

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Maria Amélia Zazycki

**ADSORÇÃO DE METAIS (Au, Cu e Ni) PRESENTES EM LIXIVIADOS  
DE CONTACTORES DE TELEFONES CELULARES**

Santa Maria, RS  
2016

**Maria Amélia Zazycki**

**ADSORÇÃO DE METAIS (Au, Cu e Ni) PRESENTES EM LIXIVIADOS DE  
CONTACTORES DE TELEFONES CELULARES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof Dr. Guilherme Luiz Dotto  
Coorientador: Prof Dr. Daniel Assumpção Bertuol

Santa Maria, RS  
2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Zazycki, Maria Amélia  
Adsorção de metais (Au, Cu e Ni) presentes em  
lixiviados de contactores de telefones celulares /  
Maria Amélia Zazycki.-2016.  
57 p.; 30cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto  
Coorientador: Daniel Assumpção Bertuol  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Processos, RS, 2016

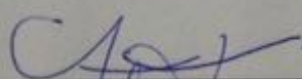
1. Adsorção 2. Contactores 3. Lixiviados 4. Telefones  
celulares 5. Metais valiosos I. Dotto, Guilherme Luiz  
II. Assumpção Bertuol , Daniel III. Título.

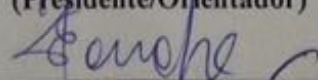
Maria Amélia Zazycki

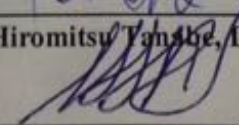
**ADSORÇÃO DE METAIS (Au, Cu e Ni) PRESENTES EM LIXIVIADOS DE CONTACTORES DE TELFONES CELULARES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

**Aprovado em 06 de abril de 2016:**

  
\_\_\_\_\_  
**Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)**  
**(Presidente/Orientador)**

  
\_\_\_\_\_  
**Eduardo Hiromitsu Yanabe, Dr. (UFSM)**

  
\_\_\_\_\_  
**Luiz Antonio de Almeida Pinto, Dr. (FURG)**

Santa Maria, RS  
2016

## **DEDICATÓRIA**

Dedico essa dissertação a minha mãe Zilei Teresinha Zazycki, com todo meu amor e admiração. Por estar sempre do meu lado me apoiando. Por acreditar em mim, quando eu mesma não acredito. Pelas orações e por toda “torcida”. Isso só me fortalece e me faz tentar, não ser a melhor, mas fazer o melhor de mim. Obrigada pelo amor incondicional!

## AGRADECIMENTOS

A **Deus** pela vida, por me iluminar e abençoar minha trajetória.

A minha família, minha mãe **Zilei Terezinha Zazycki** e aos meus irmãos **Marcos Vinícius Zazycki** e **Eduardo Augusto Zazycki**, um simples obrigado não seria o suficiente para agradecer por tudo o que fizeram e fazem por mim, sem vocês não teria chegado até aqui. Muito obrigada pelo incentivo, paciência, ensinamentos, confiança, amor, carinho e dedicação.

Agradeço em especial, ao meu orientador, professor **Guilherme Luiz Dotto**. Obrigada por acreditar em mim, pelas palavras de incentivo, puxões de orelha, paciência e ensinamentos, essenciais para ter chegado até aqui.

A todos os meus amigos pela amizade e companheirismo, em especial a amiga **Camilla Luiza Stracke Viana**, pelos seus inúmeros conselhos, palavras de estímulo, apoio e ajuda.

Ao **Régis Maximiliano Roos de Carvalho** por todo carinho, ajuda, paciência e incentivos constantes.

Ao **Felipe Nunes da Silva** e a **Letícia Nascimento Côrtes**, por toda amizade e ajuda durante a realização deste trabalho.

A química **Mariana Moro Bassaco**, pelo apoio na realização das análises.

Aos demais professores, funcionários e colegas por toda a aprendizagem, amizade e apoio.

**Agradeço de coração à todos!**

*Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho”.*

*(Tenzin Gyatso)*

## RESUMO

### ADSORÇÃO DE METAIS (Au, Cu e Ni) PRESENTES EM LIXIVIADOS DE CONTACTORES DE TELEFONES CELULARES

AUTORA: Maria Amélia Zazycki  
ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

Neste trabalho, quitina, quitosana e carvão ativado foram utilizados como adsorventes para recuperar metais (Au, Ni e Cu) de lixiviados de contactores de telefones celulares. Os contactores foram coletados e caracterizados. Os metais foram extraídos por lixiviação com tiourea. A adsorção dos metais dos lixiviados foi estudada de acordo com a cinética e o equilíbrio. Verificou-se que os contactores são compostos por Au, Ni, Cu e Sn. A lixiviação com tiourea forneceu percentuais de extração de 68,6% para o Au, 22,1% para o Ni e 2,8% para o cobre. O Sn não foi extraído. O lixiviado apresentou  $17,5 \text{ mg L}^{-1}$  de Au,  $324,9 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni e  $573,1 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu. A adsorção foi rápida, sendo o tempo máximo para alcançar o equilíbrio de 120 min. A adsorção de Au, Ni e Cu sobre quitina e carvão ativado seguiu o modelo de Langmuir, enquanto que, a adsorção destes metais com a quitosana seguiu o modelo de Freundlich. Percentuais de remoção superiores a 95% foram obtidos para todos os metais, dependendo do tipo e da quantidade de adsorvente. Demonstrou-se que a adsorção em quitina, quitosana e carvão ativado pode ser uma alternativa para recuperar metais valiosos e purificar os lixiviados de resíduos de telefones celulares.

Palavras-chave: Adsorção. Contactores. Lixiviados. Telefones celulares. Metais valiosos



## ABSTRACT

### ADSORPTION OF METALS (Au, Ni e Cu) PRESENTS IN LEACHATES OF CONTACTORS OF MOBILE PHONE

AUTHOR: Maria Amélia Zazycki

ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

In this work, chitin (CTN), chitosan (CTS) and activated carbon (AC) were used as adsorbents to recover metals (Au, Ni and Cu) from leachates of mobile phone wastes. The mobile phone wastes (contactors) were collected and characterized. The metals were extracted by thiourea leaching. The adsorption of metals from the leachates was studied according to the kinetic and equilibrium viewpoints. It was found that the contactors were composed by Au, Ni, Cu and Sn. The thiourea leaching provided extraction percentages of 68.6% for Au, 22.1% for Ni and 2.8% for Cu. Sn was not extracted. The leachate presented  $17.5 \text{ mg L}^{-1}$  of Au,  $324.9 \text{ mg L}^{-1}$  of Ni and  $573.1 \text{ mg L}^{-1}$  of Cu. The adsorption was fast, being the maximum time to attain the equilibrium of 120 min. The adsorption of Au, Ni and Cu onto CTN and AC followed the Langmuir model, while, the adsorption of these metals onto CTS followed the Freundlich model. Removal percentages higher than 95% were obtained for all metals, depending of the type and amount of adsorbent. It was demonstrated that the adsorption onto chitin, chitosan and activated carbon can be an alternative to recover valuable metals and purify the leachates of mobile phone wastes.

Keywords: Adsorption. Contactors. Leachates. Mobile phones. Valuable metals.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Sistema de classificação de isothermas. ....	25
Figura 2 - Modelos de baterias utilizadas: (a) baterias de telefones celulares e (b) contactores das baterias. ....	33
Figura 3 - Imagem de MEV dos contactores de baterias de celulares – modelo A (esquerda) e modelo B (direita). ....	34
Figura 4 - EDS dos contactores de baterias de celulares. ....	35
Figura 5 - Espectro FTIR dos contactores de baterias de telefones celulares. ....	37
Figura 6 - DRX dos contactores de baterias de telefones celulares. ....	38
Figura 7 - Cinética da adsorção de metais a partir de lixiviados utilizando quitina, quitosana e carvão ativado: (a) ouro (Au), (b) níquel (Ni) e (c) cobre (Cu) (25°C, 250 rpm, 0,05 g de adsorvente). ....	40
Figura 8 - Curvas de equilíbrio de adsorção de metais a partir de lixiviados utilizando quitina, quitosana e carvão ativado: (a) ouro (Au), (b) níquel (Ni) e (c) cobre (Cu) (25°C, 230 rpm, 5 horas). ....	44
Figura 9 - Percentual de remoção dos metais: (a) ouro (Au), (b) níquel (Ni) e (c) cobre (Cu). ....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações e quantidades de ouro (Au), níquel (Ni), cobre (Cu) e estanho (Sn) nos contactores e nas soluções lixiviadas com água régia.....	36
Tabela 2 - Características do licor de lixiviação.....	39
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos estimados para adsorção de ouro (Au), níquel (Ni) e cobre (Cu). .....	43
Tabela 4 - Parâmetros de equilíbrio para adsorção de ouro (Au), níquel (Ni) e cobre (Cu). ...	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS – Acrilonitrilo Butadieno Estireno  
ANATEL – Agência Nacional de Telecomunicações  
ARE(%) – Erro Médio Relativo  
b – Constante de dessorção do modelo de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ )  
CA – Carvão Ativado  
 $C_{AR}$  – Concentração de metal obtido a partir da lixiviação com água régia ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $C_e$  – Concentração de metal na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $C_f$  – Concentração final de metal na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $C_0$  – Concentração inicial de metal na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $C_t$  – Concentração de metal na fase líquida no tempo ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $C_{tio}$  – Concentração de metal obtido a partir da lixiviação com tioureia ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
DRX – Difração de Raios-X  
EDS – Espectroscopia Dispersiva de Raios-X  
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier  
HIPS – Poliestireno de Alto Impacto  
 $k_1$  – Coeficiente cinético de pseudoprimera ordem ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $k_2$  – Coeficiente cinético de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )  
 $k_F$  – Constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ )  
 $k_L$  – Constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )  
m – Massa de adsorvente (g)  
MCD – Microprocessadores de Computador Descartados  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
MMA – Ministério do Meio Ambiente  
NBR – Norma Brasileira  
PC – Policarbonato  
PCIs – Placas de Circuito Impresso  
PMMA – Polimetilmetacrilato  
PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos  
pH – Potencial Hidrogeniônico  
 $\text{pH}_{ZPC}$  – Ponto de carga zero  
PP – Polipropileno  
PPO – Pseudoprimera Ordem  
PSO – Pseudossegunda Ordem  
 $q_1$  – Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudoprimera ordem ( $\text{mg g}^{-1}$ )  
 $q_2$  – Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudossegunda ordem ( $\text{mg g}^{-1}$ )  
 $q_e$  – Capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )  
 $q_m$  – Máxima capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )  
 $q_t$  – Capacidade de adsorção no tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ )  
QTN – Quitina  
QTSN – Quitosana  
R% – Percentual de metal extraído dos contactores (%)  
REEE – Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos  
 $R_L$  – Fator de equilíbrio  
rpm – Rotações por minuto  
TCR – Tanino de Caqui Reticulado  
UNEP – Programa Ambiental das Nações Unidas  
V – Volume da solução (L)

$1/n$  – Fator de heterogeneidade

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Resíduos eletroeletrônicos</b> .....	<b>17</b>
3.1.1	Telefones celulares .....	18
<b>3.2</b>	<b>Lixiviação de metais de resíduos eletroeletrônicos</b> .....	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>Adsorção</b> .....	<b>21</b>
3.3.1	Aspectos gerais.....	21
3.3.2	Cinética de adsorção.....	22
3.3.3	Equilíbrio de adsorção.....	24
3.3.4	Materiais adsorventes.....	26
<b>3.4</b>	<b>Estudos de adsorção de metais a partir de lixiviados</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Obtenção das baterias e contactores de telefones celulares</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos contactores</b> .....	<b>29</b>
<b>4.3</b>	<b>Extração com tioureia</b> .....	<b>29</b>
<b>4.4</b>	<b>Adsorventes utilizados</b> .....	<b>30</b>
<b>4.5</b>	<b>Experimentos cinéticos</b> .....	<b>30</b>
<b>4.6</b>	<b>Experimentos de equilíbrio</b> .....	<b>31</b>
<b>4.7</b>	<b>Modelos cinéticos e de equilíbrio</b> .....	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>33</b>
<b>5.1</b>	<b>Características dos contactores</b> .....	<b>33</b>
<b>5.2</b>	<b>Extração com tioureia</b> .....	<b>37</b>
<b>5.3</b>	<b>Cinética de adsorção</b> .....	<b>39</b>
<b>5.4</b>	<b>Isotermas de equilíbrio</b> .....	<b>44</b>
<b>5.5</b>	<b>Percentual de remoção</b> .....	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>51</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>52</b>
	<b>ANEXO</b> .....	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os produtos eletrônicos que, à primeira vista, são equipamentos inofensivos, desenvolvidos para nos trazerem comodidade e conforto, podem gerar graves danos econômicos, sociais e ambientais, desde a sua produção até o seu descarte. Segundo estimativas do Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP), a quantidade de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) gerada mundialmente varia entre 20 a 50 milhões de toneladas a cada ano, aumentando três vezes mais rápido do que outros resíduos urbanos (HUANG et al., 2009). Se a geração de REEE não for controlada, em 2017 o volume de REEE no planeta aumentará cerca de 30% (SPITZCOVSKY, 2013; StEP, 2015).

