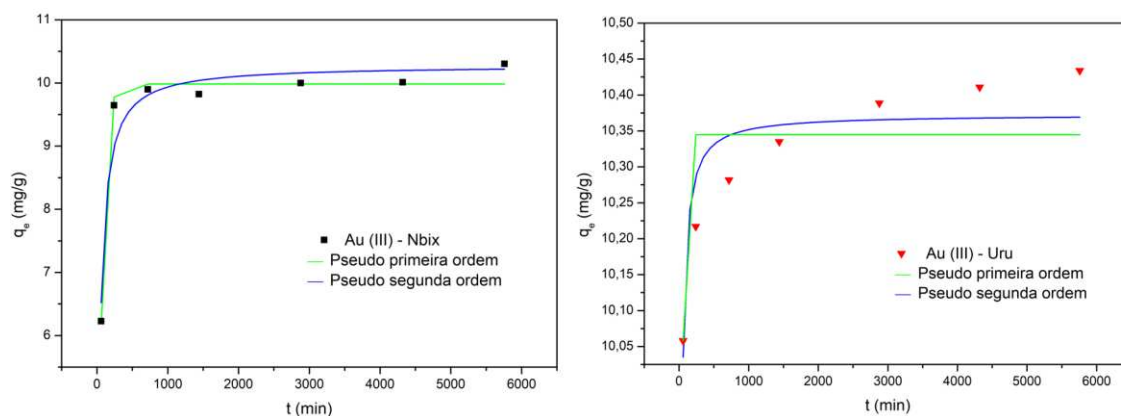
Figura 64 (a-e): Imagem (MEV-EDS) dos espectros: (a) Nbix; (b) Nbix e Au (III); (c) Nbix e Ag (I); (d) Nbix e Pt (IV); (e) Nbix e Pd (II).

Desta forma, através dos espectros obtidos por EDS da nanofibra pura e das nanofibras após contato com os íons metálicos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) foi possível constatar os elementos Au, Ag e Pd. Entretanto na amplitude avaliada não foi possível visualizar a Pt (IV) adsorvida na superfície, não sendo identificado no espectro EDS. Este fato pode ser atribuído a baixa adsorção da nanofibra contendo PCL com Bixina para a platina, como verificado no item 4.6. Coerentemente, para os outros elementos foi possível identificar os picos nos espectros obtidos por EDS. Sendo assim, correlacionando os resultados de adsorção obtidos da espectroscopia de absorção atômica e nos elementos encontrados nas análises por EDS, confirma a hipótese de que as nanofibra com PCL contendo Bixina atuam como adsorvente dos íons metálicos de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). Portanto, os resultados apresentados são promissores tanto para o Urucum quanto para as nanofibras com PCL contendo Bixina mostrando uma nova alternativa para a recuperação de metais de alto valor agregado e estratégias para o desenvolvimento sustentável e ainda podem ser reusados após a adsorção usando sistemas relativamente baratos e simples.

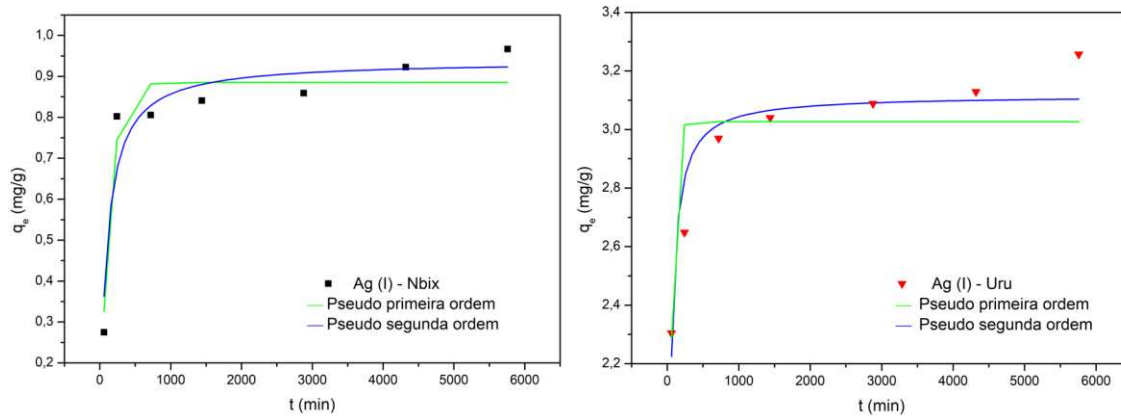
#### 4.6.6 Cinética de adsorção

Para conhecer o mecanismo de adsorção bem como as etapas limitantes do processo foram ajustados os dados experimentais da adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) com Nbix e Uru, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os resultados estão apresentados nas Figuras 65 (a-d) e os dados obtidos na Tabela 24.

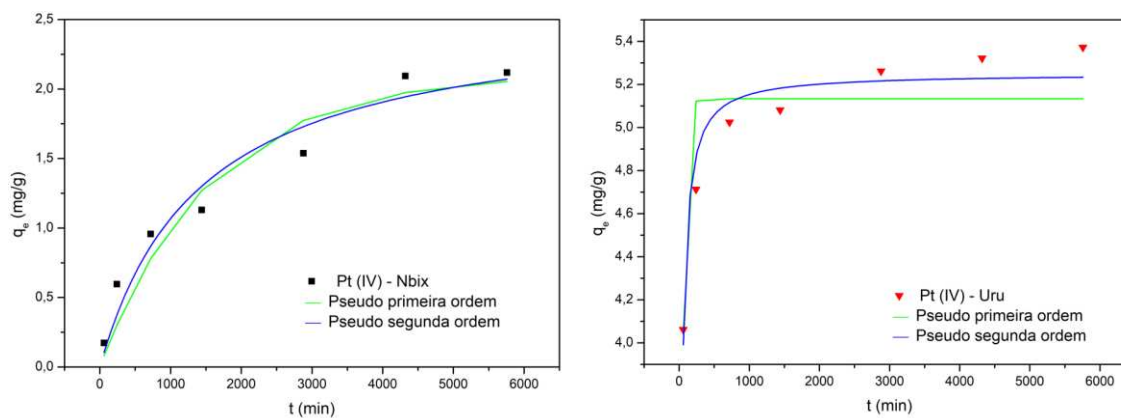
(a)



(b)



(c)



(d)

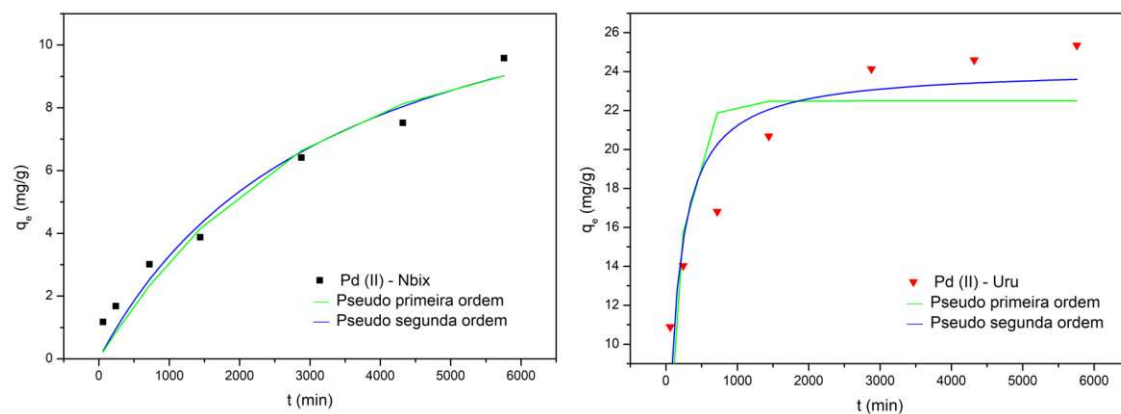


Figura 65 (a-d): Ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para Nbix e Uru, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II).

Tabela 24: Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo cinético pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) com Nbix e Uru.

Modelo de Isoterma	Parâmetro	Adsorção de Au (III)		Adsorção de Ag (I)		Adsorção de Pt(IV)		Adsorção de Pd(II)	
		Nbix	Uru	Nbix	Uru	Nbix	Uru	Nbix	Uru
Experimental	$q_{e (exp)} (mg/g)$	10,01	10,43	0,97	3,13	2,12	8,69	9,59	25,36
Pseudo 1ª ordem	$q_{e (teo)} (mg/g)$	9,98	10,35	0,89	3,03	2,11	5,13	10,36	22,49
	$k_1 (min^{-1})$	0,016	0,060	0,008	0,023	0,001	0,026	0,003	0,001
	$R^2$	<u>0,987</u>	0,670	<u>0,929</u>	0,686	<u>0,952</u>	0,771	<u>0,959</u>	0,626
Pseudo 2ª ordem	$q_{e (teo)} (mg/g)$	10,28	10,37	0,94	3,12	2,58	5,25	14,26	24,17
	$k_2 (min^{-1})$	0,003	0,048	0,011	0,013	0,002	0,011	0,002	0,003
	$R^2$	0,947	<u>0,845</u>	0,903	<u>0,897</u>	0,9313	<u>0,938</u>	0,9521	<u>0,825</u>

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 24, verifica-se que para adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) com Nbix, considerando os maiores coeficiente de correlação  $R^2$  houve um ajuste satisfatório aos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), sendo respectivamente  $R^2 = 0,987$ ,  $R^2 = 0,987$ ,  $R^2 = 0,929$ ,  $R^2 = 0,952$ . Além disso, os valores de  $q_{e (teo.)}$  calculados concordam com os valores de  $q_{e (exp.)}$  experimental. Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente <sup>(120)</sup>. Essa afirmativa não se aplica ao Uru em questão, pois o modelo pseudo-segunda ordem (PSO) teve o melhor ajuste e apresentou maiores valores para o  $R^2$  na adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II),  $R^2 = 0,845$ ,  $R^2 = 0,897$ ,  $R^2 = 0,938$ ,  $R^2 = 0,825$ , respectivamente.

A adsorção de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) pelo Uru foi melhor ajustada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Tal fato é observado também através dos elevados coeficientes de correlação,  $R^2$ , e pela semelhança entre os valores de  $q_{e (teo.)}$  obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem e pelo valor obtido experimentalmente,  $q_{e (exp.)}$ . Baseado nas hipóteses sobre as quais o modelo foi formulado, pode-se afirmar que o mecanismo limitante do processo global de adsorção dos metais em solução com Uru é quimiosorção, envolvendo ligações químicas entre os metais ácidos e os sítios básicos do Urucum- carotenoides, formando possivelmente compostos de coordenação.

Em geral, estudos de adsorção com materiais biossorbentes se ajustam melhor a modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem <sup>(121)</sup>. Além disso,

podemos citar estudos realizados com biossorção de Pb (II) pela casca de urucum, que foi melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem <sup>(118)</sup> e com folhas de amêndoa indiana (*T. catappa L.*), que pode adsorver seletivamente Pt (IV) e Pd (II) a partir de solução aquosa, também tiveram boa concordância com a cinética de pseudo-segunda ordem <sup>(122)</sup>.

#### 4.6.7 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção são comumente usadas para avaliar a relação entre a concentração de adsorbato e a capacidade de adsorção do adsorvente.

A Figura 66 (a-b) mostram as curvas de adsorção para Au (III) e Figura 67 (a-f) para Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) em solução aquosa, utilizando a nanofibra contendo Bixina (Nbix) e Urucum (Uru). Essas curvas relacionam  $q_e$  versus  $C_e$  (concentração de equilíbrio), a fim de entender e visualizar melhor o processo.

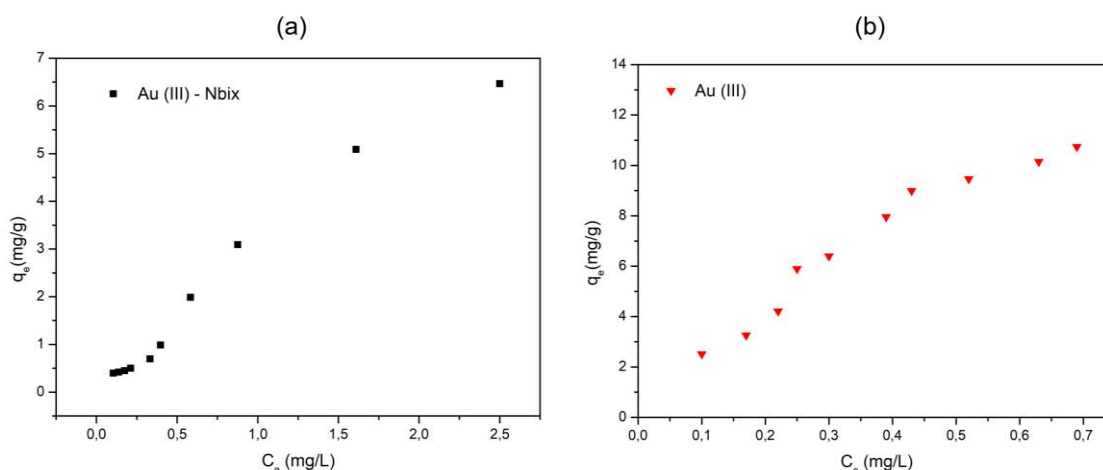


Figura 66 (a-b): Isoterma de adsorção da nanofibra contendo Bixina (Nbix) e Urucum (Uru) após contato com Au (III), em diferentes concentrações, com 24 horas de tempo de contato a 25°C.

Para o Au (III), em contato com Nbix e Uru, Figura 66 (a-b), verifica-se que os primeiros pontos da isoterma, em que existem baixas concentrações do adsorbato, apresentam uma retenção mínima e após o aumento da concentração de Au (III), observa-se um aumento da capacidade de adsorção.

Ressalta-se ainda que o aumento da capacidade de adsorção para Nbix e Uru foi fortemente influenciado pelo aumento da concentração da solução.

Como observado nas Figuras 66 (a-b), as isotermas obtidas para Au (III) com a utilização da Nbix e Uru, apresentam o perfil da curva com concavidade para baixo que caracteriza como processo de adsorção extremamente favorável e se assemelha com isotermas de adsorção do tipo I de acordo com a classificação da IUPAC <sup>(123)</sup>. O mesmo comportamento será observado para as isotermas obtidas para Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) em contato com Nbix e Uru nas Figuras 67(a-f) que se seguem. Os resultados sugerem uma alta capacidade adsorvente para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida <sup>(124)</sup>.

Segundo Muttakin et al., <sup>(125)</sup> a isoterma do tipo I é caracterizada por adsorção em monocamada. Ensaio de adsorção da bixina a partir de uma solução de pigmentos em clorofórmio, foram realizados por Alves et. al., onde também foi verificado um comportamento de isoterma do tipo I <sup>(126)</sup>.

Além disso, nota-se que as concentrações aplicadas para o Au (III) não foram suficientes para alcançar o patamar da isoterma de ambos os adsorventes, de modo a conhecer o processo por completo. Identifica-se também que o Urucum obteve uma capacidade de adsorção melhor que a nanofibra contendo Bixina para Au (III), essa tendência também foi identificada nos gráficos dos elementos Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) que serão apresentados a seguir nas Figuras 67 (a-f).

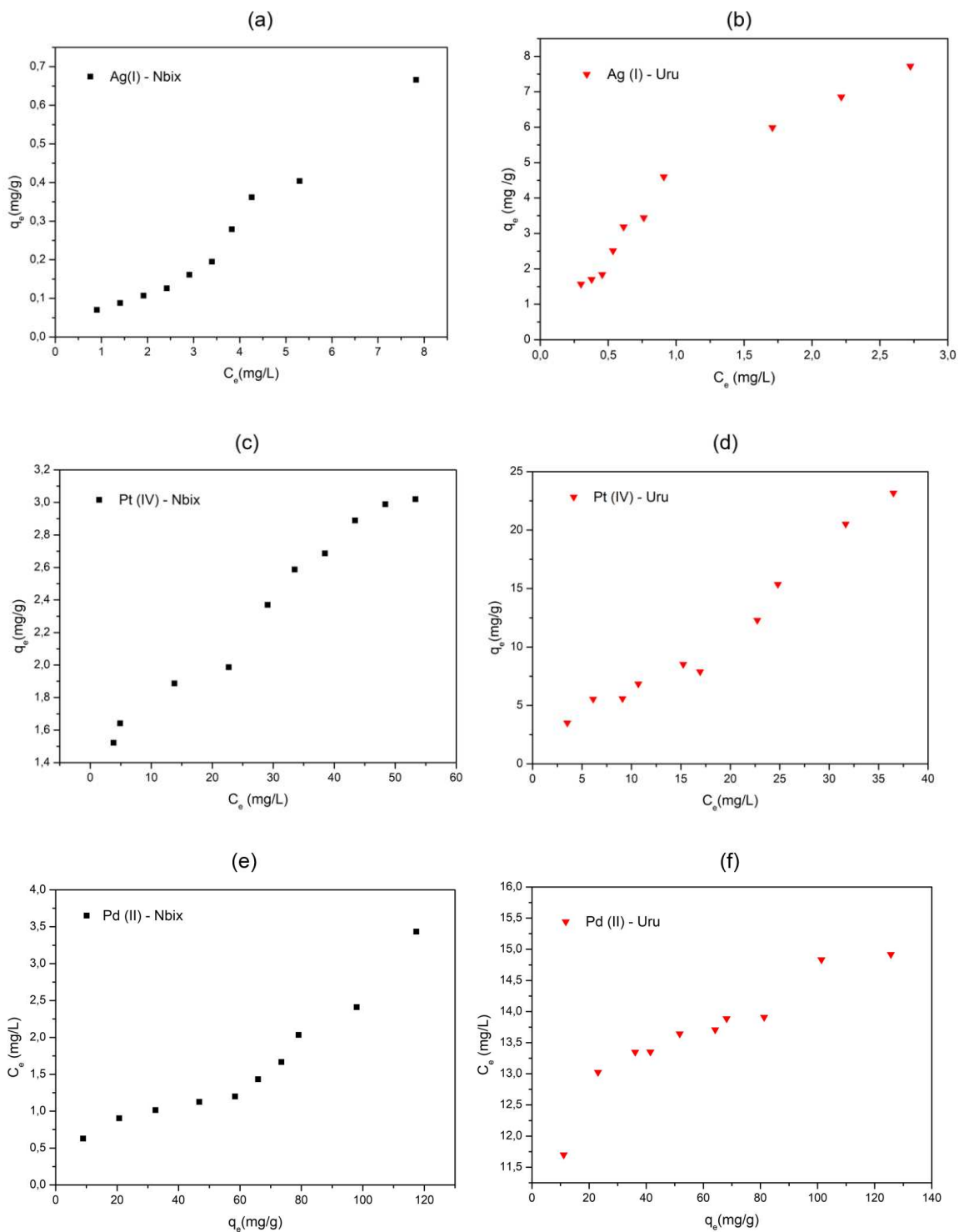


Figura 67 (a-f): Isotherma de adsorção da nanofibra contendo Bixina e Urucum após contato com Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) em diferentes concentrações, com 24 horas de tempo de contato a 25°C.

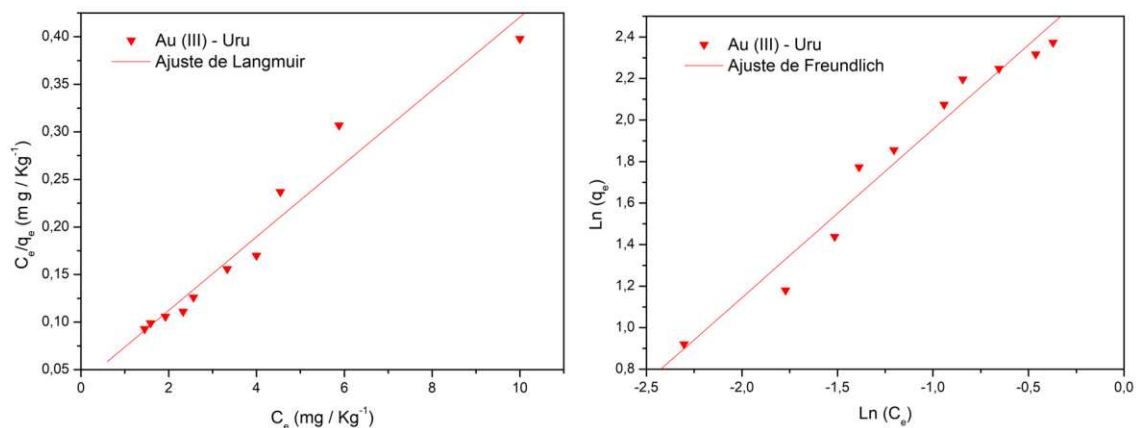
Na Tabela 25 estão apresentados os dados das quantidades adsorvidas de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) pela Nbix e Uru, considerando a maior concentração utilizada (último ponto da isoterma) após 24 horas de tempo de contato a 25 °C.

Tabela 25: Valores de  $C_e$  (mg/L) maior concentração metálica utilizada (último ponto da isoterma) e  $q_e$  (mg/g) capacidade de adsorção do adsorvato após 24 horas de tempo de contato a 25°C.

<b>Metal</b>	<b><math>C_e</math> (mg/L)</b>	<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	<b>Desvio padrão</b>
Au (III) - Nbix	2,59	6,47	0,07
Au (III) - Uru	0,69	10,74	0,07
Ag (I) - Nbix	7,83	0,68	0,99
Ag (I) - Uru	2,72	7,73	0,63
Pt (IV) - Nbix	53,33	3,02	0,36
Pt (IV) - Uru	36,51	23,17	0,95
Pd (II) - Nbix	117,41	3,43	0,93
Pd (II) - Uru	125,65	14,92	0,28

Assim, nota-se que o Urucum apresentou maior capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para Au (III), Ag (I), Pt (IV), Pd (II) em relação a nanofibra contendo Bixina.

Para realizar a análise quantitativa do equilíbrio entre os íons da fase líquida e sólida, é necessário a linearização da curva obtida experimentalmente através de modelos matemáticos. Os dados dos resultados obtidos através dos experimentos realizados, foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich e linearizados <sup>(127,128,129,130)</sup>, com o objetivo de verificar qual dos dois modelos se ajustam melhor ao fenômeno de adsorção para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). Os valores de equilíbrio para (Nbix) e (Uru) ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich, são apresentados nas Figuras 68 e 69 para as diferentes concentrações de Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), com tempo de contato de 24 horas e temperatura de 25°C.

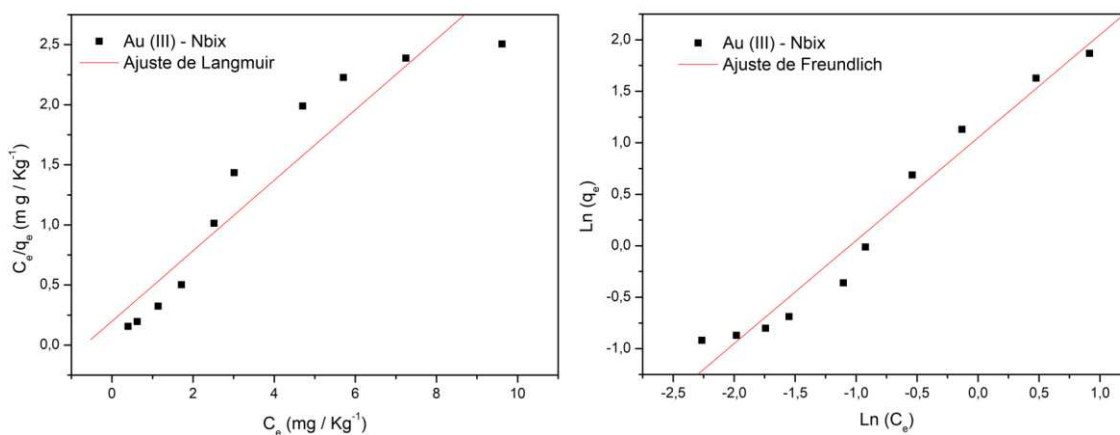


Ajuste de Langmuir -  $Y(\text{Uru}) = 0,0359X + 0,0385$ ;  $R^2 = 0,9788$

Ajuste de Freundlich -  $Y(\text{Uru}) = 2,7675X + 0,8117$ ;  $R^2 = 0,9811$

Figura 68: Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Uru, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Au (III).

Na Figura 68 comparando-se os valores de coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) obtidos na aplicação do modelo de Langmuir (0,9788) e Freundlich (0,9811), observa-se maior valor para o modelo de Freundlich, indicando que essa isoterma descreve de forma eficiente o comportamento deste sistema. O mesmo pode ser visto, para a nanofibra para contendo bixina, Figura 69, Langmuir (0,9476) e Freundlich (0,9832).



Ajuste de Langmuir -  $Y(\text{Nbix}) = 0,1973X + 0,2934$ ;  $R^2 = 0,9476$

Ajuste de Freundlich -  $Y(\text{Nbix}) = 1,0494X + 0,9996$ ;  $R^2 = 0,9832$

Figura 69: Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Nbix, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Au (III).

Assim, os dados de equilíbrio na adsorção de Au (III) para os adsorventes Nbix e Uru, ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich, são mostrados a seguir na Tabela 26.

Tabela 26: Valores dos parâmetros para equilíbrio na adsorção de Au (III) para os adsorventes Nbix e Uru segundo os modelos de Langmuir e Freundlich

Modelo de Isoterma	Parâmetro	Adsorção de Au (III)	
		Nbix	Uru
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	3,41	25,95
	$K_L$ (g/mg)	1,49	1,07
	$R^2$	0,9476	0,9788
	$R_L$	0,06	0,08
Freundlich	n	0,95	0,36
	$K_F$ (mg/g)	2,72	2,25
	$R^2$	0,9832	0,9811

A partir dos dados calculados e expostos na Tabela 26, é possível fazer algumas considerações acerca do processo de adsorção em estudo.

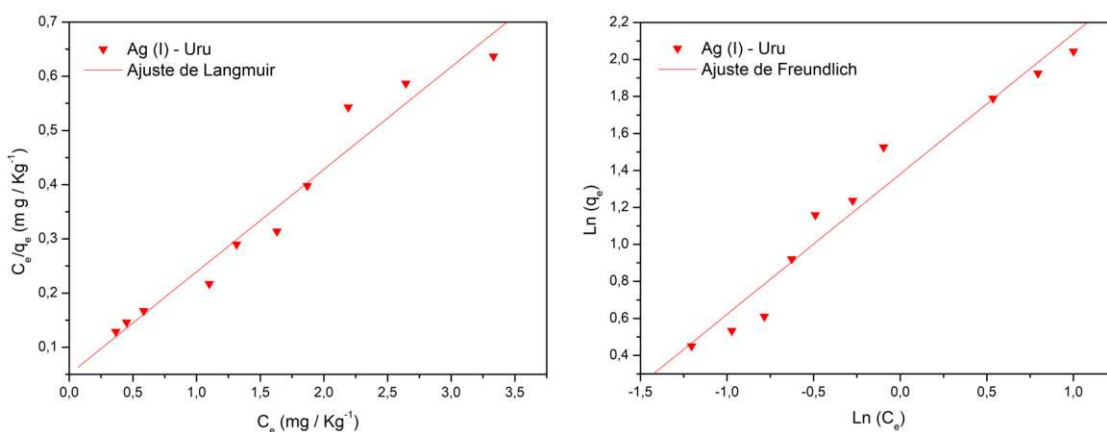
Os coeficientes de regressão linear ( $R^2$ ) para as isotermas de Freundlich, tanto para Nbix ( $R^2 = 0,9832$ ) quanto para Uru ( $R^2 = 0,9811$ ) são melhores que os valores de coeficientes das isotermas de Langmuir Nbix ( $R^2 = 0,9476$ ) e Uru ( $R^2 = 0,9788$ ), desta forma, o modelo de Freundlich mostra-se um modelo melhor para expressar este conjunto de dados. Esse, modelo supõe que a sorção seja um processo ilimitado, isto é, não prevê a saturação do sorvente <sup>(131)</sup>.

No entanto, o grau de desenvolvimento do processo de adsorção o coeficiente  $R_L$  (fator de separação) obtido na curva de Langmuir é capaz de caracterizar o processo de adsorção como favorável, visto que  $0 < R_L < 1$  <sup>(132)</sup>, sendo Nbix ( $R_L = 0,06$ ) e Uru ( $R_L = 0,08$ ). Além disso, quanto maior é o valor do coeficiente  $K_L$ , mais favorável é o processo de adsorção, desta forma, a adsorção de Au (III) com Nbix ( $K_L = 1,49$ ), provavelmente é mais favorável do que com Uru ( $K_L = 1,07$ ), visto que existem mais sítios ativos para a adsorção <sup>(133)</sup>, entretanto a diferença entre eles é pequena.

Os valores de  $K_f$  e  $n$  presentes na Tabela 26 podem ser usados para comparar o desempenho da biossorção uma vez que refletem a natureza da relação entre o adsorvente e os íons metálicos. Ao efetuarmos a análise desse processo de adsorção pelo modelo de Freundlich, a partir dos resultados calculados da Tabela 26, onde o parâmetro  $1/n$  obtido apresentou valor maior que a unidade para Nbix ( $1/n = 1,05$ ) e Uru ( $1/n = 2,78$ ), evidência segundo Nascimento et al., <sup>(134,135)</sup> que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois e quanto maior o valor de  $1/n$ , maior a tendência ao ajuste de Freundlich, isto é, maior a intensidade pela qual o biossorvente adsorve os íons metálicos. Além disso, a constante  $K_f$  é relativamente alta e indica boa capacidade de sorção, o que supõe uma forte interação entre o soluto e a fase sólida <sup>(134)</sup>, sendo Nbix ( $K_f = 2,72$ ) e Uru ( $K_f = 2,25$ ).

Como pode ser visto, nas Figuras 70 (a-b), 71 (a-b), 72 (a-b), o mesmo comportamento foi identificado para os elementos Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), para Nbix e Uru, onde apresentaram maior correlação linear na aplicação do modelo de Freundlich comparado ao modelo de Langmuir. Ademais, foram comparados os valores de capacidade máxima de adsorção  $q_{máx}$  para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II), conforme Tabelas 26, 27, 28 e 29, onde os maiores valores apresentados de  $Q_{máx}$  (mg/g) foi do Uru em comparação a Nbix.

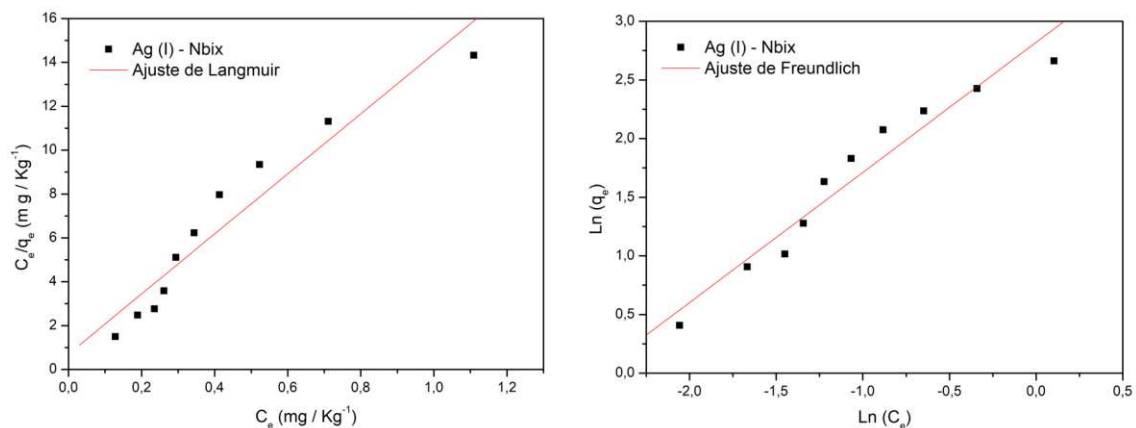
(a)



$$\text{Ajuste de Langmuir} - Y(\text{Uru}) = 0,0499X + 0,18904; \quad R^2 = 0,9710$$

$$\text{Ajuste de Freundlich} - Y(\text{Uru}) = 1,3802X + 0,7585; \quad R^2 = 0,9789$$

(b)



Ajuste de Langmuir -  $Y(\text{Nbix}) = 0,7021X + 13,6905$ ;  $R^2 = 0,9611$

Ajuste de Freundlich -  $Y(\text{Nbix}) = 2,8200X + 1,1096$ ;  $R^2 = 0,9708$

Figura 70 (a-b): Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Uru e Nbix, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Ag (I).

Tabela 27: Valores dos parâmetros para equilíbrio na adsorção de Ag (I) para os adsorventes Nbix e Uru, segundo os modelos de Langmuir e Freundlich

Modelo de Isoterma	Parâmetro	Adsorção de Ag (I)	
		Nbix	Uru
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	0,07	5,29
	$K_L$ (g/mg)	19,50	3,79
	$R^2$	0,9611	0,9710
	$R_L$	0,006	0,025
Freundlich	$n$	0,35	0,72
	$K_F$ (mg/g)	3,03	2,14
	$R^2$	0,9708	0,9789

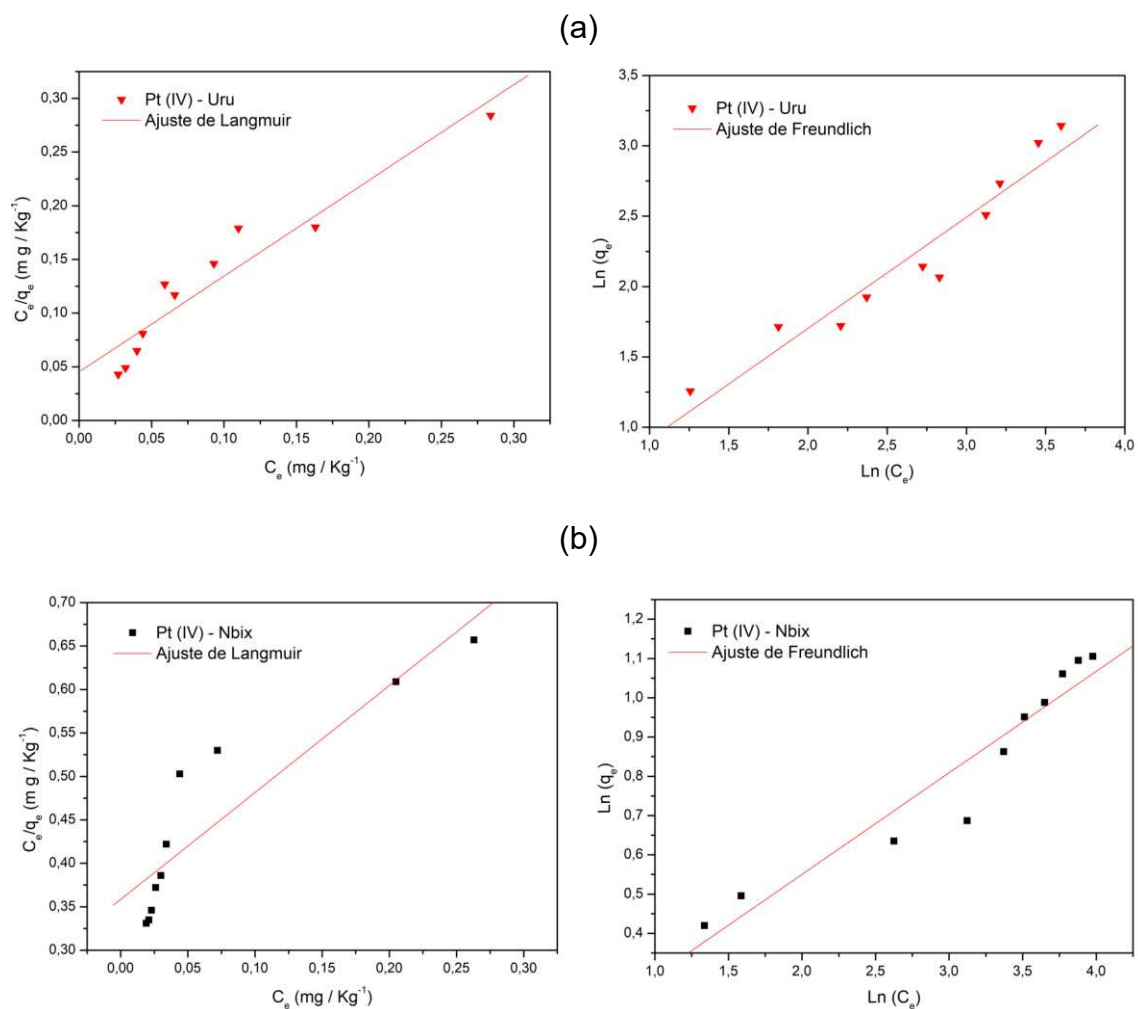


Figura 71 (a-b): Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Uru e Nbix, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Pt (IV).

Tabela 28: Valores dos parâmetros para equilíbrio na adsorção de Pt (IV) para os adsorventes Nbix e Uru, segundo os modelos de Langmuir e Freundlich

Modelo de Isoterma	Parâmetro	Adsorção de Pt (IV)	
		Nbix	Uru
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	0,81	1,12
	$K_L$ (g/mg)	3,44	19,73
	$R^2$	0,9034	0,9537
	$R_L$	0,005	0,001
Freundlich	$n$	30,67	8,21
	$K_F$ (mg/g)	1,30	2,20
	$R^2$	0,9612	0,9629

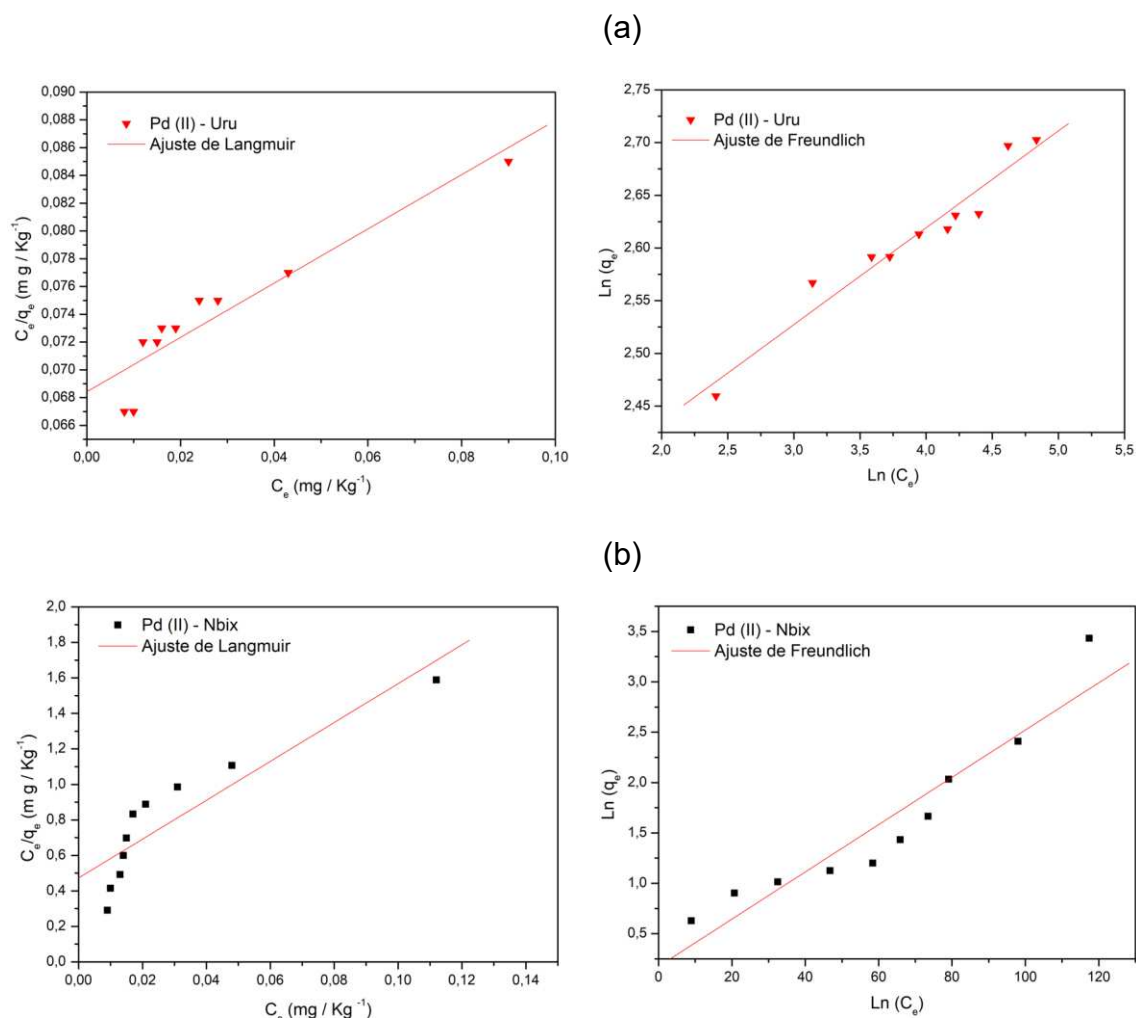


Figura 72 (a-b): Ajuste do modelo de Langmuir e Freundlich para Uru e Nbix, após 24h de tempo de contato a 25°C na adsorção com Pd (II).