Devido ao crescimento populacional, a geração de REEE é um dos principais desafios da sociedade, especialmente em países subdesenvolvidos, como o Brasil, onde são observadas alterações nos padrões de consumo, intensa urbanização e conseqüentemente o surgimento de discussões que envolvam as questões ambientais, bem como destinação correta dos resíduos e consumo excessivo. Assim, os REEE estão entre as categorias com maior crescimento mundial, apresentando elevada toxicidade, fazendo-se necessário o desenvolvimento de providências para a grande quantidade de resíduos, a fim de evitar danos ambientais (ZUCCHERATTE, 2013).

Os telefones celulares destacam-se entre estes resíduos, pela velocidade crescente com que esses aparelhos tornam-se obsoletos devido à diminuição do seu tempo de vida útil, que tem sido motivada pelo desenvolvimento de modelos mais leves e atraentes, com novos e melhores serviços. Acredita-se que os usuários substituem seus aparelhos velhos por novos em um período inferior a três anos (JING-YING et al., 2012; PALMIERI et al., 2014). As baterias de telefones celulares representam um problema e uma oportunidade para a sociedade, devido ao volume crescente de sua geração e ao seu conteúdo, pois possuem metais tóxicos e valiosos, incluindo ouro, níquel e cobre em sua composição (WIDMER et al., 2005).

Assim, uma gestão sustentável é necessária para recuperar os metais valiosos e minimizar os impactos ambientais gerados. Geralmente, a reciclagem de baterias de telefones celulares envolve o processamento mecânico seguido de processos hidrometalúrgicos (CALGARO et al., 2015). Em processos hidrometalúrgicos, os metais são lixiviados a partir da matriz sólida para a solução e depois, recuperados a partir de meios aquosos (CORTÊS et al., 2015). Após a lixiviação, faz-se a recuperação dos metais e a purificação da solução lixiviada, onde vários métodos podem ser utilizados, tais como: extração por solvente, troca iônica, precipitação, cementação, eletro-obtenção e adsorção. A eletro-obtenção, por exemplo, é utilizada para concentrações de metais na ordem de  $g L^{-1}$ . Porém a recuperação total dos metais

é difícil, gerando soluções com concentração de metais na ordem de  $\text{mg L}^{-1}$ . Neste caso, a adsorção é a operação mais indicada para recuperar os metais e purificar a solução lixiviada (TUNCUK et al., 2012).

O adsorvente mais utilizado industrialmente é o carvão ativado, entretanto uma das principais desvantagens é o seu alto custo. Desta forma, muitos adsorventes alternativos vêm ganhando destaque na literatura, incluindo a quitina e a quitosana. A quitina e a quitosana são biopolímeros naturais obtidos a partir de resíduos da indústria pesqueira, que contém atrativos grupos funcionais em sua estrutura, capazes de interagir com os metais (ZHANG et al., 2016). O uso de quitina e quitosana como adsorventes são comuns em soluções sintéticas, mas, há poucos estudos que utilizam esses materiais como adsorventes em lixiviados reais.

Deste modo, o presente trabalho é de grande importância no âmbito ambiental, pois os custos para reciclagem de REEE continuam altos, a legislação ainda não responsabiliza totalmente os fabricantes pela destinação correta dos resíduos ao final de sua vida útil, e a maioria dos consumidores desconhece como proceder com os equipamentos que não utilizam mais. Sendo assim, faz-se eminente a necessidade de se desenvolver rotas circulares para a recuperação e reutilização de todos os elementos para garantir a sua disponibilidade para as gerações futuras.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a adsorção de metais (Au, Cu e Ni) presentes em soluções lixiviadas de contactores de telefones celulares.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Obter e caracterizar os contactores;
- Realizar a extração dos metais contidos nos contactores;
- Caracterizar a solução lixiviada;
- Estudar a cinética de adsorção dos metais utilizando carvão ativado, quitina e quitosana como adsorventes;
- Estudar o equilíbrio de adsorção dos metais utilizando carvão ativado, quitina e quitosana como adsorventes.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Resíduos eletroeletrônicos**

O crescimento populacional associado ao aumento dos processos de industrialização e as mudanças dos padrões de consumo da população, vêm provocando um aumento na geração de resíduos (NASCIMENTO, 2007). A facilidade na aquisição de produtos eletroeletrônicos tem aumentado consideravelmente a geração destes resíduos. Este é um dos desafios com que se defronta a sociedade moderna, principalmente em países emergentes, onde são observadas significativas alterações em suas características, resultantes dos modelos de desenvolvimento adotados e da mudança nos padrões de consumo (SELPIS et al., 2012).

No cenário mundial, a geração de REEE representa um problema de ordem global. De acordo com o Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP), mundialmente, são gerados de 20 a 50 milhões de toneladas de REEE a cada ano, aumentando três vezes mais rápido do que outros resíduos urbanos (HUANG et al., 2009). Em 2012, Estados Unidos foi o país que mais gerou REEE no mundo, alcançando 9,4 milhões de toneladas, seguido pela China que gerou em torno de 7,25 milhões de toneladas. E, segundo estimativas, se a geração de REEE não for controlada, em 2017 o volume de REEE no planeta aumentará cerca de 30% (SPITZCOVSKY, 2013; StEP, 2015). O Brasil gera aproximadamente 680 mil toneladas de REEE anualmente (FEAM, 2013), sendo o maior gerador de REEE entre os países subdesenvolvidos (PNUMA, 2013). A perspectiva para 2014 era que o Brasil gerasse cerca de 1,1 milhões de toneladas de REEE, aumentando para 1,247 milhões de toneladas em 2015 (ABDI, 2012).

Alguns dos materiais que compõem os resíduos podem ser reciclados e recuperados, tais como ouro, platina e prata. Entretanto, há outros metais como o chumbo, mercúrio e cádmio, que podem afetar o meio ambiente, representando risco à biodiversidade e a população, através de contaminação das águas e lençóis freáticos (ROBINSON, 2009).

O aumento desenfreado da geração de resíduos estimulou a sociedade e o governo a discutirem meios para o manejo da alocação e reciclagem dos mesmos. No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) é um marco no avanço do país em relação aos principais problemas ambientais decorrentes do manejo inadequado de resíduos sólidos. A Lei nº 12305/2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluindo os perigosos, às responsabilidades dos geradores

e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis. Esta lei prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos.

Vale ressaltar que a legislação tem como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos (aquilo que tem valor econômico e pode ser reciclado ou reaproveitado), e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (aquilo que não pode ser reciclado ou reutilizado) (BRASIL, 2010).

Em abril de 2013, foi publicada a norma técnica NBR 16156 - Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos - Requisitos para atividade de manufatura reversa, que estabelece requisitos para proteção ao meio ambiente e para o controle dos riscos de segurança e saúde no trabalho e na atividade de manufatura reversa de resíduos eletroeletrônicos. A referida norma instaura também requisitos específicos relacionados à responsabilidade por substâncias perigosas, à rastreabilidade dos resíduos recebidos, e ao balanço de massa até a disposição (ABNT, 2013).

Portanto, essa nova política ambiental estimula à implantação de plantas industriais destinadas a reciclagem de resíduos tecnológicos. Os estudos de Groot e Pistorius (2008) sugerem que os esforços para uma reciclagem sustentável devem focar principalmente nos metais, como ouro e estanho, seguido por níquel, cobre e chumbo.

### 3.1.1 Telefones celulares

Em todo o mundo, bilhões de pessoas estão usando telefones celulares como dispositivos de comunicação, não sendo apenas um artigo de luxo pessoal ou um complemento para telefones tradicionais, mas sim como um meio primário de comunicação. Nesse novo padrão de consumo, os telefones celulares destacam-se entre os geradores de REEE, pois devido ao avanço tecnológico ocorre um aumento significativo na quantidade destes resíduos (MATTOS et al., 2008). A troca de aparelhos cada vez mais frequente, pelo rápido nível de inovação tecnológica e a obsolescência programada tem deixado crítico esse quadro a nível global. Estima-se que os consumidores substituem os aparelhos velhos por novos em um período inferior a três anos, representando cerca de 100 milhões de celulares descartados por ano mundialmente (MATTOS et al., 2008; YAMANE et al., 2011).

Devido ao elevado crescimento da produção e consumo destes aparelhos, faz-se necessário avaliar e compreender os impactos ambientais gerados pelos metais perigosos encontrados nos mesmos e a possibilidade de reciclagem destes resíduos (JING-YING et al.,

2012). Segundo estudos, a maioria dos telefones celulares obsoletos acabam em aterros sanitários ou em incineradores onde liberam substâncias tóxicas como o mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (As) e dioxinas (KASPER et al., 2011b).

Além das substâncias nocivas, há uma perda econômica de potenciais matérias-primas secundárias que constituem os aparelhos, como o plástico e os metais raros e preciosos, especialmente ferro (Fe), cobre (Cu), níquel (Ni), estanho (Sn), cobalto (Co), índio (In), antimônio (Sb), ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt) e paládio (Pd). Por conseguinte, é evidente que a reciclagem de materiais a partir de resíduos de celulares torna-se um desafio, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico (PALMIERI et al., 2014).

As principais peças dos telefones celulares são: uma carcaça polimérica, uma placa de circuito impresso (PCI), uma tela, um teclado e uma bateria. As carcaças geralmente são feitas de polímeros termoplásticos, tais como o polipropileno (PP), poliestireno de alto impacto (HIPS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC) e PC/ABS combinadas (PALMIERI et al., 2014).

As PCIs dos celulares, assim como dos outros REEes, são compostas por materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos (KASPER et al., 2011a). Segundo Yamane et al. (2011), as PCIs de celulares são compostas por 63% de metais, 24% de cerâmicos e 13% de polímeros. A tela e o teclado geralmente são feitos de polimetilmetacrilato (PMMA). A bateria dos celulares contém elementos como níquel, lítio, cobalto, zinco, cádmio e cobre. Alguns pesquisadores têm estudado este processo avaliando o consumo para encontrar métodos que visem à diminuição do impacto ambiental, como a recuperação de metais raros e preciosos presentes nos telefones celulares (KASPER et al., 2011a; JING-YING et al., 2012).

A reciclagem destes resíduos é fundamental devido à escassez de recursos naturais associada ao crescente desenvolvimento de consumo. No Brasil, o risco associado ao descarte inadequado das baterias de telefones celulares tem aumentado em decorrência da falta de informação sobre a disposição, aliada a explosão da comercialização. Segundo a ANATEL, Agência Nacional de Telecomunicações, há no país mais de 179 milhões de aparelhos celulares em funcionamento e, de acordo com estimativas do Ministério do Meio Ambiente - MMA, 11 toneladas de baterias são descartadas anualmente. Por estes resíduos conterem elementos nocivos devem ser acondicionados de forma segura ou receber algum outro destino industrial (HORI, 2010; SOUZA et al., 2005).

### 3.2 Lixiviação de metais de resíduos eletroeletrônicos

Processos hidrometalúrgicos têm sido empregados na recuperação de metais a partir de REEE, e uma das etapas que constitui este processo é a lixiviação (CALGARO et al., 2015). Os metais estão presentes na forma nativa e/ou como ligas e normalmente é necessária uma lixiviação oxidativa para a extração (TUNCUK et al., 2012).

De acordo com Geankoplis (1993) a lixiviação consiste na extração de um componente solúvel por meio de um solvente. O sólido e o solvente são colocados em contato, de modo que o soluto ou solutos difundam do sólido para o solvente, separando os componentes que originalmente constituíam o sólido. Os agentes lixiviantes mais comuns na recuperação de REEE são água régia, cianeto, tiourea e tiosulfato (YAZICI; DEVECI, 2015).

Para a extração de metais preciosos, principalmente o ouro, a lixiviação tradicionalmente usada é a água régia (mistura do ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 3:1 P.A) (CALGARO et al., 2015), devido à rápida taxa de dissolução (JING-YING et al., 2012). Porém, a recuperação de metais por lixiviação com água régia é aplicada apenas na pesquisa experimental, pois, em escalas industriais é arriscada devido à alta toxicidade, forte poder oxidativo e corrosão dos equipamentos. Além disso, a elevada geração de águas ácidas produzidas pela lixiviação com água régia torna o processo industrialmente inviável (JING-YING et al., 2012).

Outra alternativa para a lixiviação de metais é o cianeto, amplamente usado na dissolução de ouro de minérios, por ser uma operação de baixo custo (CAMELINO et al., 2015). No entanto, esse método é altamente tóxico e gera águas residuais de cianeto, o que pode levar a um dano grave para as pessoas e o meio ambiente (SEPÚLVEDA et al., 2010), se não tratado e descartado corretamente na natureza (JING-YING et al., 2012).

Por conta destes lixiviantes serem altamente tóxicos e prejudiciais, estão surgindo alternativas para substituí-los. Alguns autores como, Gurung et al. (2013), Tripathi et al. (2012), Ha et al. (2010) vêm investigando a dissolução de metais preciosos utilizando tiosulfato e tiourea. O tiosulfato tem vantagens, como elevada seletividade para metais preciosos, baixo impacto ambiental, baixo custo, não apresentando toxicidade e corrosividade (CALGARO et al., 2015). A desvantagem do seu uso é a oxidação de tiosulfato, o que conduz a um elevado consumo de reagentes durante a operação (JINSHAN et al., 2012). A tiourea vem ganhando espaço nas pesquisas pelo seu baixo impacto ambiental, sua seletividade, rápida cinética de dissolução e por ser economicamente viável (CALGARO et al., 2015). Sua única desvantagem quando comparada a outros lixiviantes é a sua baixa estabilidade (CALGARO et al., 2015).

Camelino et al. (2015), estudaram a lixiviação de ouro de placas de circuito impresso (PCIs) utilizando dois agentes lixiviantes: o tiosulfato de amônia em meio básico e a tioureia em solução de ácido sulfúrico. Na lixiviação com tiosulfato de amônia, a dissolução do ouro foi altamente dependente da concentração. Com uma concentração de  $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , foi alcançado um comportamento de dissolução de 70% em um tempo de duas horas. A dissolução do ouro usando soluções de tioureia ácida mostrou um rendimento de 40% com uma concentração de tioureia de  $24 \text{ g L}^{-1}$ . Sob as condições estudadas, os resultados indicam que o tiosulfato de amônia foi mais eficiente do que a tioureia ácida na dissolução do ouro.

Jing-ying et al. (2012) analisaram a extração de ouro e prata das placas de circuito impresso (PCIs) de resíduos de telefones celulares, usando a tioureia como uma alternativa para a lixiviação convencional com cianeto. Para atingir o objetivo do estudo, foram investigadas as influências do tamanho da partícula, concentração de tioureia, concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e temperatura, sobre a lixiviação do ouro e da prata a partir de resíduos celulares. A solução contendo  $24 \text{ g L}^{-1}$  de tioureia e 0,6% de concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  foi a mais adequada para a lixiviação de ouro e prata. Sob estas condições, 90% do ouro e 50% da prata foram lixiviados em um tempo de duas horas.

Após a lixiviação, os metais preciosos e/ou tóxicos encontram-se em fase líquida e necessitam ser removidos a fim de recuperá-los e purificar a solução. Vários métodos podem ser utilizados para a recuperação destes metais, tais como: extração por solvente, troca iônica, precipitação, cementação e eletro-obtenção e adsorção (TUNCUK et al., 2012). Quando as concentrações de metais nos lixiviados são suficientemente baixas, a adsorção é a operação mais indicada.

### **3.3 Adsorção**

#### **3.3.1 Aspectos gerais**

Adsorção é uma operação unitária que envolve preferencialmente transferência de massa. Quando as moléculas contidas em um fluido (adsorbato) entram em contato com um sólido (adsorvente), uma força de atração entre o sólido e as moléculas do fluido provocam sua fixação na superfície do sólido (GOMIDE, 1980). A adsorção é considerada um fenômeno complexo, no qual a intensidade das forças de atração depende da natureza e superfície do adsorvente, adsorbato, de suas interações e das condições da operação (temperatura, pH, agitação, relação adsorbato/adsorvente) (GOMIDE, 1980; HAGHSERESHT et al., 2002). A

atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os sítios ativos ou até que as condições da superfície (pH, forças iônicas) sejam alteradas de modo a reduzir as forças de atração (GOMIDE, 1980).

A operação de adsorção é classificada em dois tipos: a adsorção química e adsorção física. Na adsorção química ou quimissorção ocorrem ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido, ocasionando geralmente (mas não tão somente) as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade considerável de energia (RUTHVEN, 1997).

Na adsorção física, a interação molecular é causada por forças de Van der Waals e/ou interações eletrostáticas. As energias que são liberadas são baixas e atingem rapidamente o equilíbrio. Na fisissorção, normalmente ocorre a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1997). Apesar destes aspectos gerais, a principal diferença entre a adsorção física e química é a troca ou não de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato.

A adsorção surge como um método alternativo para ser aplicado na reciclagem de REEE, sendo uma operação unitária capaz de captar íons e moléculas de meios aquosos, principalmente em concentrações na faixa de  $\text{mg L}^{-1}$ . Destaca-se como uma operação de separação com alta seletividade em nível molecular, baixo custo, facilidade de implantação e operação e alta eficiência (WON et al., 2014). O adsorvente mais utilizado industrialmente é o carvão ativado. Ele se destaca pela sua alta área superficial e porosidade, entretanto uma das principais desvantagens é o seu alto custo de obtenção, o que limita a aplicação (ASADULLAH et al., 2010). Desta forma, o emprego de adsorventes alternativos como a quitina e a quitosana, tem sido evidenciado, pois estes são materiais abundantes com um bom custo benefício.

Segundo Dodson et al. (2015), a adsorção com adsorventes sustentáveis é uma tecnologia-chave para a recuperação de metais preciosos a partir de meios aquosos e processos de hidrometalurgia. Estes adsorventes destacam-se, pois, possuem fácil manuseio, elevadas taxas de adsorção do metal, alta eficiência e curto tempo de processo.

### 3.3.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético é de extrema importância para a adsorção. A cinética nos fornece importantes parâmetros como os fatores que influenciam a taxa de adsorção bem como a

velocidade em que acontecem (DOTTO; PINTO, 2011). Os estudos de cinética são fundamentais para determinar as condições ideais para se alcançar a eficiência no sistema, o qual pode ser influenciado diretamente pelas características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, massa molar, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) bem como da solução (pH, temperatura e concentração) (SCHIMMEL, 2008).

Para um melhor estudo sobre o comportamento cinético de adsorção, as curvas experimentais geralmente são ajustadas a modelos da literatura, tais como, o de pseudoprimeira ordem (PFO), pseudossegunda ordem (PSO) e Elovich.

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi proposto inicialmente por Lagergren no ano de 1898, baseado na lei de resfriamento de Newton. Este modelo assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expressa de acordo com a Equação 1 (QIU et al., 2009):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

onde  $q_1$  é o valor da capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k_1$  é a constante cinética de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

O modelo cinético de pseudossegunda ordem é geralmente adequado em processos de adsorção química (SKODRAS et al., 2008). Este modelo pode ser representado de acordo com a Equação 2 (QIU et al., 2009):

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (2)$$

em que  $q_2$  é o valor teórico da capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtido através do modelo de pseudossegunda ordem e  $k_2$  é a constante cinética do referido modelo ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Quando os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida, e a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é um dos mais usados, e é representado na Equação 3 (WU et al., 2009):

$$qt = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (3)$$



onde 'a' é a taxa inicial devido  $(dq/dt)=a$ , quando  $qt=0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) e 'b' é a constante de dessorção do modelo de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ ), que indica a extensão da cobertura da superfície.

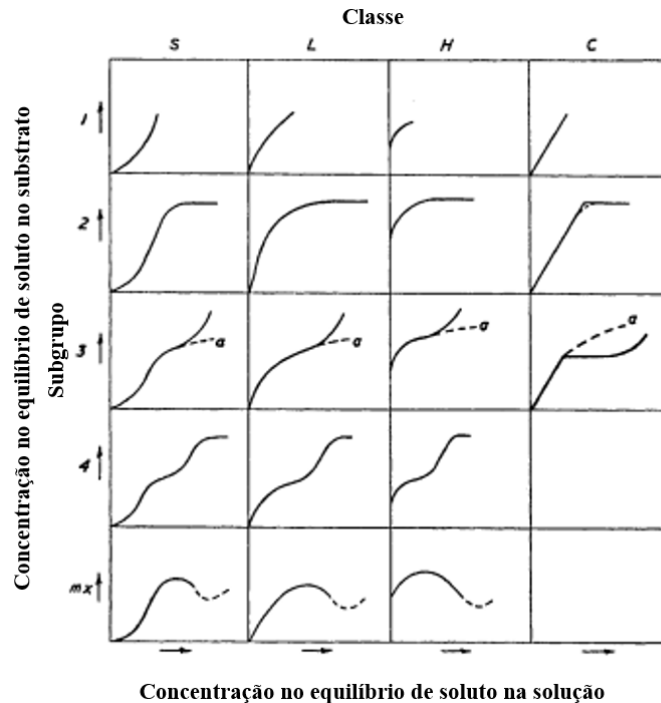
### 3.3.3 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção são importantes na compreensão do mecanismo da adsorção, possibilitando descrever os estados de equilíbrio de um sistema. De acordo com Geankoplis (1993), a isoterma de adsorção é a relação do equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Na adsorção, o pH, a temperatura e o tipo de material adsorvente influenciam e definem a forma da isoterma (GEANKOPLIS, 1993).

Giles et al. (1960) dividiu as isotermas em quatro classes principais, de acordo com a natureza inicial da curva que descreve a isoterma, e as variações de cada classe foram divididas em subgrupos, com base nas formas das partes superiores das curvas, conforme a Figura 1. Os pesquisadores nomearam as quatro principais classes de isotermas como sendo S e L (Isotermas do tipo de Langmuir), H (elevada afinidade) e C (constante de partição). Foi verificado que as curvas do tipo  $L_2$  ocorrem na maioria dos casos de adsorção em que se trabalha com soluções diluídas.

Para melhorar o design de um sistema de adsorção a fim de recuperar metais em solução, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva equilíbrio. Existem vários modelos disponíveis de isotermas utilizados para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Langmuir e Freundlich (WON et al., 2014).

Figura 1 - Sistema de classificação de isotermas.



Fonte: (Adaptado de GILES et al., 1960, p. 3974).

O modelo de isoterma de Langmuir, conforme a Equação 4, considera uma adsorção em monocamada sobre superfície homogênea, onde os sítios de ligação possuem a mesma afinidade e energia (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

em que  $q_m$  é a máxima capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Um aspecto importante do modelo de Langmuir é o fator de equilíbrio,  $R_L$  (Equação 5):

$$R_L = \frac{1}{1 + (k_L C_e)} \quad (5)$$

para  $R_L = 1$ , a isoterma é linear,  $0 < R_L < 1$  indica um processo favorável e,  $R_L = 0$  indica um processo irreversível.

A isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em superfície heterogênea e que a quantidade de adsorbato adsorvido aumenta infinitesimalmente com um aumento da concentração (FREUNDLICH, 1906) (Equação 6):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

em que  $k_F$  é a constante de Freundlich  $((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$  e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade.

### 3.3.4 Materiais adsorventes

Um dos fatores de grande importância para se obter um sistema de adsorção eficiente é a escolha do adsorvente, no qual algumas características devem ser levadas em consideração, tais como: área superficial específica, densidade, tamanho de partículas, resistência mecânica, disponibilidade, custo, capacidade de adsorção, etc. (BANDEIRA, 2007).

O adsorvente mais utilizado industrialmente é o carvão ativado, obtido a partir de materiais com elevado teor de carbono, por exemplo, casca de coco, carvão mineral e osso (AKSU, 2005). O carvão ativado apresenta uma estrutura porosa bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada essencialmente com a distribuição do tamanho de poros, área superficial e volume de poros (YANG; QIU, 2011).

Altenor et al. (2009) descrevem o carvão ativado como um importante material para adsorção de moléculas, porém sua desvantagem é seu alto custo. Assim, a aplicação de biopolímeros como a quitina e a quitosana vêm ganhando destaque na literatura como materiais alternativos e com bom custo benefício para a adsorção.

A quitina é o segundo biopolímero mais abundante na natureza e é extraída de casca de crustáceos como camarões e caranguejos (WAN NGAH et al., 2011). É um biopolímero biodegradável e renovável, possui um baixo custo, o que facilita seu uso. Possui grupos hidroxila e N-acetil em sua estrutura, que são capazes de se ligar com alguns íons metálicos em meio aquoso (DOTTO et al., 2013; DOTTO et al., 2015a).

A quitosana é um polissacarídeo natural obtido a partir da desacetilação da quitina e pode ser utilizada como um adsorvente devido a presença de grupos amino e hidroxila, os quais servem como sítios ativos (WAN NGAH et al., 2011). De acordo com Dodson et al. (2015), a grande vantagem da utilização da quitosana em meio ácido para a adsorção de metais preciosos

é que os sítios ativos da quitosana são facilmente protonados, acentuando as forças eletrostáticas.

### 3.4 Estudos de adsorção de metais a partir de lixiviados

Cortês et al. (2015) estudaram a bioadsorção de ouro a partir de soluções lixiviadas de microprocessadores de computador descartados (MCD), sendo utilizada a quitina como bioadsorvente. Os componentes dos MCD foram lixiviados usando soluções de tioureia e, duas rotas foram testadas para recuperar o ouro a partir destas soluções: bioadsorção e precipitação seguida por bioadsorção. Para cada uma das rotas, a bioadsorção foi avaliada mediante a cinética, equilíbrio e aspectos termodinâmicos. Para ambas as rotas, o modelo de ordem geral foi adequado para representar o comportamento cinético e, o equilíbrio foi bem representado pelo modelo BET. A bioadsorção de ouro em quitina foi um processo espontâneo, favorável e exotérmico. Verificou-se que a precipitação seguida por bioadsorção foi mais eficiente para a recuperação de ouro, uma vez que os outros compostos foram removidos da solução lixiviada na etapa de precipitação. Usando esta rota, cerca de 80% do ouro foi recuperado, utilizando 20 g L<sup>-1</sup> de quitina a 298 K durante um tempo de 4 h.