Tabela 29: Valores dos parâmetros para equilíbrio na adsorção de Pd (II) para os adsorventes Nbix e Uru, segundo os modelos de Langmuir e Freundlich

Modelo de Isotherma	Parâmetro	Adsorção de Pd (II)	
		Nbix	Uru
Langmuir	$Q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	0,09	5,12
	$K_L$ (g/mg)	23,18	2,86
	$R^2$	0,9018	0,9329
	$R_L$	0,0004	0,0025
Freundlich	$n$	5,73	0,44
	$K_F$ (mg/g)	1,02	1,10
	$R^2$	0,9717	0,9717

Diante destes resultados apresentados para Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) e sabendo-se que o material utilizado como adsorvente não foi alterado,

para cada teste individualizado, a proposição de que a adsorção ocorre em multicamadas se deve ao adsorbato, que é o único parâmetro que se altera. O observa-se que o processo de adsorção estudado foi melhor descrito pelo modelo de modelo de Freundlich, indicando a ocorrência da saturação da superfície do material com formação de multicamada de adsorbato e que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato <sup>(136)</sup>.

O modelo de Freundlich permitiu uma boa modelagem para todos os metais, uma vez que não prevê saturação.

## **4.7 Aplicação de nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum em líquido metálico (PCC e PCM)**

### **4.7.1 Líquor metálico (PCC e PCM) puro após contato com Uru e Nbix**

Na tentativa de recuperação dos metais existentes no líquido metálico obtido através da lixiviação com água régia das placas de computadores, um estudo preliminar de adsorção com nanofibra de PCL contendo bixina e urucum foram realizados com tempo de contato de 24 horas, temperatura ambiente de 25°C, conforme procedimentos descritos no item 3.10. Os ensaios foram realizados em todas as frações granulométricas para PCC (Placa de computador com fragmentação completa) e PCM (Placa de computador com coleta manual). Entretanto o líquido metálico lixiviado das placas, após contato com os bioissorventes, Nbix e Uru, danificou todas as nanofibras e o urucum foi totalmente dissolvido na solução, Figura 73 (a-b).

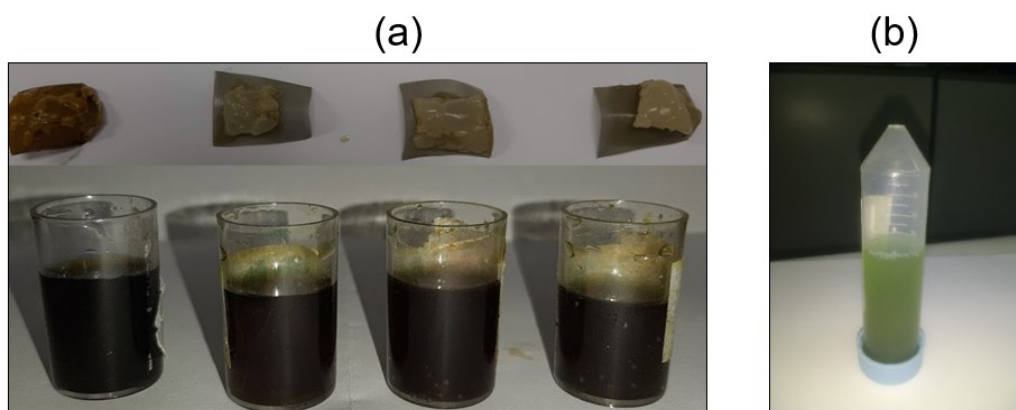


Figura 73 (a-b): (a) Nanofibras de PCL contendo bixina após contato com líquido metálico e recipiente acrílico com o líquido após contato com Nbix; (b) Líquido metálico após contato com Urucum.

Visando obter melhores resultados, novos ensaios da Nbix e Uru com o líquido metálico da PCM - amostra 9, fração granulométrica (40# - 0,42 mm) foram realizados nos tempos de contato de 1h e 4h, a temperatura ambiente 25°C, conforme procedimentos item 3.10. Após contato com as nanofibras e urucum, as amostras obtidas foram encaminhadas a espectroscopia de absorção atômica, em que os elementos identificados foram Ni (II), Mn (II), Fe (II), Al (III), Cu (II), Au (III), Zn (II), Pb (II), Ca (II), Co (II), Ag (I), Pd (II), Mg (II), Cr (III), Sn (IV), Pt (IV), Eu (III), Ti (II), Cd (II) e os valores obtidos para nanofibra contendo Bixina estão apresentados na Figura 74 (a-b). Entretanto os testes realizados com o urucum nos tempos de 1h e 4h foram equivalentes aos de 24h, com total dissolução do urucum e sem nenhuma remoção.

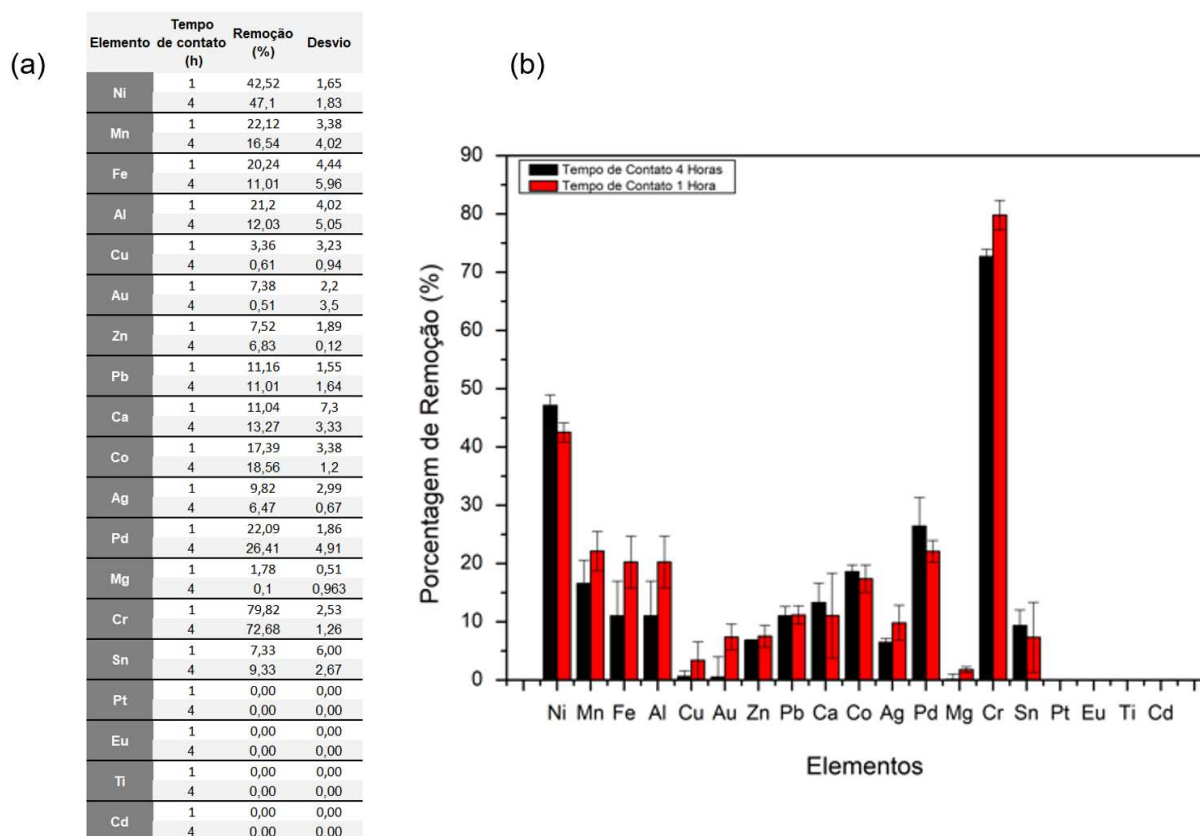


Figura 74: (a-b) Porcentagem de remoção dos elementos Ni (II), Mn (II), Fe (II), Al (III), Cu (II), Au (III), Zn (II), Pb (II), Ca (II), Co (II), Ag (I), Pd (II), Mg (II), Cr (III), Sn (IV), Pt (IV), Eu (III), Ti (II), Cd (II), após contato com a Nbix após o tempo de contato 1h e 4h a temperatura ambiente 25°C.

Com os dados obtidos na Figura 74 (a-b), podemos verificar que nos tempos 1h e 4h foi possível constatar a remoção dos elementos Ni (II), Mn (II), Fe (II), Al (III), Cu (II), Au (III), Zn (II), Pb (II), Ca (II), Co (II), Ag (I), Pd (II), Mg (II), Cr(III), Sn (IV), Pt (IV), pela Nbix através da espectroscopia de absorção atômica, com exceção do Eu (III), Ti (II), Cd (II). Os elementos Ni (II) e Cr (III) obtiveram maiores resultados de remoção sendo Cr (III) 1h ( $79,82 \pm 2,53$ ) e 4h ( $72,68 \pm 1,26$ ) e Ni (II) 1h ( $42,52 \pm 1,65$ ) e 4h ( $47,10\% \pm 1,83$ ), podemos ressaltar que o Ni (II) é um dos elementos que está presente em maiores concentrações nas placas de computador PCC, conforme visto no item 4.2.5.

#### 4.7.2 Líquor metálico (PCC e PCM) em solução tampão pH 2 após contato com Uru e Nbix

Foram feitos testes de adsorção em solução tampão pH 2 dos líquidos metálicos, a temperatura de 25°C por 24h, de acordo com o item 3.10. Os mesmos foram feitos antes e após contato com os Uru e Nbix. Verificou-se que tanto as nanofibras quanto o urucum ficaram estáveis no baixo pH.

Na Figura 84 (a-b) estão apresentados os dados de adsorção dos metais presentes nos licores usando as nanofibra contendo bixina e urucum em solução tampão pH=2. Os resultados sugerem que ambos os adsorventes são efetivos tanto para a adsorção dos metais nobres quanto para os outros elementos existentes no líquido metálico (PCC e PCM) proveniente dos computadores.

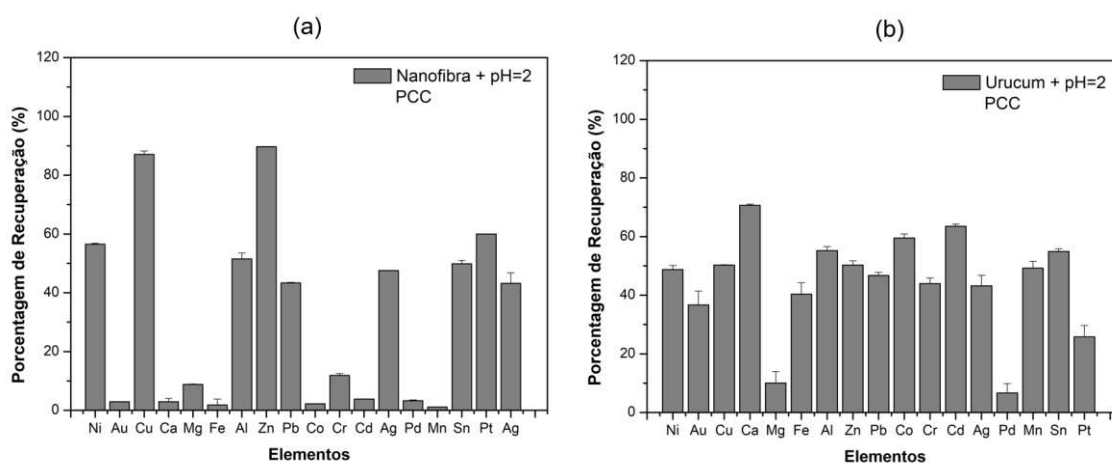


Figura 75 (a-b): Porcentagem de recuperação dos elementos (Ni, Au, Cu, Ca, Mg, Fe, Al, Zn, Pb, Co, Cr, Cd, Ag, Pd, Mn, Sn, Pt) com a utilização de nanofibra contendo Bixina ou Urucum e alteração de pH=2 nas (PCC), por espectroscopia de absorção atômica: (a) Nanofibra contendo Bixina; (b) Urucum.

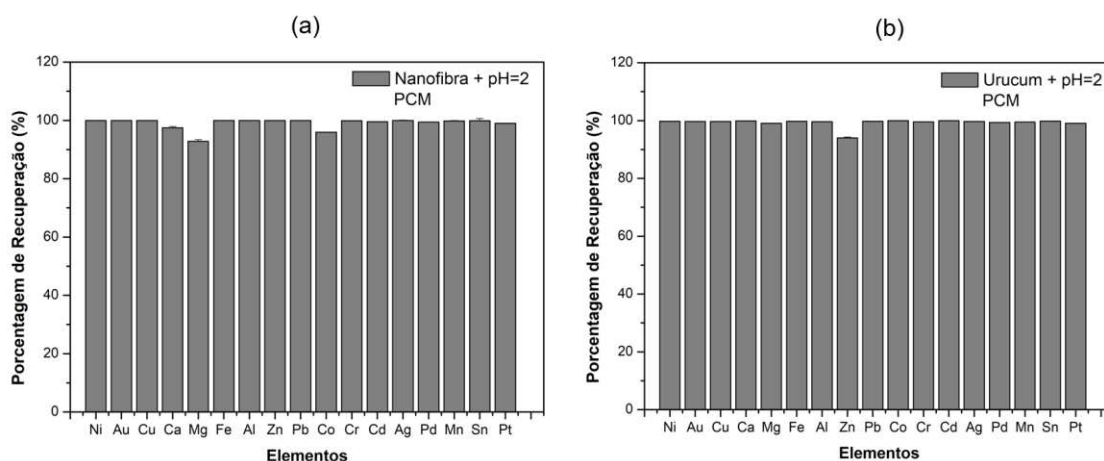


Figura 76 (a-b): Porcentagem de recuperação dos elementos (Ni, Au, Cu, Ca, Mg, Fe, Al, Zn, Pb, Co, Cr, Cd, Ag, Pd, Mn, Sn, Pt) com a utilização de nanofibra contendo Bixina ou Urucum e alteração de pH=2 nas (PCM), por espectroscopia de absorção atômica (a) Nanofibra contendo Bixina; (b) Urucum.

Entretanto nestas condições, constata-se que mesmo identificado porcentagem de remoção acima de 80% para a (PCC) e quase que 100% nas (PCM) para todos os elementos identificados na presença de solução tampão pH, verifica-se que os bioadsorventes utilizados Nbix e Uru não são seletivos para a remoção dos metais nobres nos sistemas com (PCC) e (PCM). Ainda os resultados sugerem-se a importância do controle do pH no uso dos bioadsorventes para a remoção dos metais.

Verifica-se na literatura recuperação altamente seletiva e direta de ouro de Au (III) e Pt (IV) de resíduos eletrônicos (disco rígido) lixiviado, usando bioadsorvente à base de celulose, onde os experimentos foram conduzidos com 10 mg do adsorvente, com volume de solução com cerca de 10 mL, a 25°C, taxa de agitação 200 rpm, tempo de contato 30 min e  $\text{pH} \leq 2$ . Esse adsorvente apresentou também uma excelente eficiência de adsorção para Au (III) e Pt (IV) cerca de (~100%) de remoção, mesmo na presença de vários cátions comuns. A seletividade desse bioadsorvente foi verificado com os seguintes íons competidores: Ni (II), Cu (II), Ca (II), Mg (II), Fe (III), Al (III), Zn (II), Pb (II), Co (II), Cr (III), Mn (I), Ga (III), K (I), Na (I), Sr (II), V (III).

No estado da arte foi encontrado um estudo sobre a adsorção dos íons metálicos Au (III) e Pd (II) de resíduos de placas de circuito impresso (PCBs)

lixiviados com água régia, com o adsorvente de tanino de caqui modificado com etilenodiamina (EPPFR). A concentração de HCL influenciou na capacidade de adsorção. O equilíbrio de adsorção completo de Au (III) e Pd (II) foi alcançado em 360 e 60 min, respectivamente. Os mecanismos de adsorção propostos foram redox e quelação, respectivamente. Verificou-se que uma cinética mais rápida para o paládio, que pode ser atribuída a rápida quelação entre os íons Pd (II) e grupos funcionais amina, enquanto a adsorção de ouro foi mais lenta, com mais tempo para atingir o equilíbrio, pois a reação redox também foi lenta. Além de que foram observados agregados de partículas de ouro a olho nu, em que a adsorção dos íons Au (III) foi reduzido a metais de ouro pela grande quantidade de grupos hidroxila fenólicos de tanino de caqui (137).

Yeongran, et. al., patenteou em 2020 um polímero poroso à base de porfirina, denominado COP-180, que foi estudado como excelente adsorvente para recuperação de ouro de resíduos eletrônicos (138)., Além disso, anteriormente foi investigado aspectos de dessorção e regeneração do polímero com a utilização de uma solução de tioureia ácida e com eficiência de lixiviação de ouro de até 97% (139).

## **4.8 Aplicação de nanofibras de PCL contendo bixina e urucum em águas residuais de barragem de rejeito de ouro 01 e 02 e garimpo GR1 e GR2**

É conhecido que os resíduos enviados a barragens de rejeito possuem diversos contaminantes. A fim de investigar tal cenário, foi feita uma análise preliminar de 19 elementos Ni (II), Mn (II), Fe (II), Al (III), Cu (II), Au (III), Zn (II), Pb (II), Ca (II), Co (II), Ag (I), Pd (II), Mg (II), Cr (III), Sn (IV), Pt (IV), Eu (III), Ti (II), Cd (II) por espectroscopia de absorção atômica das amostras provenientes das águas residuais da barragem de rejeito de ouro (Barragem 01 e 02) e garimpo GR1 e GR2, conforme pontos identificados no item 3.10, além de testes preliminares com nanofibras de PCL contendo bixina e Urucum.

### **4.8.1 Análise estatística das águas residuais da barragem de rejeito de ouro 01**

Os resultados estatísticos de concentração de Au (III), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Al (III), Zn (II), Co (II) e Fe (II) estão apresentados na Tabela 30. Os valores identificados para Ag (I), Pd (II), Pt (IV), Cr (III), Cd (II), Mn (II), foram inferiores ao limite de detecção do equipamento. Os valores detalhados dos pontos de 1 a 5 estão detalhados na Tabela A.3.1, anexo 3.

Tabela 30: Análise estatística dos elementos encontrados nas águas residuais da barragem 01 (mg/L):

Elementos	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Média (mg/L)	Mediana (mg/L)	Desvio Padrão
Au (III)	0,132	0,169	0,150	0,152	0,010
Cu (II)	14,130	20,691	19,079	19,656	1,907
Ni (II)	1,322	3,270	3,032	3,185	0,480
Ca (II)	233,000	357,900	293,797	289,200	25,951
Mg (II)	19,860	36,400	28,508	28,090	3,355
Pb (II)	0,080	0,191	0,135	0,138	0,033
Al (III)	0,117	0,352	0,278	0,293	0,059
Zn (II)	0,010	0,016	0,011	0,010	0,002
Co (II)	0,579	0,598	0,608	0,598	0,042
Fe (II)	0,080	0,354	0,112	0,080	0,070
Ag (I)	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Pd (II)	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
Pt (IV)	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Cr (III)	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Cd (II)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Mn (II)	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04

Com base nos dados obtidos foi plotado o gráfico com a concentração média e respectivo desvio dos elementos existentes na Barragem 01, conforme mostra a Figura 77.

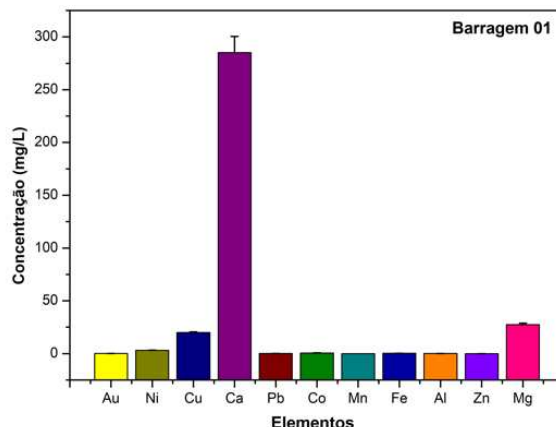


Figura 77: Concentração inicial média e desvio Au (III), Ni (II), Cu (II), Ca (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), Fe (II), Al (III), Zn (II), Mg (II) na Barragem 01.

Na Figura 77 pode-se verificar a presença dos elementos Ni (II), Cu (II), Ca (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), Fe (II), Al (III), Zn (II), Mg (II), sendo que cálcio possui maior concentração média (293,797 mg/L  $\pm$  25,95) enquanto o ouro possui menor concentração média (0,150 mg/L  $\pm$  0,01).

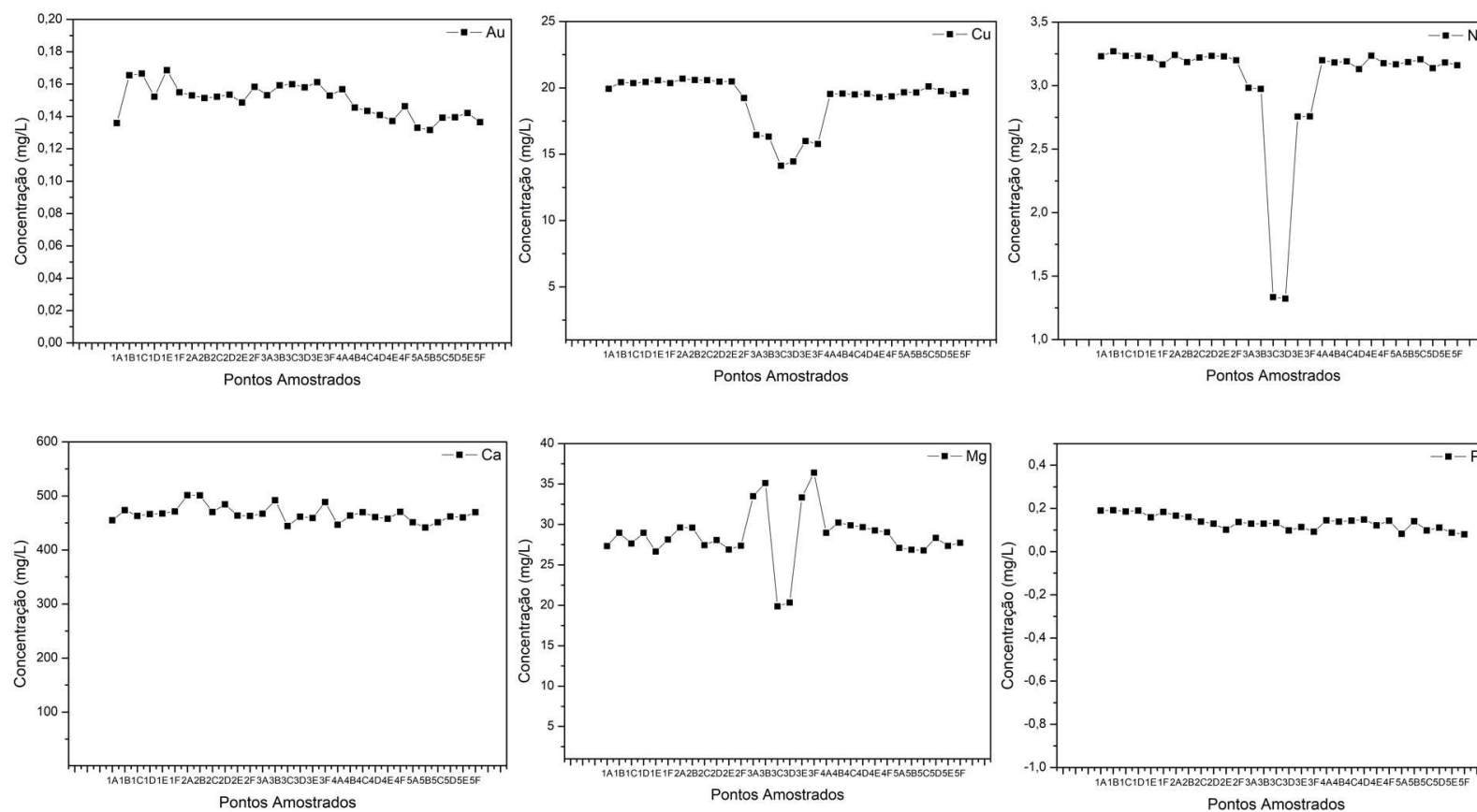
Na Tabela A.3.2. anexo 3, a partir da análise estatística efetuada, verifica-se uma variabilidade entre os elementos das amostras coletadas nos

pontos 1 a 5, que podem ser descritas na seguinte ordem decrescente: Au (III) > Pb (II) > Zn (II) > Ca (II) > Mg (II) > Cu (II) > Al (III) > Co (II) > Ni (II) > Fe (II). Sendo que o Cu (II), Ni (II), Al (II), Co (II), e Fe (II) apresentaram valores atípicos e que foram desconsiderados. Para identificar esses outliers, foi utilizada a regra do intervalo interquartil (*boxplot*), que, posteriormente foram substituídos pelo valor mediano da respectiva distribuição para corrigir os efeitos dos *outliers*. Esses *outliers* representam a variação dos elementos analisados ao longo do estudo.

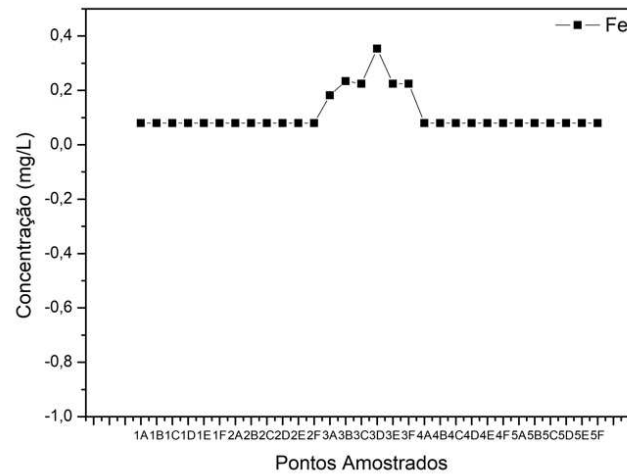
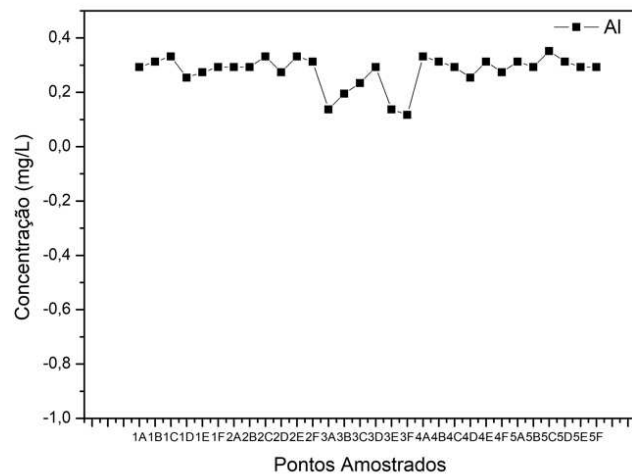
Além disso a distribuição espacial das concentrações dos pontos 1 a 5 amostrados ao longo da barragem 01 são apresentados na Figura 78. A partir da análise por espectroscopia de absorção atômica, para cada elemento e a sua distribuição espacial, pode-se observar uma regularidade nos valores obtidos, com exceção do ponto 03, que possui uma discrepância, entretanto existe uma boa representatividade das amostras coletadas.

Figura 78: Gráficos da distribuição espacial Au (III), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Al (III), Fe (II), existentes nas águas residuais da barragem 01, pontos 1 a 5, através da quantificação inicial por espectroscopia de absorção atômica

(a)



(b)



De modo geral, com os dados obtidos, podemos verificar na Tabela 31, que de acordo com os padrões estabelecidos para a qualidade de água no lançamento de efluentes no Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM -1/2008 e Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA - Resolução nº 357/2005 e 430/2011, a maioria dos pontos de amostragem possui os teores dos elementos dentro dos padrões de qualidade de água estabelecidos no lançamento de efluentes, exceto para o Cu (II) que a concentração mediana excede o limite estabelecido para os COPAM e CONAMA (1,0 mg/L) <sup>(6,7,8)</sup>. O valor mediano da concentração de Cu (II) medido foi de (19,656 mg/L ±1,907) que é extremamente alto, enquanto para o restante dos elementos analisados Ca (II), Mg (II), Al (III), Co (II) não existe limite de tolerância vigente. As maiores concentrações de Ca (II), Mg (II) e Co (II) são significativas, (289,200 ± 25,951), (28,090 ± 3,355), (0,598 ± 0,042) respectivamente e ainda o cobalto é considerado tóxico.

Tabela 31: Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e 1/2008 COPAM referente aos valores máximos permitidos no lançamento de efluentes de Au (III), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Al (III), Zn (II), Co (II), Fe (II) Ag (I), Pd (II), Pt (IV), Cr (III), Cd (II) e Mn (II) <sup>(140,141,142)</sup>.

Elementos	CONAMA nº 357 (2005) (mg/L)	CONAMA nº 430 (2011) (mg/L)	CONAMA nº 1 (2008) (mg/L)
Au (III)	*	*	*
Cu (II)	1	1	1
Ni (II)	2	2	1
Ca (II)	*	*	*
Mg (II)	*	*	*
Pb (II)	0,5	<b>0,5</b>	<b>0,1</b>
Al (III)	*	*	*
Zn (II)	5	5	5
Co (II)	*	*	*
Fe (II)	15	15	15
Ag (I)	0,1	0,1	0,1
Pd (II)	*	*	*
Pt (IV)	*	*	*
Cr (III)	0,5	1	1
Cd (II)	0,2	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>
Mn (II)	1	1	1

Os elementos avaliados são típicos de águas superficiais e subterrâneas de barragem de ouro, tendo como principais cátions (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>,

$\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) além de ferro, alumínio, manganês, arsênio, antimônio, mercúrio, cianeto e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) <sup>(143)</sup>.

Os íons dos elementos Hg, Cd, Pb, As, Mn, Ti, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V, são considerados tóxicos para a saúde humana. Desses, os 10 primeiros são os mais utilizados industrialmente e estudados sob o ponto de vista toxicológicos, pois podem trazer acumulação na cadeia alimentar, distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos e persistência no meio ambiente. Efeitos que podem permanecer a longo prazo mesmo depois de interrompidas as emissões <sup>(144)</sup>.

Além disso, íons metálicos de Cu, Pb, Zn e Cd, associados ao ouro, reagem facilmente com  $\text{CN}^-$ , formando ciano complexos de metais pesados em águas residuais de barragens, que com o processo de lixiviação ocorre a migração destes metais pesados <sup>(145)</sup>.

Assim a liberação destes elementos ao meio ambiente das minas em operação, que serão fechadas no futuro, representa uma ameaça em potencial para os ambientes aquáticos e terrestres (rios, lençol freático, solo, flora, fauna, ar, recursos hídricos, etc). A possibilidade destes elementos de serem liberados em rios pode causar vários efeitos, como resultado os peixes podem não mais viver e a água do subsolo não poderá ser utilizada, causando grande impacto no meio ambiente e na vida das pessoas. Em muitos casos de vazamento de águas residuais de mina levaram a graves acidentes. Por exemplo, na província de Fujian, China, um vazamento de águas residuais de uma mina de cobre matou mais de 1890 toneladas de peixes. No Colorado, EUA, um rio que foi contaminado e descolorido por depósitos de ferro e alumínio contidos nas águas residuais da mina. Além disto a antiga mina de Matsuo no Japão, foi a maior mina de enxofre no Oriente e possui uma grande quantidade de águas residuais fortemente ácidas, atualmente está fechada desde 1972. Tornou-se uma mina abandonada, entretanto em 1976 começou a vazamentos e o governo gastou cerca de 10 bilhões de ienes para reparação e instalação de uma usina de tratamento de neutralização. Atualmente, são gastos anualmente pelo governo, cerca de 460 milhões de ienes no gerenciamento destas operações <sup>(146)</sup>.

Ademais, os rompimentos que ocorreram em minerações em atividade localizadas em Mariana e Brumadinho e que deixaram impactos significativos ao meio ambiente e que pode demorar anos para se recuperar.

#### **4.8.2 Testes com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais da barragem de rejeito de ouro 01**

Os testes realizados com os bioissorventes e as águas residuais de barragem de rejeito de ouro 01, foram divididos em 02 testes que foram realizados com as amostras puras (teste 01) e com a adição da solução tampão pH=2 (teste 2), em temperatura ambiente a 25°C e tempo de contato de 24h, de acordo com os procedimentos experimentais do item 3.10. Todos os resultados das análises por espectroscopia de absorção atômica dos principais elementos contidos nas águas residuais da barragem de ouro 01, para os testes (1) e (2) após contato com nanofibra contendo bixina e urucum estão apresentados nas Tabelas A.3.3 a A.3.6, anexo 3 e após análise estatística, as porcentagem de remoção representadas na Tabela 33 (a-b). Entretanto, após análise dos dados, foi possível verificar que as águas de barragens em contato somente com os bioissorventes Nbix e Uru (teste 1), onde o pH das amostras puras dos pontos de 1 a 5 era cerca de 3,02, as remoções dos elementos analisados por espectroscopia de absorção atômica não foram representativas. Entretanto após alteração do pH= 2, com solução tampão (teste 2), foi possível obter valores representativos para a recuperação dos elementos Au (III), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Zn (II), Co (II). Estas remoções podem ser verificadas nos dados apresentados na Tabela 32 (a-b) e nas Figura 79 (a-b). Além disso, podemos ainda observar que o valor da mediana para todos os elementos encontrados, estão próximos do valor médio e os desvios aceitáveis.

Tabela 32 (a-b): Análise estatística da porcentagem de recuperação dos elementos em águas residuais de barragem de ouro 01, com alteração do pH=2, após contato com nanofibra contendo bixina e urucum

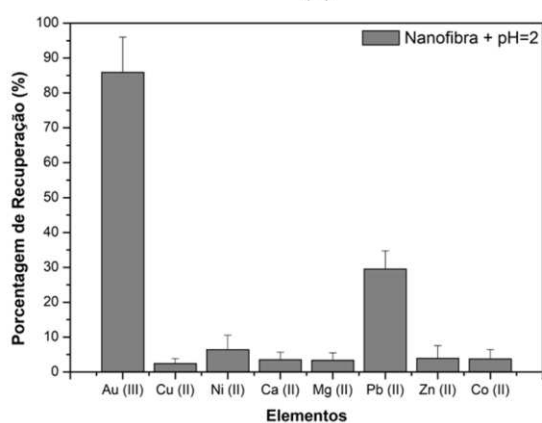
(a)

Porcentagem de Recuperação - Nanofibra contendo Bixina + pH = 2					
Elementos	Mínimo (%)	Máximo (%)	Média (%)	Mediana (%)	Desvio Padrão
Au (III)	57,718	95,892	84,750	85,913	10,111
Cu (II)	0,640	5,498	2,486	2,411	1,392
Ni (II)	2,654	16,358	7,353	6,417	4,117
Ca (II)	0,516	8,232	3,833	3,539	2,137
Mg (II)	0,522	8,130	3,909	3,358	2,113
Pb (II)	21,530	37,831	29,620	29,512	5,194
Zn (II)	0,885	9,746	4,314	3,930	3,622
Co (II)	1,057	8,958	4,306	3,728	2,759

(b)

Porcentagem de Recuperação - Urucum + pH = 2					
Elementos	Mínimo (%)	Máximo (%)	Média (%)	Mediana (%)	Desvio Padrão
Au (III)	58,726	84,35	75,692	75,898	6,043
Cu (II)	0,354	6,647	3,504	2,726	1,983
Ni (II)	0,045	4,614	2,039	2,099	1,419
Ca (II)	0,535	6,016	3,345	3,069	1,697
Mg (II)	4,279	8,168	6,581	6,582	1,401
Pb (II)	21,770	43,835	30,543	28,488	7,029
Zn (II)	2,294	7,090	4,564	4,274	1,447
Co (II)	1,083	7,886	4,18	4,299	2,252

(a)



(b)

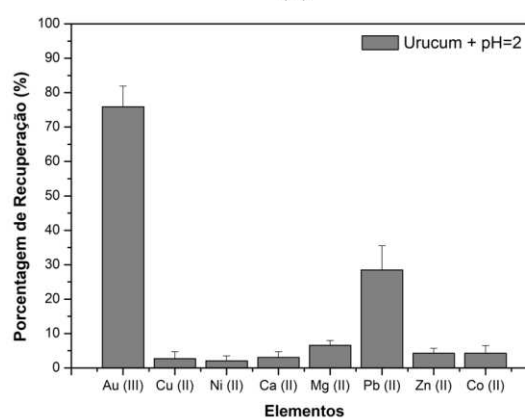


Figura 79 (a-b): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em águas residuais de barragem de rejeito de ouro 01 com a utilização Urucum e nanofibra contendo Bixina com alteração de pH=2 da solução: (a) Nanofibra contendo Bixina; (b) Urucum.

De acordo com os dados obtidos para os testes com nanofibra contendo bixina e urucum, se considerarmos os valores da mediana para Au (III) e Pb (II), esses apresentaram maiores porcentagens de recuperação ( $85,913\% \pm 10,111$ ), ( $29,512\% \pm 5,194$ ), respectivamente para nanofibra e ( $75,898\% \pm 6,043$ ), ( $28,488\% \pm 7,029$ ) para Urucum, sendo que Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Zn (II), Co(II) apresentaram menor porcentagem de remoção. Podemos verificar que a nanofibra contendo Bixina apresentou maiores remoções para Au (III) e Pb (II) se comparado com o Urucum.

Experimentos de adsorção de Pb (II) em águas residuais da mineração de ouro Kagara, localizada na Nigéria com adsorvente casca de algodão, apresentou remoções entre 50,68% e 69,83%. Além disso, nas amostras estudadas foi identificado que para pH menor que 2,0 não foi possível identificar remoções de Pb (II) no sistema, o que foi atribuído pelas atividades repulsivas entre o aumento do íon hidrogênio na casca de algodão e o íon chumbo presente na solução, sendo identificadas remoções em pH acima de 2,0 <sup>(147)</sup>.