Gurung et al. (2013) evidenciaram um método para integrar tratamento hidrometalúrgico de placas de circuito impresso (PCIs) de telefones celulares com adsorção por bioadsorventes. O material adsorvente utilizado foi o pó de tanino de caqui tratado com ácido para se obter um gel de tanino de caqui reticulado (gel de TCR). O gel TCR foi estável para utilização direta no licor de lixiviação o qual continha Ag, Au, Fe, Cu, Ni, Zn e Pb. A recuperação de Au e Ag atingiu 100%, enquanto que, a recuperação de outros metais presentes foi menor que 20%. A Ag e o Au também foram reduzidos à forma metálica sobre o gel de TCR, uma vantagem adicional desta operação de adsorção.

Chen et al. (2011) analisaram a adsorção de ouro e cobre nos bioadsorventes, sericina e quitosana. Análises químicas e espectroscópicas mostraram que ambos os adsorventes são ricos em grupos alquila, carboxila, amida, carbonila e amina, os quais desempenharam um papel ativo na adsorção. O experimento mostrou que o ouro foi adsorvido pelos grupos amida da sericina, enquanto ouro e cobre foram adsorvidos pelos grupos amina da quitosana, através de interações de carga e complexação. A quitosana apresentou uma capacidade mais elevada e maior afinidade para adsorção de ouro em comparação com a sericina. Porém, a sericina apresentou uma melhor capacidade de seletividade ( $Se_{Au} > 2,4$ ) comparada a quitosana. Sendo assim, foi possível recuperar o ouro com 99,5% de pureza utilizando-se sericina e, utilizando-

se quitosana pode-se chegar a 99%. Por meio do estudo conclui-se que a sericina e a quitosana são bioissorventes de bom custo benefício, altamente eficientes e com bom potencial para a recuperação de metais preciosos em processos hidrometalúrgicos.

Para que a adsorção seja eficiente para recuperação de metais, é fundamental a investigação dos parâmetros e comportamentos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos envolvidos no processo. Observando-se os estudos citados acima, pode-se verificar a importância de pesquisas sobre a recuperação de ouro, cobre e níquel de soluções lixiviadas de contactores de telefones celulares utilizando quitina, quitosana e carvão ativado.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Obtenção das baterias e contactores de telefones celulares

As baterias de telefones celulares foram obtidas em pontos de coleta na cidade de Santa Maria – RS. Os contactores foram extraídos de diferentes marcas e modelos de baterias de telefones, com o auxílio de um alicate pequeno, a fim de quantificar os metais constituintes.

### 4.2 Caracterização dos contactores

Os contactores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL, JSM 6060, JAPÃO), espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) (JEOL, JSM 5800, JAPÃO), análise de infravermelho (FTIR) (SHIMADZU, IR PRESTIGE 21) e difração de raios-X (DRX) (RIGAKU, MINIFLEX 300).

Os metais presentes nos contactores foram quantificados por extração com água régia (HCl e HNO<sub>3</sub> P.A. 3:1) em batelada a 90°C, utilizando 1 g de amostra. Utilizou-se uma razão sólido:líquido de 1g:50mL, tempo de lixiviação de 180 min, sob agitação de aproximadamente 100 rpm. A concentração dos metais foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AGILENT, 240 FS AA, EUA) (CALGARO et al., 2015).

### 4.3 Extração com tioureia

A lixiviação foi realizada em um balão volumétrico de 1000 mL, utilizando um agitador magnético a uma velocidade de 100 rpm e temperatura de 25°C. Foram adicionados 20 g de contactores, 20 g de tioureia (SIGMA-ALDRICH), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) até que o pH atingisse 1 e 10 g de sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). O tempo de lixiviação foi de 30 min (CÔRTEZ et al., 2015) e a relação sólido-líquido foi de 20g:1000mL. A solução lixiviada foi filtrada, diluída com água deionizada à faixa de concentração apropriada e a concentração de metais, determinada por espectrometria de absorção atômica (AGILENT, 240 FS AA, EUA). Os percentuais de metais extraídos dos contactores (R) foram determinados pela Equação 6:

$$R = \frac{C_{\text{tio}}}{C_{\text{AR}}} 100 \quad (6)$$

onde,  $C_{\text{tio}}$  é a concentração de metal obtido a partir da lixiviação com tiourea ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_{\text{AR}}$  é a concentração de metal obtido a partir da lixiviação com água régia ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 4.4 Adsorventes utilizados

Os biopolímeros quitina e quitosana, e o carvão ativado (VETEC, BRASIL) foram utilizados como adsorventes. A quitina (grau de desacetilação de  $45 \pm 1\%$ ), e a quitosana (grau de desacetilação de  $85 \pm 1\%$ ) foram obtidas a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) (MOURA et al., 2015). Todos os adsorventes apresentaram tamanho de partícula menor que  $100 \mu\text{m}$ . As características detalhadas destes materiais estão apresentadas em trabalhos anteriores desenvolvido por este grupo de trabalho. Cortês et al. (2015) estudaram as características da quitina, a qual apresentou um ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) de 5,4, área superficial de  $4,0 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume de poros de  $5,0 \pm 0,2 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$  e raio de poro de  $14,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$ . Dotto et al. 2015b, encontraram uma área superficial de  $2,2 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , porosidade de  $0,78 \pm 0,02\%$ , volume de poros de  $5,1 \times 10^{-6} \pm 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  e raio de poro de  $14,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$ . Piccin et al. (2011) estudaram as características da quitosana e encontraram uma área superficial de  $4,2 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume de poros de  $9,5 \times 10^{-6} \pm 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  e raio de poro de  $25,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$ .

#### 4.5 Experimentos cinéticos

Os estudos da cinética de adsorção foram realizados com três adsorventes: carvão ativado, quitina e quitosana. Os ensaios foram realizados em batelada em uma incubadora shaker (SOLAB, SL 222, BRASIL), com agitação de 250 rpm e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . O volume de solução foi de 20 mL e a massa dos adsorventes de 0,05 g. O tempo de contato investigado foi de 5, 20, 30, 60 e 120 min. Após os experimentos, a fase sólida foi separada por filtração (papel filtro Whatmann n° 40), a fase líquida diluída com água deionizada à faixa de concentração apropriada e a concentração de metais foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AGILENT, 240 FS AA, EUA). O percentual de recuperação de ouro, cobre e níquel (R%) e a capacidade de adsorção no tempo ( $q_t$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) foram calculadas de acordo com as Equações 7 e 8:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100 \quad (7)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (8)$$

onde,  $C_0$  é a concentração inicial de ouro, cobre e níquel na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_t$  é a concentração de ouro, cobre e níquel na fase líquida no tempo ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração final de ouro, cobre e níquel na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

#### 4.6 Experimentos de equilíbrio

Os ensaios de isotermas de adsorção foram realizados com três adsorventes: carvão ativado, quitina e quitosana. Os experimentos foram realizados em batelada em uma incubadora shaker (SOLAB, SL 222, BRASIL), com agitação de 250 rpm, por 5 h e temperatura de 25°C. O volume de solução foi de 10 mL e as massas dos adsorventes foram de 0,025 g, 0,05 g, 0,1 g, 0,3 g e 0,5 g. Ao final, o líquido foi filtrado (papel filtro Whatmann n° 40), diluído com água deionizada a faixa de concentração adequada, e a concentração de metais foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AGILENT, 240 FS AA, EUA). A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) foi determinada pela Equação 9:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (9)$$

onde,  $C_0$  é a concentração inicial de ouro, cobre e níquel na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de ouro, cobre e níquel na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

#### 4.7 Modelos cinéticos e de equilíbrio

A fim de melhor compreender a operação de adsorção ao longo do tempo, os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de PPO (Equação 1), PSO (Equação 2) e Elovich (Equação 3). Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir (Equação 4) e Freundlich (Equação 6).

Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio, foram estimados pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais utilizando regressão não linear. O método de estimação Quasi-Newton,



baseado na minimização da função mínimos quadrados, foi utilizado e, os cálculos foram realizados utilizando o software Statistic 9.1 (STATSOFT, EUA). A qualidade dos ajustes foi avaliada mediante ao coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e erro médio relativo (ARE) (EL-KHAIARY; MALASH, 2011).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Características dos contactores

A Figura 2 mostra os modelos de baterias de celulares utilizadas e os contactores das baterias. Foram selecionados dois tipos de modelos de baterias de telefones celulares (FIGURA 2 – (a)). Estes modelos foram selecionados, pois, são responsáveis por mais de 85% das baterias recolhidas nos pontos de coleta. Os contactores foram escolhidos para o estudo, pois é conhecido que contém ouro, que é um metal valioso (FIGURA 2 – (b)). Com base na diferença de massa (usando 50 baterias), verificou-se que os contactores representam cerca de 6% em massa em relação à massa total das baterias.

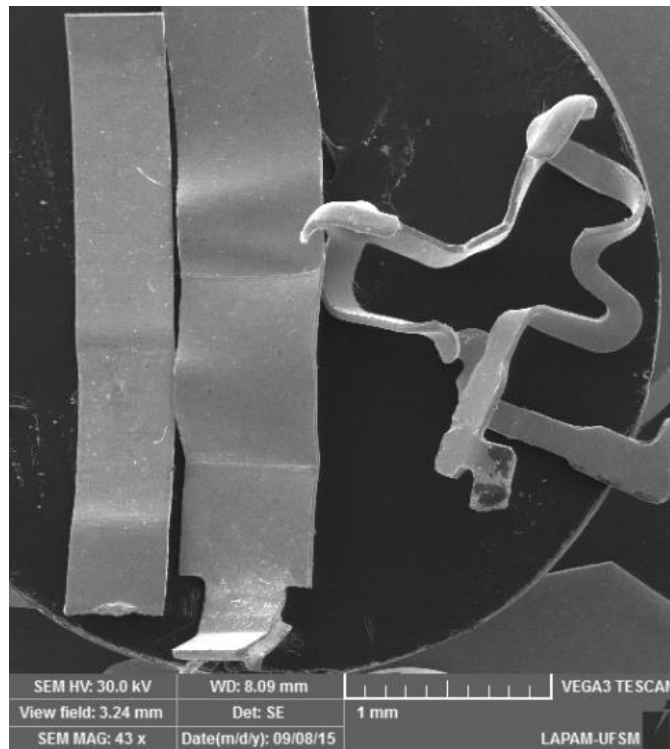
Figura 2 - Modelos de baterias utilizadas: (a) baterias de telefones celulares e (b) contactores das baterias.



Fonte: Elaborada pela autora.

A presença de elementos metálicos, nos contactores, foi identificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS), conforme mostram as Figuras 3 e 4.

Figura 3 - Imagem de MEV dos contactores de baterias de celulares – modelo A (esquerda) e modelo B (direita).

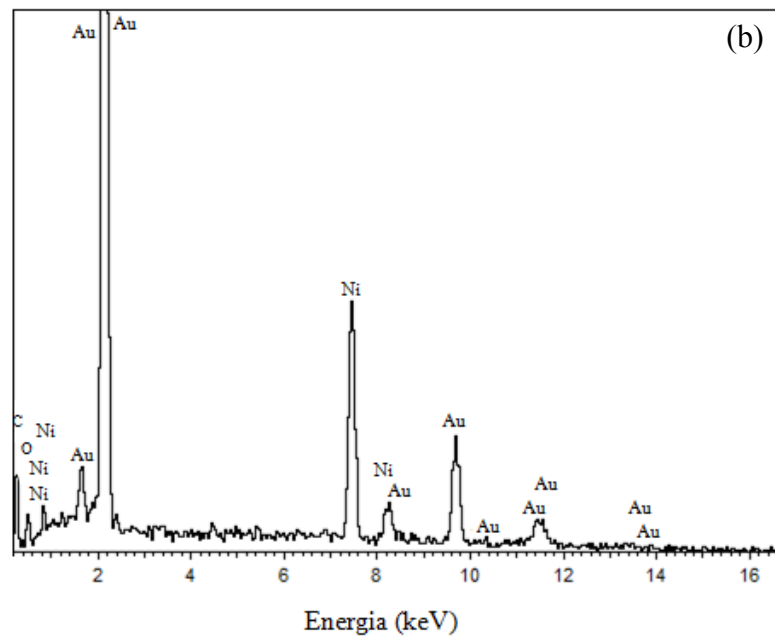
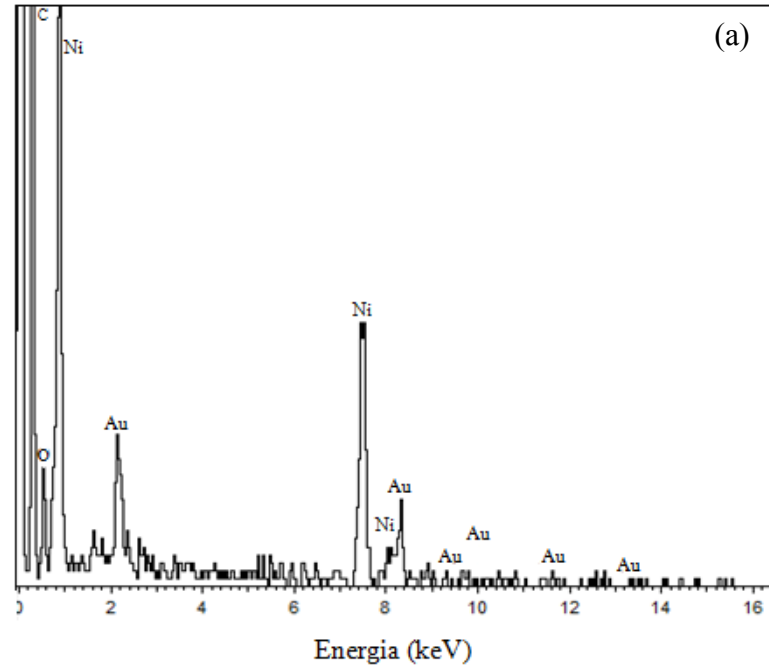


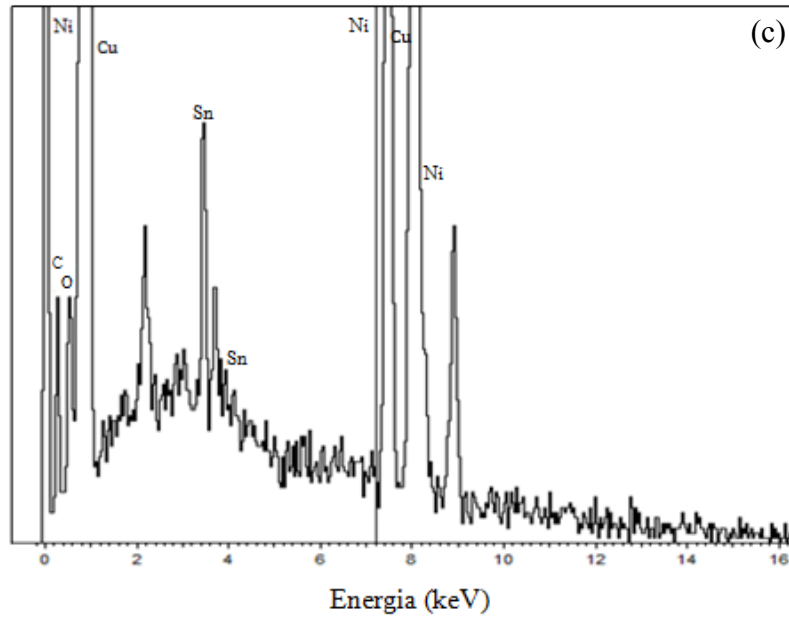
Fonte: Elaborada pela autora.

A imagem de MEV dos contactores do modelo A (esquerda) e o modelo B (à direita) são mostradas na Figura 3. Estas imagens confirmam que os contactores têm formas achatadas diferentes dependendo do modelo. Os metais presentes nos contactores foram identificados por EDS. Os contactores também foram lixados para identificar os elementos internos. Os espectros de EDS são apresentados na Figura 4. Os principais elementos encontrados na superfície externa dos contactores foram níquel (Ni) e ouro (Au) (FIGURA - 4 (a) e (b)). A Figura 4 - (c) mostra que a parte interna dos contactores contém cobre (Cu), níquel (Ni) e estanho (Sn).

Com os ensaios de lixiviação com água régia, foi possível determinar a quantidade de metais presentes nos contactores, assim como a sua concentração. A Tabela 1 apresenta as concentrações e quantidades de ouro, níquel, cobre, e estanho das soluções lixiviadas com água régia.

Figura 4 - EDS dos contactores de baterias de celulares: (a) e (b) elementos metálicos encontrados na superfície externa dos contactores, níquel (Ni) e ouro (Au); (c) elementos metálicos encontrados na superfície interna dos contactores, cobre (Cu), níquel (Ni) e estanho (Sn).





Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 1 - Concentrações e quantidades de ouro (Au), níquel (Ni), cobre (Cu) e estanho (Sn) nos contactores e nas soluções lixiviadas com água régia.

<b>Metal</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)*</b>	<b>mg de metal/ g contactor*</b>
<b>Au</b>	25,5 ± 0,3	1,5 ± 0,1
<b>Ni</b>	1517,5 ± 12,7	75,7 ± 1,2
<b>Cu</b>	17742,5 ± 150,5	836,1 ± 5,6
<b>Sn</b>	1757,0 ± 10,1	87,3 ± 1,0

\* média ± desvio padrão (n=3)

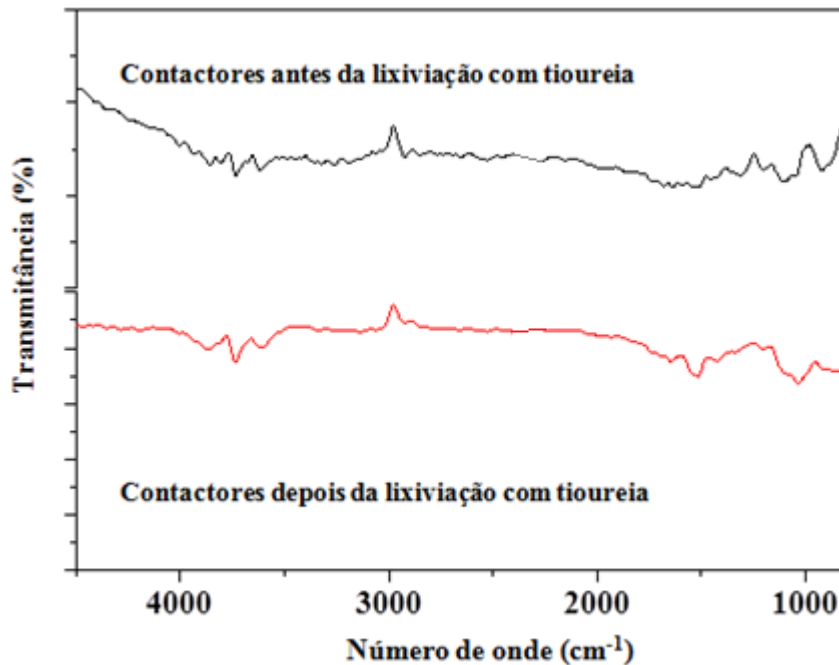
Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme a Tabela 1, verificou-se que os contactores são constituídos por 1,5 mg g<sup>-1</sup> de ouro, 75,7 mg g<sup>-1</sup> de níquel, 836,1 mg g<sup>-1</sup> de cobre e 87,3 mg g<sup>-1</sup> de estanho. Para efeito de comparação, placas de circuito impresso (PCI's) de telefones celulares apresentaram 0,88 mg g<sup>-1</sup> de ouro (PETTER et al., 2014). Os contactores de baterias de telefones celulares apresentam em sua composição, metais valiosos, o que torna tais resíduos uma fonte secundária para a obtenção destes metais. Assim, a reciclagem dos mesmos vem se tornando fundamental devido à escassez de recursos naturais associada ao crescente desenvolvimento do consumo. Neste contexto, torna-se necessário o estudo e desenvolvimento de tecnologias para recuperação e reutilização destes metais.

## 5.2 Extração com tioureia

A fim de recuperar os metais valiosos, a lixiviação com tioureia foi realizada como a etapa inicial. Os resultados da lixiviação com tioureia foram analisados na fase sólida por FTIR e DRX e na fase líquida por espectrometria de absorção atômica. Os espectros vibracionais de FTIR e o DRX dos contactores de baterias de telefones celulares antes e depois da lixiviação com tioureia são mostrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

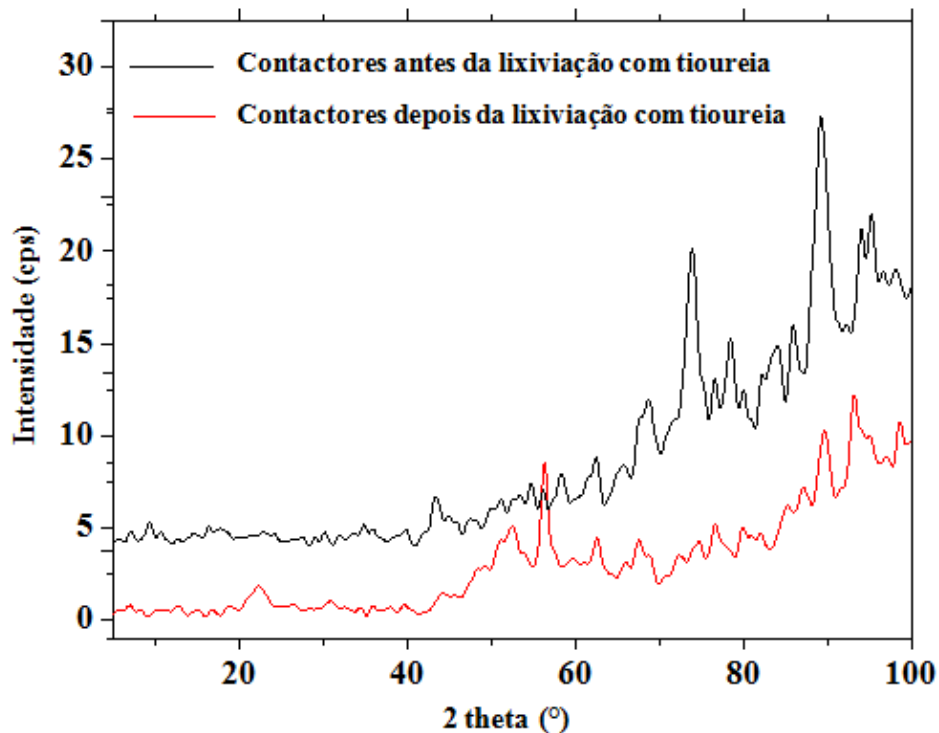
Figura 5 - Espectro FTIR dos contactores de baterias de telefones celulares.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 5, verificou-se que os espectros são muito semelhantes e não foram observadas bandas de vibração (apenas o CO<sub>2</sub> ambiente foi detectado em 2350 cm<sup>-1</sup>). Isto confirma que os contactores são formados por uma liga metálica sem ligações orgânicas.

Figura 6 - DRX dos contactores de baterias de telefones celulares.



Fonte: Elaborada pela autora.

O espectro representado na Figura 6 mostra que os picos de difração mais intensos aparecem antes da lixiviação, em  $2\theta \approx 75^\circ$  e  $2\theta \approx 85^\circ$ . Estes picos foram amortizados após a lixiviação, mostrando que algumas regiões cristalinas foram rompidas. Isto evidenciou que as conformações cristalinas dos metais desapareceram, confirmando a extração para a fase líquida. Provavelmente, isto ocorreu devido aos metais serem transferidos a partir da liga para a solução durante a lixiviação com tioureia.

As características do licor de lixiviação dos contactores de telefones celulares estão apresentadas na Tabela 2.

De acordo com a Equação 1, verificou-se que o maior percentual de extração foi de ouro (68,6%), seguido de níquel (22,1%) e de cobre (2,8%). Não foram encontradas quantidades significativas de estanho na solução, mostrando que este não foi lixiviado. Camelino et al. (2015) estudaram a lixiviação de ouro de placas de circuito impresso (PCIs) e obtiveram um percentual de extração de cerca de 40%, usando uma concentração de tioureia de  $24 \text{ g L}^{-1}$ .

Tabela 2 - Características do licor de lixiviação.

<b>Características</b>	<b>Valor*</b>
<b>Au (mg L<sup>-1</sup>)</b>	17,5 ± 0,2
<b>Ni (mg L<sup>-1</sup>)</b>	324,9 ± 3,6
<b>Cu (mg L<sup>-1</sup>)</b>	573,1 ± 5,7
<b>Sn (mg L<sup>-1</sup>)</b>	n.d.**
<b>pH</b>	1,0 ± 0,1

\* média ± desvio padrão (n=3). \*\* não detectado.

Fonte: Elaborada pela autora.