A casca de *Azadirachta zadirachta* foi indicada com um bioadsorvente eficiente, para remoção de metais tóxicos em águas residuais de barragem de rejeito de ouro para Zn (II) , Cr (III), Pb (II), Cd (II), Cu (II) e Co (III), onde os valores iniciais de concentrações das amostras antes do tratamento foram Zn (II) (94,1mg/L) , Cr (III) (66,2 mg/L), Pb (II) (45,8 mg/L) , Cd (II) (37,4 mg/L), Cu (II) (31,4 mg/L,) e Co (III) (9,6 mg/L). Além disso, foram utilizados para os testes 1,99 g de dosagem do adsorvente, taxa de agitação de 149,73 rpm, tempo de contato de 119,55 min, granulometria de 2 mm, pH 7,0 e temperatura de 30 °C. Essas soluções resultaram em cerca de 100% de eficiência de remoção para todos os metais tóxicos selecionados <sup>(148)</sup>.

### 4.8.3 Análise estatística das águas residuais da barragem de rejeito de ouro 02

A quantificação inicial dos elementos encontrados nas águas residuais da barragem 02 ( Pontos PR e DR ) por espectroscopia de absorção atômica estão apresentados na Tabela A.3.7, anexo 3 e os resultados das análises estatísticas na Tabela 33 e Figura 80 (a-b), com as concentração de Au (III), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Zn (II), Co (II), Fe (II), Cr (III), Cd (II), Mn (II), sendo que os valores identificados para Ag (I), Al (III) Pd (II), Pt (IV), foram inferiores ao limite de detecção do equipamento.

Tabela 33: Análise estatística dos elementos encontrados nas águas residuais da barragem 02 (a) Ponto 1 - DR; (b) Ponto 2 - PR

(a)						(b)					
Ponto 1 - DR						Ponto 2 - PR					
Elementos	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Média (mg/L)	Mediana (mg/L)	Desvio Padrão	Elementos	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Média (mg/L)	Mediana (mg/L)	Desvio Padrão
Au (III)	0,136	0,155	0,146	0,145	0,007	Au (III)	0,220	0,237	0,227	0,227	0,006
Cu (II)	0,161	0,185	0,169	0,168	0,008	Cu (II)	0,509	0,540	0,524	0,526	0,011
Ni (II)	0,161	0,185	0,169	0,168	0,008	Ni (II)	0,509	0,540	0,524	0,526	0,011
Ca (II)	245,860	298,050	257,597	250,640	18,261	Ca (II)	438,050	455,470	446,620	446,620	5,608
Mg (II)	54,280	67,780	57,425	56,440	4,762	Mg (II)	64,820	70,060	67,232	67,232	2,267
Pb (II)	0,168	0,219	0,195	0,145	0,007	Pb (II)	0,199	0,273	0,236	0,227	0,006
Pd (II)	4,114	5,447	5,031	5,178	0,505	Pd (II)	6,430	8,182	6,998	6,874	0,658
Zn (II)	0,103	0,151	0,124	0,122	0,018	Zn (II)	0,221	0,234	0,229	0,229	0,004
Co (II)	0,284	0,295	0,290	0,291	0,004	Co (II)	0,587	0,602	0,596	0,598	0,006
Fe (II)	13,916	16,479	15,570	15,690	0,902	Fe (II)	140,784	168,894	157,255	160,475	11,378
Cr (III)	1,874	2,494	2,129	1,981	0,280	Cr (III)	0,167	0,199	0,182	0,178	0,013
Cd (II)	0,011	0,018	0,014	0,014	0,003	Cd (II)	0,017	0,032	0,022	0,019	0,006
Mn (II)	64,820	70,060	67,232	67,232	2,267	Mn (II)	11,371	11,639	11,524	11,528	0,088
Ag (I)	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	Ag (I)	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Al (III)	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	Al (III)	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Pt (IV)	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	Pt (IV)	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04

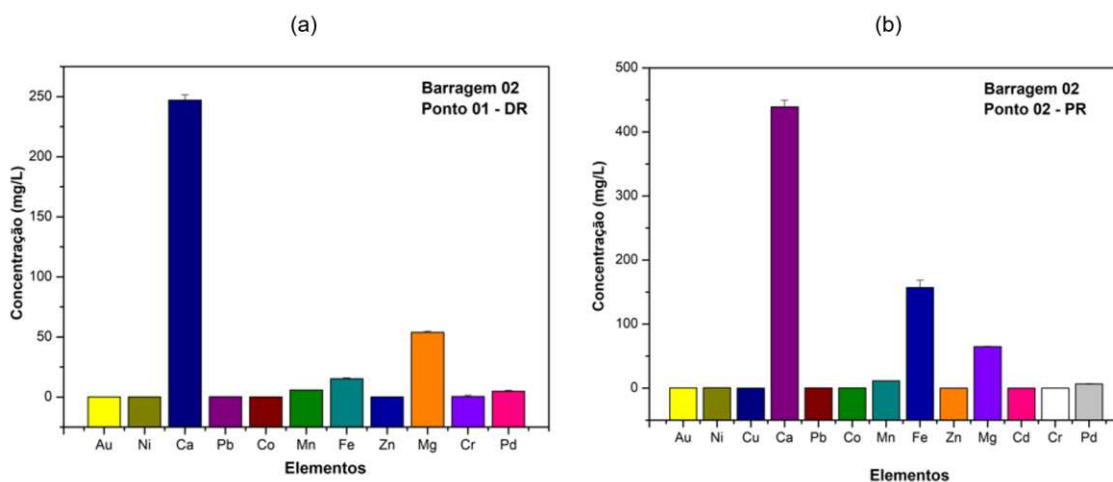


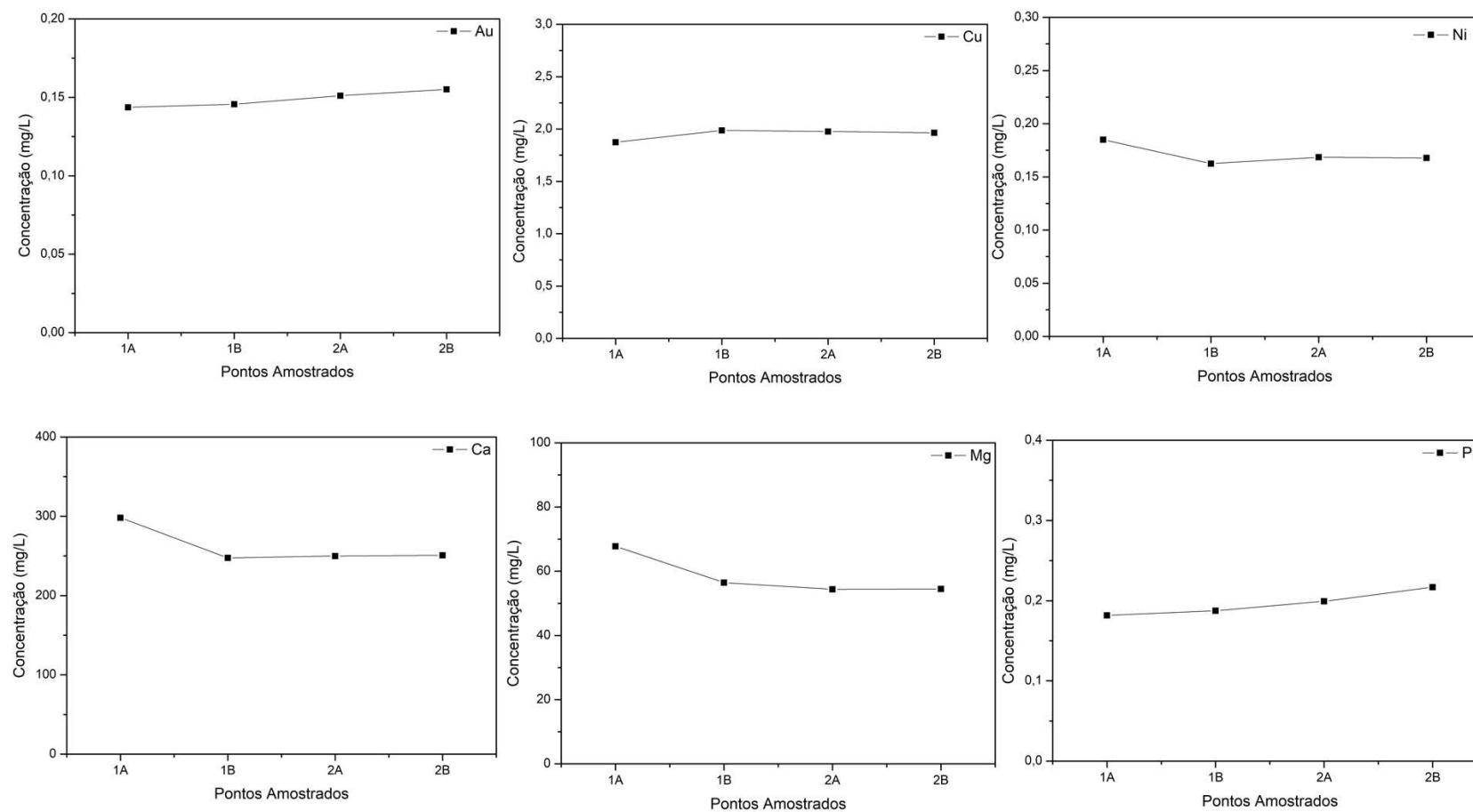
Figura 80 (a-b): Concentração inicial média e desvio de Au (III), Ni (II), Cu (II), Ca (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), Fe (II), Zn (II), Mg (II), Cr (III), Pd (II), Cd (II) na Barragem 02: (a) Ponto 01 - DR; (b) Ponto 02 - PR

Na Figura 80 (a-b) nos pontos 01 - DR e 02 - PR, identificamos respectivamente alta concentração média de Ca (II) ( $257,59 \pm 18,26$ ) e ( $446,62 \pm 5,61$ ) a presença de Au (III) ( $0,14 \pm 0,01$ ) e ( $0,22 \pm 0,01$ ) e Pd (II) ( $5,03 \pm 0,51$ )  $\pm (6,99 \pm 0,65)$  em ambos os pontos. Além de alto teor de Fe (II) ( $157,12 \pm 11,55$ ) no Ponto 02 - PR, enquanto para o Ponto 01 - DR foi apenas de ( $15,57 \pm 0,90$ ).

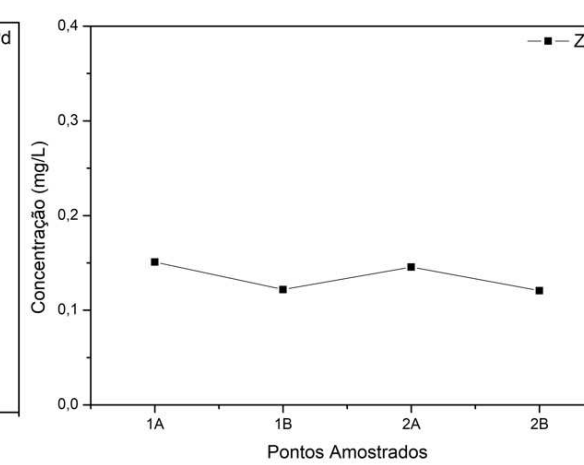
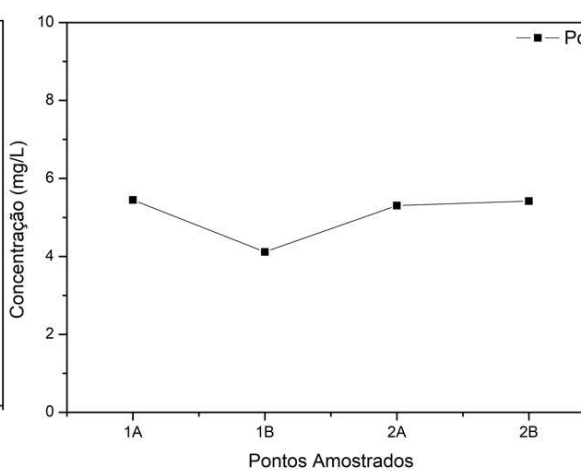
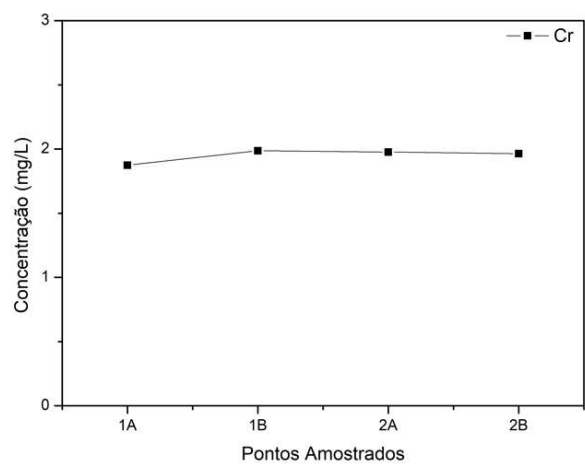
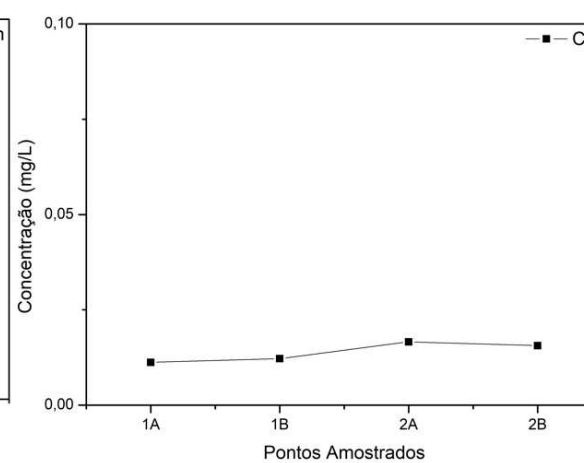
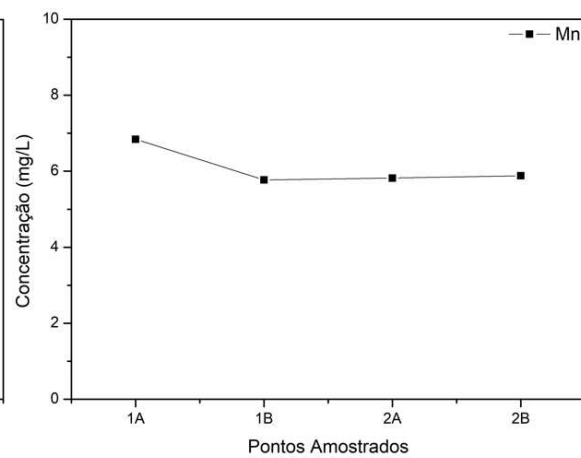
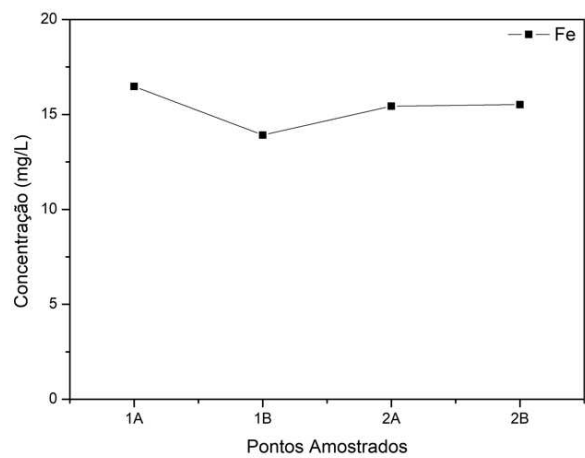
A distribuição espacial das concentrações dos elementos Au (III), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Al (III), Zn (II), Co (II), Fe (II) Ag (I), Pd (II), Pt (IV), Cr (III), Cd (II) e Mn (II) dos pontos 01 e 02 amostrados (DR e PR) da barragem 02, conforme Figura 80, são apresentados nas Figuras 81 (a-c) e 82 (a-c). A partir da análise por espectroscopia de absorção atômica para cada elemento e a sua distribuição espacial, podemos observar uma regularidade nos valores obtidos, com exceção do ponto 03, que possui uma discrepância, entretanto existe uma boa representatividade das amostras coletadas.

Figura 81 (a-c): Gráficos da distribuição espacial dos elementos existentes nas águas residuais de barragem 02, DR (Dreno), pontos (2A – 2C), através da quantificação inicial dos pontos por espectroscopia de absorção atômica

(a)



(b)



(c)

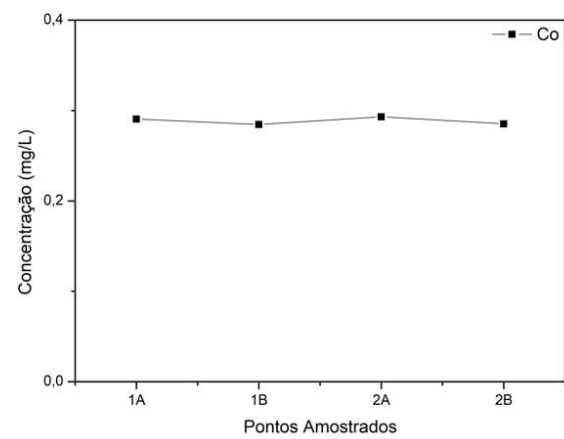
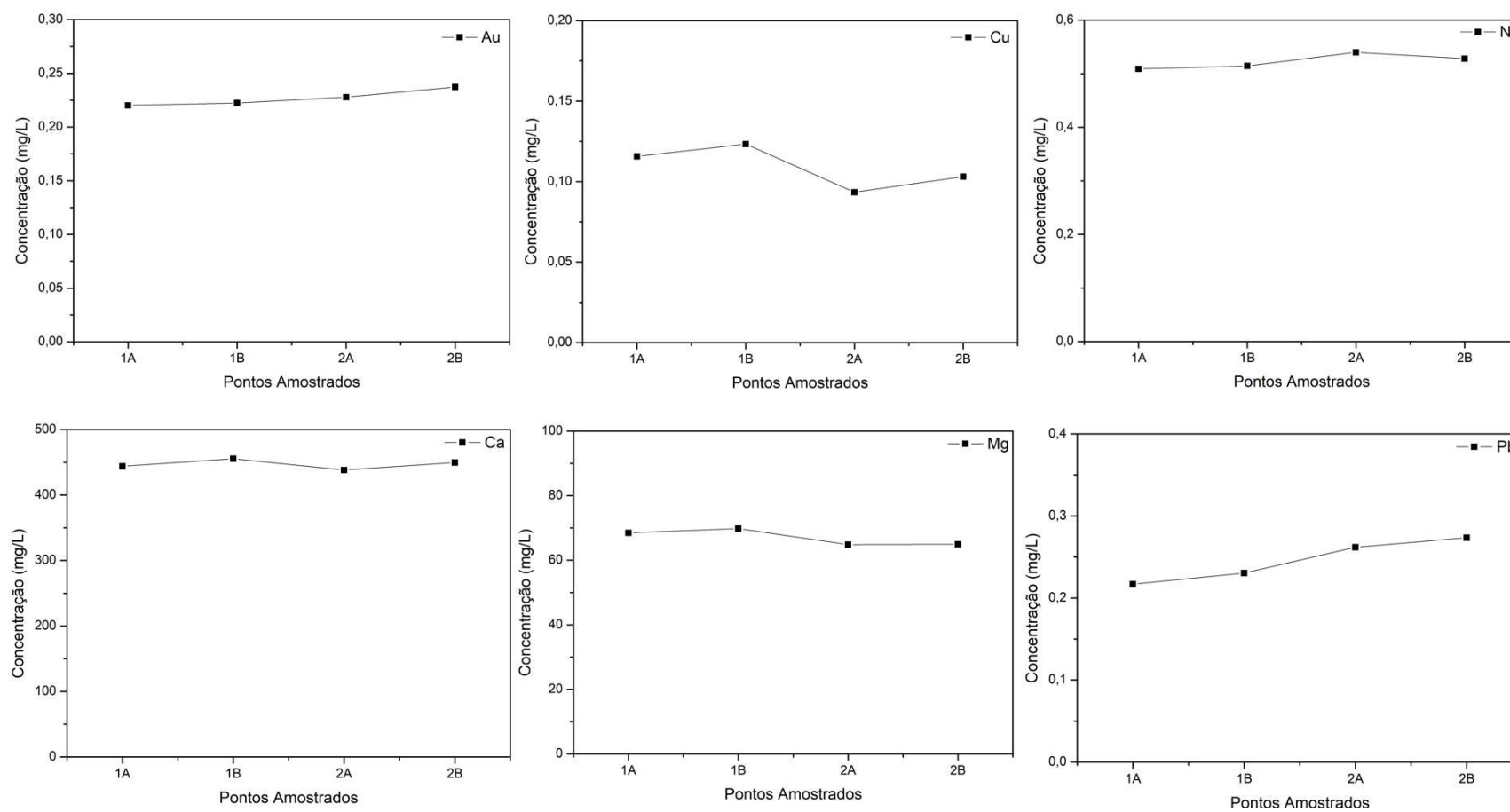
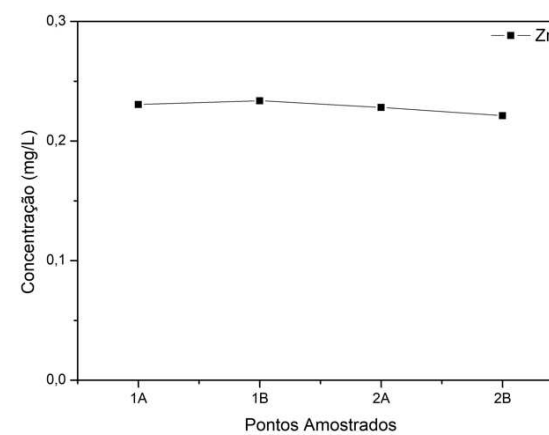
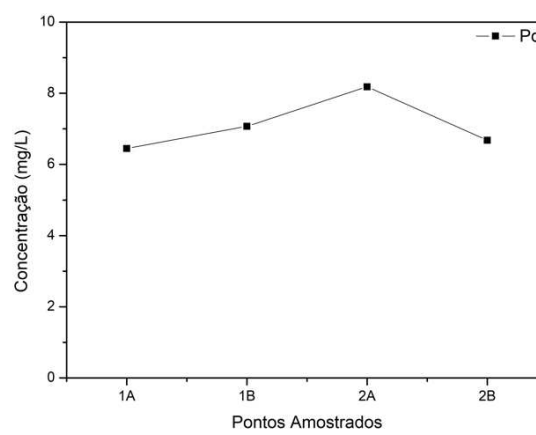
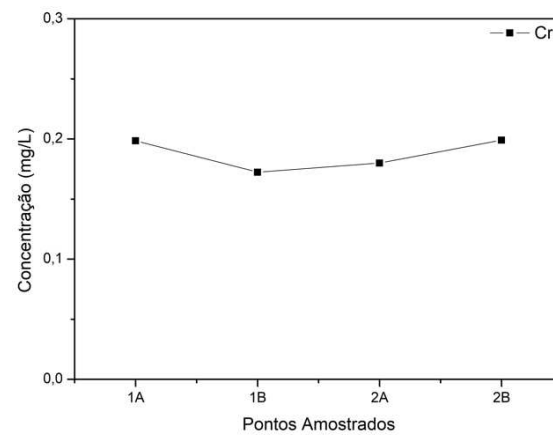
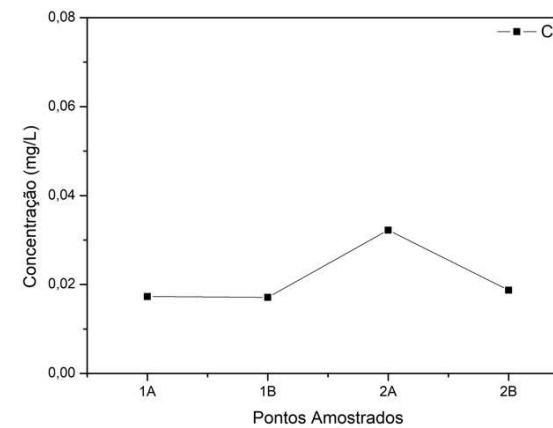
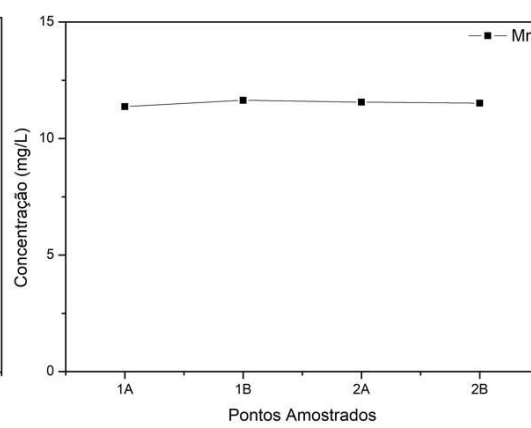
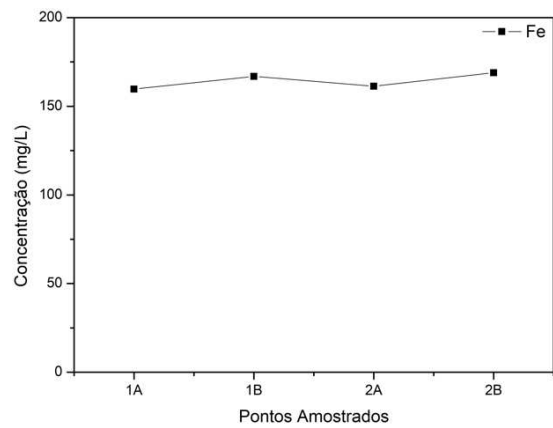


Figura 82 (a-c): Gráficos da distribuição espacial dos elementos existentes nas águas residuais de barragem 02, PR (Percolato), pontos (1A -1C), através da quantificação inicial dos pontos por espectroscopia de absorção atômica

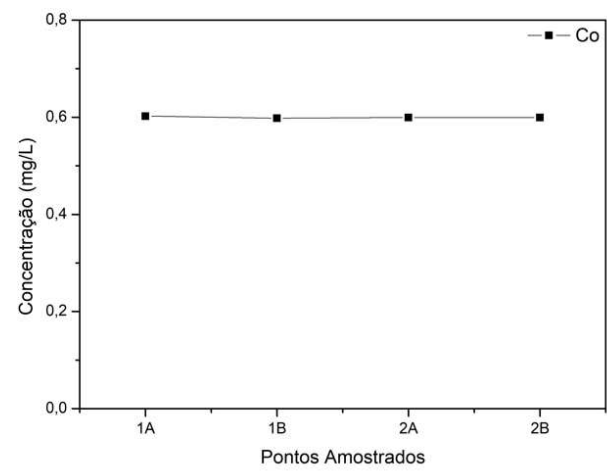
(a)



(b)



(c)



O *boxplot* das amostras de 1 a 3 do ponto 01 - DR e ponto 02 - PR na Barragem 02 estão apresentados na Tabela A.3.8 e Tabela A.3.9, anexo 3. Para as amostras do ponto DR, verifica-se diferentes amplitudes de média a grande para os elementos analisados, sendo que o Pd (II), Cd (II), Mg (II), Cd (II) apresentam uma distribuição leptocúrtica\*, o mesmo ocorre para Pd (II), Au (III), Pb (II), Cu (II), Ca (II), Zn (II) para as amostras do ponto PR. Além disso, nos pontos DR, os elementos Cd (II), Cr (III), Mg (II), Mn (II) apresentaram valores discrepantes e muito acima da mediana e Au (III), Pb (II), Mg (II), Fe (II), Cr (III) e Zn (II) valores abaixo da mediana. Para os pontos PR, os elementos Co (II), Fe (II), Ni (II) observa-se a variação dos pontos abaixo da mediana e para Cd (II), Cr (III), Mg (II) e Mn (II) pontos acima da mediana. Para análises efetuadas os valores atípicos foram desconsiderados.

#### **4.8.4 Testes com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais da barragem de rejeito de ouro 02**

Todos os testes realizados com a Barragem 01 foram equivalentes ao da Barragem 02, pontos DR e PR, assim como todos os procedimentos realizados. Nos testes somente com as águas residuais provenientes da barragem de ouro 02 (Percolato - PR e Dreno - DR) em contato com nanofibra contendo Bixina e com Urucum, também não foram identificadas remoções representativas para os elementos analisados por espectroscopia de absorção atômica Au (III), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Al (III), Zn (II), Co (II), Fe (II) Ag (I), Pd (II), Pt (IV), Cr (III), Cd (II) e Mn (II). Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabela A.3.10 e Tabela A.3.11, anexo 3. O pH inicial das amostras puras ponto DR (pH=2,51) e PR (pH=2,28). Todavia, após inserção da solução tampão com pH=2, foi possível obter valores médios próximos ao valor mediano, sendo assim representativos para a recuperação dos elementos Au (III), Cu (II), Pb (II), Zn (II).

---

\*A **Curtose** é denominada como o grau de achatamento de uma distribuição em relação a uma distribuição padrão, denominada CURVA NORMAL. Essa distribuição podem ser **leptocúrtica** (bastante pontiaguda ou alta), **platicúrtica** (quando são achatadas) ou **mesocúrtica** (quando não são nem muito pontiagudas nem muito achatadas) <sup>(149)</sup>.

Tabela 34 (a-d): Análise estatística da porcentagem de recuperação dos elementos em águas residuais de barragem de ouro 02 pontos PR e DR, com alteração do pH=2, após contato com nanofibra contendo Bixina e Urucum.

(a)						(b)					
Porcentagem de Recuperação - Nanofibra contendo Bixina + pH = 2						Porcentagem de Recuperação - Urucum + pH = 2					
PERCOLATO						PERCOLATO					
Elementos	Mínimo (%)	Máximo (%)	Média (%)	Mediana (%)	Desvio Padrão	Elementos	Mínimo (%)	Máximo (%)	Média (%)	Mediana (%)	Desvio Padrão
Au (III)	11,555	17,839	15,737	17,818	3,622	Au (III)	9,244	16,456	13,144	13,732	3,642
Cu (II)	26,631	39,316	31,397	28,244	6,905	Cu (II)	18,150	28,478	22,193	19,951	5,517
Ni (II)	1,349	3,585	2,484	2,518	1,118	Ni (II)	2,048	4,025	3,170	3,437	1,015
Ca (II)	2,818	6,108	4,637	4,986	1,673	Ca (II)	0,382	4,683	2,687	2,995	2,167
Mg (II)	0,603	11,829	5,585	4,322	5,718	Mg (II)	6,553	11,020	8,083	6,676	2,545
Pb (II)	25,014	38,493	30,642	28,418	7,009	Pb (II)	24,291	25,000	24,539	24,326	0,400
Zn (II)	8,581	15,510	11,990	11,878	3,466	Zn (II)	22,578	34,359	28,943	29,892	5,948
Co (II)	1,711	5,687	3,750	3,851	1,990	Co (II)	0,520	2,232	1,516	1,795	0,890
Pd(II)	*	*	*	*	*	Pd(II)	*	*	*	*	*

\* Sem remoção

(c)						(d)					
Porcentagem de Recuperação - Nanofibra contendo Bixina + pH = 2						Porcentagem de Recuperação - Urucum + pH = 2					
DRENO						DRENO					
Elementos	Mínimo (%)	Máximo (%)	Média (%)	Mediana (%)	Desvio Padrão	Elementos	Mínimo (%)	Máximo (%)	Média (%)	Mediana (%)	Desvio Padrão
Au (III)	8,570	12,405	10,130	9,416	2,015	Au (III)	4,968	8,657	6,652	6,330	1,866
Cu (II)	*	*	*	*	*	Cu (II)	*	*	*	*	*
Ni (II)	*	*	*	*	*	Ni (II)	*	*	*	*	*
Ca (II)	2,182	8,773	4,683	3,094	3,571	Ca (II)	2,640	7,553	5,684	6,857	2,659
Mg (II)	4,052	6,393	4,940	4,377	1,269	Mg (II)	5,864	13,297	9,164	8,331	3,786
Pb (II)	21,260	21,569	21,389	21,337	0,161	Pb (II)	*	*	*	*	*
Zn (II)	25,703	35,630	32,048	34,811	5,510	Zn (II)	6,501	12,594	10,112	11,240	3,200
Co (II)	1,301	4,073	2,908	3,349	1,438	Co (II)	2,461	15,198	7,468	4,745	6,791
Pd(II)	3,086	4,944	4,123	4,339	0,947	Pd(II)	5,844	11,532	8,424	7,896	2,881

\* Sem remoção

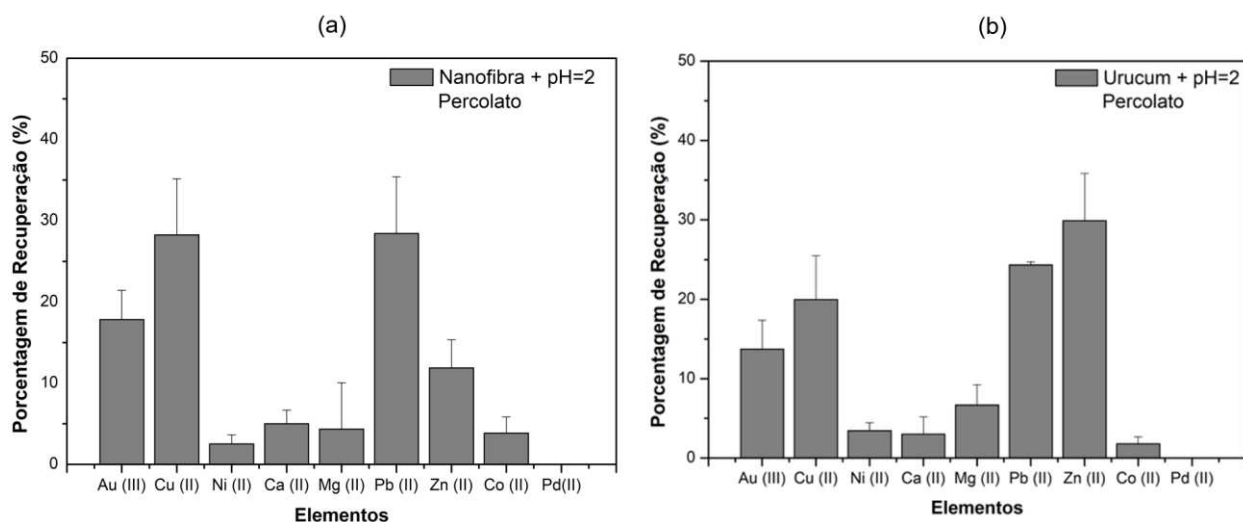


Figura 83 (a-b): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em águas residuais de barragem de rejeito de ouro 02 (PR - Percolato) com a utilização nanofibra contendo bixina e urucum e alteração de pH=2 da solução.

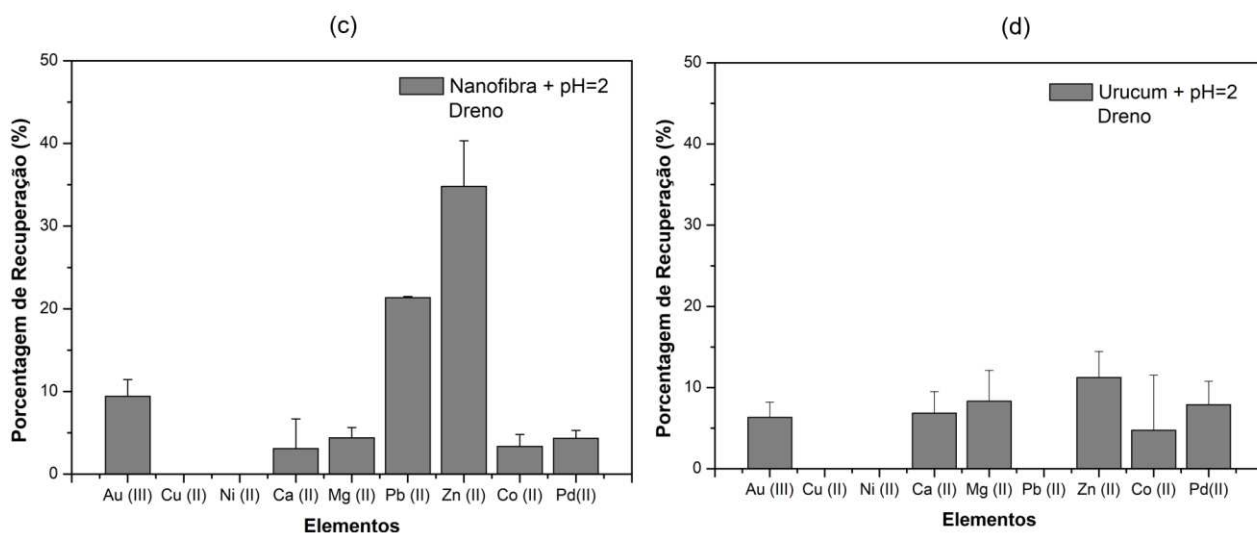


Figura 84 (c-d): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em águas residuais de barragem de rejeito de ouro 02 (DR - Dreno) com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum e alteração de pH=2 da solução.

Na Tabela 34 (a-d) e nas Figura 83 (a-b) e 84 (c-d) estão apresentados os valores medianos obtidos para os testes com nanofibra contendo Bixina, Au (III), Cu (II), Pb (II). Pode-se verificar que para o Percolato (ponto PR) apresentaram maiores porcentagens de recuperação (17,818%  $\pm$  3,622), (28,244%  $\pm$  6,905), (28,418%  $\pm$  7,009) respectivamente, se comparado com o Urucum, com exceção Zn (II) (29,892%  $\pm$  5,948) em contato que apresentou

maior remoção em contato com esse bioissorvente. Ainda, com as águas residuais proveniente da Barragem 02, para o Dreno (ponto DR), as maiores remoções identificadas foram Au (III), Pb (II) e Zn (II) sendo  $(9,416\% \pm 2,015)$ ,  $(21,337\% \pm 0,161)$ ,  $(34,811\% \pm 5,510)$  respectivamente quando em contato com as nanofibras e pH da solução igual a 2,00. Sendo assim, as remoções dos outros elementos analisados foram poucos representativas, ao passo que se identificou maior remoção de Pd (II) em contato com Urucum cerca de  $(7,986\% \pm 2,015)$ .

Segundo a literatura, estudos de adsorção de Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II), em efluentes metalúrgicos através do adsorvente sepiolita, mostraram que a adsorção aumentou com o aumento da dosagem do analito em pH 6,0, em temperatura ambiente e com o tempo de adsorção de 45 minutos. As taxas de remoção desses íons metálicos foram respectivamente 91%, 90%, 91%, 84% (150).

Deste modo, pela efetiva remoção de ouro nas Barragens 01 e 02, pelos bioissorventes propostos, verifica-se uma grande vantagem ao direcionar águas residuais de baixa concentração que são difíceis de aplicar métodos convencionais de tratamentos, contribuindo assim para proteção e conservação do meio ambiente. Além de fornecer uma forma de tratamento de águas residuais das minas com retorno à natureza, poderá proporcionar lucratividade com a recuperação do ouro contido ainda nesses rejeitos.

Ressalta-se ainda a necessidade de estabelecer um sistema de fundo de negócios e organização empresarial designada para prevenção da poluição de minas e assim implementar sistematicamente projetos para prevenir a poluição proveniente das barragens de rejeitos, a fim de que no fechamento de mina seja estabelecido o uso eficaz desses rejeitos.

#### **4.8.5 Análise da amostragem das águas residuais do Rejeito de Garimpo de Ouro GR1 e GR2**

Os resultados médios das concentrações identificados nas amostras das águas residuais do rejeito de garimpo de Ouro (GR1) e (GR2) estão apresentados no anexo 3, Tabela A.3.14. A partir dos dados obtidos, foram identificados os elementos no GR1 com os seguintes valores médios: Cu (II)  $0,114 \pm 0,001$ , Ca (II)  $10,897 \pm 0,534$ , Mg (II)  $2,384 \pm 0,171$ , Zn (II)  $0,222 \pm 0,002$ , Mn (II)  $0,206 \pm 0,003$ , Pt (IV)  $1,430 \pm 0,013$  e Sn (IV)  $1,498 \pm 0,110$ . Os dados para o GR2: Cu (II)  $0,087 \pm 0,002$ , Ca (II)  $12,591 \pm 0,869$ , Mg (II)  $2,487 \pm 0,114$ , Zn (II)  $0,213 \pm 0,020$ , Mn (II)  $0,158 \pm 0,120$ , Pt (IV)  $1,356 \pm 0,030$  e Sn (IV)  $1,188 \pm 0,038$ . Devido à presença de várias espécies de metais no minério, bem como nas águas residuais da barragem de rejeito, complexos com estes elementos estão citados na literatura<sup>(151)</sup>.

#### **4.8.6 Testes com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais do Rejeito de Garimpo de Ouro GR1 e GR2**

Os mesmos procedimentos realizados nas águas residuais das Barragens 01 e 02 foram efetuados com as águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 85 (a-b) e detalhes nos anexo 3, Tabela A.3.15: Testes com nanofibra contendo bixina e urucum somente com as águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2 e anexo 3, Tabela A.3.16: Testes com nanofibra contendo bixina e urucum com as águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2 com alteração do pH=2. Do mesmo modo, como nos testes realizados com as Barragens 01 e 02, foi possível identificar a recuperação de alguns metais somente após a alteração do pH=2.

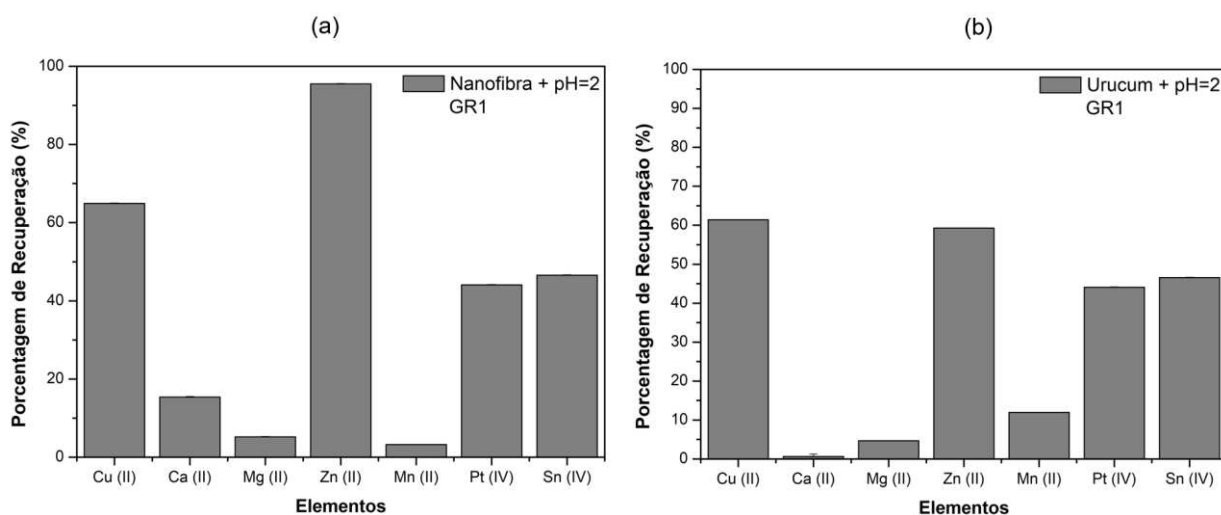


Figura 85 (a-b): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em as águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum e alteração de pH=2 da solução.

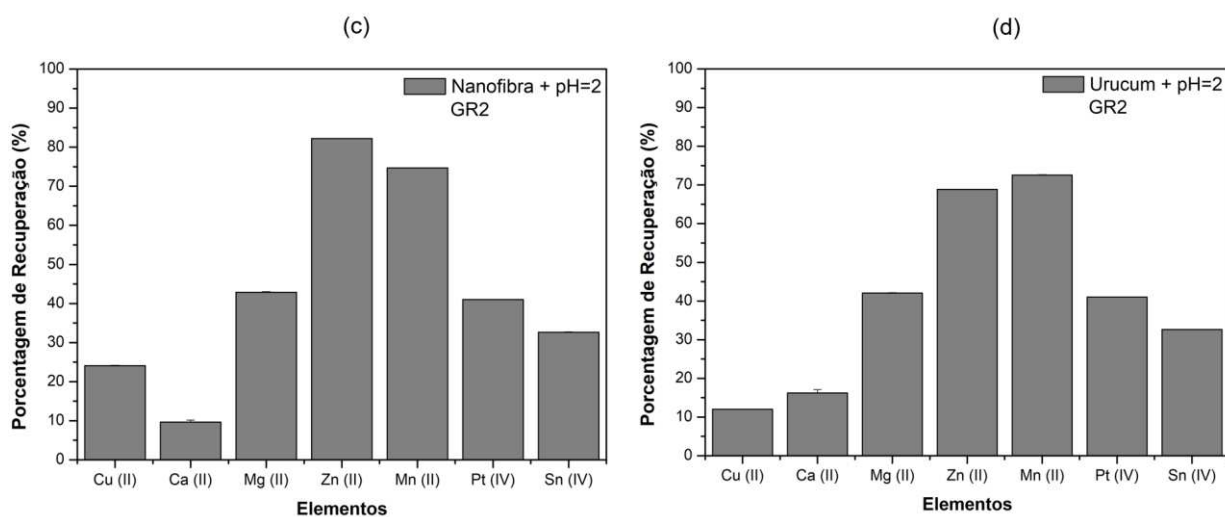


Figura 86 (c-d): Teste de adsorção a partir da porcentagem de remoção (%) em as águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR2 com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum e alteração de pH=2 da solução.

Verificou-se recuperações representativas para as amostras de águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2 nos testes com nanofibra contendo bixina e urucum com alteração do pH=2. Sendo para GR1: Cu (II), Zn (II), Pt (IV), Sn (IV) os elementos com maiores recuperações e para o GR2: Mg (II), Zn (II), Mn (II) e Pt (IV).

#### 4.8.7 Testes preliminares com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2 para remoção de mercúrio

A mineração de ouro não licenciada (garimpo) é uma atividade antropogênica que, na realidade, produz efluentes contendo metais pesados que são prejudiciais ao meio ambiente, dentre eles o mercúrio <sup>(152)</sup>. A fim de determinar eficiência de remoção de mercúrio identificado nas águas residuais de rejeito de garimpos de ouro, testes com nanofibra contendo Bixina, foram realizados conforme procedimentos apresentados e os resultados estão apresentados na Tabela 35.

Tabela 35: Análise de mércúrio em águas residuais do rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2, após contato com nanofibra contendo bixina por DMA-80.

Testes Hg ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ )				
Pontos Amostrados	Branco Inicial	Final Nanofibra	% Remoção	
GR1	1	1,587	0,401	
	2	1,161	0,319	70,73 $\pm$ 5,08
	3	0,829	0,290	
GR 2	1	1,142	0,828	
	2	2,630	0,666	73,41 $\pm$ 6,31
	3	1,272	0,345	

Nos resultados acima apresentados, podemos verificar elevadas remoções pela nanofibra com valores de GR1 (70,73%  $\pm$  5,08) e GR2 (73,41%  $\pm$  6,31). Os resultados comprovam que é possível utilizar a nanofibra contendo bixina para remoção de mercúrio em águas residuais proveniente do rejeito de garimpo de ouro. Além disso, estudos de cinética para remoção de  $\text{Hg}^{2+}$  em soluções aquosas usando um filme de bixina foi realizado sob diferentes condições<sup>(153)</sup>. Este estudo indica uma alternativa da utilização deste bioissorvente como solução para superar o problema das águas residuais contaminadas com mercúrio como resultado da mineração ilegal de ouro.

Naturalmente, dependendo do minério existente na jazida em particular, do processo, do tipo de rejeito de ouro contaminado com mercúrio e a localização das águas residuais de barragem, esses irão apresentar diferentes performances operacionais, apresentado vantagens e desvantagens para recuperação do mercúrio e descontaminação do meio ambiente.

#### 4.8.8 Análise de remoção de Au (III), Pt (IV), Pd (II), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Zn (II), Co (II), Sn (IV), Mn (II) com nanofibra contendo bixina e urucum nas águas residuais das barragens 01 e 02 e rejeitos de garimpo de ouro.

A remoção de Au (III), Pt (IV), Pd (II), Cu (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Pb (II), Zn (II), Co (II), Sn (IV), Mn (II) usando nanofibras com bixina e urucum das águas residuais das barragens 01 e 02 e rejeitos de garimpo de ouro e com alteração do pH=2 e condições estabelecidas conforme item 3.1.10 estão apresentados na Figura 87 (a-b).

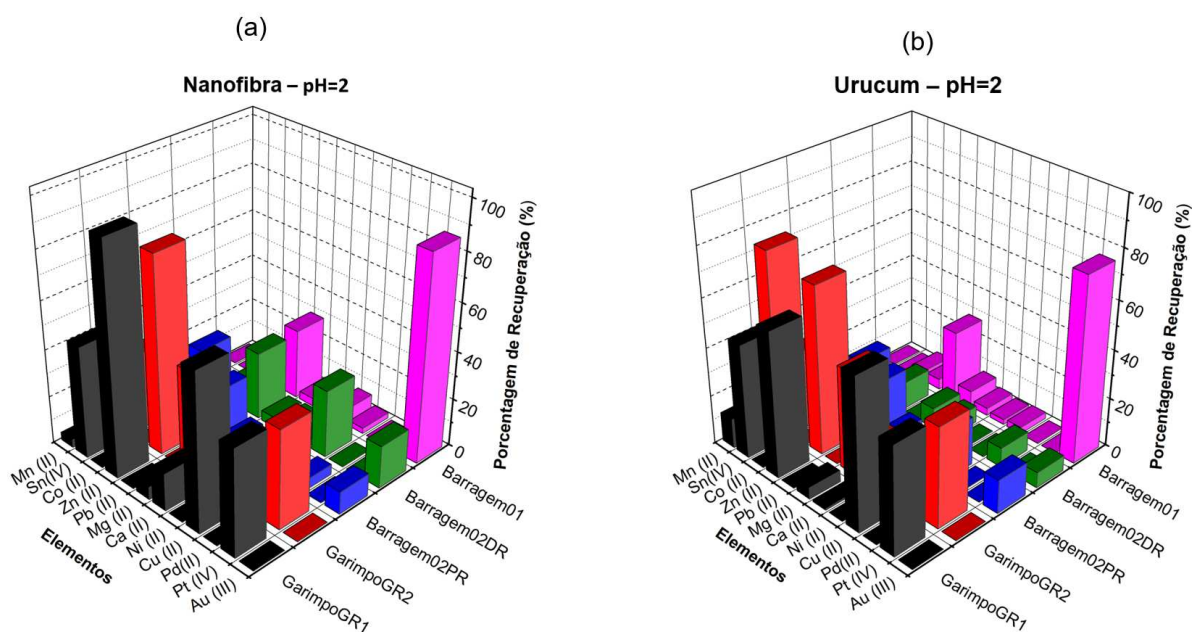


Figura 87 (a-b): Porcentagem de remoção (%) em águas residuais de rejeito de ouro da Barragem 01, Barragem 02 (DR e PR) e Garimpo de ouro GR1 e GR2 com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum e pH=2 da solução.

Dessa forma, apesar de apresentar recuperações de outros elementos presentes no sistema, foi possível observar principalmente a remoção de

metais estratégicos para a sustentabilidade Au (III), Pt (IV), Pd (II), em amostras reais de águas residuais de barragem de rejeito de ouro e garimpo de ouro. Para o Au (III) na barragem 01 identificou remoções com até 80% para nanofibra contendo bixina e urucum, conforme análises anteriores. Na barragem 02 (DR e PR) remoções de ouro em até 20% e para o garimpo GR1 e GR2 não foram identificadas remoções. Na remoção de Pt (IV) as maiores remoções de até 40% foram identificadas nas águas residuais proveniente do garimpo (GR1 e GR2) para ambos biossorventes. Para o paládio os maiores valores identificados foram na Barragem 02 (DR) em contato com o urucum e (PR) com a nanofibra atingido valores de aproximadamente 10% de remoção.

Assim, é importante destacar a capacidade de adsorção de metais estratégicos em águas residuais de rejeito de ouro e garimpo pelos adsorventes propostos. Além disso, as análises realizadas para barragem 02 e rejeitos de garimpo de ouro, foram realizadas de forma pontual e medidas instantaneamente nos pontos amostrais e, portanto, necessitam de outras medições, para que se obtenha uma maior acuidade nos resultados.

Por fim, sugere-se uma análise mais aprofundada sobre os interferentes existentes nas águas residuais de barragens de ouro ou de garimpo, sendo necessário a realização de mais estudos, como cinética de adsorção em tempos mais longos (em torno de 72h e 96h), a fim de evidenciar modificações nos sistemas e conseqüente, aumento ou diminuição da capacidade adsorviva. Além do estudo da biota aquática ao longo das águas residuais, maiores amostragens, coletas realizadas em um espaço maior de tempo, a fim de compreender a influência da sazonalidade e dos fatores temporais sobre a qualidade dessas águas residuais.

A remoção de metais estratégicos para a sustentabilidade, principalmente o Au (III) contidos nas águas residuais, por ação dos biossorventes utilizados, se mostrou espontânea e certamente, terá potencial de aplicação não somente nas barragens de rejeitos estudadas, mas também em outras mineradoras de ouro e garimpos.

Entretanto, dependendo do sistema a ser aplicado, deve-se avaliar os interferentes nos processos para o emprego destes adsorventes. Além de que,

esses materiais podem ser empregados em diferentes tratamentos prévios de adsorção.

## **5. Estudo do potencial de aplicação prática da nanofibra e urucum para recuperação de ouro em águas residuais de barragens de rejeito de ouro: aspectos econômicos e operacionais**

Este capítulo da tese descreve uma aplicação prática do processo desenvolvido neste trabalho, para o desenvolvimento tecnológico dos bioissorventes aplicados na remoção de ouro em águas residuais de barragem de rejeito de ouro, com uma breve descrição da prova de conceito, escala piloto, planta industrial. Esse foi dividido em três partes: (i) descrição das etapas do escalonamento da tecnologia (ii) estimativa financeira para realização da (POC 2) e (POC 3); (iii) Desenvolvimento em escala pré-industrial (POC 4) (iv) Estimativa de CAPEX e OPEX para desenvolvimento em planta industrial (v) discussões (v) discussão dos resultados obtidos.

### **5.1. Etapas do processo de escalonamento para a recuperação de ouro em águas residuais de barragem de rejeito de ouro com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum**

As empresas necessitam de informações que venham a fazer parte de seu processo decisório na compra de uma tecnologia. É, portanto, de fundamental importância que se construa etapas para o desenvolvimento da tecnologia e o levantamento de aspectos relevantes para a sua evolução, que dependem diretamente da aplicação customizada dos conceitos relatados no estado da arte, com eficientes métodos aplicados na prática bem-sucedida.

O mínimo produto viável (MVP), a prova de conceito (POC) e o estudo de viabilidade técnica e econômica e impacto ambiental e Social (EVTECIAS) e posteriormente o escalonamento são etapas fundamentais no desenvolvimento da tecnologia e que contribuem para o seu avanço e para a tomada de decisão das empresas para sua implementação.

Assim, a implementação de uma solução pode suscitar, é hábito a utilização da Prova de Conceito, cujo objetivo é “provar a viabilidade de um projeto ou conceito em escala reduzida” <sup>(154)</sup> que possibilita feedback (por parte da empresa) acerca de um produto ou serviço com possibilidade de redução de custos e riscos desnecessários. Portanto, através da prova de conceito, que a empresa e o inventor conseguem ter um maior poder de decisão sobre o desenvolvimento da tecnologia, sendo uma ferramenta estratégica, que vai determinar qual o caminho que a equipe e os seus clientes devem seguir.

O escalonamento de tecnologia pode ser descrito principalmente pelas etapas 1 a 4, conforme Figura 85, onde cada fase apresenta os objetivos, infraestrutura adequada para que ocorra o avanço da tecnologia desenvolvida a fim de levar ao mercado.

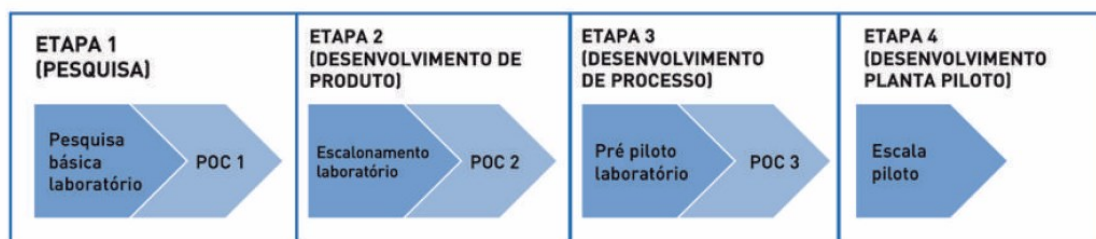


Figura 88: Etapas do processo de escalonamento <sup>(155)</sup>

- ✓ 1ª Etapa – Laboratorial: 1ª prova de conceito (POC 1): Experimentos realizados a fim de comprovar se a tecnologia possui bons resultados em escala de bancada;
- ✓ 2ª Etapa – Laboratorial: Desenvolvimento do produto (POC 2): Experimentos realizados com insumos industriais/comerciais, porém em maior escala;
- ✓ 3ª Etapa – Laboratorial: Desenvolvimento do processo (POC 3): Operações unitárias similares da indústria em grande escala – pré-piloto;
- ✓ 4ª Etapa – Escala Piloto: Desenvolvimento da planta piloto: Validação da tecnologia e processo em escala industrial com definições e ajustes dos parâmetros operacionais, identificação de pontos críticos a fim de obter melhor performance operacional e menor de custo.

No cenário mundial da água, principalmente associados ao crescimento da população global e às mudanças climáticas, exigem a implementação de novas tecnologias para garantir o abastecimento de água potável e prevenir a contaminação global da água <sup>(156)</sup>. Com base nos estudos apresentados, a incorporação de nanotecnologia e biossorvente, fornecem um enorme potencial para reutilização de água não potável (barragens de rejeitos de ouro e efluentes industriais) a fim de reduzir as demandas de água de alta qualidade e para remoção de metais nobres.

A inovação tecnológica muitas vezes é paralisada pela dificuldade de quantificar benefícios, custos e riscos associados a novos materiais e produtos <sup>(157)</sup>. A nanotecnologia é exemplo de como os benefícios podem ser consideráveis, mas tanto o risco incerto do produto durante as fases de pesquisa e desenvolvimento, quanto os riscos ao consumidor e ao meio ambiente durante a fase de uso podem ser potencialmente grandes e a incerteza alta <sup>(158)</sup>. Sendo assim, é de grande importância o levantamento de todas as informações necessárias e consistentes para simular cenários que possam melhorar as análises de risco-benefício e impactar tanto no gerenciamento de riscos quanto na tomada de decisões para implementação da inovação.

Embora tenha havido um avanço significativo relacionado ao uso de nanotecnologia e biossorvente, ainda existem lacunas na pesquisa, desenvolvimento, otimização e implementação da prática no processo de remoção de metais e tratamento das águas residuais de barragens. Neste sentido, tem-se a necessidade de entender os principais aspectos que são importantes para sistemas em escala piloto ou em grande escala no processo de adsorção. Contudo as tecnologias avaliadas (Nbix e Uru) para remoção de metais nobres, ainda depende do escalonamento, que pode vir a se tornar uma relevante opção de baixo custo. Assim, foi planejado um possível escalonamento para as tecnologias: nanofibra contendo bixina e urucum, visando sua aplicação em nível industrial.

Nos estudos realizados em bancada (POC 1) podem-se sintetizar os parâmetros dos testes realizados com os biossorventes e as águas residuais de barragem de ouro que apresentaram os melhores resultados das análises

estabelecidas: pH 2,0, temperatura cerca de 25° C, em sistema estático para nanofibra contendo bixina e sob agitação para o Urucum.

Deste modo, observa-se que as águas residuais em contato com bioissorvente apresentaram valor considerável para a capacidade de remoção de Au<sup>3+</sup> de aproximadamente 10,01 mg/g para nanofibra contendo bixina 9,15 mg/g para o Urucum.

Na Figura 89, temos os processos envolvidos no escalonamento das tecnologias POC's 1 a 4 com os ensaios de bancada, caracterização e identificação do tipo e a quantidade de ouro adsorvido pela nanofibra e/ou ouro, escala semi-piloto e planta piloto a fim de validar a tecnologia para o mercado.

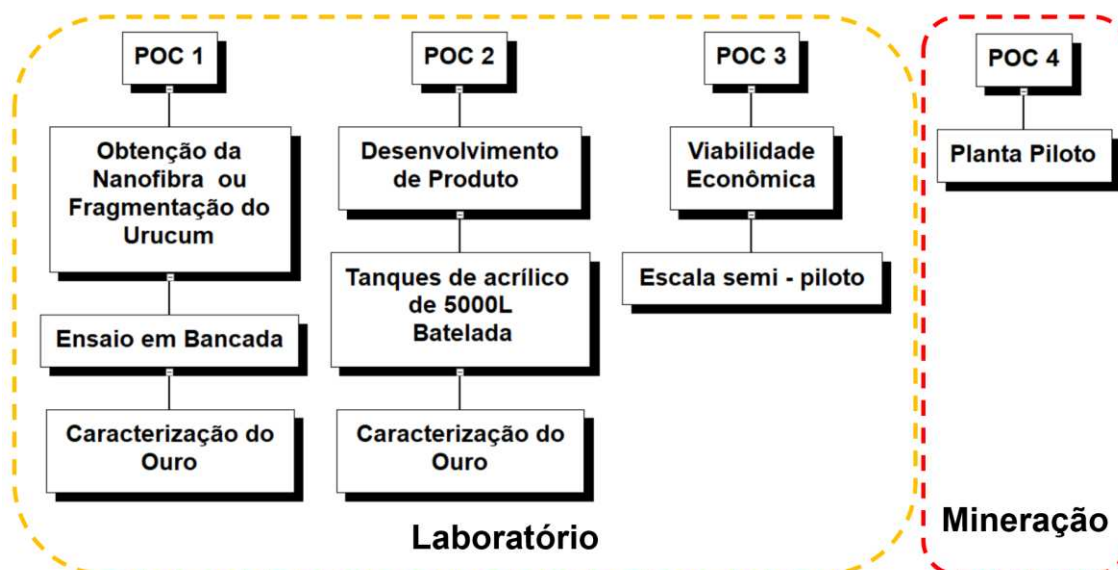


Figura 89: Processos envolvidos nas etapas de escalonamento das tecnologias - nanofibra contendo bixina e urucum

A partir dos resultados da primeira parte da pesquisa (POC 1), o intuito é gerar uma nova prova de conceito (POC 2) para comprovar a eficiência do processo em condições mais próximas a realidade. Esta etapa consiste em escalonar ainda em laboratório, porém substituir os testes com reagentes comerciais/industriais e em maiores quantidades com relação a (POC 1) e avaliar seu impacto na eficiência do processo e na qualidade do produto.

Na (POC 2) deverá ser efetuado o desenvolvimento de testes, em bateladas, onde as águas residuais de barragem de ouro, nanofibra contendo bixina e o urucum em sistemas individualizados, serão dispostos em tanques

de acrílicos de 5000L, para posteriormente serem aplicados em tanques industriais (POC3), conforme descrito na Figura 89. Ademais, serão iniciados as primeiras conexões com clientes e/ou parceiros para o desenvolvimento do produto.

A (POC 3) irá permitir a comprovação de que a escala semi-piloto é viável economicamente e aplicável as operações unitárias da indústria.

No desenvolvimento da planta piloto (POC 4) na mineração, que corresponde ao conjunto de sistemas necessário para executar o processo em condições equivalente às encontradas em uma planta industrial, será necessário maior investimento em infraestrutura, projeto de engenharia, reagentes, mão-de-obra qualificada, entre outros requisitos necessários a operação mineral que estejam dentro dos padrões de segurança e meio ambiente.

Na POC 1, conforme Figura 87, a massa da Nanofibra e Urucum serão medidos (pesados) e caracterizados (Umidade / MEV / BET / EAA) antes e após a adsorção a fim de avaliar os resultados e quantificar o ouro adsorvido.

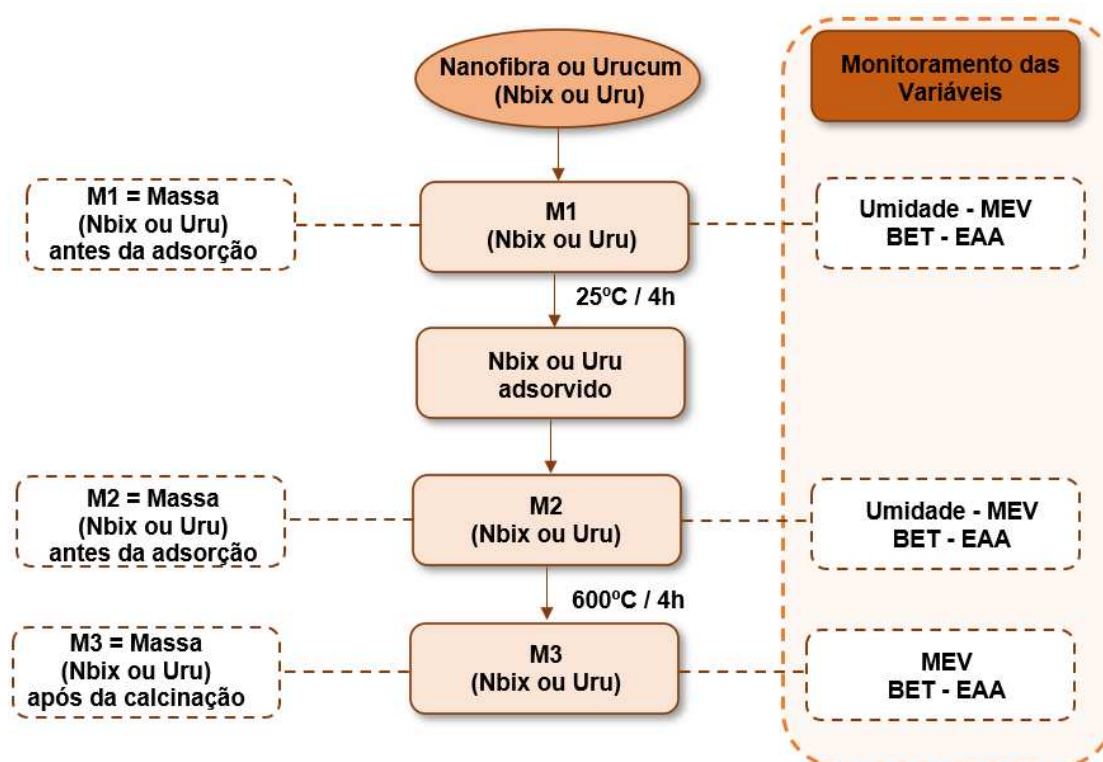


Figura 90: Prova de conceito 1, validação da tecnologia e caracterização do ouro adsorvido em bancada

A (POC 2), está representada na Figura 88, onde no esquema do desenvolvimento do produto em laboratório é apresentado em tanques acrílico (5,0L) com bomba, onde os testes serão realizados em bateladas e em triplicata, As águas residuais e o bioissorvente utilizado (nanofibra contendo bixina - Nbix ou urucum - Uru) serão dispostos nos tanques onde serão adicionados a solução tampão pH=2, os testes serão realizados com agitação e sem agitação, após decorridos 4h de condicionamento o bioissorvente e as águas residuais serão caracterizados ( pH / EH / EAA / potencial zeta / vazão / pressão e tempo de saturação).

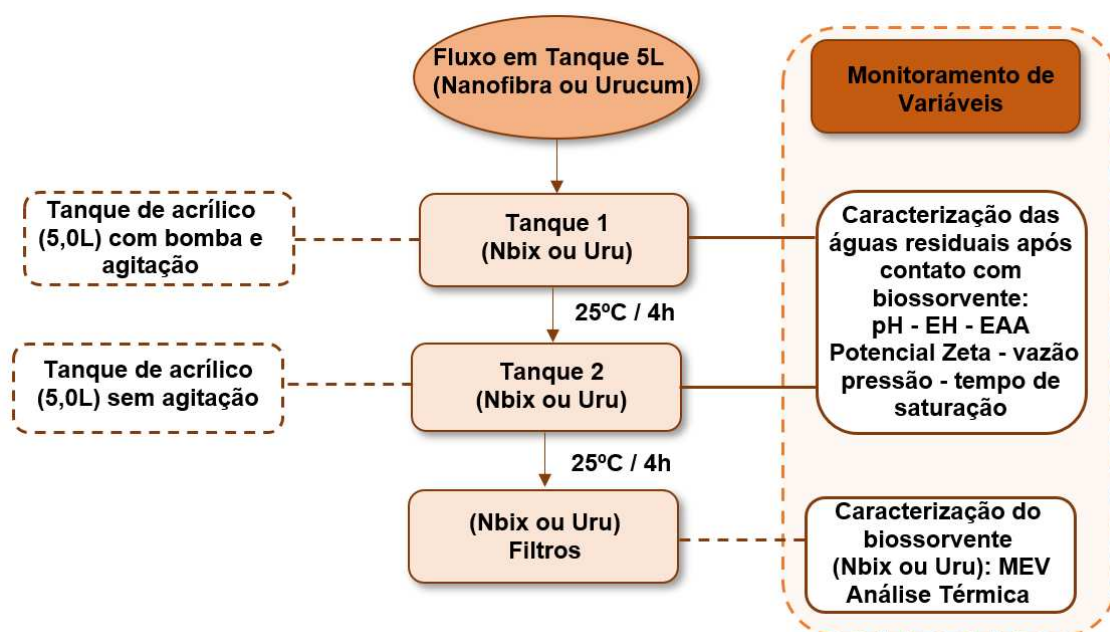


Figura 91: Prova de conceito 2, validação da tecnologia e caracterização do ouro adsorvido em tanques de (5L)

Por fim, é avaliado o desempenho da solução implementada. Para além disso, são verificados os possíveis ganhos, as possíveis falhas, e posteriormente análise do processo.

As águas residuais e os bioissorventes utilizados (nanofibra contendo bixina (Nbix) ou urucum (Uru) serão caracterizados em todo o processo, a fim de identificar os parâmetros operacionais adequados a serem implantados e obter maior eficiência operacional. O aumento da eficiência do processo é vital para o funcionamento adequado do tratamento de efluentes, visto que os processos produtivos estão em constante transformação, visando o aumento da produtividade. Ressalta-se que, efluentes gerados também podem sofrer

mudanças consideráveis, que podem afetar significativamente as instalações e equipamentos que estejam defasados.

Para o desenvolvimento do produto (POC2) estima-se a compra de um filtro com cartucho recarregável, identificado no mercado pela empresa Biosis. Esse filtro possui as seguintes características: carcaça produzida com material atóxico em polipropileno de alta densidade resistente a maioria dos ácidos, álcool, amônia e outras substâncias químicas agressivas, altura 500mm, diâmetro 100mm, cartucho recarregável com capacidade para 6 litros de meio filtrante. A nanofibra contendo bixina ou urucum serão dispostos neste filtro e posteriormente retirados para obteção do ouro adsorvidos.

Estima-se a utilização de um total de 100 amostras, sendo 50 com Nbix e 50 com Uru, tempo de duração de 2 meses e amostragem 01 barragem de rejeito de ouro.

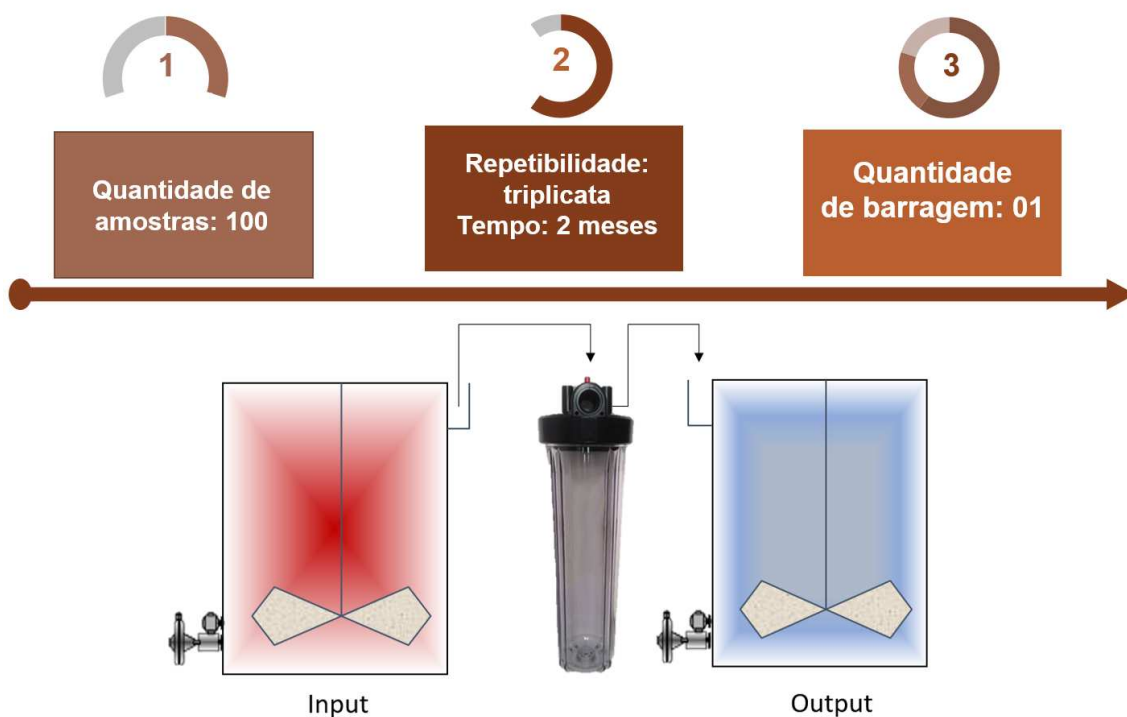


Figura 92: Prova de conceito 2 – (POC 2) – Esquema de desenvolvimento do produto em tanques de (5L) em laboratório

## 5.2. Estimativa financeira para realização da (POC 2) e (POC 3)

A fim de demonstrada viabilidade do uso da nanofibra contendo bixina e urucum como agente de remoção do ouro das águas residuais de barragens em condições controladas, foi elaborado uma estimativa financeira para a realização das provas de conceito – (POC 2 e 3). Para atender o escalonamento em escala laboratorial, a produção contempla para cada amostra 430 nanofibras de PCL contendo bixina (15 x 15 cm) para atender um volume de 5L amostra de águas de barragem de rejeito de ouro e 5000 mg de urucum para atender o mesmo volume de amostra, que irão totalizar 100 amostras que serão analisadas. Os valores apresentados nas Tabelas 36 a 38, são meramente uma estimativa que corresponde a estimativa de insumos e custo de montagem para produção da nanofibra e urucum para atender um volume de 5L de águas residuais de barragem e posterior inserção em filtro com meio filtrante recarregável.

Tabela 36: Estimativa de insumos/reagentes para produção de 225g de nanofibra contendo Bixina (430 unidades) para atender o volume de 5L de águas residuais de barragem de rejeito de ouro

<b>Produção: 225g de Nanofibra contendo Bixina (15 x 15 cm)</b>	
PCL (Policaprolactona)	R\$ 0,27
Diclorometano	R\$ 0,35
Metanol	R\$ 0,54
Bixina	R\$ 0,35
<b>Custo Reagentes</b>	<b>R\$ 1,51</b>
<b>Custo Total - Nanofibras - 430 unidades (15 x 15cm)</b>	<b>R\$ 649,30</b>

\* Quantidade necessária de nanofibras para o volume de 5L e águas residuais de barragem

Tabela 37: Estimativa de insumos para produção de Urucum 5000mg para posterior inserção em filtro com meio filtrante recarregável

<b>Produção: 5000 mg de Urucum - Escalonamento 5L</b>	
5000 mg de sementes de Urucum	R\$ 1,50
Fragmentação Urucum	R\$ 50,00
<b>Custo total - Urucum</b>	<b>R\$ 51,50</b>

\* Preço Urucum - R\$ 300,00/Kg

Tabela 38: Estimativa do custo de montagem (POC 2 e POC 3) para o escalonamento da produção com a utilização dos biossorventes Nbix e Uru.

<b>Custo de Montagem - POC 2 e POC 3 - Escalonamento 5L</b>	
03 Tanques com agitador (5L)	R\$ 1.300,00
Tubulações	R\$ 60,00
Filtro	R\$ 1.100,00
Bomba d'água	R\$ 150,00
<b>Custo Total - Montagem - POC 2 e POC 3</b>	<b>R\$ 2.610,00</b>

Podemos verificar que a estimativa do custo de insumos para escalonamento de 5L de produção em batelada, com a produção com a utilização de 225g de nanofibra contendo bixina (15 cm x 15 cm) R\$ 649,30, foi maior do que com a utilização do Urucum R\$ 51,50. Além deste valor, tem-se o valor do investimento inicial para a montagem da planta piloto que atenderá os dois biossorbentes propostos, R\$2.610,00.

Nessa etapa, a (POC 3) deverá comprovar que a escala piloto, por meio de um processo viável economicamente, é compatível com as operações unitárias da usina, conforme parâmetros operacionais estabelecidos, capaz de reproduzir com razoável precisão os equipamentos e processos encontrados na mineração. Enfim, os estudos em escala piloto são a solução adotada para sanar os limitantes encontrados em escala de bancada e diminuir os riscos em relação à construção de grandes plantas de processo.

Ademais, para o para o desenvolvimento da planta piloto, ainda é necessário investimento financeiro, projeto de engenharia, infraestrutura, custo no desenvolvimento, montagem e operações de tais unidades. A partir desse ponto é possível a verificar a viabilidade técnica e econômica da tecnologia proposta.

Em linhas gerais, após a planta piloto e das informações obtidas ao longo de sua operação, pode-se iniciar um projeto de planta industrial, levando em conta as características técnicas e econômicas, que permitirão construir uma planta industrial competitiva.

No capítulo, seguinte é apresentado uma prévia de uma escala pré-industrial com o fluxograma de processo. A ideia é eleger apenas algumas operações unitárias e insumos relevantes, de forma a implementar pré-industrial, testar, avaliar e só então depois partir para a implementação completa.

### 5.3. Desenvolvimento em escala pré-industrial (POC 4)

A demonstração da tecnologia em escala pré-industrial (POC 4), está apresentada na Figura 90 (a-b) , onde através dos fluxogramas de processo, está representado a descrição sucinta das instalações para implantação do projeto de recuperação de águas residuais de barragens de ouro com a utilização do bioissorvente (nanofibra contendo bixina ou urucum) na mineração.