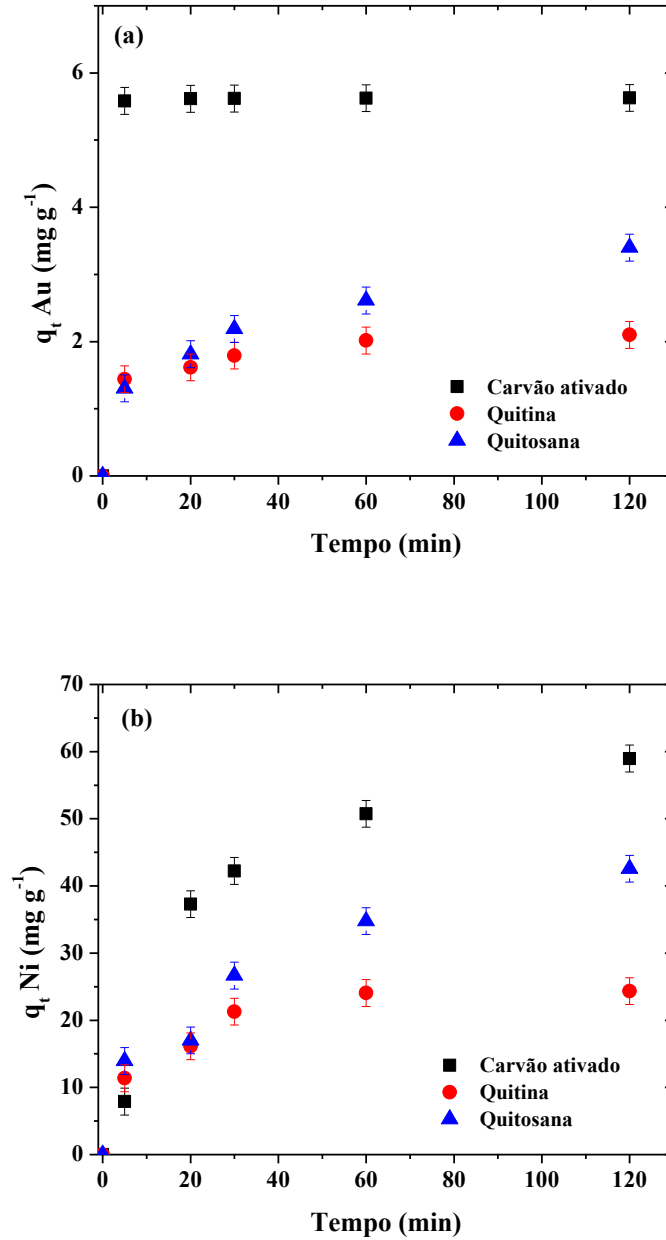
No presente estudo foi usada uma concentração de 20 g L<sup>-1</sup> e, alcançado quase 70% de extração. Além do ouro, foram extraídos níquel e cobre. Isso mostra que os contactores possuem uma quantidade e variedade de metais, os quais podem ser recuperados e utilizados como fontes secundárias. As características dos contactores lixiviados estão apresentados na Tabela 2. Deve ser destacado na Tabela 2 que ouro, níquel e cobre lixiviados estão presentes em baixas concentrações (faixa de mg L<sup>-1</sup>). Nesta faixa, a maioria das operações usadas para a recuperação de metais valiosos são ineficazes ou muito caras. Por outro lado, é um intervalo de concentração adequada para aplicar a operação de adsorção. Neste contexto, a aplicação de adsorção é usual para ambos os fins, recuperar metais valiosos e tratar o licor de lixiviação.

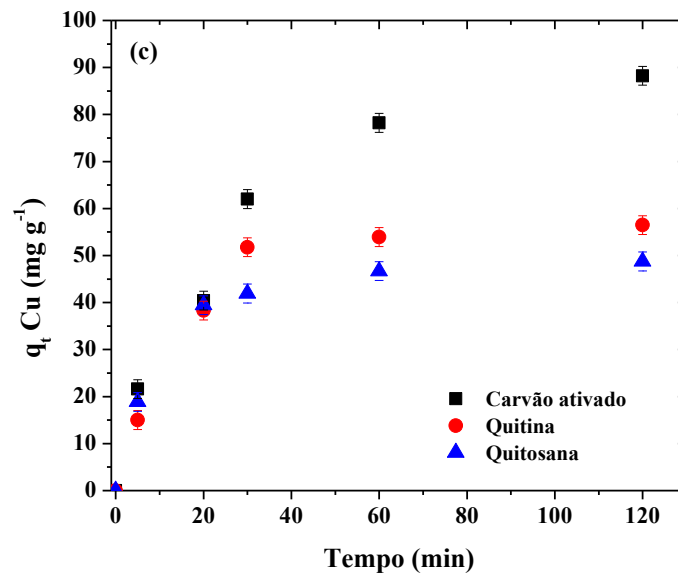
### 5.3 Cinética de adsorção

A Figuras 7 – (a), (b) e (c) apresentam as curvas cinéticas de adsorção de ouro, cobre e níquel a partir de soluções lixiviadas utilizando quitina, quitosana e carvão ativado.



Figura 7 - Cinética da adsorção de metais a partir de lixiviados utilizando quitina, quitosana e carvão ativado: (a) ouro (Au), (b) níquel (Ni) e (c) cobre (Cu) (25°C, 250 rpm, 0,05 g de adsorvente, pH 1).





Fonte: Elaborada pela autora.

Pode ser visto na Figura 7 - (a) que a adsorção de ouro sobre o carvão ativado apresentou uma cinética muito rápida, sendo o equilíbrio alcançado em 5 min. Para quitina e quitosana, o equilíbrio foi atingido em cerca de 120 min. Para o níquel (Figura 7 - (b)) e cobre (Figura - 7 (c)) a taxa de adsorção foi rápida até 30 min e depois diminuiu, tendo sido atingido o equilíbrio em cerca de 120 min. Cortes et al. (2015), estudaram a biossorção de ouro a partir de lixiviados (contendo ouro e ferro) usando quitina, e verificaram que 80% de ouro foi removido da solução em 30 min. Observou-se também na Figura 7, que a capacidade de adsorção de níquel e cobre foram muito superiores a capacidade de adsorção de ouro. Isso ocorreu porque as concentrações iniciais de níquel e cobre na solução lixiviada foram maiores do que a concentração de ouro.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de PPO, PSO e Elovich. Os parâmetros de ajuste, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e erro médio relativo (ARE) são apresentados na Tabela 3.

Com base nos valores de  $R^2$  e ARE (Tabela 3), pode-se observar que o modelo de pseudoprimeira ordem foi adequado para representar a adsorção de todos os metais sobre o carvão ativado. Os valores  $q_1$  apresentaram a seguinte ordem  $Cu > Ni > Au$ , provavelmente porque as concentrações iniciais foram também nessa ordem. Os valores  $k_1$  demonstraram que o ouro foi adsorvido mais rápido do que o níquel e o cobre. Isto é favorável, uma vez que é possível obter um carvão ativado rico em ouro em curtos períodos de tempo. A explicação possível é que em valores muito baixos de pH (o licor de lixiviação apresentou pH de 1,0), o carvão ativado está carregado positivamente. Em paralelo, o níquel e o cobre estão

principalmente na forma de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , enquanto que o ouro está complexado com tioureia, sendo o complexo carregado negativamente.

Para a quitina e a quitosana, o modelo de Elovich foi o mais adequado para representar os dados experimentais cinéticos (Tabela 3). Para o ouro e o níquel, o parâmetro 'a' do modelo de Elovich foi maior para a quitina. Isso mostra que esses metais foram adsorvidos mais rápidos pela quitina. No entanto, os menores valores do parâmetro 'b' mostraram que a quitosana tem mais capacidade de adsorção. Em relação ao cobre, verificou-se um comportamento inverso destes parâmetros.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos estimados para adsorção de ouro (Au), níquel (Ni) e cobre (Cu).

Modelos	Au			Ni			Cu		
	CA*	QTN*	QTSN*	CA*	QTN*	QTSN*	CA*	QTN*	QTSN*
<b>PPO</b>									
<b>q<sub>1</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	5,62	1,89	3,11	57,62	23,60	42,51	88,93	56,52	47,00
<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,999	0,281	0,020	0,044	0,081	0,032	0,036	0,063	0,092
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9999	0,9527	0,9049	0,9905	0,9517	0,9397	0,9950	0,9624	0,9647
<b>ARE (%)</b>	0,01	6,54	13,60	3,59	9,19	13,52	6,56	7,02	8,85
<b>PSO</b>									
<b>q<sub>2</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	5,63	2,02	3,52	69,85	26,08	51,91	106,82	65,40	52,96
<b>k<sub>2</sub> × 10<sup>3</sup> (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	4462,125	199,875	18,645	0,680	4,827	0,663	0,378	1,189	2,340
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9999	0,9776	0,9472	0,9845	0,9780	0,9511	0,9851	0,9796	0,9969
<b>ARE (%)</b>	0,05	5,14	10,95	14,00	5,84	12,20	7,39	7,05	2,33
<b>Elovich</b>									
<b>a (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	3,82	4,49	1,40	0,06	0,22	0,08	0,04	0,07	0,10
<b>b (g mg<sup>-1</sup>)</b>	16601365,99	23,87	0,53	4,78	10,81	3,04	6,46	9,81	19,18
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9863	0,9952	0,9930	0,9673	0,9877	0,9848	0,9813	0,9976	0,9911
<b>ARE (%)</b>	3,25	2,05	6,15	19,52	5,36	7,58	6,16	6,74	7,87

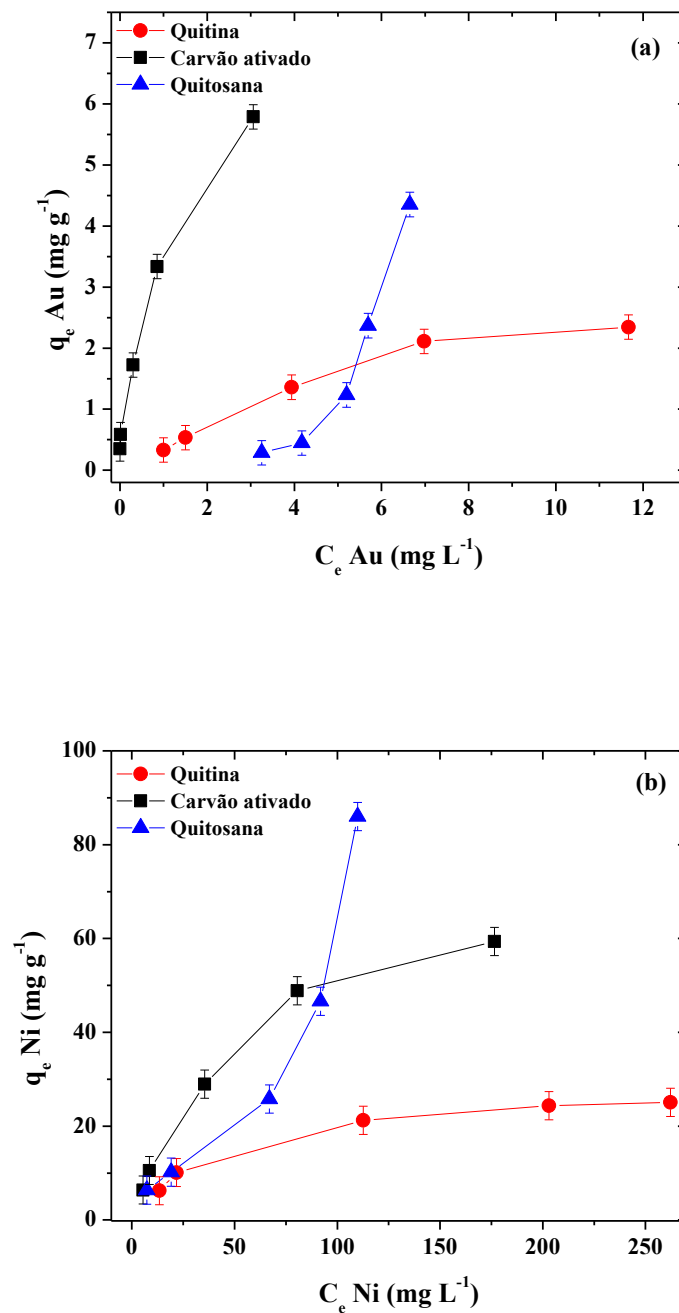
\*CA: Carvão ativado; \*QTN: Quitina; \*QTSN: Quitosana

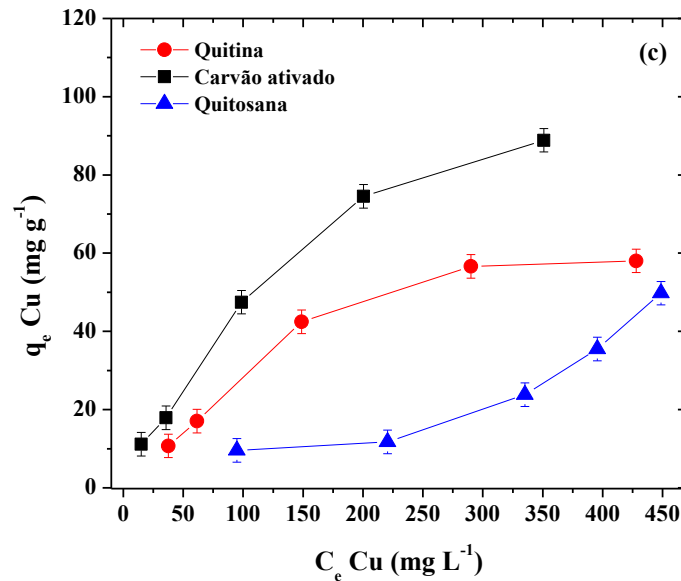
Fonte: Elaborada pela autora.

## 5.4 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio de adsorção dos metais, utilizando quitina, quitosana e carvão ativado são apresentadas na Figura 8 – (a), (b) e (c).

Figura 8 - Curvas de equilíbrio de adsorção de metais a partir de lixiviados utilizando quitina, quitosana e carvão ativado: (a) ouro (Au), (b) níquel (Ni) e (c) cobre (Cu) (25°C, 250 rpm, 5 h, pH 1).





Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 8 – (a), (b) e (c), pode ser observado que o carvão ativado e a quitina apresentaram isotermas do tipo  $L_2$  (GILES et al., 1960), com uma porção inicial curvada, seguida de um platô. A parte inicial mostra que estes adsorventes têm sítios disponíveis para ouro, níquel e cobre. O platô é relativo à saturação dos sítios de adsorção. Por outro lado, quando a quitosana foi usada, as isotermas foram do tipo  $S_1$ .

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, dois modelos foram ajustados aos dados experimentais, Langmuir e Freundlich. A Tabela 4 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste dos dados para a adsorção de ouro, cobre e níquel a partir de soluções lixiviadas de contactores de telefones celulares utilizando carvão ativado, quitina, quitosana.