As premissas estabelecidas para realização da POC 4 são;

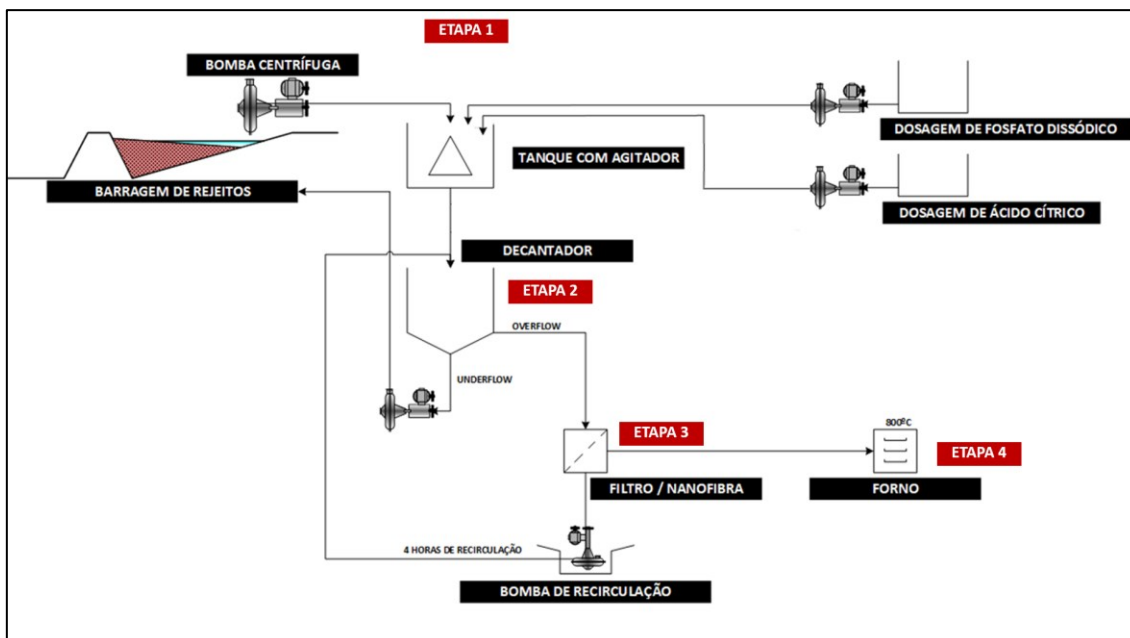
- ✓ Operação em bateladas;
- ✓ 1 m<sup>3</sup>/h de capacidade de processamento;
- ✓ Parceria com alguma mineradora.

A planta pré-industrial, Figura 90 (a-b), abrange as instalações desde o sistema de retomada de águas residuais de barragem (Etapa 1) até forno de calcinação (Etapa 2), incluindo também o sistema de bombeamento, dosagem de reagentes (ácido cítrico e fosfato dissódico).

O projeto conceitual envolve as seguintes instalações:

- Implantação de bomba de polpa centrífuga de poço, para drenagem da barragem de rejeito, além de bombas para recirculação no sistema e alimentação dos tanques, decantador e filtro;
- Filtro recarregável para nanofibra contendo bixina e /ou filtro prensa para o urucum, decantador;
- Nanofibra contendo bixina para recarga do filtro e urucum para alimentação no tanque;
- Forno para calcinação.

(a)



(b)

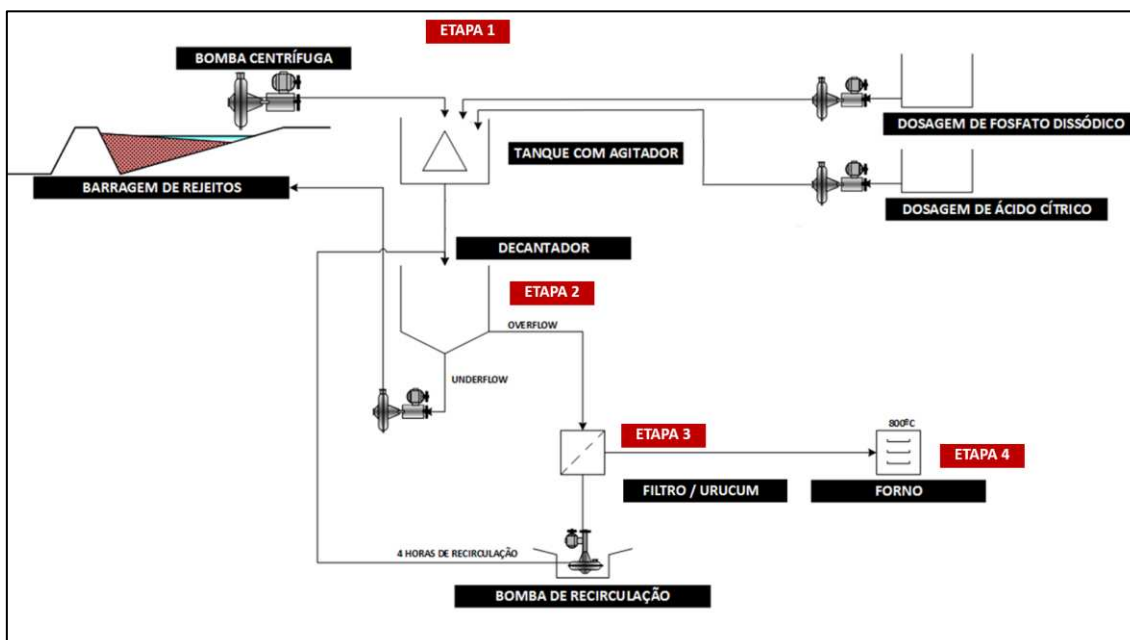


Figura 93 (a-b): Fluxograma de processo (a) utilização de nanofibra contendo bixina com inserção em filtro recarregável (b) utilização de urucum com filtro recarregável.

As águas residuais provenientes da barragem de rejeito serão processadas conforme descrito a seguir:

O tanque de condicionamento provido de agitador, receberá as águas residuais de barragem rejeito de ouro (Etapa 1), ácido cítrico e fosfato dissódico para correção de pH. As bombas centrífugas alimentarão este tanque, assim como os tanques para dosagem de reagentes. Após o condicionamento da solução, esta alimentará o decantador (Etapa 2). O overflow do decantador será bombeado para o filtro recarregável que poderá conter os metais através da nanofibra contendo bixina ou urucum e o underflow retornará por bombeamento para a barragem de rejeito (Etapa 4). O concentrado do circuito de filtração irá para o forno mufla a 800 °C (Etapa 4) para queima do biossorvente e concentração do ouro metálico, posteriormente o *underflow* se juntará à alimentação do decantador fechando o circuito.

Os critérios de processo serão baseados em dados fornecidos pela mineradora, testes realizados na bancada e em fabricantes de equipamentos, na prática industrial estabelecida em projetos de processamento de minério de ouro similares, dados operacionais obtidos de instalações existentes, dados de manuais / catálogos ou literatura, informações e recomendações de fabricantes, resultados de cálculos e dados obtidos após os testes em escala piloto.

Nesta etapa, eventuais falhas da implementação devem ser resolvidas e após a realização da prova de conceito será necessário analisar os resultados e apresentar as conclusões da mesma.

#### **5.4. Estimativa preliminar de investimento e custo CAPEX e OPEX para o desenvolvimento em planta industrial**

A abordagem proposta neste capítulo baseia-se em apresentar uma análise diferenciada para a mineração em grande escala a partir da recuperação das águas residuais de barragem de ouro, atualmente existentes em suas instalações e que tem interesse na economia circular: a atratividade para o investimento externo está apenas em comprovar, nos estágios iniciais do negócio, uma recuperação mínima viável capaz de devolver rapidamente o investimento comprometido com a mineração e transformar a operação em uma atividade mineral sustentável e com retorno econômico.

Esta é uma análise adicional ao nosso estudo anterior, a fim de estimar as despesas de capital e operacionais (Capex e Opex) do sistema nanofibra contendo bixina e/ou urucum otimizado e avaliado neste trabalho. Especificamente, este estudo apresentará uma análise preliminar para o desenvolvimento em planta industrial da tecnologia proposta para remoção de ouro em águas residuais de barragem de rejeito de ouro e uma produção semanal de 10.000L de efluente. Foram considerados os custos associados à fabricação da nanofibra contendo bixina, a compra e fragmentação do urucum, reagentes químicos para ajuste do pH, consumo de energia, equipamentos e também mão de obra para o sistema proposto. Todos os cálculos foram realizados considerando o tratamento de 2 m<sup>3</sup> / 4 horas de águas residuais de barragem, em batelada, sendo 01 turno de 8 horas/dia (manutenções e rotina operacional) e uma produção em 5 dias/semana, nas condições operacionais encontradas e taxa de recuperação otimizada para cada sistema. Os dados obtidos estão apresentados nas Tabela 39 e 40.

Tabela 39: Estimativa de CAPEX, para o desenvolvimento de planta industrial com a utilização de nanofibra contendo Bixina e/ou Urucum

<b>CAPEX - Nanofibra contendo Bixina e/ ou Urucum</b>					
<b>Operação 01 turno - 8 horas/dia - 5 dia/semana</b>					
<b>Descrição</b>	<b>Modelo</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Potência (KW)</b>	<b>Custo Estimado</b>	<b>Custo Total</b>
Bomba Centrífuga - 3 m <sup>3</sup> / h	Bomba Centrífuga KSB Hydrobloc C 3000N	3	3	R\$ 2.500,00	R\$ 7.500,00
Tanque com agitador	Capacidade - 1,0 m <sup>3</sup> - Inox	1	220	R\$ 20.000,00	R\$ 20.000,00
Tanque Decantador	Capacidade - 1,0 m <sup>3</sup> - Inox	1	0	R\$ 15.000,00	R\$ 15.000,00
Bomba de Dosagem de Reagentes	Bomba dosadora tipo diafragma eletrônica modelo INBM	2	3	R\$ 1.000,00	R\$ 2.000,00
Tanque de preparação de reagentes	Capacidade - 0,1 m <sup>3</sup> - Inox	2	0	R\$ 3.000,00	R\$ 6.000,00
Filtro	Capacidade - 1,0 m <sup>3</sup> / h - Inox	1	2	R\$ 1.000,00	R\$ 1.000,00
Forno Mufla	Forno Mufla Digital 7 Lab 6,7 L - 100 a 12000 °C	1	4	R\$ 3.500,00	R\$ 3.500,00
Tubulação - 50 m	Inox	50	0	R\$ 120,00	R\$ 6.000,00
Mangote - 50 m	3/4" - 50 m	1	0	R\$ 600,00	R\$ 600,00
Montagem	40% do preço dos equipamentos	1	0	R\$ 18.688,00	R\$ 18.688,00
<b>Custo Total</b>					<b>R\$ 80.288,00</b>

**PREMISSAS:**

- Estimativa nível de confiança +/- 40% de incerteza;
- Cotação via internet;
- Equipamentos podem não ser os mais adequados para a aplicação – principalmente devido ao pH da polpa;
- Equipamentos de escala piloto, não redundantes (sem reservas);
- Sobressalentes não incluídos na estimativa.

Tabela 40: Estimativa de OPEX, para o desenvolvimento de planta industrial com a utilização de nanofibra contendo Bixina e/ou Urucum

<b>OPEX - Projeto Nanofibra contendo Bixina e/ ou Urucum</b>					
<b>Operação 01 turno - 8 horas/dia</b>					
<b>Item</b>	<b>Descrição</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Total</b>	<b>Custo Estimado</b>	<b>Custo Total</b>
1	Energia	250	250 KWh	R\$ 1,00	R\$ 350,00
2	Operador	1	1	R\$ 150,00	R\$ 150,00
3	Ácido Cítrico	1	100g	R\$ 50,00	R\$ 50,00
4	Fosfato dissódico	1	100g	R\$ 50,00	R\$ 50,00
5	Nanofibra contendo Bixina	1	90.000g	R\$ 649,30	R\$ 259.720,00
6	Urucum	1	2.000g	R\$ 4,00	R\$ 1.600,00
<b>Custo Total - Nanofibra</b>					<b>R\$ 260.320,00</b>
<b>Custo Total - Urucum</b>					<b>R\$ 2.200,00</b>

**PREMISSAS:**

- Turno: 8 horas/dia - (4 horas para o processamento de 2000L no tanque e 4 horas para manutenções e rotina);
- Capacidade 2m<sup>3</sup> por turno - 2.000L/4 horas;
- Produção total: 5 dias/semana - 10.000L;
- 01 operador horário administrativo (salário mensal - R\$ 3.000,00);
- Custo com Energia (valor mensal - R\$ 7.500,00);
- Opex base mensal, em BRL;
- Custos de manutenção não inclusos;
- Não considerados custos eventuais de transporte e descarte de rejeitos.

Para a estimativa de custo dos reagentes químico para correção do pH, considerou-se o uso de solução fosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 0,2 mol/L e de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 0,1 mol/L, com base no volume necessário utilizado para ajustar o pH 2. O custo de energia foi estimado para atender a necessidade de energia das bombas de alimentação e dosadora, tanque com agitação e filtro. Os preços foram informados por grandes fornecedores comerciais no Brasil, via internet.

Como pode ser visto, os custos dos equipamentos constituintes da planta industrial são a parcela mais representativa dentro do valor total de Capex, e a fabricação da nanofibra no Opex. De acordo com a Tabela 40, o custo total de Opex com a utilização de nanofibra foi maior que o urucum, R\$260.320,00 e R\$2.200,00 respectivamente.

Um ponto a ser destacado nesta estimativa do lucro para a utilização da nanofibra contendo bixina é que não foi considerado o investimento inicial de aquisição da *electrospinner* no valor de \$42.094,00 conforme orçado.

Embora sejam necessárias apenas representações aproximadas de CAPEX com capacidade de vazão para fins de cálculo de custo-benefício relativo de práticas operacionais alteradas, como nas análises, permanece o caso de que existem poucas curvas de custo precisas e atualizadas para tecnologias de membrana de água potável de baixa pressão.

Como pode ser visto, independentemente da vida útil da nanofibra, os custos com o agente ácidos devem ser considerados dentro do valor total de Opex.

A abordagem a seguir adotada inclui uma estimativa preliminar de como seria o lucro estimado para aplicação dos biossorventes propostos para recuperação de ouro em águas residuais de barragem de rejeito de ouro.

Tabela 41: Análise comparativa do lucro estimado, para recuperação de ouro em planta industrial com a utilização de nanofibra contendo Bixina e/ou Urucum

Biossorventes	Concentração de ouro (mg) por (g) de Biossorvente	Escala de Produção	Volume (L)	Quantidade de Biossorvente (g)	Quantidade de Ouro adsorvida (g)	Valor Estimado do ouro recuperado (R\$)	Custo Operacional Estimado (R\$)	Lucro Estimado Semanal (R\$)
<b>Nanofibra</b>	6,469	Teste Piloto	5	225	1,46	R\$ 417,98	R\$ 649,00	-R\$ 231,02
		1 Dia (1 turno)	2.000	90.000	582,21	R\$ 167.192,67	R\$ 262.120,00	-R\$ 94.927,33
		5 Dias (semanal)	10.000	450.000	2911,04	R\$ 835.963,36	R\$ 1.310.600,00	<b>-R\$ 474.636,64</b>
<b>Urucum</b>	10,738	Teste Piloto	5	5	0,05	R\$ 15,42	R\$ 51,50	<b>-R\$ 36,08</b>
		1 Dia (1 turno)	2.000	2.000	21,48	R\$ 6.167,26	R\$ 2.200,00	<b>R\$ 3.967,26</b>
		5 Dias (semanal)	10.000	10.000	107,38	R\$ 30.836,31	R\$ 11.000,00	<b>R\$ 19.836,31</b>

Valor do ouro R\$ 287,17 <sup>(160)</sup>

De acordo com a Tabela 41, para nanofibra a medida que aumenta-se o volume de águas residuais a serem tratadas não existe lucratividade na escala piloto, enquanto que com o urucum quanto maior o volume a ser tratado maior a lucrativa, ou seja em 05 dias de trabalho com o tratamento de 10.000L , estima-se uma lucratividade semanal de R\$ 19.836,31 com a utilização de apenas 10Kg de urucum e um custo operacional de aproximadamente R\$ 11.000,00, que ao longo do tempo pode ser reduzido o custo operacional unitário com otimizações operacionais e também com o aumento das horas de trabalho.

No entanto, a avaliação técnico-econômica detalhada deste processo não foi completamente avaliada. Além disso, deve-se definir as premissas de processos e ganhos financeiros; *business case* – produção de ouro metálico x enriquecimento das águas residuais da barragem de rejeito de ouro.

Os custos de manutenção foram estimados em 5% ao ano do custo do investimento inicial. Ademais, o impacto dos custos trabalhistas precisa ser levado em consideração, pois esse aspecto muitas vezes é negligenciado ou baseado em aproximações simples.

Deste modo, mesmo que os experimentos em escala laboratorial, ainda não sejam suficientes para a reprodução da tecnologia em escala industrial, espera-se que os resultados obtidos nesta pesquisa possam impulsionar o desenvolvimento tecnológico nesta área.

## **5.5. CANVAS**

Para esboçar o gerenciamento estratégico para utilização dos biossorventes (nanofibra contendo bixina ou urucum) foi utilizado a ferramenta Canvas de projeto e de negócio, conforme apresentados nas Figuras 94 e 95.

O Canvas sintetiza em uma única folha, os principais pontos de um plano de negócio, o que facilita a compreensão, o compartilhamento e a modificação das suposições que a organização possui a sobre o mercado.

Figura 94: Canvas de Projeto

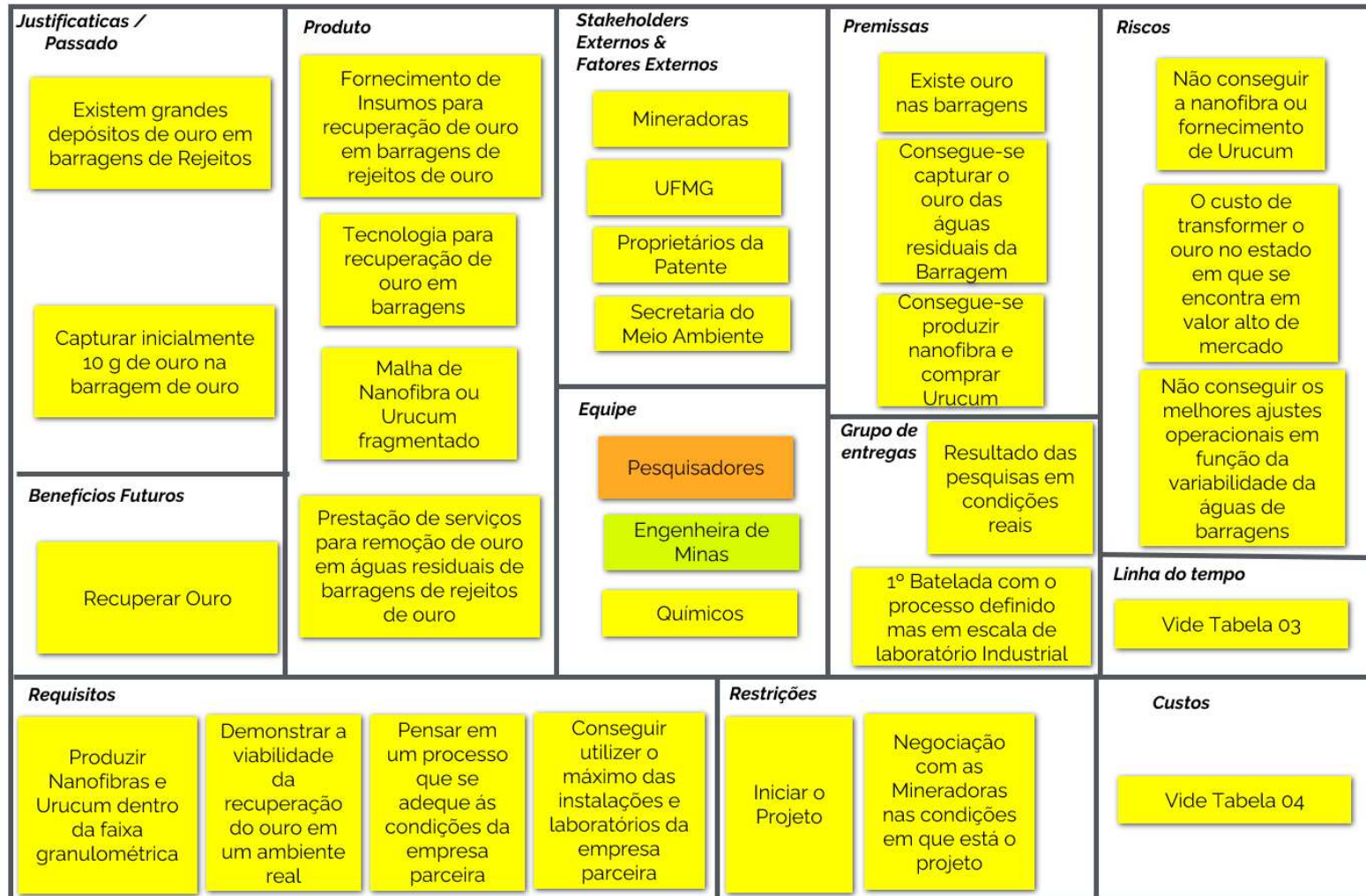
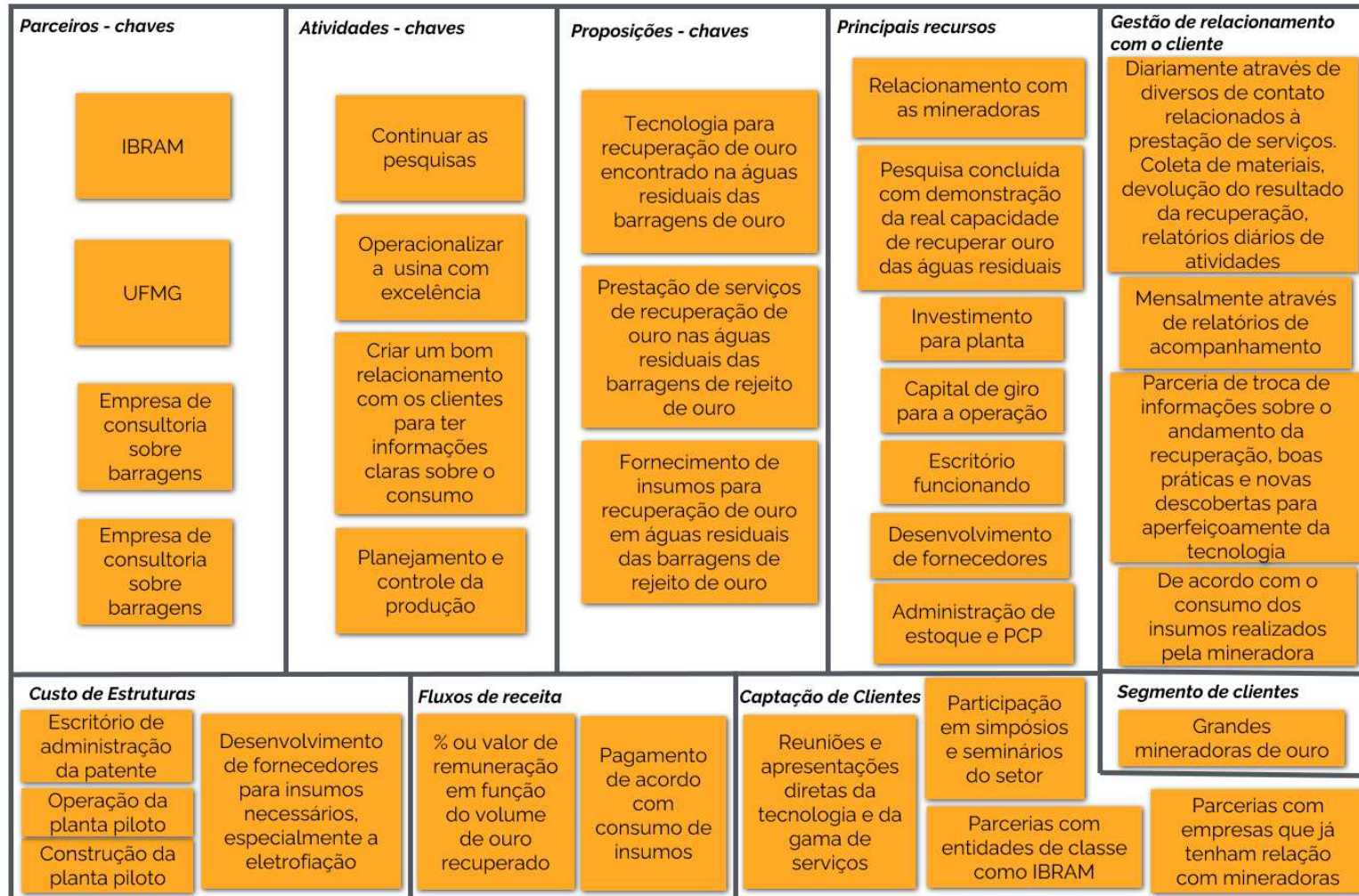


Figura 95: Canvas de Negócios



Após análise do Canvas de projeto e de negócio é possível identificar as principais diferenças entre elas, que estão na maneira da construção e na apresentação dos resultados encontrados. Entretanto a visão deles em conjunto acaba se tornando reveladora e pode contribuir para o desenvolvimento de um modelo de negócio inovador baseado na remoção de ouro nas barragens de rejeito de ouro e garimpo através da nanofibra contendo bixina ou urucum.

## **5.6. Discussão dos resultados obtidos**

Os resultados encontrados na prova de conceito 1 (POC1) são robustos e demonstram a viabilidade para o desenvolvimento da tecnologia apresentada para remoção de ouro nas barragens de rejeitos de ouro para urucum.

Baseado no plano de desenvolvimento do produto e do processo, faz-se necessário ainda desenvolver o escalonamento da tecnologia. O plano de negócio e a estimativa de viabilidade juntamente com o Canvas, sinaliza um ambiente favorável para consolidação do projeto bem como a continuidade dos estudos.

Deste modo, a solução mais viável para as atividades de mineração é uma mudança nas operações de maneira responsável. Isso pode ser feito transformando uma operação que impacta diretamente no meio ambiente e na sociedade em uma unidade de extração mineral com o aproveitamento consciente de seus rejeitos de forma sustentável e lucrativa.

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos é possível concluir o seguinte:

1. O processo mecânico utilizado, sistema de corte com serra e moagem de bolas, foi adequado ao tipo de material trabalhado atingindo eficiência de peneiramento entorno de 80% na cominuição das placas de computadores PCM e PCC.

2. A separação granulométrica comprovou a eficiência do processo de cominuição, pois para PCM 82,24% do material permaneceu com faixa granulométrica abaixo de 297 $\mu$ m e 45,99% do material se concentraram na granulometria abaixo de 74 $\mu$ m. Sendo que para PCC 86,31% abaixo da fração 1190 $\mu$ m e 55,17% abaixo de 297 $\mu$ m. Além disso, permitiu a separação por tamanho em diferentes frações granulométricas e foram caracterizados por espectroscopia de fluorescência e difração de raios X.

3. No processo de lixiviação a partir da água régia, das diferentes frações granulométricas, proporcionaram a caracterização e quantificação de elementos constituintes das placas eletrônicas.

4. No processo de separação granulométrica por peneiramento a seco, pôde-se observar a concentração de materiais em faixas granulométricas específicas. Os componentes metálicos para o Au (III) e Pd (II) na PCM se concentraram nas frações de partículas com diâmetros menores (37 $\mu$ m a 74 $\mu$ m) e (37 $\mu$ m a 149 $\mu$ m) respectivamente. Enquanto Cu, Ni, Fe e Co apresentaram maiores concentrações nas frações granulométricas mais grosseiras. Deste modo foi possível caracterizar as placas de computadores PCC e PCM além de avaliar o efeito da granulométrica na constituição química das placas.

5. Com o estudo do tempo de contato envolvendo a nanofibra de PCL contendo Bixina e Urucum para Au (III) solução de ouro foi possível concluir que a reação envolvendo o carotenóide e o metal ocorre muito rápido nas condições analisadas, do que para os outros metais, sendo que a partir 1 hora a remoção de ouro é constante de aproximadamente 96%, enquanto que para os outros metais a melhor condição é obtida apenas após 24 horas.

6. A partir do processo de adsorção dos elementos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) pelas nanofibras de PCL contendo bixina e o urucum e caracterização dos adsorventes foi possível constatar que tanto as Nbix e Urucum são capazes de remover estes íons metálico, com exceção da Pt(IV) com Nbix que não foi identificado remoção.

7. Na aplicação das Nbix e Urucum nas placas de computadores PCC e PCM com o tempo de 48h em temperatura de 25°C não foi possível obter resultados em função da degradação dos adsorventes. Todavia nos testes realizados com a Nbix e PCC – amostra 9 ( 40# - 0,42mm) foi possível identificar a remoção da maioria dos elementos Ni (II), Mn (II), Fe (II), Al (III), Cu (II), Au (III) , Zn (II), Pb (II), Ca (II), Co (II), Ag (I), Pd (II), Mg (II), Cr(III), Sn (IV), Pt (IV) a partir da redução do tempo de para 1h e 4h sendo que o Ni (II) e Cr (III) obtiveram maiores porcentagem de remoção. Pelo exposto, este resultado aponta para possíveis remoções metálicas em sistemas contendo líquido de placas de computadores.

8. Na aplicação da nanofibra contendo bixina e o Urucum na Barragem de rejeito 01e 02 nas condições otimizadas o resultado não foi satisfatório. Portanto, somente após o contato da solução com a solução tampão pH=2, foi identificado a remoção dos metais presentes na solução, principalmente os metais nobres. Além disso, deve-se investigar todos os elementos constituintes que não foram identificados nas águas residuais da barragem de ouro e que possam estar interferindo no sistema.

9. Considerando os resultados obtidos, conclui-se que a nanofibra de PCL contendo Bixina e o Urucum apresentam potencial para ser aplicado na remoção de metais estratégicos para a sustentabilidade em diferentes sistemas e apresentam inúmeras possibilidades de utilização, como por exemplo, no tratamento de efluentes e em outras iniciativas tecnológicas que podem ser desenvolvidas, motivadas também pelo baixo custo, principalmente do Urucum.

10. Desta forma foi demonstrado que a utilização da nanotecnologia com adsorventes de nanofibras e bixina e principalmente o urucum, representa uma tecnologia com potencial para aumentar a eficiência na remoção de ouro, ainda

contido nas águas residuais de barragens de rejeito de ouro e com lucratividade para as mineradoras.

11. Espera-se que oportunidades de novas pesquisas voltadas para barragem de rejeito de ouro possam estimular novas tendências, motivar pesquisadores do empreendedorismo e inovação a se concentrarem muito mais neste contexto para suas pesquisas.

12. Esta pesquisa tem grande potencial em apoiar na busca e identificação das condições de contorno para os entendimentos atuais de dimensionamento de barragens de ouro, a fim de compreender o melhor destino dos rejeitos dispostos nas barragens. Além de ajudar na tomada de decisão desses empreendimentos, revigorar os processos atuais e contribuir com novos *insights* relevantes para a teoria e a prática de reaproveitamento dos rejeitos provenientes das barragens que contenham metais estratégicos para a sustentabilidade.

## REFERÊNCIAS

- (1) KRISHNAN, Santhana et al. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview. *Environmental Technology & Innovation*, v. 22, p. 101525, **2021**.
- (2) TOMA, Henrique E. Magnetic nanohydrometallurgy: a nanotechnological approach to elemental sustainability. *Green Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 2027-2041, **2015**.
- (3) ANM, Agência Nacional de Mineração. SIGBM - Sistema de Gestão de Segurança de Barragem de Mineração, 2022. Disponível em: <https://app.anm.gov.br/SIGBM/Publico/Estatistica>. Acesso em 02/06/2022.
- (4) MADIN, C. Innovative treatment of gold mine water for sustainable benefit-processes and case studies. *World Gold 2007*, p. 109-116, **2007**.
- (5) UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries 2020. 06.02.2020, Reston, VA; Disponível em: [https://pubs. er.usgs.gov/publication/mcs2020](https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2020), **2020**.
- (6) FORTI, V. et al. Quantities, flows and the circular economy potential. *The Global E-waste Monitor*, v. 2020, p. 13-15, **2020**.
- (7) ZHANG, Yanhua et al. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences*, v. 16, p. 560-568, **2012**.
- (8) XAVIER, L.H., OTTONI, M. Economia Circular e Mineração Urbana. Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos. 1ª Edição. Rio de Janeiro: CETEM. **2019**.
- (9) NYAMUNDA, B. C. Review of the impact on water quality and treatment options of cyanide used in gold ore processing. *Water Quality*, v. 183, p. 225, **2017**.
- (10) LIMA, A. C. A. D. et al. Modified coconut shell fibers: A Green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186 p. 274-284, **2012**.
- (11) YANG, Jinyue et al. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials*, v. 9, n. 3, p. 424, **2019**.
- (12) AKCIL, A. Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. *Biotechnology Advances*, v. 21, n. 6, p. 501-511, **2003**.
- (13) CHEHADE, Youssef et al. Recovery of gold, silver, palladium, and copper from waste printed circuit boards. In: Proceedings of the international conference on chemical, civil and environment engineering (ICCEE), Dubai, United Arab Emirates. p. 24-25, **2012**.
- (14) VEIT, H. M.; DE PEREIRA, C. C.; BERNARDES, A. M. Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. *Jom*, v. 54, n. 6, p. 45-47, **2002**.

- (15) AYRES, R. U. Metals recycling: economic and environmental implications. *Resources, conservation and recycling*, v. 21, n. 3, p. 145-173, **1997**.
- (16) HUNT, Andrew J. et al. The importance of elemental sustainability and critical element recovery. *Green Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 1949-1950, **2015**.
- (17) CALDAS, M. P. K. Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, **2017**.
- (18) EPA. United States Environmental Protection Agency. USA. Disponível em: <https://www.epa.gov/recycle/electronics-donation-and-recycling>, **2017**.
- (19) SHEVCHENKO, Te.; LAITALA, K.; DANKO, Y. Understanding Consumer E-Waste Recycling Behavior: Introducing a New Economic Incentive to Increase the Collection Rates. *Sustainability*, v. 11, n. 9, p. 2656, **2019**.
- (20) COULOMB, R., et al. "Critical Minerals Today and in 2030: An Analysis for OECD Countries", OECD Environment Working Papers, No. 91, OECD Publishing, Paris, **2015**.
- (21) POTOČNIK, J. Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). *Off J Eur Union*, v. 275, p. 38-40, **2011**.
- (22) LIU, G., et al. Nanoparticle and other metal chelation therapeutics in Alzheimer disease. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Basis of Disease*, v. 1741, n. 3, p. 246-252, **2005**.
- (23) CERKEZ, I.; SEZER, A.; BHULLAR, S. K. Fabrication and characterization of electrospun poly (ε-caprolactone) fibrous membrane with antibacterial functionality. *Royal Society open science*, v. 4, n. 2, p. 160911, **2017**.
- (24) LEMMA, S. M. et al. Controlled Release of Retinyl Acetate from β-Cyclodextrin Functionalized Poly (vinyl alcohol) Electrospun Nanofibers. *J. Agric. Food Chem.*, 63, 3481–3488, **2015**.
- (25) SAQUING C. D. et al. Electrospun Nanoparticle–Nanofiber Composites via a One-Step Synthesis. *Small*, 5 no8 944-951, **2009**.
- (26) JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein journal of nanotechnology*, v. 9, n. 1, p. 1050-1074, **2018**.
- (27) KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 908-931, **2019**.
- (28) MATHEWS, M. M. The effect of low temperature on the protection by carotenoids against photosensitization in *Sarcina lutea*. *Photochemistry and Photobiology*, v. 3, n. 1, p. 75-77, **1964**.
- (29) BARREDO, J. L. et al. Biosynthesis of astaxanthin as a main carotenoid in the heterobasidiomycetous yeast *Xanthophyllomyces dendrorhous*. *Journal of Fungi*, v. 3, n. 3, p. 44, **2017**.

- (30) GÜRSES, Ahmet. Sustainable colorants. In: The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology. Woodhead Publishing, p. 21-55, **2019**.
- (31) KIRTIKAR, K. R. BASU B. D., E. BLATTER, J. F. CAIUS, K. S. MHASKAR. Indian Medicinal Plants. Hardcover, **1975**.
- (32) TOCCHINI, L.; MERCADANTE, A. Z. Extraction and determination of bixin and norbixin in annatto spice (colorífico). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 21, p. 310-313, **2001**.
- (33) BARBOSA-FILHO, José Maria et al. Teor de bixina em quatro variedades de Bixa orellana L. cultivadas na Paraíba. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 7, n. 1, p. 41-47, **1998**.
- (34) OLIVEIRA, J. S. Purificação de compostos de urucum por processo adsorptivo. Tese de Doutorado. Tese Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2005**.
- (35) MERCADANTE, A. Z. STECK, A.; PFANDER, H. Isolation and structure elucidation of minor carotenoids from annatto (*Bixa orellana* L.) seeds. *Phytochemistry*, v. 46, n. 8, p. 1379-1383, **1997**.
- (36) BAST, A. et al. Antioxidant effects of carotenoids. *International journal for vitamin and nutrition research. Internationale Zeitschrift für Vitamin- und Ernährungsforschung. Journal international de vitaminologie et de nutrition*, v. 68, n. 6, p. 399-403, **1998**.
- (37) GARCIA, C. E. R. et al. Carotenóides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L.) como antioxidantes em produtos cárneos. *Ciência Rural*, v. 42, n. 8, p. 1510-1517, **2012**.
- (38) BARBOSA, M. I. M. J.; BORSARELLI, C. D.; MERCADANTE, A. Z. Light stability of spray-dried bixin encapsulated with different edible polysaccharide preparations. *Food research international*, v. 38, n. 8-9, p. 989-994, **2005**.
- (39) COSTA, R. G. F. Preparação e caracterização de nanocompósitos a base de poli (álcool vinílico) carregados com nanopartículas de propriedades bactericidas via eletrofiliação. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p. 117, **2011**.
- (40) WANG, Xiaofeng et al. Crystalline morphology of electrospun poly ( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL) nanofibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 13, p. 4939-4949, **2013**.
- (41) CANEVAROLO J. R., S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, p. 53, **2013**.
- (42) LUCAS, E.F; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Técnica. Rio de Janeiro: e-papers, p. 357, **2001**.
- (43) PINZÓN-GARCÍA, A. D. et al. Efficient cutaneous wound healing using bixinloaded PCL nanofibers in diabetic mice. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 105, p. 1938-1949, **2016**.

- (44) KAJITA S. et al. One-Step Plasma Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanofibers and their Enhanced Photocatalytic activity. *Chem Phys Chem* 19, 1-11, 2018.
- (45) MADHAIYAN, K. et al. Vitamin B12 loaded polycaprolactone nanofibers: A novel transdermal route for the water soluble energy supplement delivery. *International Journal of Pharmaceutics* 444, 70– 76, **2013**.
- (46) HALLIWELL, B. Oxidants and human disease: some new concepts. 1 ed., p. 358-364, **1987**.
- (47) FLORA, S. J. S. E.; PACHAURI, V. Chelation in Metal Intoxication. *International Journal of Environmental Research Public Health*, 7, pp. 2745-2788, **2010**.
- (48) SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. *Química Inorgânica*. 4ª Edição. Porto Alegre: Editora Bookman, 848 págs. ISBN: 8577801993, **2008**.
- (49) YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, v. 209, p. 172-18, **2014**.
- (50) BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. Adsorption processes for water treatment and purification. Springer, p. 256, **2017**.
- (51) VALENCIA, C. A. V. Adsorção em carvão ativado e outros materiais. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Rio de Janeiro: PUC, **2007**.
- (52) TREYBAL, Robert E. Mass transfer operations. New York, v. 466, **1980**.
- (53) BLUCHER, E. Tensoativos: Química, Propriedade e Aplicações. Editora: Blucher. 1ª Edição, 330p. ISBN: 9788521205852, **2011**.
- (54) RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons, New York, **1984**.
- (55) NASCIMENTO, R. F. D. et al. Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, UFC, 2014.
- (56) MASEL, R. I.; Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Vol. 3. John Wiley & Sons, **1996**.
- (57) MASEL, R. I.; Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Vol. 3. John Wiley & Sons, **1996**.
- (58) DROGUETT, S.; Elementos de catálisis heterogénea. Organización de los Estados Americanos, OEA, Washington, USA, p. 116, **1983**.
- (59) RIVAS, Bernabé L.; URBANO, Bruno F.; SÁNCHEZ, Julio. Water-soluble and insoluble polymers, nanoparticles, nanocomposites and hybrids with ability to remove hazardous inorganic pollutants in water. *Frontiers in chemistry*, v. 6, p. 320, **2018**.
- (60) JARVINEN, Gordon D. et al. Removal and recovery of metal ions from process and waste streams using polymer filtration. Los Alamos National Lab.(LANL), Los Alamos, NM (United States), **1999**.

- (61) KOCHKODAN, Olga D.; KOCHKODAN, Viktor M.; SHARMA, Virender K. Removal of Cu (II) in water by polymer enhanced ultrafiltration: Influence of polymer nature and pH. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 53, n. 1, p. 33-38, **2018**.
- (62) AL-OTHMAN, Z. Ali; ALI, R.; NAUSHAD, Mu. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical engineering journal*, v. 184, p. 238-247, **2012**.
- (63) CHASSARY, Philippe et al. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives. *Hydrometallurgy*, v. 76, n. 1-2, p. 131-147, **2005**.
- (64) GRÉCIO, Ana Maria et al. Solução de Bixina na Modulação de Reparo Tecidual. Titular: Associação Paranaense de Cultura APC. PI n. BR102014000206A2. Depósito: 06 jan. 2014. Publicação: 24 nov. **2015**.
- (65) MELO, Celso Pinto et al. Método de produção de um compósito hierárquico de poliestireno-polianilina e seu uso na detecção e remoção de metais pesados presentes em meios aquosos. Titular: Universidade Federal de Pernambuco. PI n. BR 1020150074239A2. Depósito: 01 abr. 2015. Publicação: 28 nov. **2017**.
- (66) MILLÁN, Rubén D. S. et al. Dispositivos poliméricos adsorventes carregados com agentes antioxidantes, quelantes, redutores e/ou adsorventes e usos. Titular: Universidade Federal De Minas Gerais. PI n. BR102017 027496 9A2. Depósito: 19 dez. 2017. Publicação: 09 set. **2019**.
- (67) GFMS, GFMS Gold Survey H2 **2019**. Disponível em: <http://solutions.refinitiv.com/MetalsResearch>. Acesso em 03/01/2020.
- (68) WORLDSTOPEXPORTS. **2021**. Disponível em: <http://www.worldstopexports.com/international-markets-for-imported-gold-by-country/>. Acesso em 18/02/2022.
- (69) U.S. Geological Survey, **2020**. Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>. Acesso em 08/01/2020.
- (70) WORLDGOLDCOUNCIL. **2022**. Disponível em: <https://www.gold.org/goldhub/data/gold-supply-and-demand-statistics>. Acesso em 30/06/2022.
- (71) SILVER. Silver Institute. **2019**. Disponível em: [www.silverinstitute.org/wpcontent/uploads/2019/04/WSS2019V2.pdf](http://www.silverinstitute.org/wpcontent/uploads/2019/04/WSS2019V2.pdf). Acesso em 30/06/2022.
- (72) SPOTT. **2019**. Disponível em: <https://www.sprott.com/media/2268/world-silver-survey-2019.pdf>. Acesso em 30/06/2022.
- (73) STATISTA. **2019**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/273645/global-mine-production-of-platinum>. Acesso em 05/03/2019.

- (74) **WORLDRICHESTCOUNTRIES. 2020.** Disponível em: <http://www.worldsrichestcountries.com/top-platinum-importers.html>. Acesso em 08/01/2020.
- (75) **WORLDSTOPEXPORTS. 2020.** Disponível em: <https://www.worldstopexports.com/platinum-exporter>. Acesso em 20/01/2020.
- (76) **MINING. 2019.** Disponível em: <https://www.mining.com/web/palladium-play-part-1/>. Acesso em 06/03/2019.
- (77) **MINING. 2019.** Disponível em: <https://www.mining.com/web/palladium-play-part-12/>. Acesso em 06/03/2019.
- (78) **OEC. 2020.** The Observatory of Economic Complexity. Disponível em: [https://oec.world/en/profile/hs/palladium-unwrought-or-in-powder-form#:~:text=In%202020%2C%20the%20top%20importers,and%20China%20\(%242.33B\)](https://oec.world/en/profile/hs/palladium-unwrought-or-in-powder-form#:~:text=In%202020%2C%20the%20top%20importers,and%20China%20(%242.33B).). Acesso em 05/04/2021.
- (79) **WORLDSTOPEXPORTS. 2021.** Disponível em: <https://www.worldstopexports.com/palladium-exports-by-country/>. Acesso em 05/04/2021.
- (80) **UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY.** Mineral commodity summaries **2022**. 08.06.2022, Reston, VA; Disponível em: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2022>.
- (81) **EPA.** United States Environmental Protection Agency. **2020 USA.** Disponível em: <https://www.epa.gov/transportation-air-pollution-and-climate-change/history-reducing-air-pollution-transportation>. Acesso em 05/04/2021.
- (82) **INN. 2021.** Palladium Investing News. Disponível em: <https://investingnews.com/innspired/palladium-demand-hybrid-vehicles-emissions-standards>. Acesso em 05/04/2021.
- (83) **JM. 2020.** Johnson Matthey publishes latest PGM Market Report. Disponível em: <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management/market-research>. Acesso em 05/11/2020.
- (84) **AINDOW, M. et al.** Base metal alloys with self-healing native conductive oxides for electrical contact materials. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 15, p. 152103, **2010**.
- (85) **VOGEL, A.** Química Analítica Qualitativa, Ed. Mestre Jou, São Paulo, **1981**.
- (86) **MCLLVAIN, T.C.** A buffer solution for colorimetric comparasions. *Journal of Biological Chemistry*, Bethesda, v.49, p.185-186, **1921**.
- (87) **BRASIL.** Farmacopeia Brasileira, volume 1 / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa. 5ª edição p. 509, **2010**.
- (88) **CASTRO, E.** Emprego de nanofibras de policaprolactona incorporadas com bixina para remoção de ouro em sistemas aquosos. *Belo Horizonte* **2017**.
- (89) **CIPITRIA, A. et al.** Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds-a review. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 26, p. 9419-9453, **2011**.

- (90) CASTRO, E. Emprego de nanofibras de policaprolactona incorporadas com Bixina para remoção de ouro em sistemas aquosos. Monografia. Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, **2017**.
- (91) KAYA, M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste management* 57, p. 64-90, **2016**.
- (92) LU, Y; XU, Z. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 113, p. 28-39, **2016**.
- (93) BENAVENTE, M.; MORENO, L.; MARTINEZ, J. Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, n. 6, p. 976-988, **2011**.
- (94) ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; VEGLIÒ, F. pH related equilibria models for biosorption in single metal systems. *Chemical Engineering Science*, v. 57, n. 3, p. 307-313, **2002**.
- (95) NATA. National Association of Testing Authorities. Format and content of test methods and procedures for validation of chemical test methods. Sydney, **1997**.
- (96) NING, Liang et al. Heavy metal pollution in surface water of Linglong gold mining area, China. *Procedia Environmental Sciences*, v. 10, p. 914-917, **2011**.
- (97) PINZÓN-GARCÍA, A. D. et al. Efficient cutaneous wound healing using bixinloaded PCL nanofibers in diabetic mice. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 105, p. 1938-1949, **2016**.
- (98) SCOTTER, M. J. *Food Chemistry*. 53: 177-185, **1995**.
- (99) SILVA, E. C. et al. Extração e caracterização térmica e mineralógica do corante extraído das sementes de urucum. v. 64058, p. 050. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, RN, Brasil, **2016**.
- (100) TAKAMOTO, R. T. O. Caracterização e aplicação de nanodispersão de bixina. Dissertação. Universidade de São Paulo, **2015**.
- (101) LIMA, Ricardo Jorge Cruz et al. Taninos hidrolisáveis em Bixa orellana L. *Química Nova*, v. 29, p. 507-509, **2006**.
- (102) LÓRÁND, T. et al. FT-IR study of some seco-and apocarotenoids. *Journal of biochemical and biophysical methods*, v. 53, n. 1-3, p. 251-258, **2002**.
- (103) THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, **2015**.
- (104) LAG, J., et. Al. Hydrophilicity, Hydrophobicity. *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, **2008**.

(105) GAUDIN, A. M. Model and a comminution distribution equation for single fracture. Trans. SME/AIME, v. 223, p. 40-43, 1962. (92) ROSIN, P. A. U. L. Laws governing the fineness of powdered coal. Journal of Institute of Fuel, v. 7, p. 29-36, **1933**.

(106) ROSIN, P. A. U. L. Laws governing the fineness of powdered coal. Journal of Institute of Fuel, v. 7, p. 29-36, **1933**.

(107) FRARE L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA N. C.; MENDES, E. S. Linearização do modelo log-normal para distribuição de tamanho de partículas. Acta Scientiarum. Technology, v. 22, n. 5, p. 1235-1239, **2000**.

(108) YAMANE, L. H.; MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S.; Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. Waste Manage, v. 31, p.2553-2558, **2011**.

(109) KOHMEI, H. Crushing and Enrichment through Separation: Urban Concentration Preparing. Center for Strategic Natural Resources, National Institute for Material Science, Tsukuba, Japan. v. 22, n. 1, p. 33-40, **2011**.

(110) OKI, Tatsuya. Physical separation technology to support the strategic development of urban mining. Synthesiology English edition, v. 6, n. 4, p. 232-240, **2013**.

(111) YOLIN, Christine. Waste management and recycling in Japan opportunities for European companies (SMEs focus). EU-Japan Center for Industrial Cooperation: Tokyo, Japan, **2015**.

(112) NISHIMURA, S. Rare Metals and Possibility for Recycling. Environmental Engineering, Kansai University, Japan, v. 61, n. 2, p. 83-89, **2014**.

(113) LEE, J.; KIM, Y; LEE, J. Disassembly and physical separation of electric/electronic components layered in printed circuit boards (PCB). Journal of hazardous materials (Print). 2012, Vol 241-42, pp 387-394, **2012**.

(114) LI, Jianzhi et al. Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey. IEEE transactions on electronics packaging manufacturing, v. 27, n. 1, p. 33-42, **2004**.

(115) GUO, J; GUO, J; XU, Z. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. Journal of Hazardous materials, v. 168, n. 2-3, p. 567-590, **2009**.

(116) ARAUJO, D. M. et al. Estudos comparativos entre carvão ativado e resina de troca iônica para adsorção de ouro, cobre e ferro. Rem: Revista Escola de Minas, v. 62, n. 4, p. 463-468, **2009**.

(117) KIM, YJ et al. Polyphenol-loaded polycaprolactone nanofibers for effective growth inhibition of human cancer cells. Materials Chemistry and Physics, v. 133, n. 2-3, p. 674-680, **2012**.

(118) FONTANA, Klaiani B. et al. Biossorção de Pb (II) por casca de urucum (Bixa orellana) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. Química Nova, v. 39, p. 1078-1084, **2016**.

- (119) WANG, Hui; GU, Guo-hua; QI, Yun-feng. Crushing performance and resource characteristic of printed circuit board scrap. *Journal of Central South University of Technology*, v. 12, n. 5, p. 552-555, **2005**.
- (120) AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, v. 21, n. 3, p. 285-294, **2001**.
- (121) BHATNAGAR, Amit; MINOCHA, A. K. Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 76, n. 2, p. 544-548, **2010**.
- (122) RAMAKUL, Prakorn et al. Biosorption of palladium (II) and platinum (IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa* L.) leaf biomass: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 193, p. 102-111, **2012**.
- (123) GILES, C. H. et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3973-3993, **1960**.
- (124) NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **2020**.
- (125) MUTTAKIN, Mahbul et al. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 122, p. 795-805, **2018**.
- (126) ALVES, Ricardo Wissmann et al. Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e colloidal gas aphrons. **2005**.
- (127) MOORE, W.J. *Físico-química*, v. 2, São Paulo, Edgard Blücher, **1976**.
- (128) MORTIMER, R. G. *Physical Chemistry*. Redwood City, CA. The Benjamin / Cummings, Inc., **1993**.
- (129) FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, **2009**.
- (130) COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, **1999**.
- (131) FREUNDLICH, HERBERT. *Colloid and Capillary Chemistry*, 1926. New York, EP Dutton and Co, 1926.
- (132) MCKAY, Gordon et al. Fixed-bed adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorption science & technology*, v. 16, n. 8, p. 623-639, **1998**.
- (133) DA SILVEIRA NETA, Julieta de Jesus et al. Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium. *Desalination*, v. 281, p. 55-60, **2011**.
- (134) MORI, Mariana; CASSELLA, Ricardo J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso

contendo dodecilsulfato de sódio. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2039-2045, **2009**.

(135) NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **2020**.

(136) MEZZARI, Isabella Anna et al. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. **2002**.

(137) YI, Qingping et al. Selective recovery of Au (III) and Pd (II) from waste PCBs using ethylenediamine modified persimmon tannin adsorbent. *Procedia environmental sciences*, v. 31, p. 185-194, **2016**.

(138) HONG, Yeongran et al. Precious metal recovery from electronic waste by a porous porphyrin polymer. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 117, n. 28, p. 16174-16180, **2020**.

(139) SUBA, V.; RATHIKA, G. Novel adsorbents for the removal of dyes and metals from aqueous solution—a review. *Journal of Advanced Physics*, v. 5, n. 4, p. 277-294, **2016**.

(140) BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de **2005**.

(141) BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, 13 de maio de **2011**.

(142) COPAM. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e outras providências, p. 8. **2008**. Disponível: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>. Acesso em 11/01/2022.

(143) FORD, K. L. Passive treatment systems for acid mine drainage. **2003**.

(144) LEMES, Marcos José de Lima. Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo. **2001**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

(145) NING, Liang et al. Heavy metal pollution in surface water of Linglong gold mining area, China. *Procedia Environmental Sciences*, v. 10, p. 914-917, **2011**.

(146) KAWANO, Hirobumi. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC). In: *What Mathematics Can Do for You*. Springer, Tokyo, p. 53-63, **2013**.

(147) YAHYA, Muibat Diekola et al. Remediation of Pb (II) ions from Kagara gold mining effluent using cotton hull adsorbent. *Scientific African*, v. 8, p. e00399, **2020**.

(148) ADETORO, Ezekiel A.; OJOAWO, Samson O. Optimization study of biosorption of toxic metals from mining wastewater using *Azadirachta indica* bark adsorbents. *Water Science and Technology*, v. 82, n. 5, p. 887-904, **2020**.

(149) CORREA, S. M. B. B. Probabilidade e estatística. **2003**.

(150) ZHOU, Xiu Yan; XUE, Xiang Xin. Study on adsorption of heavy metal ion in metallurgical wastewater by sepiolite. In: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications Ltd. p. 2585-2588, **2013**.

(151) SARICA, José; AMYOT, Marc; HARE, Landis. An easy method to measure total particulate Hg in water without chemical digestion. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 151, n. 1, p. 3-10, **2004**.

(152) SAMANIEGO, J.; TANCHULING, MAN Tratamento de efluentes de mineração de ouro em pequena escala usando sedimentação em escala piloto e sistema de leito filtrante Cocopeat. *Global Journal of Environmental Science and Management* , v. 5, n. 4, pág. 461-470, **2019**.

(153) VIEIRA, Júlia Condé et al. Bixin as a new class of biosorbent for Hg<sup>2+</sup> removal from aqueous solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 15, p. 100407, **2021**.

(154) CARVALHO, C. O que é prova de conceito (POC) e qual a sua importância?, **2018**. Disponível <https://pt.linkedin.com/pulse/o-que-%C3%A9-prova-de-conceito-poc-equal-sua-import%C3%A2ncia-carlos-eduardo>. Acesso em 01/03/2021.

(155) VASCONCELLOS, Elimar Pires et al. Technology scale up: process development from the laboratory to pilot scale connected to market (part 1). *Química Nova*, v. 44, p. 377-384, **2021**.

(156) SON, Jieun et al. Gold recovery using porphyrin-based polymer from electronic wastes: Gold desorption and adsorbent regeneration. *Science of the Total Environment*, v. 704, p. 135405, **2020**.

(157) HRISTOZOV, Danail et al. Frameworks and tools for risk assessment of manufactured nanomaterials. *Environment international*, v. 95, p. 36-53, **2016**.

(158) ZABEO, Alex et al. Value of information analysis for assessing risks and benefits of nanotechnology innovation. *Environmental Sciences Europe*, v. 31, n. 1, p. 1-8, **2019**.

(159) ARHIN, S. G. et al. Application of hybrid coagulation–ultrafiltration for decentralized drinking water treatment: impact on flux, water quality and costs. *Water Supply*, v. 19, n. 7, p. 2163-2171, **2019**.

(160) Real365, **2022**. Disponível em <https://www.real365.com.br/Ouro>. Acesso em 06/09/2022.

(161) FAUST, S.D.; ALY, O.M. Adsorption process for water treatment. Boston, MA. Buitenworth Publishers, **1987**.

(162) HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order mode I for sorption process. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, **1999**.

(163) LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, p. 1-39, **1898**.

(164) SRIVASTAVA, V. et al. Synthesis and application of biocompatible nontoxic nanoparticles for reclamation of Ce<sup>+3</sup> from synthetic

wastewater: Toxicity assessment, kinetic, isotherm and thermodynamic study. *Journal of Rare Earths* v. 36, p. 994-1006, **2018**.

(165) COELHO, Gustavo Ferreira et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences*, Umuarama, v. 3, p. 291-317, **2014**.

(166) SALEHIZADEH, H.; SHOJAOSADATI, S. A. Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*. *Water research*, v. 37, n. 17, p. 4231-4235, **2003**.

(167) KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Biossorção fúngica-uma alternativa de tratamento para efluentes contendo metais pesados: uma revisão. *Tecnologia de biorecursos*, v. 53, n. 3, pág. 195-206, **1995**.

(168) CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K.-H. Surface modification of a granular activated carbono by citric acid for enhancement of copper adsorption *Carbon*, v. 41, n. 10, p. 1979-1986, **2004**.

(169) LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. **1916**.

(170) DOMINGUES, Junielly Tomaz. Desenvolvimento de um novo nanomaterial incorporado com bixina: uma abordagem sustentável para remoção de corantes em matrizes aquosas. **2018**.

(171) THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, **2015**.

(172) MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n. 1, p. 83-94, **2004**.

(173) OTTE, H M. Lattice parameter determinations with an X-ray spectrogoniometer by the Debye-Scherrer method and the effect of specimen condition. *Journal of Applied Physics* 32, 1536-1546, **1961**.

(174) OLSHAUSEN, Z. *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 61, 475. Powder diffraction file. Nº. 2-0266, ATM. Special Publication 48-J, p. 205, Philadelphia, **1963**.

(175) KOCHANOVSKA, A. Investigation of thermal dilatation of cubic metals. *Physical*. Volume 15, Issues 1-2, Pages 191-196, **1949**.

(176) BOND, W. L.; KAISER, W. Interstitial versus substitutional oxygen in silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 16, n. 1-2, p. 44-45, **1960**.

(177) Dash TK, Konkimalla VB. Poly-epsilon-caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review. *Journal of Controlled Release*;158(1):15-33, **2012**.

## ANEXO 1 - Conceitos Gerais

### A.1.1 - Cinética de adsorção

O conhecimento da cinética do processo pode dar indicações importantes sobre o mecanismo de adsorção limitante no processo. No entanto, também podem prever sobre a velocidade de remoção de metais em solução aquosa e possibilitar o dimensionamento de sistemas apropriados para o tratamento de águas contaminadas por metais <sup>(161)</sup>. Além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido <sup>(162)</sup>.

Para verificar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo, modelos cinéticos lineares têm sido desenvolvidos para testar os dados experimentais. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. A equação de equação de pseudo-primeira ordem também conhecida como Lagergren é mais utilizada para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas, pois baseia-se na capacidade dos sólidos. A forma linear deste modelo pode ser representada pela (equação 1). <sup>(163)</sup>.

O modelo de pseudo-segunda ordem, também é considerado o processo de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda faixa de tempo de contato, através do compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (Equação 2) <sup>(164)</sup>.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 2}$$

onde,

$k_1$  e  $k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$t$ : tempo de contato entre adsorbato e o adsorvente (min)

Sendo que o valor de  $k_1$  pode ser determinado através do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus o tempo  $t$ . Os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidos através

do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico ( $t/q_t$ ) versus o tempo  $t$  <sup>(162)</sup>.

### A.1.2 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção representam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, ou seja, se a remoção requerida pode ser obtida. Elas expressam a relação entre a quantidade ao qual adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante <sup>(165)</sup>.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas, as quais permitem avaliar a capacidade de adsorção e a força com a qual os metais se ligam a determinado adsorvente <sup>(166)</sup>.

Para se obter uma isoterma, coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e temperatura constante até atingir o equilíbrio, determinando-se, assim, a quantidade de material adsorvido. Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma.

As equações que representam o comportamento das isotermas de adsorção que são normalmente empregadas são: *Langmuir*, *Freundlich*, *Henry e Brunauer, Emmett, Teller* (BET) <sup>(167)</sup>. Entretanto, as isotermas de Freundlich e Langmuir são exemplos de modelos comumente usados na descrição de dados de equilíbrio em sistemas líquidos que envolvem o tratamento de água e efluentes industriais <sup>(168)</sup>. Essas isotermas possuem facilidade de transformar as equações para a forma linear e, conseqüentemente, os parâmetros podem ser estimados graficamente.

Para entender melhor a natureza do processo de adsorção metálica, foram realizadas as isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* que ajudaram a elucidar algumas propriedades deste fenômeno de sorção na presente tese.

As isotermas de adsorção podem apresentar várias formas, que dependem do adsorvente e do adsorbato. Na Figura 96 é possível observar como as curvas de isoterma se comportam em um gráfico, onde o eixo Y é representado pela capacidade de adsorção do adsorbato no equilíbrio ( $q_e$ ) pela

quantidade de adsorvente utilizado, em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e no eixo X concentração da solução no equilíbrio ( $C_e$ )

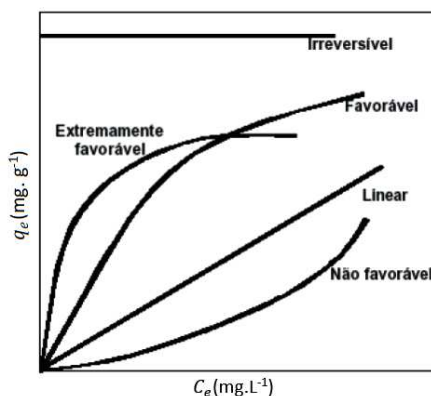


Figura 96: Tipos de Isotermas de Adsorção <sup>(169)</sup>

Isotermas côncavas indicam processos de adsorção desfavoráveis devido à baixa retenção do analito pelo material adsorvente. Essa isoterma é característica de materiais com baixa eficiência de adsorção. Nas Isotermas lineares a quantidade de analito adsorvida é proporcional a concentração da solução. As isotermas convexas representam alta adsorção do analito com baixas quantidades de adsorvente, e podem ser consideradas favoráveis ou extremamente favoráveis dependendo do perfil da isoterma <sup>(170)</sup>.

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada IUPAC <sup>(171)</sup> as isotermas podem ser classificadas em seis tipos distintos de I a VI. A Figura 97 apresenta esses tipos de isoterma.

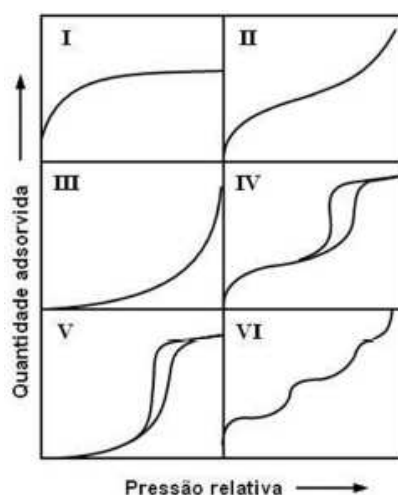


Figura 97: Tipos de Isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC <sup>(171)</sup>

### A.1.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície. A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção <sup>(172)</sup>. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos <sup>(51,127,128)</sup>:

A suposição básica do modelo de Langmuir é que a superfície sólida contém um número definido de sítios de adsorção e que a adsorção acontece em sítios de adsorção homogêneos, de energia equivalentes e em camada única (monocamada) de moléculas adsorvidas. Na qual, somente uma molécula pode ocupar cada sítio, sem interações intermoleculares entre os adsorvidos. A equação de Langmuir pode ser escrita como <sup>(169)</sup>:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 3}$$

sendo,

$q_e$ : capacidade de adsorção do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mgg}^{-1}$ );

$q_{m\acute{a}x}$ : capacidade máxima de adsorção do adsorbato ( $\text{mgg}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de Langmuir ( $\text{Lmg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mgL}^{-1}$ ).

Para que o modelo de isoterma seja linear pode-se aplicar as equações 4 ou 5.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 4}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 5}$$

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de  $R_L$  (fator de separação) e pode ser determinado pela equação 6 <sup>(169)</sup>:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad \text{Equação 6}$$

sendo,

$K_L$ : constante de Langmuir ( $\text{Lmg}^{-1}$ );

$C_o$ : representa a concentração mais alta do adsorbato ( $\text{mgL}^{-1}$ ).

Na maioria das situações de adsorção (Figura 9), o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável,  $0 < R_L < 1$ . Quando  $R_L > 1$ , há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida (desfavorável).  $R_L = 1$  corresponde a uma isoterma linear.

### A.1.2.2 Isoterma de *Freundlich*

A isoterma de *Freundlich* é uma das equações mais amplamente utilizadas para a descrição do equilíbrio de adsorção. O modelo de *Freundlich* descreve a adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos em uma extensa variedade de adsorventes, incluindo o biossorvente <sup>(129)</sup>.

O modelo de isoterma de *Freundlich* sugere que a adsorção do adsorvato ocorre sobre uma superfície heterogênea por adsorção em multicamada com interação entre moléculas adsorvida, diferentemente da isoterma de *Langmuir*. Esse modelo aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas.

O modelo é descrito a seguir por uma equação não linear <sup>(129)</sup>:

$$q_e = k_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 7}$$

sendo,

$q_e$ : quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio ( $\text{mgg}^{-1}$ )

$k_F$ : constante de Freundlich ( $\text{Lmg}^{-1}$ ), indica a capacidade de adsorção, relaciona a força de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

$C_e$ : concentração da solução no equilíbrio ( $\text{mgL}^{-1}$ )

$n$ : constante empírica que mede a intensidade da adsorção, avalia a distribuição energética dos sítios de adsorção e heterogeneidade da superfície. (adimensional)

Se  $n > 1$ , a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea e supõe-se que os sítios de maior energia são os primeiros a serem ocupados. Se  $n = 1$ , a superfície tem todos os sítios ativos energeticamente homogêneos.

Para uma adsorção favorável o valor de  $n$  tende a ser entre 1 e 10. Quanto maior o valor de  $n$  (menor valor de  $1/n$ ), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Entretanto, se o valor  $1/n$  for igual a 1, sugere-se uma adsorção linear, ou seja, as energias são iguais para todos os sítios de

adsorção. Do mesmo modo, se o valor de  $1/n$  for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, indicando uma forte atração intermolecular entre os dois <sup>(46)</sup>.

A linearização da equação (7) fornece a equação (8):

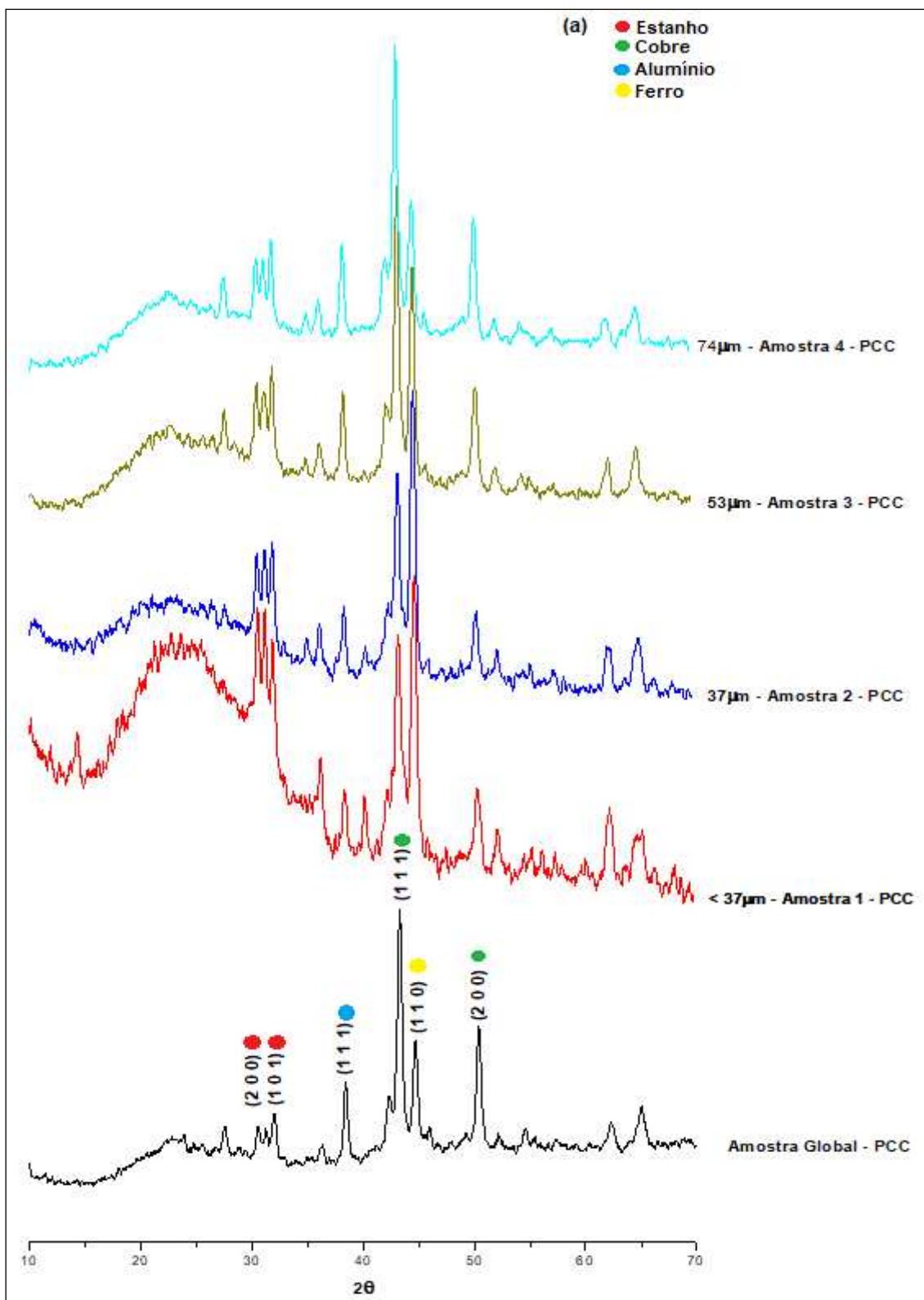
$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equação 8}$$

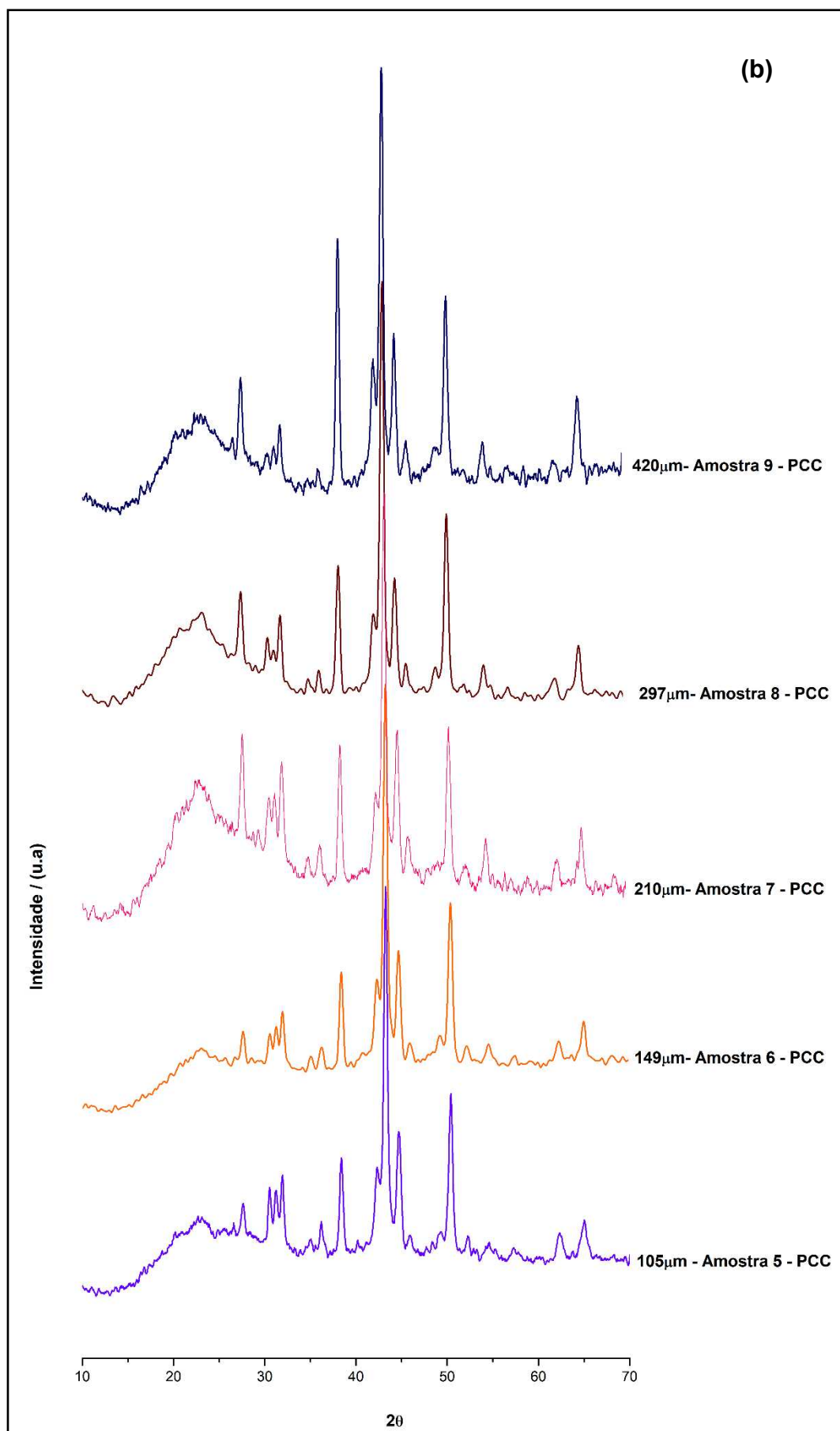
Através dos coeficientes angular e linear do gráfico de  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$  obtém-se o valor de  $K_F$  e de  $n$ . O coeficiente de correlação  $R^2$  indica o quanto os pontos obtidos se ajustam a reta, ou seja, valores de  $R^2$  próximos ou iguais a 1 indicam que o modelo adotado descreve bem o processo de adsorção.

## **ANEXO 2 - Caracterização por Difractometria de Raios X em Pó (Drx) para os pós das Placas Dos Computadores PCC E PCM**

### **A.2.1 - Difractometria de Raios X em pó (DRX) para os pós das placas dos computadores PCC e PCM**

Na Figura 98 (a-c) estão apresentados os difratogramas de raios X em pó (DRX) das placas de computadores PCC e PCM fragmentadas, assim como da amostra global.





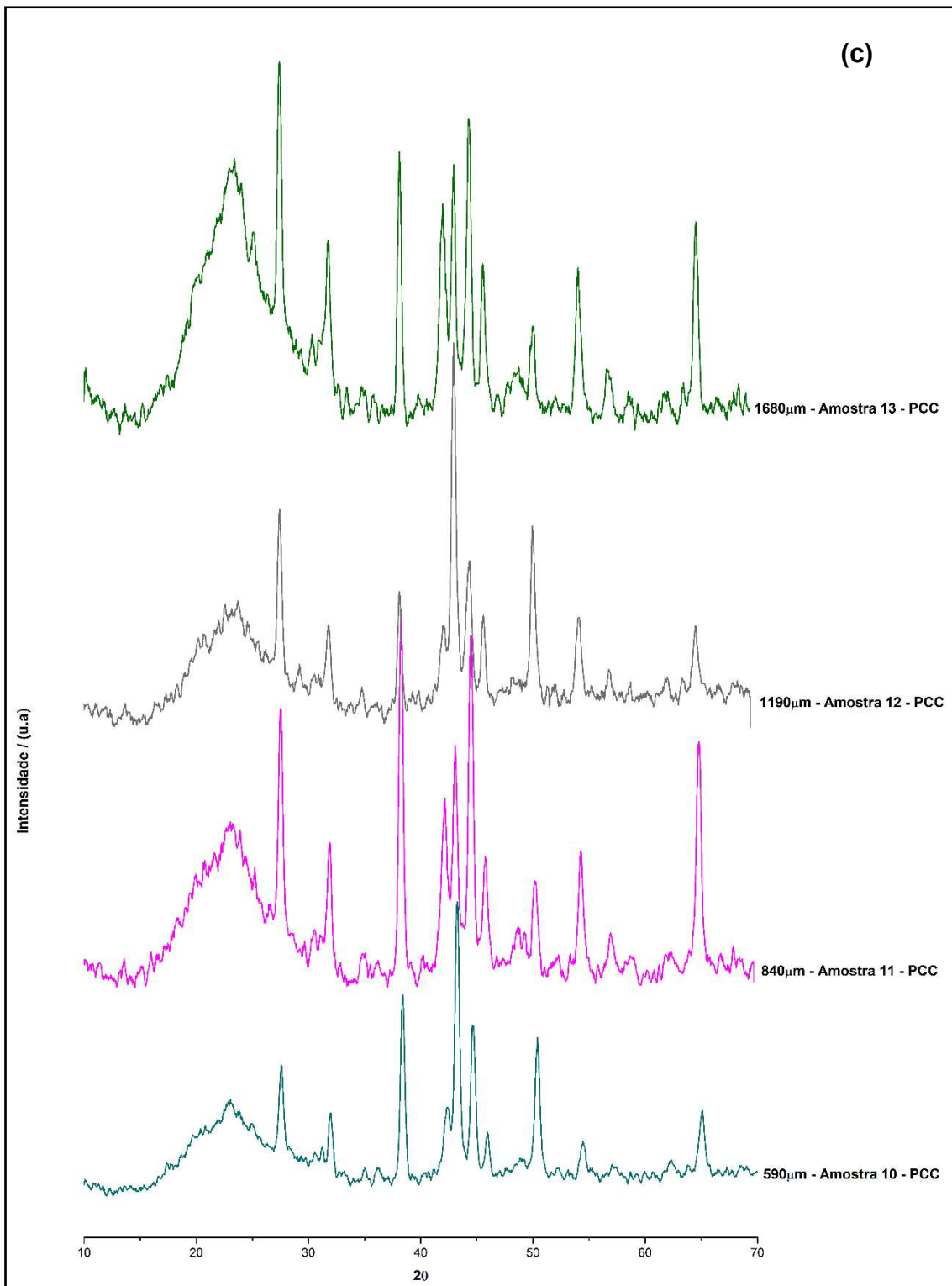


Figura 98 (a-c): Difratogramas de raios X do pó das placas de computadores PCC (a) Amostra global e amostras de diversas granulometrias de 1 a 4; (b) Amostras de 5 a 9; (c) Amostras de 10 a 13

Analisando o difratograma das amostras de PCC (1 a 13) e da amostra global, destacamos que todas as amostras de 1 a 13 apresentaram similaridade entre si, mas mostram diferenças com relação à amostra global. Visando identificar os picos mais intensos, foi possível verificar que as amostras estão de acordo com os dados do Comitê de Padrões de Difração em pó (JCPDS 00-004-0673), apresentando picos intensos nos planos (200) e (101). Esses picos em valores de  $2\theta$  de  $30,55^\circ$  e  $32,00^\circ$  são correspondentes a estrutura do estanho metálico como mostrado na Figura 48. Neste difratograma observa-se também o surgimento de picos nos planos (111) e (200) do cobre metálico de acordo com os dados da JCPDS (01-089-2838) <sup>(173)</sup>,  $2\theta$  de  $43,39^\circ$  e  $50,43^\circ$ , além dos picos do alumínio metálico (JCPDS 00-003-0932) <sup>(174)</sup>, e plano (111) e ferro (JCPDS 01-089-7194) <sup>(175)</sup>. Foi observado ainda, o aumento de intensidade e o alargamento dos picos a medida em que se obtêm maiores frações granulométrica, isso pode ser verificado principalmente na amostra 13 ( $1680\ \mu\text{m}$ ) se comparado com a amostra 1 com frações menores que  $37\ \mu\text{m}$ . Esse resultado sugere um aumento do grau de amorficidade a medida em que se reduz o tamanho para as placas de computadores PCC. Identificação por difração de raio X da presença dos elementos metálicos Sn, Al, Cu e Fe, também foi observado em trabalhos desenvolvidos pelo grupo de WANG <sup>(119)</sup> envolvendo fragmentação de placas de computadores.