De acordo com a Tabela 4, verificou-se que para quitina e o carvão ativado, o modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar as curvas de equilíbrio (maiores valores de  $R^2$  e valores menores de ARE). Para todos os metais, os valores de  $q_m$  foram maiores quando o carvão ativado foi usado, mostrando que este adsorvente é o mais adequado em termos de capacidade de adsorção. O  $k_L$  e  $R_L$  foram maiores para a quitina, demonstrando que este adsorvente tem mais afinidade com ouro, níquel e cobre, tornando a adsorção mais favorável.

Tabela 4 - Parâmetros de equilíbrio para adsorção de ouro (Au), níquel (Ni) e cobre (Cu).

Modelos	Au			Ni			Cu		
	CA*	QTN*	QTSN*	CA*	QTN*	QTSN*	CA*	QTN*	QTSN*
<b>Langmuir</b>									
<b>q<sub>m</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	7,86	4,24	---	80,14	29,56	---	141,50	91,66	---
<b>k<sub>L</sub> (L mg<sup>-1</sup>)</b>	0,8987	0,1178	---	0,0172	0,0223	---	0,0047	0,0051	---
<b>R<sub>L</sub></b>	0,059	0,326	---	0,142	0,151	---	0,255	0,270	---
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9895	0,9770	---	0,9961	0,9981	---	0,9938	0,9653	---
<b>ARE (%)</b>	5,45	9,94	---	3,18	2,14	---	5,42	10,66	---
<b>Freundlich</b>									
<b>k<sub>F</sub>((mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>)</b>	3,44	0,51	0,76x10 <sup>-3</sup>	4,46	2,88	0,92	2,84	2,07	0,22x10 <sup>-3</sup>
<b>N</b>	2,13	1,54	0,22	1,96	2,51	0,38	1,68	1,77	0,50
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9884	0,9430	0,9906	0,9600	0,9630	0,9694	0,9704	0,9158	0,9708
<b>ARE (%)</b>	5,02	15,84	9,02	16,90	7,26	9,52	12,11	15,94	7,77

\*CA: Carvão ativado; \*QTN: Quitina; \*QTSN: Quitosana

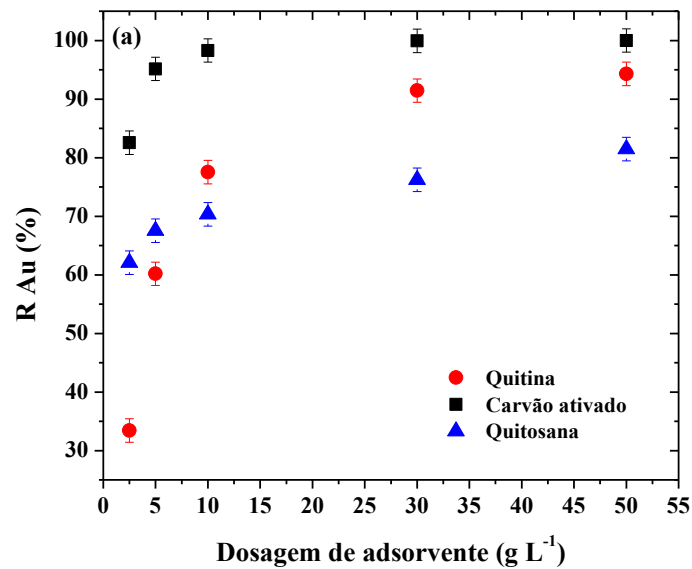
Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação à quitosana, o modelo de Freundlich foi apropriado para representar os dados de equilíbrio (o modelo de Langmuir não foi usado, uma vez que a isoterma foi do tipo  $S_1$ ). Os baixos valores de  $k_F$  e os valores de 'n' inferiores a 1 confirmam que as isotermas de ouro, níquel e cobre sobre quitosana não foram favoráveis. Isto implica que, mesmo com altas capacidades de adsorção, a concentração de metal restante no licor de lixiviação é relativamente alta.

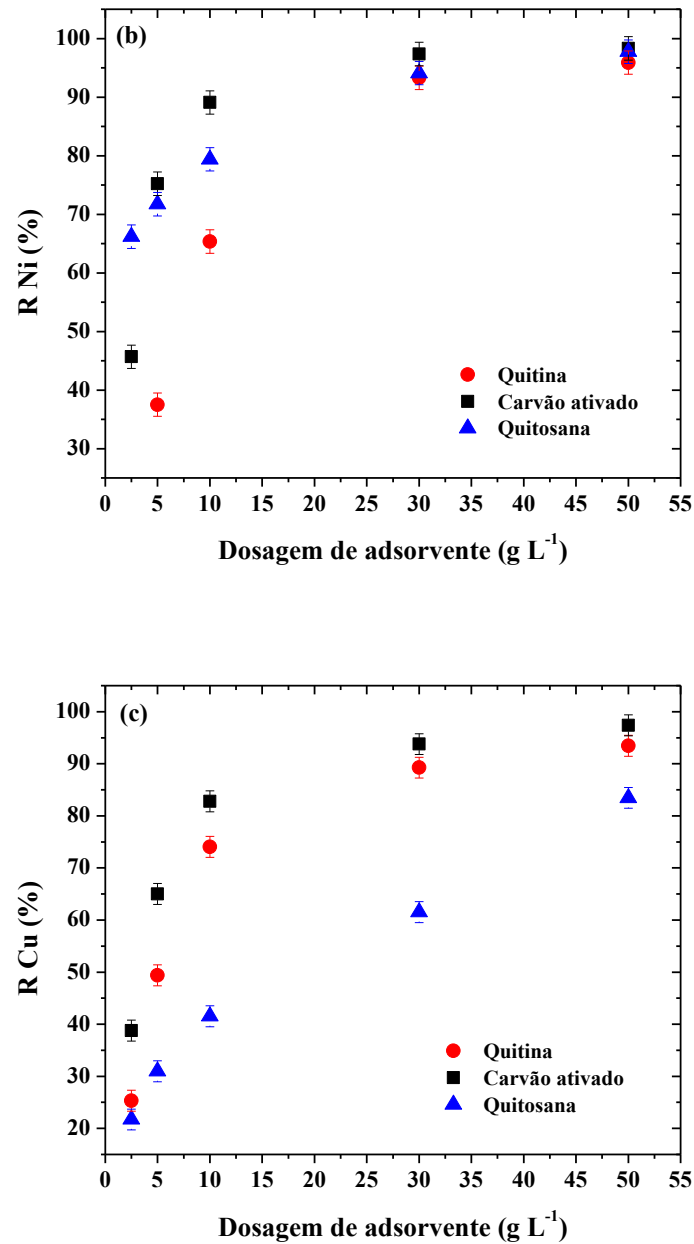
### 5.5 Percentual de remoção

A Figura 9 – (a), (b) e (c) mostra o percentual de remoção dos metais de soluções lixiviadas de contactores de baterias de telefones celulares.

Figura 9 - Percentual de remoção dos metais: (a) ouro (Au), (b) níquel (Ni) e (c) cobre (Cu).







Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 9 – (a) mostra que 100% do ouro foi removido da solução, utilizando-se 30 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado. A quitina e a quitosana também apresentaram bons resultados. Por exemplo, utilizando-se 50 g L<sup>-1</sup> de quitina e quitosana, mais de 80% de percentual de remoção de ouro foi atingido. Para comparação, Cortês et al. (2015), estudando a biossorção de ouro de lixiviados de pinos de microprocessadores, removeram cerca de 80% de ouro, utilizando 20 g L<sup>-1</sup> de quitina.

A Figura 9 – (b) mostra que, independente do adsorvente, 30 g L<sup>-1</sup> foram suficientes para conseguir mais do que 95% de remoção de níquel. De acordo com a Figura 9 - (c), verificou-se que 50 g L<sup>-1</sup> de quitina ou carvão ativado, conseguiram remover cerca de 95% de cobre.

Em geral, observou-se que o carvão ativado apresentou um desempenho ligeiramente superior para recuperar todos os metais (especialmente o ouro) e clarificar o licor de lixiviação. No entanto, a quitina e a quitosana também apresentaram bons resultados, com percentagens elevadas de remoção, sendo o seu potencial, comparável ao carvão ativado. Deve-se ressaltar que a quitina e a quitosana são polímeros orgânicos obtidos a partir de fontes renováveis e podem ser queimados após a adsorção, para obter os metais adsorvidos com elevado grau de pureza (WON et al., 2014; DODSON et al., 2015).

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, os contactores de baterias de telefones celulares foram caracterizados e seus compostos foram lixiviados com tioureia. Os metais da lixiviação foram recuperados por adsorção com quitina, quitosana e carvão ativado. Verificou-se que os contactores representaram cerca de 6% em peso em relação à massa total das baterias. Cada grama de contactor apresentou 836,1 mg de cobre, 87,3 g de estanho, 75,7 mg de níquel e 1,5 mg de ouro. A lixiviação com tioureia apresentou percentuais de extração de 68,6% para ouro, 22,1% para níquel e 3,1% para cobre, sendo que o estanho não foi extraído. A solução de lixiviação apresentou concentrações destes metais na gama de  $\text{mg L}^{-1}$ , permitindo a utilização da operação de adsorção.

Em relação ao estudo de adsorção, verificou-se que o modelo de pseudo-primeira ordem foi adequado para representar a cinética de adsorção de ouro, níquel e cobre sobre o carvão ativado, enquanto que para a quitina e a quitosana, o modelo de Elovich foi o mais apropriado. Para a quitina e carvão ativado as isothermas foram favoráveis e o modelo de Langmuir ajustou-se bem com os dados experimentais. Já para a quitosana, as isothermas não foram favoráveis e o modelo de Freundlich foi adequado para representar as isothermas. Para todos os adsorventes, as percentuais de remoção foram superiores a 80% (100% em alguns casos). Estes resultados demonstraram que a quitina e a quitosana apresentaram desempenho semelhante ao carvão ativado, para recuperar ouro, níquel e cobre a partir de lixiviados.

## **7 TRABALHOS FUTUROS**

- Otimizar a lixiviação a fim de recuperar todos os metais;
- Otimizar a adsorção buscando atingir 100% de remoção com seletividade;
- Desenvolver adsorventes seletivos para cada metal;
- Utilizar outros lixiviantes alternativos ao uso da tioureia para poder comparar resultados experimentais;
- Estudar outras operações unitárias a fim de recuperar os metais.

## REFERÊNCIAS

- ABDI. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos: Análise de Viabilidade Técnica e Econômica**. Brasília: Inventta Consultoria Ltda. 2012.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16156:2013. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos - Requisitos para atividade de manufatura reversa**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2013.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- ALTENOR, S. et al. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. **Journal of Hazardous Material**, v. 165, p. 1029-1039, 2009.
- ASADULLAH, M. et al. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for brilliant green dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 437-443, 2010.
- BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. 2007. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2007.
- BRASIL. **Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**, institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. 2010. Disponível em: <www.república.gov.br>. Acesso em: 10 jan. 2016.
- \_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). **Resolução CONAMA nº 257**, de 30 de junho de 1999. Diário Oficial da União, Brasília, 1999.
- \_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). **Resolução CONAMA nº 401**, de 04 de novembro de 2008. Diário Oficial da União, Brasília, 5 nov. 2008.
- CALGARO, C. O. et al. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. **Waste Management**, v. 45, p. 289-297, 2015.
- CALGARO, C. O. et al. Leaching process. In: VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. (Eds.). **Electronic Waste: Recycling Techniques**. Springer International Publishing: Switzerland, 2015.
- CAMELINO, S. et al. Initial studies about gold leaching from printed circuit boards (PCB's) of waste cell phones. **Procedia Materials Science**, v. 9, p. 105 – 112, 2015.
- CHEN, X. et al. Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 902-910, 2011.

CÔRTEZ, L. N. et al. Biosorption of gold from computer microprocessor leachate solutions using chitin. **Waste Management**, v. 45, p. 272-279, 2015.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

DODSON, J. R. et al. Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use. **Green Chemistry**, v. 17, p. 1951-1965, 2015.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164-170, 2011.

DOTTO, G. L. et al. A. Treatment of chitin effluents by coagulation–flocculation with chitin and aluminum sulfate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 50–55. 2013.

DOTTO, G. L. et al. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. **Journal Colloid Interface Science**, v. 446, p. 133-140, 2015a.

DOTTO, G. L. et al. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO<sub>2</sub> technologies for cobalt. **Journal of Hazardous Materials**, v. 295, p. 29–36, 2015b.

EL-KAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 314–320, 2011.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Panorama da destinação dos resíduos sólidos urbanos no Estado de Minas Gerais em 2012**. Belo Horizonte: FEAM, 2013. 39 p.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**. 3 ed. New Jersey: Prentice – Hall International, 1993.

GILES, H. C. et al. 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 Chemical Society**, v. 3, p. 3973-3993, 1960.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**, São Paulo: Edição do Autor, 1980.

GROOT, D. R.; PISTORIUS, P. C. Can we decrease the ecological footprint of base metal production by recycling? **Journal of the Southern African Inst. of Mining and Metallurgy**, Johannesburg, v. 108, n. 3, p. 161-169, 2008.

GURUNG, M. et al. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. **Hydrometallurgy**, v. 133, p. 84-93, 2013.