Na Figura 99, estão representados os difratograma das amostras de PCM (1 a 9) e da amostra global das PCM. Essas amostras apresentam também similaridades e apresentaram os mesmos picos identificados nas PCC, além da presença de picos intensos nos planos (111) e (220) e (311) nas amostras de 1 a 9 que corresponde a estrutura do silício de acordo com os dados da JCPDS (01-075-0589) <sup>(176)</sup> e com  $2\theta$  de  $28,31^\circ$ ,  $47,26^\circ$  e  $55,89^\circ$ .

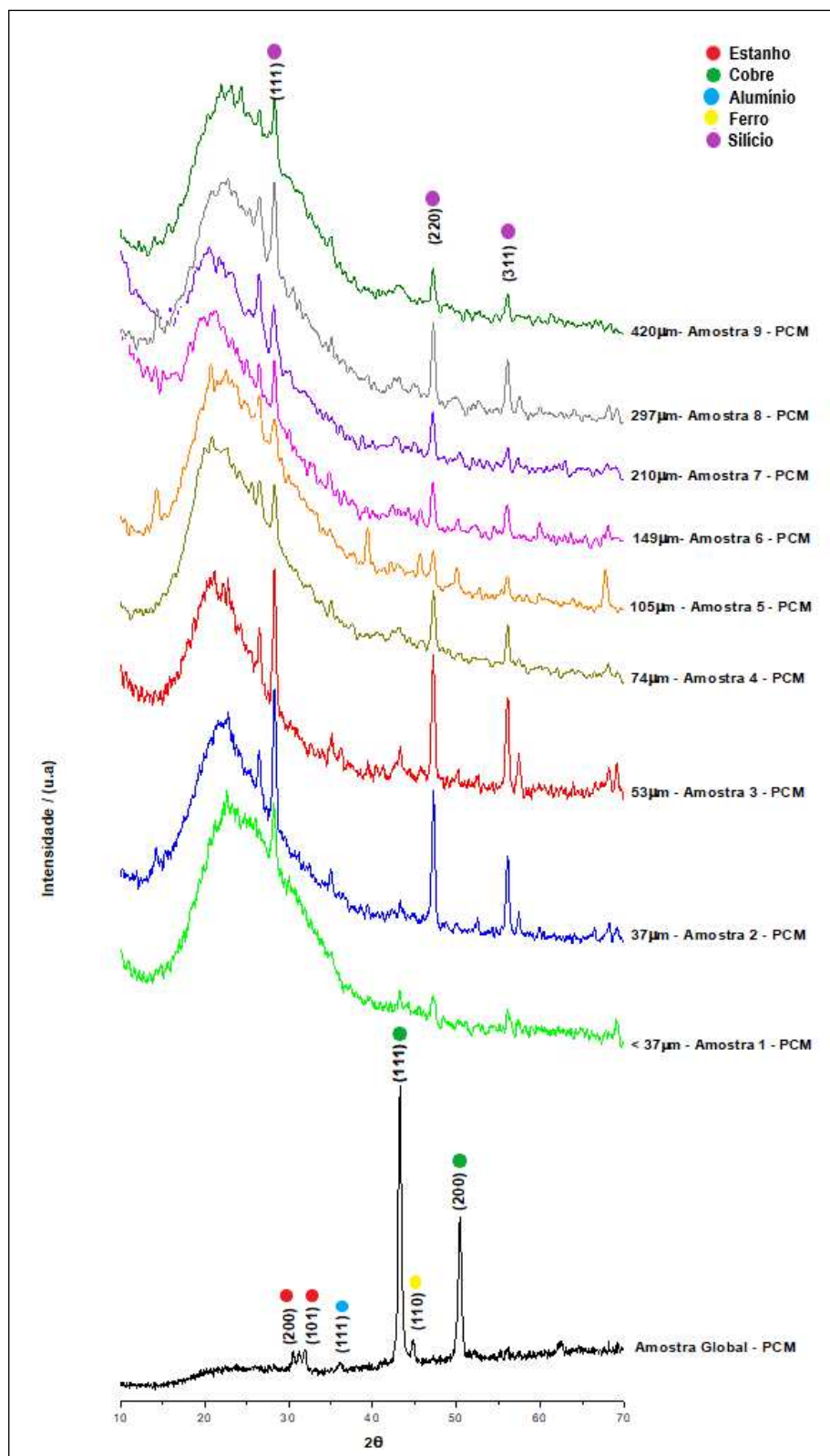


Figura 99: Difratoigramas de raios X do pó das placas de computadores PCM: Amostras global e 1 a 9.

## A.2.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho por reflectância total atenuada do PCL

Na Figura 100 estão representados os espectros de absorção na região do infravermelho por reflectância total atenuada do PCL.

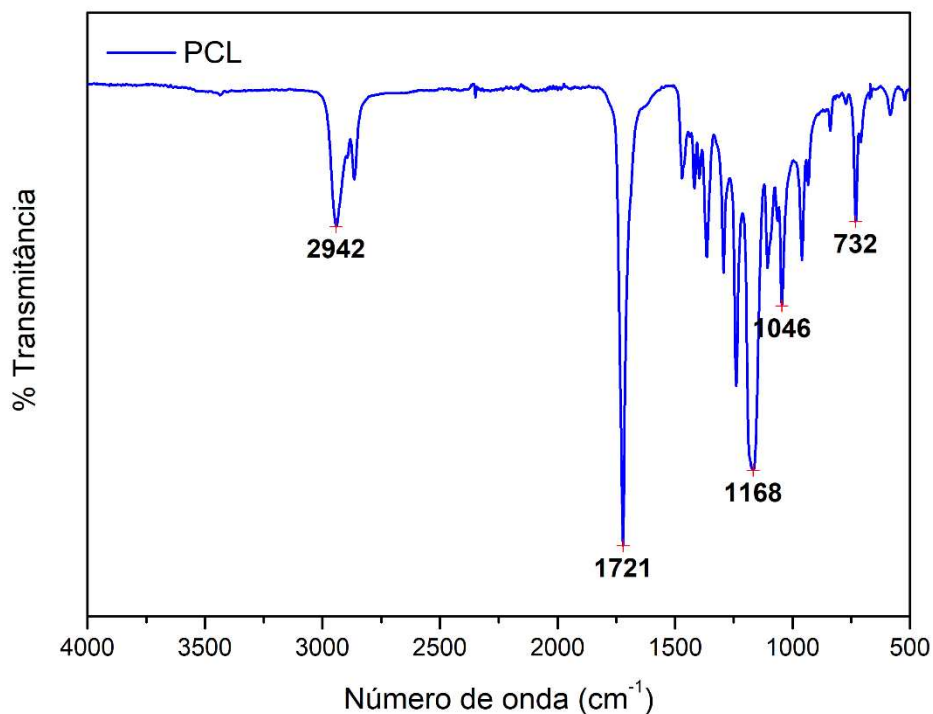


Figura 100: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do PCL

Analisando o espectro ATR-FTIR para o PCL verificam-se bandas em 1721 cm<sup>-1</sup> atribuídas a ligações -C=O do grupo carbonila, da mesma forma observam-se bandas em 2942 cm<sup>-1</sup> atribuídas a estiramentos simétricos C-H e bandas em torno a 1046 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento dos grupos C-O<sup>(177)</sup>. Na Figura 101 identificamos todos os espectros absorção na região do infravermelho de todas as nanofibras de PCL contendo bixina e após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II). Do mesmo modo, podemos verificar que as curvas apresentam similaridade com a matriz de PCL.

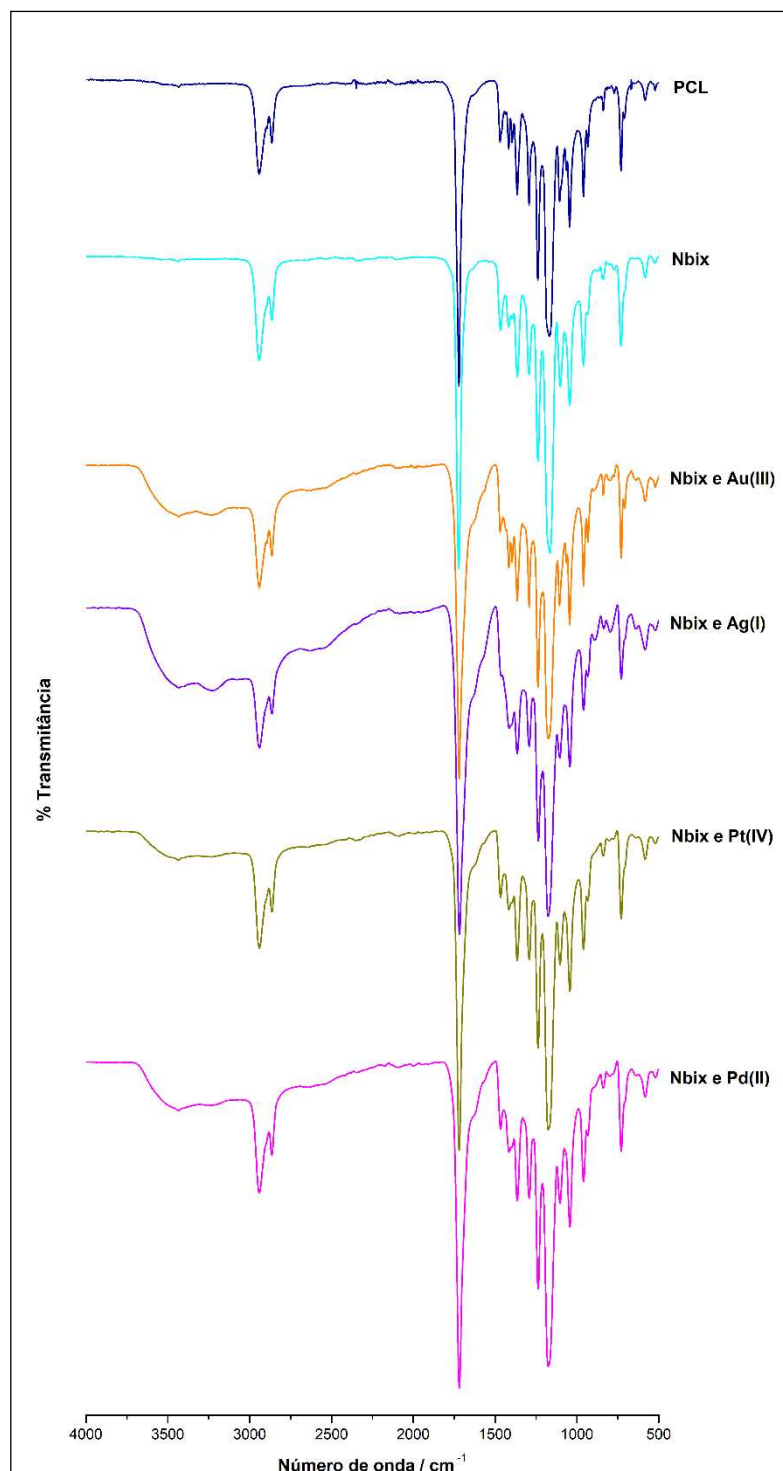


Figura 101: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do PCL nanofibras de PCL contendo bixina e após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd(II)

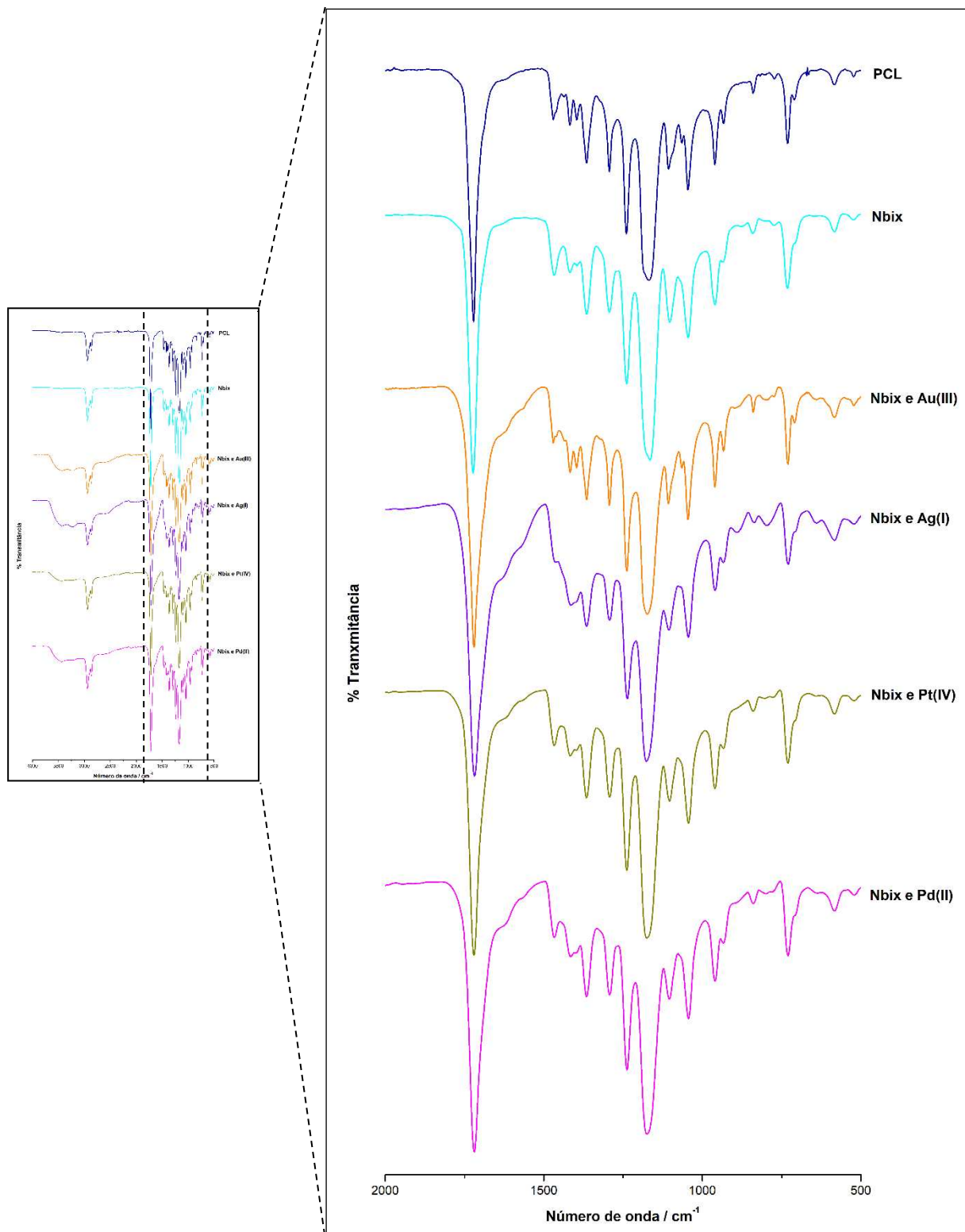


Figura 102: Ampliação da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do PCL nanofibras de PCL contendo bixina e após contato com Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II)

### ANEXO 3 - Caracterização por espectroscopia de absorção atômica e Estatística das amostras de águas residuais de barragem de rejeito de Ouro

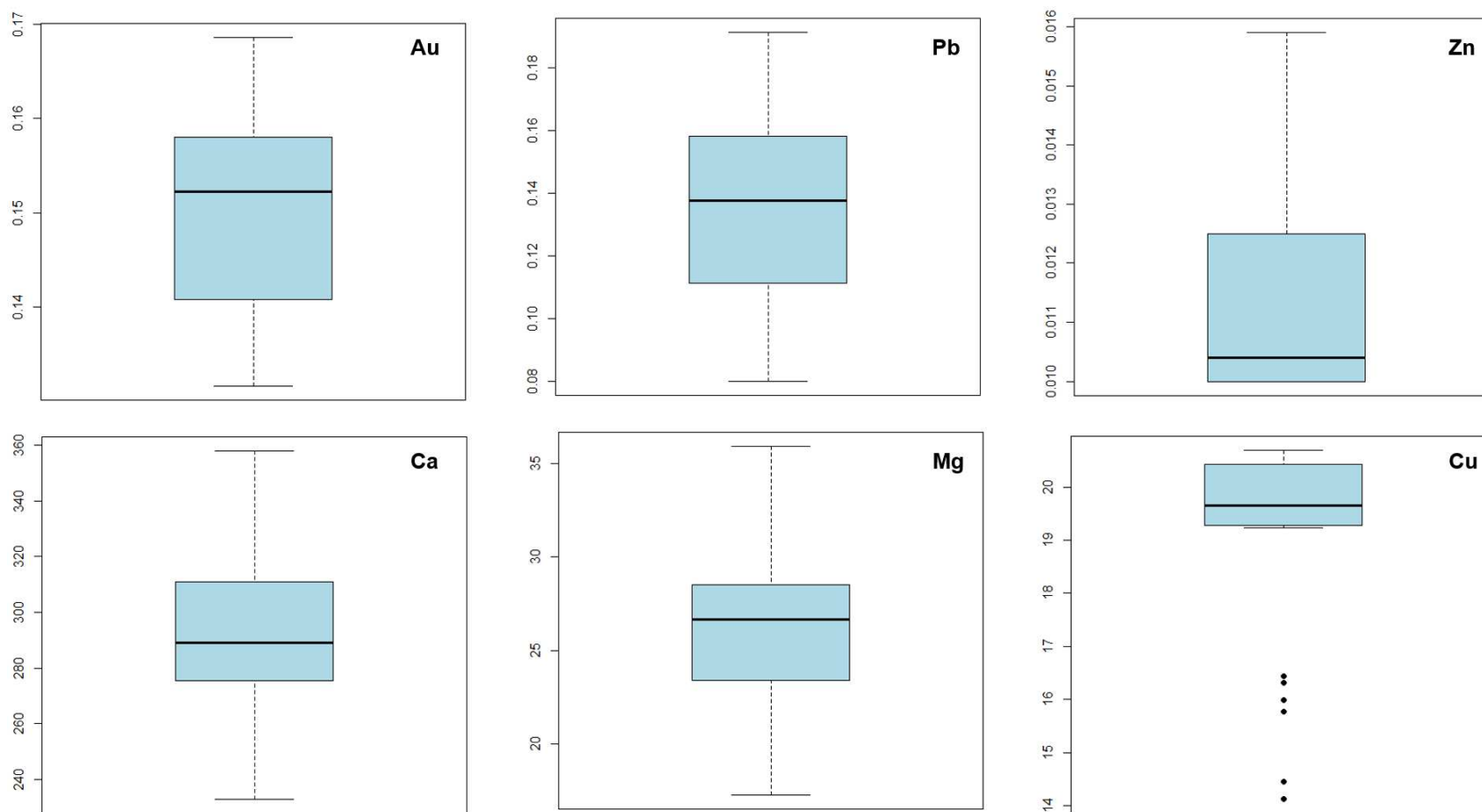
Tabela A.3.1. Análise preliminar dos elementos existentes nas águas residuais de barragem 01, pontos 1 a 5, através da quantificação inicial dos pontos por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados			Elementos (mg/L)														
1 a 5			Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)
<b>Ponto 1</b>	<b>1A</b>	<b>1</b>	3,2309	0,136	19,922	291,800	27,400	< 0,08	0,293	0,014	0,190	0,598	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>2</b>	3,2699	0,165	20,422	274,900	27,960	< 0,08	0,313	0,011	0,191	0,591	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>1B</b>	<b>3</b>	3,2338	0,167	20,361	249,100	27,522	< 0,08	0,332	< 0,01	0,186	0,603	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>4</b>	3,2338	0,152	20,435	274,900	28,600	< 0,08	0,254	< 0,01	0,190	0,598	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>1C</b>	<b>5</b>	3,2191	0,169	20,557	274,900	27,800	< 0,08	0,273	< 0,01	0,158	0,587	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>6</b>	3,1664	0,155	20,349	288,800	28,900	< 0,08	0,293	< 0,01	0,184	0,596	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
<b>Ponto 2</b>	<b>2A</b>	<b>7</b>	3,1537	0,153	20,691	278,500	23,400	< 0,08	0,293	< 0,01	0,166	0,597	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>8</b>	3,1488	0,151	20,593	308,700	28,200	< 0,08	0,293	< 0,01	0,160	0,609	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>2B</b>	<b>9</b>	3,1234	0,152	20,575	320,400	28,500	< 0,08	0,332	< 0,01	0,139	0,593	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>10</b>	3,1195	0,153	20,471	307,900	29,300	< 0,08	0,273	< 0,01	0,129	0,591	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>2C</b>	<b>11</b>	3,0736	0,149	20,483	275,600	26,880	< 0,08	0,332	< 0,01	0,102	0,579	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

		<b>12</b>	3,0726	0,158	19,226	273,400	27,100	< 0,08	0,313	< 0,01	0,137	0,599	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
<b>Ponto 3</b>	<b>3A</b>	<b>13</b>	2,8978	0,153	16,443	271,200	33,480	0,182	0,137	0,013	0,129	0,618	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>14</b>	2,8802	0,159	16,321	310,900	35,600	0,234	0,195	0,013	0,129	0,615	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>3B</b>	<b>15</b>	1,4054	0,160	14,130	233,000	19,300	0,225	0,234	< 0,01	0,133	0,767	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>16</b>	1,4015	0,158	14,453	283,700	22,100	0,354	0,293	0,012	0,098	0,756	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>3C</b>	<b>17</b>	2,7513	0,161	15,991	278,500	33,500	0,225	0,137	0,011	0,113	0,628	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>18</b>	2,7171	0,153	15,771	319,700	36,900	0,225	0,117	0,013	0,092	0,612	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
<b>Ponto 4</b>	<b>4C</b>	<b>19</b>	3,0179	0,157	19,531	281,500	29,100	< 0,08	0,332	< 0,01	0,145	0,607	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>20</b>	2,9994	0,146	19,562	276,600	30,200	< 0,08	0,313	0,012	0,139	0,610	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4B</b>	<b>21</b>	2,9662	0,143	19,501	291,000	29,700	< 0,08	0,293	0,016	0,143	0,596	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>22</b>	2,9535	0,141	19,556	276,300	29,200	< 0,08	0,254	0,013	0,148	0,586	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4C</b>	<b>23</b>	3,0619	0,137	19,281	306,400	29,400	< 0,08	0,313	0,012	0,121	0,600	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>24</b>	3,0502	0,146	19,360	288,800	29,600	< 0,08	0,273	0,013	0,143	0,591	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
<b>Ponto 5</b>	<b>5A</b>	<b>25</b>	3,1179	0,133	19,659	289,600	27,000	< 0,08	0,313	< 0,01	0,082	0,617	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>26</b>	3,1775	0,132	19,653	310,900	26,100	< 0,08	0,293	0,010	0,141	0,684	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5B</b>	<b>27</b>	3,2248	0,139	20,105	322,600	26,500	< 0,08	0,352	< 0,01	0,098	0,586	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>28</b>	3,1886	0,140	19,745	331,400	28,900	< 0,08	0,313	0,011	0,111	0,682	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5C</b>	<b>29</b>	2,9818	0,142	19,525	325,600	27,700	< 0,08	0,293	0,014	0,088	0,693	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>30</b>	2,9847	0,137	19,690	357,900	32,100	< 0,08	0,293	0,014	< 0,08	0,595	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

Tabela A.3.2:(a) (b) Boxplots dos elementos existentes nas águas residuais de barragem 01, pontos 1 a 5, através da quantificação inicial dos pontos por espectroscopia de absorção atômica

(a)



(b)

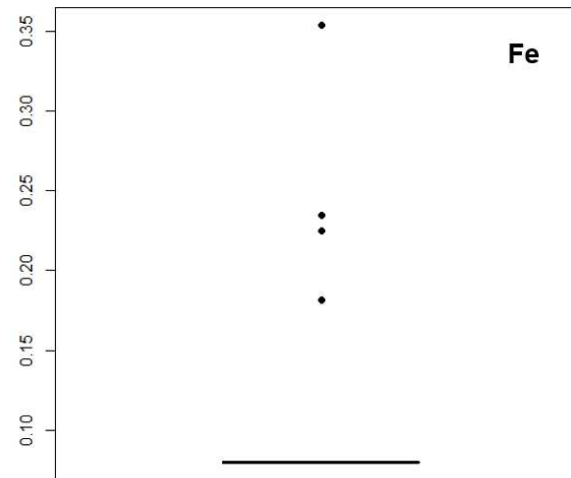
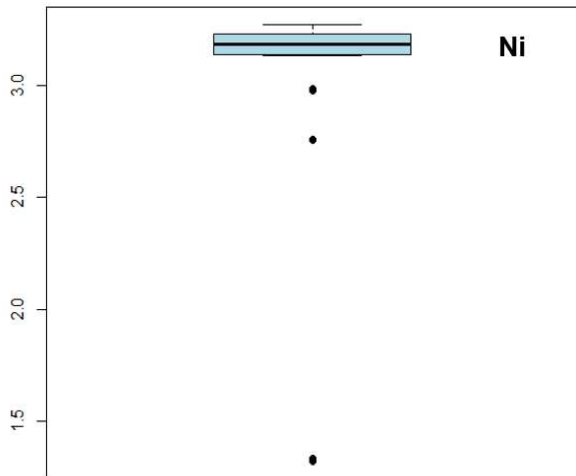
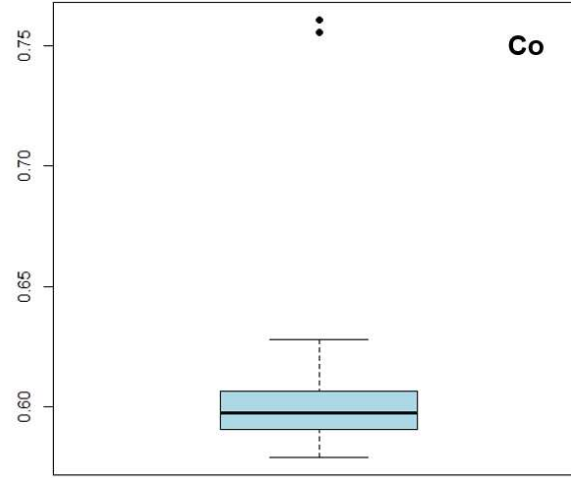
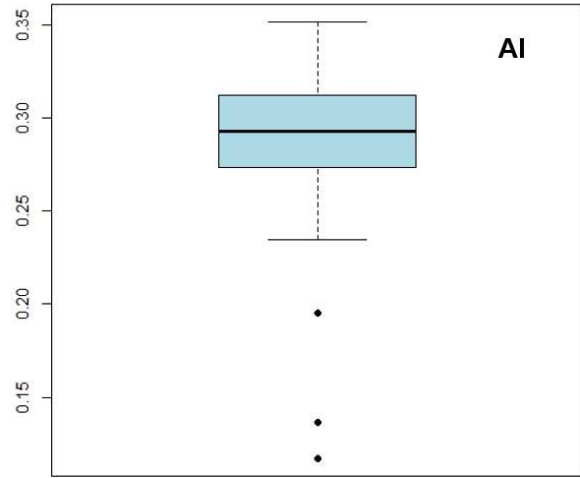


Tabela A.3.3. Análise dos principais elementos contidos nas águas residuais na barragem 01, após contato com nanofibra contendo bixina, por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados		Elementos (mg/L)															
1 a 5		Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)	
Ponto 1	1A	1	3,2122	0,127	18,983	246,132	27,451	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,121	0,974	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		2	3,2564	0,143	19,741	271,120	27,899	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,087	0,514	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	1B	3	3,2221	0,160	20,156	245,113	27,376	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,117	0,689	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		4	3,2612	0,158	20,325	274,152	27,899	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,102	0,573	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	1C	5	3,0823	0,160	20,452	274,221	27,500	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,110	0,553	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		6	3,1211	0,159	20,487	278,156	27,956	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,126	0,541	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
Ponto 2	2A	7	3,1140	0,151	20,598	278,201	23,122	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,120	0,591	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		8	3,1063	0,152	20,547	305,258	28,960	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,107	0,589	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	2B	9	3,1418	0,150	20,589	319,876	28,326	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,122	0,590	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		10	3,1311	0,151	20,556	306,844	29,200	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,121	0,587	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	2C	11	3,0000	0,147	20,417	270,344	26,821	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,120	0,577	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		12	3,0401	0,156	20,001	271,589	27,000	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,122	0,566	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
Ponto 3	3A	13	2,5200	0,152	16,221	271,094	33,125	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,114	0,604	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		14	2,5136	0,155	15,158	289,568	34,567	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,116	0,613	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	3B	15	1,3642	0,158	14,123	212,368	19,297	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,119	0,748	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		16	1,3689	0,157	14,378	258,745	22,087	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,004	0,754	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	3C	17	2,7214	0,159	15,028	275,674	33,100	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,111	0,622	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		18	2,7245	0,151	15,589	318,581	36,200	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,087	0,611	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

<b>Ponto 4</b>	<b>4C</b>	<b>19</b>	2,9874	0,156	19,422	280,632	29,001	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,112	0,605	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>20</b>	2,9463	0,150	19,587	275,611	30,258	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,127	0,610	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4B</b>	<b>21</b>	2,8978	0,142	19,463	290,774	23,487	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,128	0,590	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>22</b>	2,8841	0,140	19,408	270,561	29,087	< 0,80	< 0,80	0,012	0,097	0,584	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4C</b>	<b>23</b>	3,0214	0,143	19,115	300,874	29,156	< 0,80	< 0,80	0,011	0,108	0,598	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>24</b>	3,0301	0,142	19,220	286,459	29,325	< 0,80	< 0,80	0,012	0,013	0,588	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
<b>Ponto 5</b>	<b>5A</b>	<b>25</b>	3,0548	0,132	19,653	286,557	26,915	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,110	0,607	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>26</b>	3,1502	0,131	19,611	309,441	26,040	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,117	0,662	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5B</b>	<b>27</b>	3,1917	0,137	19,658	320,569	26,080	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,006	0,584	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>28</b>	3,1893	0,138	19,647	330,574	28,874	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,114	0,683	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5C</b>	<b>29</b>	2,8714	0,141	19,455	322,987	27,100	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,072	0,692	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>30</b>	2,8825	0,140	19,486	356,000	32,054	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,118	0,509	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

Tabela A.3.4. Análise dos principais elementos contidos nas águas residuais na barragem 01, pontos 1 a 5, após modificação do pH=2 e contato com nanofibra contendo bixina por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados		Elementos (mg/L)															
1 a 5		Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)	
Ponto 1	1A	1	2,038	0,021	20,242	281,740	26,498	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,135	0,508	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		2	2,429	0,023	20,034	281,490	26,886	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,131	0,513	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	1B	3	3,047	0,014	19,718	274,760	26,516	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,104	0,208	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		4	3,161	0,036	19,670	284,570	26,480	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,175	0,244	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	1C	5	2,296	0,030	20,338	275,100	27,318	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,152	0,552	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		6	2,168	0,021	19,362	263,770	25,104	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,158	0,555	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
Ponto 2	2A	7	3,264	0,022	19,498	279,590	26,098	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,152	0,166	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		8	2,931	0,021	19,108	296,090	27,640	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,154	0,229	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	2B	9	3,362	0,016	20,584	300,730	29,076	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,121	0,220	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		10	3,511	0,011	19,828	284,570	28,024	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,120	0,227	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	2C	11	3,433	0,012	20,414	302,860	28,172	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,147	0,222	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		12	3,176	0,013	19,938	282,130	26,784	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,150	0,227	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
Ponto 3	3A	13	1,356	0,022	14,744	262,890	37,546	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,121	0,616	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		14	1,449	0,030	14,744	246,340	34,854	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,121	0,619	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	3B	15	2,735	0,063	14,278	254,615	28,202	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,119	0,532	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		16	2,583	0,064	15,028	283,050	27,478	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,134	0,551	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	3C	17	1,587	0,013	14,544	284,080	68,548	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,070	0,518	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		18	1,660	0,007	14,704	294,675	63,014	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,183	0,524	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

<b>Ponto 4</b>	<b>4C</b>	<b>19</b>	3,002	0,040	19,010	270,700	28,550	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,109	0,559	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>20</b>	2,859	0,049	19,302	280,130	29,328	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,102	0,587	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4B</b>	<b>21</b>	2,783	0,035	19,216	279,200	29,638	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,129	0,547	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>22</b>	2,771	0,024	19,160	275,540	29,524	< 0,80	< 0,80	0,012	0,121	0,547	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4C</b>	<b>23</b>	2,439	0,011	19,448	285,500	28,370	< 0,80	< 0,80	0,011	0,100	0,503	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>24</b>	2,639	0,003	19,024	294,680	29,350	< 0,80	< 0,80	0,012	0,104	0,498	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
<b>Ponto 5</b>	<b>5A</b>	<b>25</b>	2,075	0,020	19,826	270,650	26,110	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,103	0,588	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>26</b>	2,285	0,019	19,904	265,480	25,960	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,102	0,570	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5B</b>	<b>27</b>	1,971	0,005	20,022	263,430	26,246	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,078	0,579	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>28</b>	1,982	0,006	19,725	268,260	26,098	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,068	0,578	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5C</b>	<b>29</b>	1,702	0,010	20,362	265,820	26,342	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,098	0,562	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>30</b>	1,641	0,012	20,240	266,600	26,270	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,039	0,587	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

Tabela A.3.5. Análise dos principais elementos contidos nas águas residuais na barragem 01, pontos 1 a 5, após contato com urucum por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados		Elementos (mg/L)															
1 a 5		Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)	
Ponto 1	1A	1	3,191	0,132	18,573	227,530	27,320	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,135	0,502	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		2	3,185	0,132	18,610	236,820	27,860	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,096	0,504	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	1B	3	3,141	0,131	18,597	231,480	27,500	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,125	0,602	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		4	3,145	0,131	19,531	233,240	26,020	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,104	0,592	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	1C	5	3,220	0,134	18,677	233,680	26,640	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,113	0,508	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		6	3,155	0,131	18,359	235,720	26,120	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,137	0,595	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
Ponto 2	2A	7	3,141	0,130	17,303	250,660	29,620	< 0,80	< 0,80	0,018	0,125	0,519	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		8	3,145	0,136	18,701	305,510	29,580	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,109	0,608	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	2B	9	3,123	0,135	19,244	319,210	28,050	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,123	0,517	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		10	3,114	0,135	19,263	306,170	28,060	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,123	0,517	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	2C	11	3,031	0,137	19,141	231,840	26,060	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,121	0,515	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		12	3,069	0,127	17,706	231,550	25,360	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,123	0,508	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
Ponto 3	3A	13	2,863	0,139	9,546	233,530	33,200	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,116	0,617	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		14	2,874	0,123	9,772	245,970	35,100	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,117	0,614	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	3B	15	1,334	0,148	12,170	222,110	17,860	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,127	0,766	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		16	1,322	0,134	12,506	230,750	20,320	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,085	0,752	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	3C	17	2,751	0,134	9,265	229,890	28,340	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,115	0,625	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		18	2,708	0,124	9,479	314,360	35,400	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,093	0,611	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

<b>Ponto 4</b>	<b>4C</b>	<b>19</b>	3,019	0,111	16,956	223,280	28,960	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,113	0,601	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>20</b>	3,002	0,118	17,688	231,840	29,220	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,129	0,609	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4B</b>	<b>21</b>	2,191	0,117	14,771	234,990	24,880	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,142	0,507	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>22</b>	2,131	0,118	15,271	230,380	23,660	< 0,80	< 0,80	0,012	0,100	0,502	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4C</b>	<b>23</b>	3,036	0,131	14,752	308,840	27,260	< 0,80	< 0,80	0,011	0,117	0,579	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>24</b>	3,066	0,130	15,704	235,290	22,020	< 0,80	< 0,80	0,012	0,131	0,581	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
<b>Ponto 5</b>	<b>5A</b>	<b>25</b>	3,068	0,117	16,852	225,575	23,100	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,117	0,603	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>26</b>	3,186	0,117	16,284	302,720	23,860	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,125	0,608	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5B</b>	<b>27</b>	3,206	0,115	16,370	315,620	24,780	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,086	0,615	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>28</b>	3,138	0,116	17,188	330,890	24,320	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,117	0,618	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5C</b>	<b>29</b>	2,182	0,112	15,955	322,160	26,340	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,078	0,618	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>30</b>	2,160	0,112	16,248	354,990	27,720	< 0,80	< 0,80	< 0,01	0,125	0,594	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

Tabela A.3.6. Análise dos principais elementos contidos nas águas residuais na barragem 01, após modificação do pH=2 e contato com nanofibra contendo bixina por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados			Elementos (mg/L)														
1 a 5			Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)
Ponto 1	1A	1	2,935	0,031	20,312	272,070	31,612	< 0,08	< 0,08	0,014	0,120	0,4992	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		2	2,998	0,042	21,070	279,390	30,096	< 0,08	< 0,08	0,011	0,123	0,5054	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	1B	3	3,015	0,031	20,922	275,290	30,096	< 0,08	< 0,08	0,016	0,121	0,5152	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		4	3,064	0,037	20,960	278,420	26,856	< 0,08	< 0,08	0,014	0,102	0,5176	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	1C	5	3,020	0,012	20,898	320,120	28,964	< 0,08	< 0,08	0,011	0,121	0,5298	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		6	3,091	0,088	20,862	300,680	31,736	< 0,08	< 0,08	0,011	0,129	0,5334	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
Ponto 2	2A	7	2,935	0,021	20,312	272,070	31,612	< 0,08	< 0,08	0,014	0,129	0,4992	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		8	2,998	0,026	21,070	279,390	30,096	< 0,08	< 0,08	0,013	0,121	0,5054	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	2B	9	3,015	0,035	20,922	275,290	32,096	< 0,08	< 0,08	0,016	0,130	0,5152	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		10	3,064	0,029	20,960	278,420	28,856	< 0,08	< 0,08	0,014	0,131	0,5176	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	2C	11	3,190	0,036	20,798	320,120	30,964	< 0,08	< 0,08	0,012	0,092	0,5298	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		12	3,091	0,031	20,862	300,680	32,736	< 0,08	< 0,08	0,013	0,097	0,5334	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
Ponto 3	3A	13	1,428	0,027	15,020	272,070	48,712	0,975	< 0,08	0,013	0,092	0,6298	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		14	1,396	0,036	15,714	275,630	52,708	0,602	< 0,08	0,015	0,115	0,6542	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	3B	15	1,124	0,035	15,770	253,610	53,420	0,555	< 0,08	0,010	0,098	0,6176	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		16	1,115	0,033	15,788	257,320	49,784	0,580	< 0,08	0,011	0,093	0,6202	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	3C	17	1,342	0,034	15,672	264,650	52,834	0,395	< 0,08	0,017	0,112	0,6226	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		18	1,305	0,035	15,586	268,800	57,218	0,346	< 0,08	0,017	0,111	0,5932	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

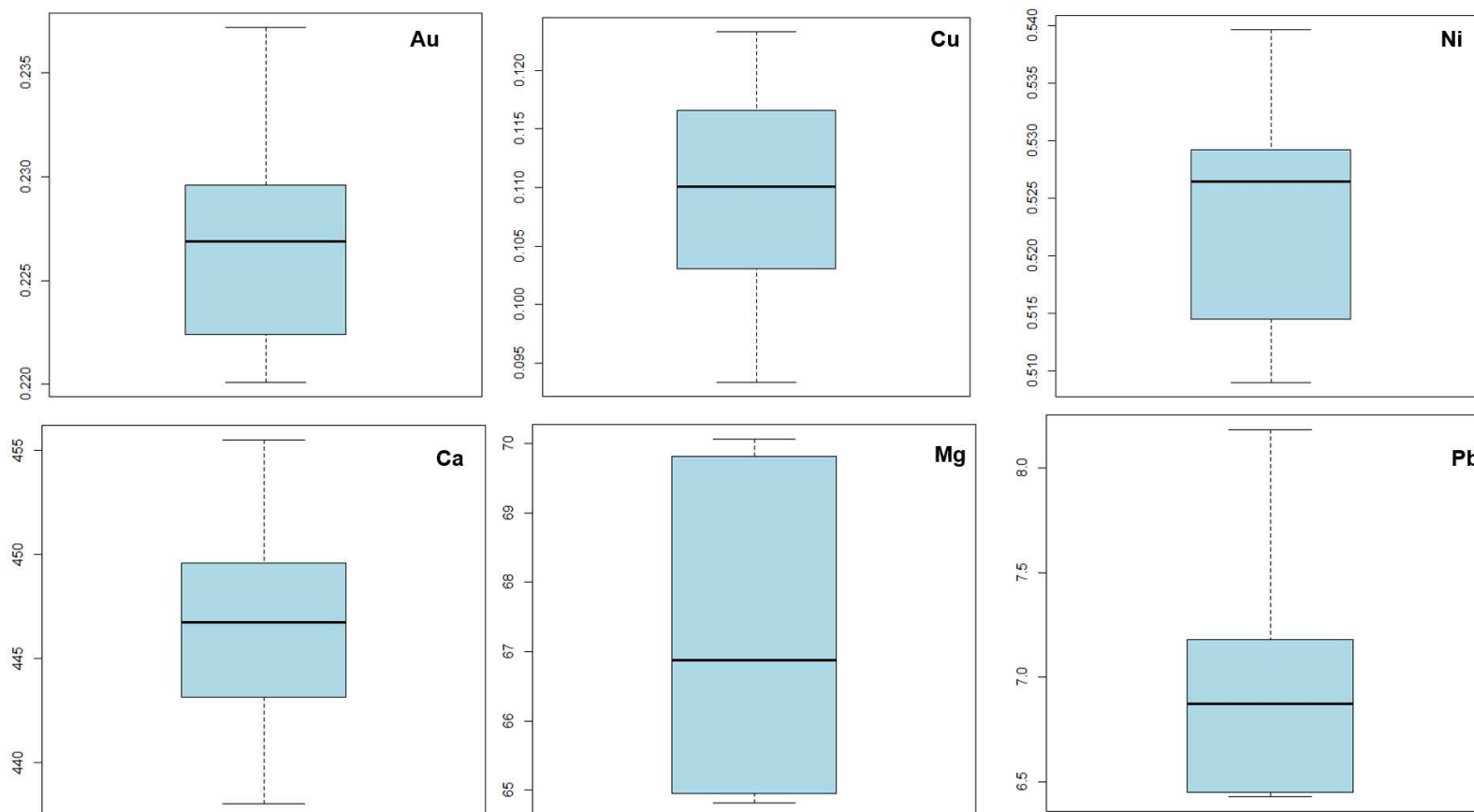
<b>Ponto 4</b>	<b>4C</b>	<b>19</b>	3,059	0,035	19,678	258,400	29,704	< 0,08	< 0,08	0,012	0,104	0,5176	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>20</b>	3,057	0,037	20,434	269,870	29,046	< 0,08	< 0,08	0,011	0,115	0,5322	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4B</b>	<b>21</b>	3,086	0,030	20,288	277,250	33,654	< 0,08	< 0,08	0,012	0,101	0,4370	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>22</b>	3,099	0,040	20,300	265,480	28,604	< 0,08	< 0,08	0,011	0,108	0,4378	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>4C</b>	<b>23</b>	3,076	0,035	20,532	274,710	29,142	< 0,08	< 0,08	0,012	0,100	0,5468	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>24</b>	3,081	0,038	20,458	274,170	33,950	< 0,08	< 0,08	0,011	0,093	0,5506	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
<b>Ponto 5</b>	<b>5A</b>	<b>25</b>	2,966	0,038	20,996	281,100	26,856	< 0,08	< 0,08	0,011	0,084	0,5250	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>26</b>	2,939	0,022	20,654	269,190	31,002	< 0,08	< 0,08	0,011	0,082	0,5030	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5B</b>	<b>27</b>	2,980	0,019	19,922	278,610	31,050	< 0,08	< 0,08	0,011	0,091	0,5298	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>28</b>	3,032	0,034	20,618	272,310	26,378	< 0,08	< 0,08	0,011	0,088	0,5542	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
	<b>5C</b>	<b>29</b>	3,086	0,046	20,788	274,900	26,584	< 0,08	< 0,08	0,011	0,086	0,5518	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04
		<b>30</b>	3,071	0,034	21,070	272,360	31,420	< 0,08	< 0,08	0,010	0,080	0,5250	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 5,00	< 0,04

Tabela A.3.7. Análise preliminar dos elementos existentes nas águas residuais de barragem de ouro 02, pontos PR e DR, através da quantificação inicial dos pontos por espectroscopia de absorção atômica

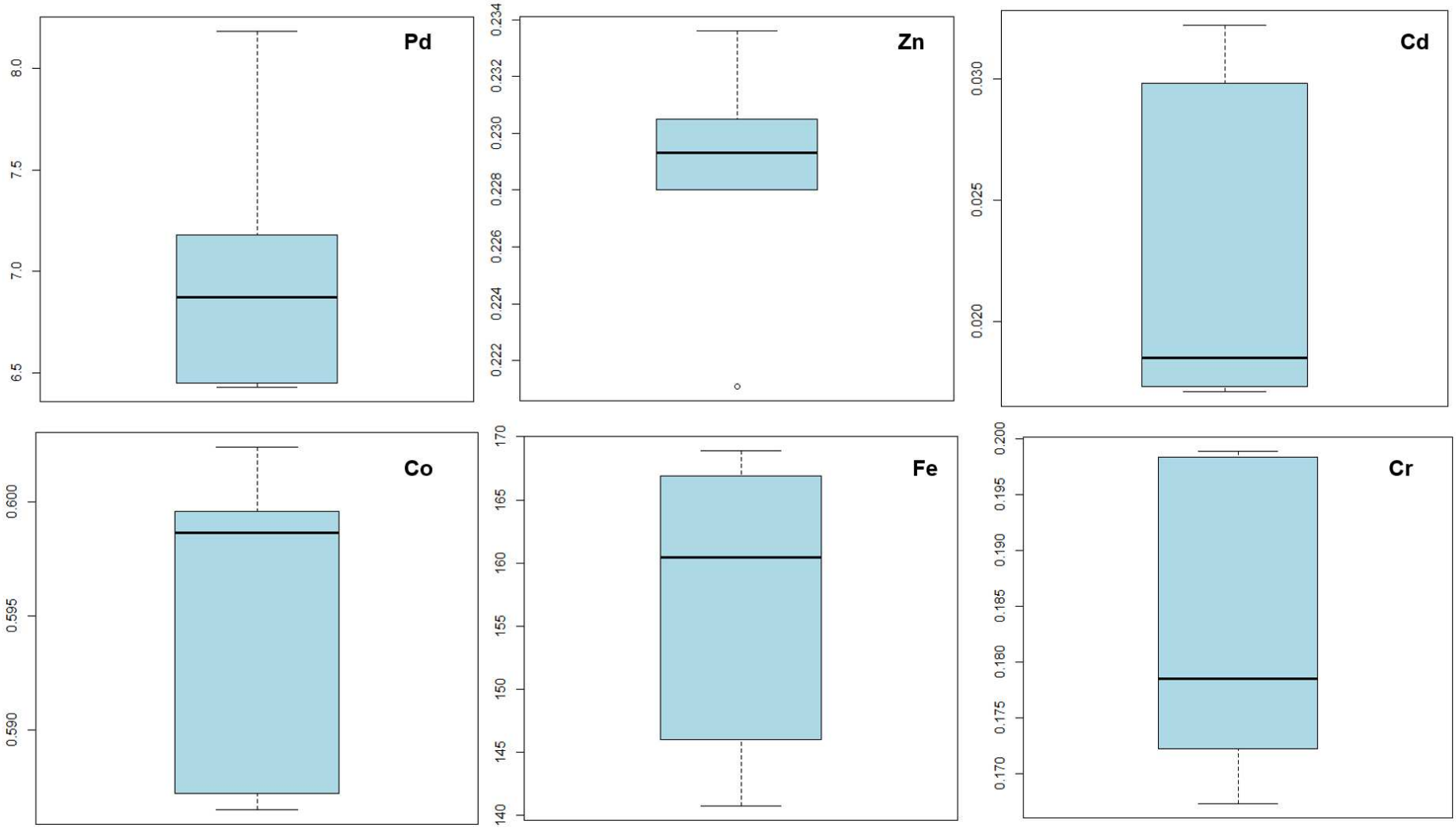
Pontos Amostrados			Elementos (mg/L)														
PR e DR			Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)
Ponto PR	1A	1	0,525	0,230	0,117	449,550	70,060	140,784	< 0,04	0,230	0,199	0,587	0,177	0,018	< 0,04	6,430	11,519
		2	0,509	0,220	0,116	443,920	68,440	159,709	< 0,04	0,231	0,217	0,602	0,198	0,017	< 0,04	6,449	11,371
	1B	3	0,515	0,222	0,123	455,470	69,810	166,876	< 0,04	0,234	0,231	0,598	0,172	0,017	< 0,04	7,071	11,639
		4	0,529	0,226	0,104	443,130	65,310	146,025	< 0,04	0,229	0,236	0,587	0,167	0,030	< 0,04	7,181	11,536
	1C	5	0,540	0,228	0,093	438,050	64,820	161,240	< 0,04	0,228	0,262	0,600	0,180	0,032	< 0,04	8,182	11,563
		6	0,528	0,237	0,103	449,600	64,950	168,894	< 0,04	0,221	0,273	0,599	0,199	0,019	< 0,04	6,676	11,518
Ponto DR	2A	7	0,185	0,144	< 0,04	298,050	67,780	16,479	< 0,04	0,151	0,182	0,291	1,874	0,011	< 0,04	5,447	6,842
		8	0,161	0,136	< 0,04	253,800	57,190	16,201	< 0,04	0,103	0,168	0,291	2,494	0,012	< 0,04	4,847	5,805
	2B	9	0,162	0,146	< 0,04	247,530	56,440	13,916	< 0,04	0,122	0,188	0,284	1,987	0,012	< 0,04	4,114	5,774
		10	0,169	0,151	< 0,04	249,700	54,380	15,441	< 0,04	0,146	0,199	0,293	1,975	0,017	< 0,04	5,301	5,815
	2C	11	0,169	0,145	< 0,04	245,860	54,280	15,864	< 0,04	0,105	0,219	0,295	2,480	0,018	< 0,04	5,054	5,796
		12	0,168	0,155	< 0,04	250,640	54,480	15,516	< 0,04	0,121	0,217	0,285	1,963	0,016	< 0,04	5,421	5,880

Tabela A.3.8. (a)(b)(c) Boxplots dos elementos existentes nas águas residuais de barragem 02, PR (Percolato), amostras (1A-1C), através da quantificação inicial dos pontos por espectroscopia de absorção atômica

(a)



(b)



(c)

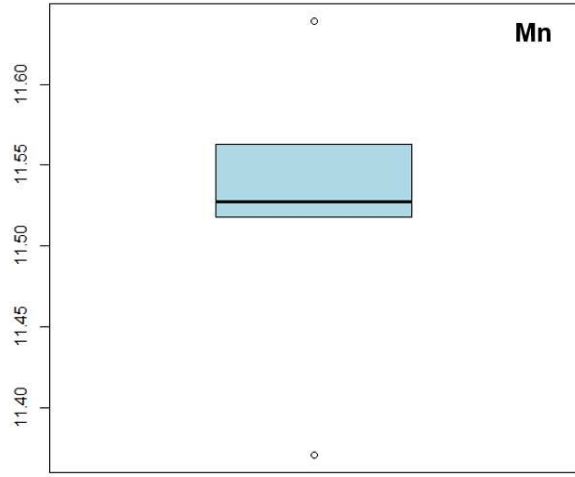
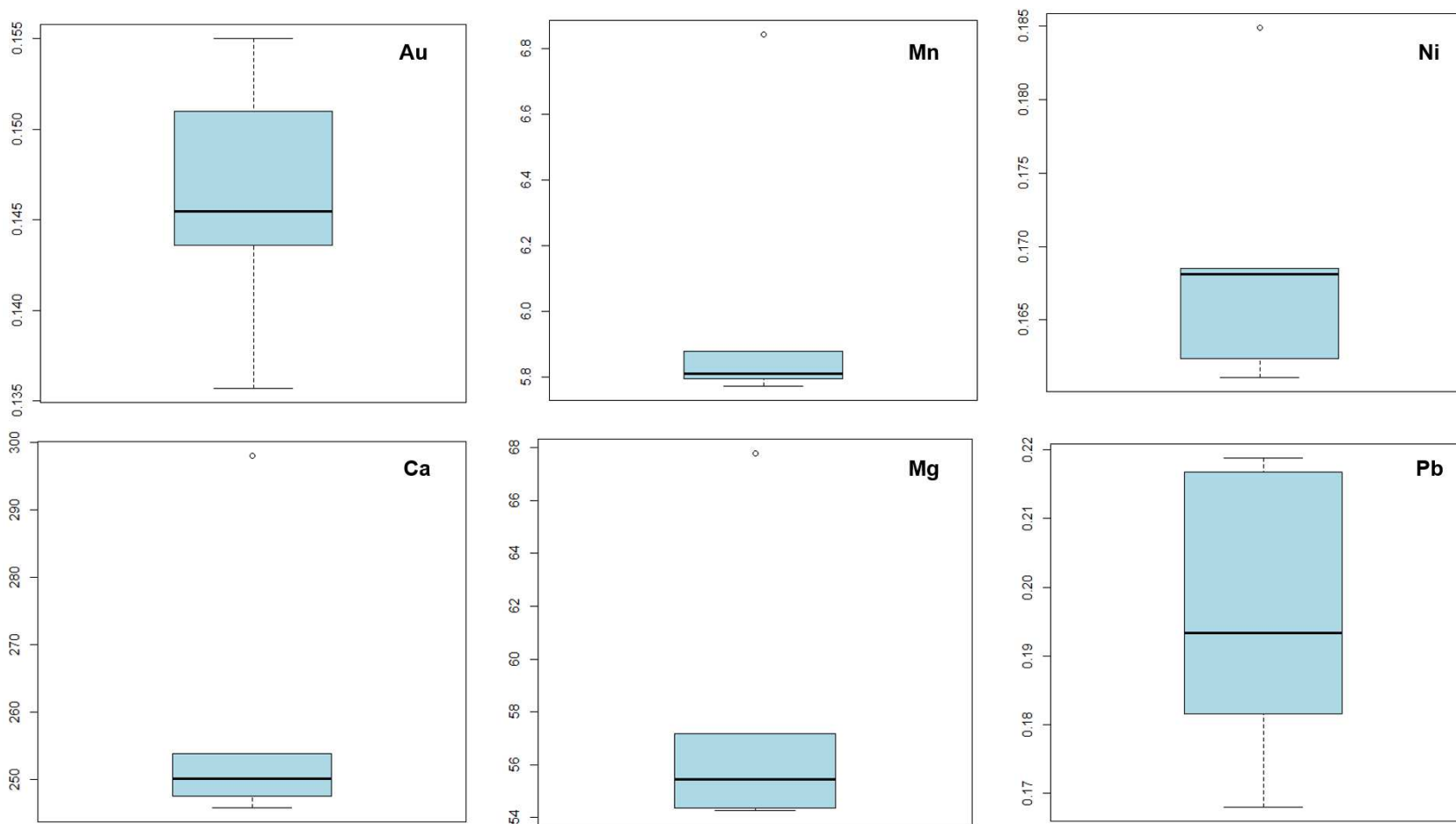


Tabela A.3.9. (a)(b) Boxplots dos elementos existentes nas águas residuais de barragem 02, ponto DR (Dreno), amostras (2A – 2C), através da quantificação inicial dos pontos por espectroscopia de absorção atômica

(a)



(b)

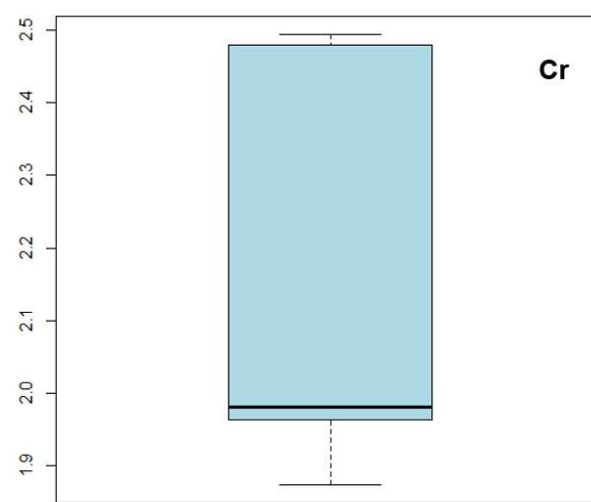
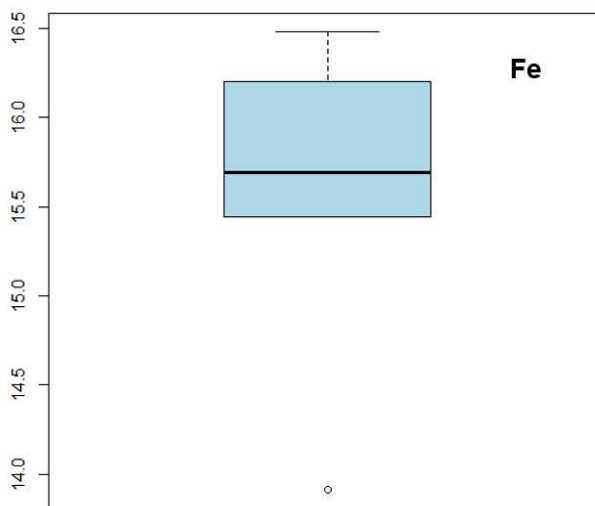
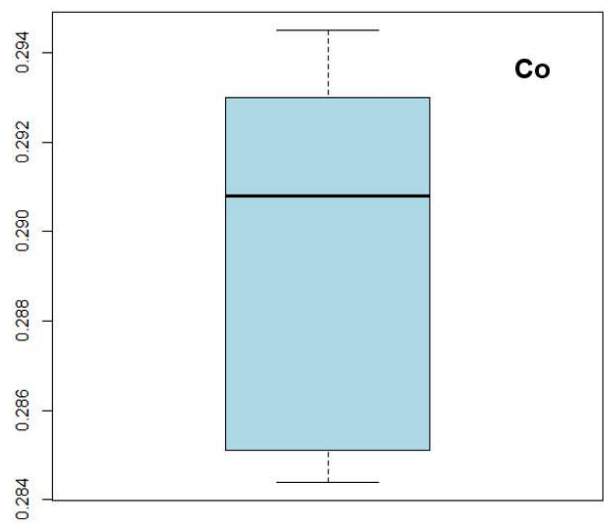
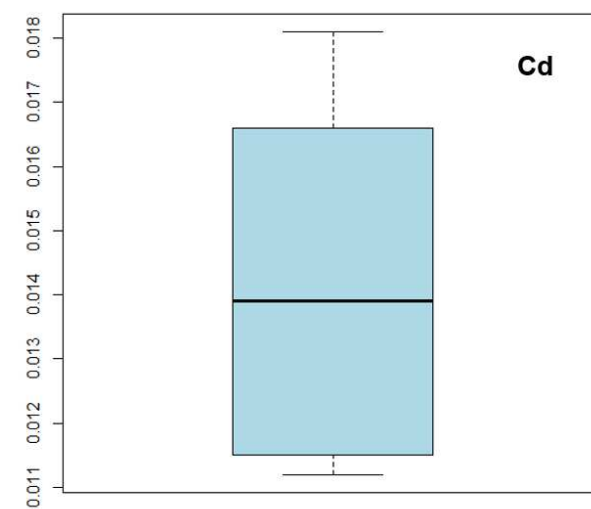
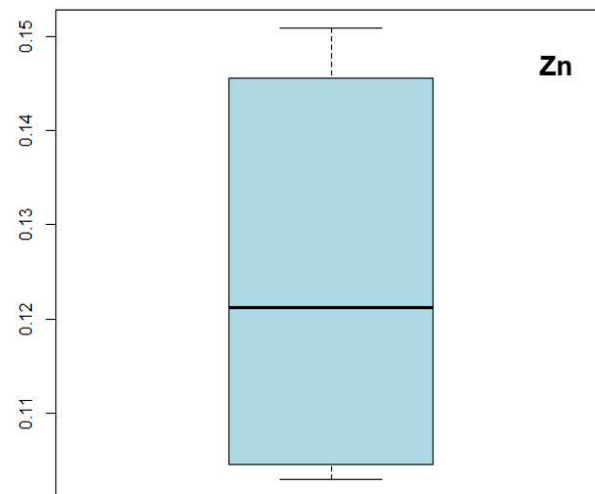
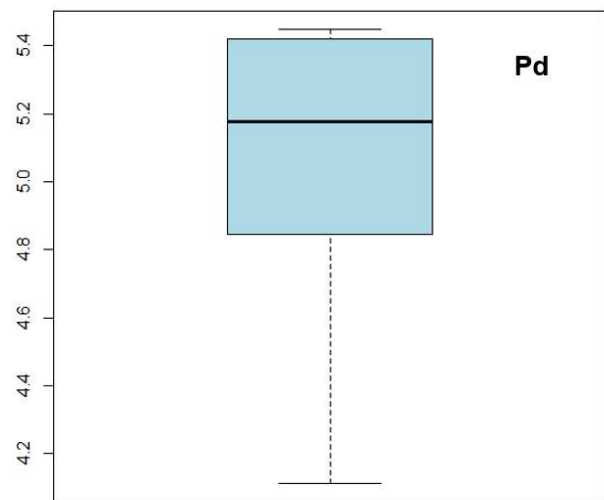


Tabela A.3.10. Análise dos principais elementos contidos nas águas residuais na barragem 02 – PR e DR, após contato com nanofibra contendo bixina, por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados			Elementos (mg/L)														
PR e DR			Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)
Ponto PR	1A	1	0,515	0,212	0,104	419,550	64,070	144,216	< 0,04	0,212	0,231	0,584	0,165	0,020	< 0,04	6,625	11,490
		2	0,505	0,223	0,092	431,940	63,990	145,190	< 0,04	0,220	0,227	0,585	0,164	0,020	< 0,04	6,603	11,376
	1B	3	0,535	0,226	0,064	429,070	64,780	161,240	< 0,04	0,221	0,256	0,572	0,173	0,023	< 0,04	6,451	11,410
		4	0,508	0,223	0,059	431,690	64,330	160,081	< 0,04	0,211	0,256	0,573	0,161	0,023	< 0,04	6,708	11,452
	1C	5	0,509	0,225	0,063	425,820	63,780	166,899	< 0,04	0,215	0,258	0,582	0,188	0,015	< 0,04	5,928	11,515
		6	0,503	0,230	0,095	430,800	64,760	167,456	< 0,04	0,211	0,266	0,587	0,175	0,015	< 0,04	5,885	11,479
Ponto DR	2A	7	0,165	0,138	< 0,04	248,570	53,660	15,319	< 0,04	0,113	0,190	0,274	1,888	0,015	< 0,04	5,065	5,761
		8	0,142	0,143	< 0,04	244,940	53,500	15,105	< 0,04	0,086	0,195	0,250	1,875	0,014	< 0,04	5,078	5,724
	2B	9	0,165	0,142	< 0,04	244,520	52,540	15,052	< 0,04	0,060	0,184	0,276	2,202	0,014	< 0,04	4,745	5,790
		10	0,148	0,145	< 0,04	243,240	53,400	15,685	< 0,04	0,100	0,203	0,287	2,255	0,014	< 0,04	4,863	5,754
	2C	11	0,161	0,146	< 0,04	249,650	53,330	14,832	< 0,04	0,102	0,197	0,274	1,874	0,015	< 0,04	5,235	5,772
		12	0,150	0,153	< 0,04	249,900	53,370	15,389	< 0,04	0,120	0,197	0,279	1,863	0,014	< 0,04	5,272	5,738

Tabela A.3.11. Análise dos principais elementos contidos nas águas residuais na barragem 02 – PR e DR, após contato com urucum, por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados			Elementos (mg/L)														
PR e DR			Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)
Ponto PR	1A	1	0,522	0,219	0,096	433,660	68,980	131,228	< 0,04	0,213	0,164	0,585	0,164	0,015	< 0,04	6,369	11,370
		2	0,507	0,218	0,114	444,960	65,390	134,985	< 0,04	0,227	0,152	0,584	0,139	0,015	< 0,04	6,227	11,471
	1B	3	0,504	0,212	0,114	434,650	64,630	154,653	< 0,04	0,221	0,184	0,579	0,172	0,015	< 0,04	6,197	11,359
		4	0,505	0,218	0,095	436,330	67,870	152,473	< 0,04	0,192	0,207	0,580	0,168	0,015	< 0,04	6,320	11,265
	1C	5	0,510	0,218	0,118	452,610	65,230	162,261	< 0,04	0,197	0,215	0,587	0,160	0,016	< 0,04	6,701	11,467
		6	0,505	0,216	0,096	451,470	69,120	161,426	< 0,04	0,224	0,209	0,582	0,168	0,017	< 0,04	6,011	11,427
Ponto DR	2A	7	0,147	0,125	< 0,04	241,420	56,350	11,782	< 0,04	0,116	0,166	0,275	1,498	0,010	< 0,04	4,676	5,736
		8	0,151	0,134	< 0,04	248,170	55,090	14,867	< 0,04	0,075	0,172	0,247	1,523	0,010	< 0,04	4,375	5,777
	2B	9	0,153	0,129	< 0,04	242,180	55,440	11,817	< 0,04	0,067	0,160	0,277	1,483	0,010	< 0,04	3,924	5,776
		10	0,148	0,128	< 0,04	250,100	54,950	11,747	< 0,04	0,096	0,166	0,286	2,202	0,011	< 0,04	4,381	5,741
	2C	11	0,154	0,139	< 0,04	241,420	55,510	11,469	< 0,04	0,122	0,176	0,276	1,542	0,010	< 0,04	3,915	5,717
		12	0,153	0,137	< 0,04	238,750	53,720	11,608	< 0,04	0,096	0,184	0,279	1,629	0,011	< 0,04	3,653	5,633

Tabela A.3.12. Tabela 03: Análise dos principais elementos contidos nas águas residuais na barragem 02 – PR e DR, após contato com nanofibra contendo bixina e alteração do pH=2, por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados			Elementos (mg/L)														
PR e DR			Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)
Ponto PR	1A	1	0,201	0,031	0,053	231,250	28,887	50,820	0,014	< 0,04	0,041	0,634	0,129	0,579	4,676	0,201	0,031
		2	0,209	0,029	0,044	211,430	34,157	53,906	0,018	< 0,04	0,039	0,602	0,117	0,580	4,375	0,209	0,029
	1B	3	0,207	0,034	0,067	225,490	32,748	56,055	0,017	< 0,04	0,015	0,588	0,100	0,581	3,924	0,207	0,034
		4	0,210	0,031	0,043	220,070	30,960	53,770	0,018	< 0,04	0,017	0,615	0,109	0,574	4,847	0,210	0,031
	1C	5	0,233	0,021	0,040	226,170	33,194	60,352	0,017	< 0,04	0,037	0,617	0,129	0,575	3,915	0,233	0,021
		6	0,238	0,021	0,045	218,070	32,865	61,133	0,017	< 0,04	0,041	0,613	0,141	0,576	4,114	0,238	0,021
Ponto DR	2A	7	0,072	0,077	0,040	134,860	27,311	8,281	0,025	< 0,04	0,045	0,297	0,080	0,277	5,065	0,072	0,077
		8	0,076	0,088	0,040	127,690	28,445	7,285	0,022	< 0,04	0,021	0,300	0,080	0,286	5,078	0,076	0,088
	2B	9	0,076	0,090	0,040	138,330	29,644	7,422	0,023	< 0,04	0,045	0,326	< 0,08	0,280	4,745	0,076	0,090
		10	0,070	0,091	0,040	147,270	29,698	7,803	0,022	< 0,04	0,024	0,310	< 0,08	0,276	4,863	0,070	0,091
	2C	11	0,069	0,081	0,040	138,280	28,723	7,139	0,019	< 0,04	0,041	0,308	< 0,08	0,280	5,235	0,069	0,081
		12	0,050	0,081	0,040	140,090	29,345	7,393	0,024	< 0,04	0,033	0,319	< 0,08	0,281	5,272	0,050	0,081

Tabela A.3.13. Análise dos principais elementos contidos nas águas residuais na barragem 02 – PR e DR, após contato com urucum e alteração do pH=2, por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados			Elementos (mg/L)														
PR e DR			Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)
Ponto PR	1A	1	0,202	0,023	0,096	213,040	36,615	43,672	0,006	< 0,04	0,046	0,617	0,121	0,585	6,430	0,202	0,023
		2	0,204	0,029	0,057	215,530	40,632	43,730	0,014	< 0,04	0,032	0,607	0,098	0,582	6,369	0,204	0,029
	1B	3	0,200	0,022	0,079	212,060	37,543	48,887	0,012	< 0,04	0,051	0,626	0,115	0,587	6,197	0,200	0,022
		4	0,206	0,027	0,051	229,980	37,869	49,180	0,012	< 0,04	0,034	0,615	0,109	0,582	6,320	0,206	0,027
	1C	5	0,201	0,037	0,078	222,610	33,690	54,063	0,013	< 0,04	0,052	0,613	0,113	0,580	7,071	0,201	0,037
		6	0,195	0,028	0,062	223,540	36,098	53,457	0,011	< 0,04	0,027	0,602	0,086	0,575	6,701	0,195	0,028
Ponto DR	2A	7	0,040	0,095	< 0,04	137,890	31,546	4,268	0,022	< 0,04	0,183	0,316	0,080	0,246	6,625	0,040	0,095
		8	0,040	0,096	< 0,04	133,940	30,595	3,730	0,022	< 0,04	0,162	0,307	0,080	0,247	6,603	0,040	0,096
	2B	9	0,040	0,071	< 0,04	141,741	27,742	4,199	0,022	< 0,04	0,011	0,310	0,080	0,276	6,182	0,040	0,071
		10	0,040	0,074	< 0,04	134,470	27,802	4,219	0,021	< 0,04	0,012	0,305	0,080	0,279	6,451	0,040	0,074
	2C	11	0,040	0,086	< 0,04	145,310	27,580	3,828	0,022	< 0,04	0,099	0,328	0,080	0,275	5,928	0,040	0,086
		12	0,040	0,090	< 0,04	138,570	31,660	3,779	0,022	< 0,04	0,087	0,313	0,080	0,278	5,885	0,040	0,090

Tabela A.3.14. Análise preliminar dos elementos contidos nas águas residuais de rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2, através da quantificação inicial por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados		Elementos (mg/L)															
GR1 e GR2		Ni (II)	Au (III)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Fe (II)	Al (III)	Zn (II)	Pb (II)	Co (II)	Cr (III)	Cd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Mn(II)	
Pontos	GR1	1	< 0,04	< 0,08	0,1145	10,796	2,554	< 0,08	< 0,80	0,2203	< 0,08	< 0,04	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 0,40	0,2090
		2	< 0,04	< 0,08	0,1136	10,421	2,213	< 0,08	< 0,80	0,2236	< 0,08	< 0,04	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 0,40	0,2038
		3	< 0,04	< 0,08	0,1141	11,474	2,384	< 0,08	< 0,80	0,2220	< 0,08	< 0,04	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 0,40	0,2064
	GR 2	1	< 0,04	< 0,08	0,0897	13,139	2,598	< 0,08	< 0,80	0,2018	< 0,08	< 0,04	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 0,40	0,0195
		2	< 0,04	< 0,08	0,0851	11,589	2,492	< 0,08	< 0,80	0,2011	< 0,08	< 0,04	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 0,40	0,2298
		3	< 0,04	< 0,08	0,0874	13,045	2,370	< 0,08	< 0,80	0,2368	< 0,08	< 0,04	< 0,04	< 0,02	< 0,04	< 0,40	0,2245

Pontos Amostrados		Elementos (mg/L)				
GR1 e GR2		Pt (IV)	Ti (II)	Sn(IV)	Eu (III)	
Pontos	GR1	1	1,445	< 0,08	1,590	< 0,40
		2	1,426	< 0,08	1,376	< 0,40
		3	1,420	< 0,08	1,527	< 0,40
	GR 2	1	1,386	< 0,08	1,217	< 0,40
		2	1,327	< 0,08	1,144	< 0,40
		3	1,356	< 0,08	1,202	< 0,40

Tabela A.3.15. Análise dos principais elementos contidos nas águas de rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2, após contato com nanofibra contendo bixina e urucum, por espectroscopia de absorção atômica

Pontos Amostrados		Elementos (mg/L)													
		Teste com nanofibra contendo Bixina							Teste com Urucum						
		Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Zn (II)	Mn (II)	Pt (IV)	Sn(IV)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Zn (II)	Mn (II)	Pt (IV)	Sn(IV)
GR1	1	0,108	11,747	2,554	0,206	0,205	< 0,80	0,958	0,097	10,572	2,299	0,185	0,185	< 0,80	0,862
	2	0,040	12,185	2,493	0,066	0,196	< 0,80	1,376	0,036	10,967	2,244	0,059	0,177	< 0,80	1,238
	3	0,074	11,966	2,524	0,136	0,201	< 0,80	1,167	0,067	10,769	2,271	0,122	0,181	< 0,80	1,050
GR 2	1	0,028	11,042	2,375	0,063	< 0,04	1,041	0,876	0,025	9,938	2,138	0,056	< 0,04	0,937	0,789
	2	0,040	12,504	2,576	0,064	< 0,04	1,327	1,144	0,036	11,254	2,315	0,058	< 0,04	1,194	1,030
	3	0,034	11,773	2,476	0,063	< 0,04	1,184	1,010	0,031	10,596	2,228	0,057	< 0,04	1,065	0,909

Tabela A.3.16. Análise dos principais elementos contidos nas águas de rejeito de garimpo de ouro GR1 e GR2, após contato com nanofibra contendo bixina e urucum e alteração do pH=2, por espectroscopia de absorção atômica com alteração do pH=2

Pontos Amostrados		Elementos (mg/L)													
		Teste com nanofibra contendo Bixina com pH=2							Teste com Urucum com pH=2						
		Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Zn (II)	Mn (II)	Pt (IV)	Sn(IV)	Cu (II)	Ca (II)	Mg (II)	Zn (II)	Mn (II)	Pt (IV)	Sn(IV)
GR1	1	< 0,04	9,395	2,227	< 0,01	0,198	< 0,80	< 0,80	< 0,04	10,566	2,261	0,103	0,178	< 0,80	< 0,80
	2	< 0,04	9,014	2,200	< 0,01	0,200	< 0,80	< 0,80	0,052	11,553	2,214	0,093	0,180	< 0,80	< 0,80
	3	< 0,04	9,262	2,351	< 0,01	0,201	< 0,80	< 0,80	< 0,04	10,361	2,341	0,075	0,187	< 0,80	< 0,80
GR 2	1	0,0702	11,535	1,445	0,037	< 0,04	< 0,80	< 0,80	0,0769	8,711	1,448	0,053	< 0,04	< 0,80	< 0,80
	2	0,0665	11,197	1,436	0,034	< 0,04	< 0,80	< 0,80	< 0,04	11,748	1,460	0,045	< 0,04	< 0,80	< 0,80
	3	0,0623	11,395	1,382	0,043	< 0,04	< 0,80	< 0,80	< 0,04	11,191	1,416	0,101	0,051	< 0,80	< 0,80

## **ANEXO 4 - Produção Científica**

### **A.4.1 - Patente depositada**

- BR1020210263202: “PROCESSO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES E RECUPERAÇÃO DE METAIS NOBRES COM USO DE SEMENTES DE *Bixa orellana* Linnaeus”, Inventores: Rubén Dario Sinisterra Millan / Roberto Galery / Letícia Malta Costa / Cláudia Carvalhinho Windmoeller / Vanessa Aparecida Alves de Paula Soares / Antônio Gustavo Novais Diniz / Victoria Silva Amador. Data de Depósito: 23.12.2021.

### **A.4.2 - Trabalho apresentados em congresso nacional e internacional**

SOARES, V., CAVALCANTE, M., ANDRADE, P., CARVALHO, I., GALERY, R. ESTUDO DE CARACTERÍSTICAS DE PASTAS MINERAIS PARA DISPOSIÇÃO DE REJEITOS. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2019.

SOARES, V., SINISTERRA, R., GALÉRY, R. MINERÍA URBANA: CUANTIFICACIÓN DE METALES NOBLES EN PLACAS DE COMPUTADORA Y COMPONENTES ELECTRÓNICOS POR DIFERENTES FRACCIONES GRANULOMÉTRICAS. XV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, San Juan, Argentina, 2021.

### **A.4.3 - Artigos em fase de redação**

SOARES, V., SINISTERRA, R. Processo de escalonamento para o processo de recuperação de metais estratégicos para a sustentabilidade com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum, 2023.

SOARES, V., SINISTERRA, R. Testes com águas residuais de rejeito de garimpo para recuperação de ouro, com a utilização de nanofibra contendo bixina e urucum, 2023.