HA V. H. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 1115-1119, 2010.

HAGHSERESHT, F. et al. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 106, p. 10935-10943, 2002.

HORI, M. **Custos da logística reversa de pós-consumo: um estudo de caso dos aparelhos e das baterias de telefonia celular descartados pelos consumidores**. 2010. 162 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Contábeis) – Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

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

JING-YING, L.; XIU-LI, X.; WEN-QUAN, L. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. **Waste Management**, v. 32, p. 1209-1212, 2012.

JINSHAN, L. et al. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations. **Hidrometallurgy**, v. 113-114, p. 1-9, 2012.

KASPER, A. C. et al. Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. **Waste Management**, v. 31, p. 2536–2545, 2011a.

KASPER, A. C.; BERNARDES, A. M.; VEIT, H. M. Characterization and recovery of polymers from mobile phone scrap. **Waste Management e Research**, v. 29, n. 7, p. 714-726, 2011b.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

MATTOS, K. M. da C.; PERALES, W. J. S. Os impactos ambientais causados pelo lixo eletrônico e o uso da logística reversa para minimizar os efeitos causados ao meio ambiente. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 28, 2008, Rio de Janeiro. **Anais...** ABEPRO, 2008. Disponível em: <[http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2008\\_TN\\_STP\\_077\\_543\\_11709.pdf](http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2008_TN_STP_077_543_11709.pdf)>. Acesso em: 15 jan. 2016.

MOURA, J. M. et al. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, p. 470–477, 2015.

NASCIMENTO, J. C. F. **Comportamento mecânico de resíduos sólidos urbanos**. 2007. 155 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

PALMIERI, R.; BONIFAZI, G.; SERRANTI, S. Recycling-oriented characterization of plastic frames and printed circuit boards from mobile phones by electronic and chemical imaging. **Waste Management**, v. 34, p. 2120-2130, 2014.

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

PICCIN, J. S. et al. Kinetics and Mechanism of the Food Dye FD&C Red 40 Adsorption onto Chitosan. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 3759-3765, 2011.

PNUMA - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. **Relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente**, 2013. Disponível em: < <http://web.unep.org/pnuma-no-brasil>>. Acesso em: 7 jan. 2016.

QIU, M. et al. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. **Desalination**, v. 243, p. 286-292, 2009.

ROBINSON, B. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **Science of The Total Environment**, v. 408, p. 183-191, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons: New York, 1997.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial**. 2008. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SELPIS, A. N.; CASTILHO, R. de O.; ARAÚJO, J. A. B. de. Logística reversa de resíduos eletroeletrônicos. **Revista Técnica e Lógos**, v. 3, n. 2, 2012.

SEPÚLVEDA, A. et al. A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: examples from China and India. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 30, p. 28-41, 2010.

SKODRAS, G. et al. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 1-13, 2008.

SOUZA, R. M. P; LEO, V. A.; PINA, P. S. Remoção de metais pesados em resíduos sólidos: o caso das baterias de celular. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 58, p. 375-379, 2005.

SPITZCOVSKY, D. ONU lança primeiro mapa global de lixo eletrônico. **Planeta sustentável**, 17 dez. 2013. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/lixo/onu-lanca-primeiro-mapa-global-lixo-eletronico-e-lixo-world-map-763469.shtml>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

StEP. **E-waste WorldMap**. Disponível em: <<http://www.step-initiative.org/index.php/WorldMap.html>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

TRIPATHI A. et al. Leaching of Gold from the Waste Mobile Phone Printed Circuit Boards (PCBs) with Ammonium Thiosulphate. **International Journal of Metallurgical Engineering**, v. 1 p. 17-21, 2012.

TUNCUK, A. et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, v. 25, p. 28-37, 2012.



VIDYADHAR, A.; CHALAVADI, G.; DAS, A. Stratification and segregation features of pulverized electronic waste in flowing film concentration. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 49-54, 2013.

ZHANG, L., ZENG, Y., CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 175–191, 2016.

ZUCCHERATTE, A. C. V. **Recuperação de Zinco e Índio de monitores de computadores sucateados**. 2013. 59 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tec. das Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2013.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446-1456, 2011.

WON, S. W.; KWAY, I. S.; YUN, Y. S. The role of biomass in polyethylenimine-coated chitosan/bacterial biomass composite biosorbent fiber for removal of Ru from acetic acid waste solution. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 93-97, 2014.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.

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

YANG, J.; QIU, K. Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 148–154, 2011.

YANG, J.; WU, Y.; LI, J. Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards. **Hydrometallurgy**, v. 121–124, p. 1–6, 2012.

YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Cupric chloride leaching ( $\text{HCl-CuCl}_2\text{-NaCl}$ ) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs). **International Journal of Mineral Processing**, v. 134, p. 89-96, 2015.

WIDMER, R. et al. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 25, p. 436–458, 2005.

**ANEXO: ARTIGO**

Environmental Management

Elsevier Editorial System(tm) for Journal of  
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: ADSORPTION OF VALUABLE METALS FROM LEACHATES OF MOBILE PHONE  
WASTES USING BIOPOLYMERS AND ACTIVATED CARBON

Article Type: Research Article

Keywords: Adsorption; contactors; leachates; mobile phones; valuable  
metals.

Corresponding Author: Dr. Guilherme Luiz Dotto, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Federal University of Santa Maria-  
UFSM

First Author: Maria A Zazycki

Order of Authors: Maria A Zazycki; Eduardo H Tanabe; Daniel A Bertuol;  
Guilherme Luiz Dotto, Ph.D

Cover letter

Dear editor of Journal of Environmental Management–Elsevier: We are pleased to submit our research entitled "Adsorption of valuable metals from leachates of mobile phone wastes using biopolymers and activated carbon" for an outstanding journal such as JEMA. During the recycling of WEEE in hydrometallurgical processes, leachates containing valuable metals are generated. For an eco-friendly and cost benefit recycling, these metals should be recovered for further reuse. For this purpose, adsorption is an alternative, mainly when renewable materials, such as chitin and chitosan are used. The use of chitin and chitosan as adsorbents is common in synthetic solutions, but, there are few studies using these materials as adsorbents in real leachates. So, this work contributes to the environmental management due three main aspects: I) chitin and chitosan are obtained from wastes of seafood industries. So, it is possible to prevent the environmental contamination due the incorrect disposal of these wastes; II) the valuable metals are recovered from the mobile phone wastes. Then, these metals can be used as secondary sources for others processes; III) the leachate is purified and can be discarded or reused without environmental damages.

The manuscript was prepared according to the guide for authors. All elements of the submission are in compliance with the journal publishing ethics policy.



---

Guilherme L. Dotto  
Corresponding author  
Editorial Board Member of Journal of Environmental Chemical Engineering–Elsevier

## Highlights

- > Valuable metals were extracted from mobile phone wastes.
- > Chitin, chitosan and activated carbon were used to recover valuable metals.
- > Thiourea leaching provided extraction percentage of 68.6% for Au.
- > Recovery percentages higher than 95% were obtained for all metals.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

# ADSORPTION OF VALUABLE METALS FROM LEACHATES OF MOBILE PHONE WASTES USING BIOPOLYMERS AND ACTIVATED CARBON

Maria A. Zazycki, Eduardo H. Tanabe, Daniel A. Bertuol, Guilherme L. Dotto \*

Environmental Processes Laboratory (LAPAM), Chemical Engineering Department,  
Federal University of Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, Brazil

\*Corresponding author: [guilherme\\_dotto@yahoo.com.br](mailto:guilherme_dotto@yahoo.com.br)

Environmental Processes Laboratory (LAPAM), Chemical Engineering Department,  
Federal University of Santa Maria – UFSM, Roraima Avenue 1000, 97105–900 Santa  
Maria, RS, Brazil.

## Abstract

In this work, chitin (CTN), chitosan (CTS) and activated carbon (AC) were used as adsorbents to recover valuable metals from leachates of mobile phone wastes. The mobile phone wastes (contactors) were collected and characterized. The valuable metals were extracted by thiourea leaching. The adsorption of valuable metals from the leachates was studied according to the kinetic and equilibrium viewpoints. It was found that the contactors were composed by Au, Ni, Cu and Sn. The thiourea leaching provided extraction percentages of 68.6% for Au, 22.1% for Ni and 2.8% for Cu. Sn was not extracted. The leachate presented 17.5 mg L<sup>-1</sup> of Au, 324.9 mg L<sup>-1</sup> of Ni and 573.1 mg L<sup>-1</sup> of Cu. The adsorption was fast, being the maximum time to attain the equilibrium of 120 min. The adsorption of Au, Ni and Cu onto CTN and AC followed the Langmuir model, while, the adsorption of these metals onto CTS followed the Freundlich model. Removal percentages higher than 95% were obtained for all metals, depending of the type and amount of adsorbent. It was demonstrated that the adsorption onto chitin, chitosan and activated carbon can be an alternative to recover valuable metals and purify the leachates of mobile phone wastes.

**Keywords:** Adsorption; contactors; leachates; mobile phones; valuable metals.

## 1. Introduction

Nowadays, one of the main environmental concerns is the correct management of waste electrical and electronic equipments (WEEE) (Kiddee et al., 2013). Among these, the wastes from mobile phones are a particular problem (Yadav and Yadav,

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

2014). The mobile phone batteries contain toxic and valuable metals, including gold, nickel, lead and others (Kim et al., 2013). So, a careful management is necessary to recover the valuable metals and avoid risks to the environment. Generally, the recycling of spent mobile phone batteries involves mechanical processing followed by hydrometallurgical processes (Bertuol et al., 2015). In hydrometallurgical processes, the metals are leached from the solid matrix to the solution and after, recovered from the aqueous media (Cortês et al., 2015). When the metal concentration in the leachate is sufficiently low, adsorption is a good way to recover these compounds and purify the solution (Cunha et al., 2015).

Adsorption is a unit operation able to uptake ions and molecules from aqueous media, mainly at concentrations in the range of  $\text{mg L}^{-1}$ . Its main advantages are: low cost, ease of implementation and operation and high efficiency. However, the high cost of preparation and regeneration of activated carbon (the main used adsorbent) limits the application of this technique (Ali et al., 2012). In this way, many alternative adsorbents have been proposed, including chitin and chitosan. Chitin and chitosan are natural biopolymers obtained from renewable sources, which contains attractive functional groups in its structure, able to interact with metals (Zhang et al., 2016). The use of chitin and chitosan as adsorbents is common in synthetic solutions, but, there are few studies using these materials as adsorbents in real leachates.

Based on the above mentioned, the adsorption of valuable metals from leachates of mobile phone wastes using chitin and chitosan, contributes to the environmental management due three main aspects: I) chitin and chitosan are obtained from wastes of seafood industries. So, it is possible to prevent the environmental contamination due the incorrect disposal of these wastes; II) the valuable metals are recovered from the mobile phone wastes. Then, these metals can be used as secondary sources for others processes;



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

III) the leachate is purified and can be discarded or reused without environmental damages.

This work aimed to apply adsorption onto chitin, chitosan and activated carbon, as an alternative way to recover valuable metals from leachates of mobile phone wastes. At first, the mobile phone wastes (contactors) were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and HCl/HNO<sub>3</sub> extraction. After, the metallic compounds of the contactors were extracted by thiourea leaching. Finally, the valuable metals were recovered from the leachate, using adsorption with chitin, chitosan and activated carbon. Pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich models were used to study the adsorption kinetics. Langmuir and Freundlich models were used to study the adsorption equilibrium.

## 2. Materials and methods

### *2.1. Obtention and characterization of mobile phone wastes*

The mobile phone wastes used were contactors present in spent batteries of two models (model 1 and model 2) (see Fig. 1). The spent batteries (200 units) were collected in a recycling point located in Santa Maria-RS-Brazil. The contactors were removed from the batteries using a plier. It was estimated that the contactors represent around 6 wt. % in relation to the total mass of the batteries.

The contactors were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Tescan, Vega 3, Czech Republic) (Goldstein et al., 1992), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Shimadzu,

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Prestige 21, Japan) (Silverstein et al., 2007) and X-ray diffraction (XRD) (Rigaku, Miniflex 300, Japan) (Brindley and Brown, 1980). The metals present in the contactors were quantified by leaching with aqua regia (HCl and HNO<sub>3</sub> in a 1:3 ratio) and determined by flame atomic absorption spectrometry (Agilent Technologies, 200 Series AA, USA) (Calgaro et al., 2015).

## 2.2. Thiourea leaching of mobile phone wastes

The metals present in the contactors were extracted by thiourea leaching, according to Côtés et al. (2015). The leaching was performed in a 1500 mL volumetric flask, under magnetic stirring of 100 rpm at 25 °C. 20 g of contactors were inserted in the flask. After, 400 mL of an aqueous thiourea (Sigma–Aldrich) solution (50.0 g L<sup>-1</sup>) and 400 mL of an aqueous ferric sulfate solution (25.0 g L<sup>-1</sup>) (Sigma–Aldrich) were added to the flask. Sulfuric acid (Sigma–Aldrich) was then added until pH of 1.0. The volume was completed to 1000 mL with deionized water. The leaching time was 30 min and the solid:liquid ratio was 20g:1000mL. At the end of the experiments, the leachate was filtered (Whatman n° 40 filter paper) and stored in the dark for further use. The metal concentrations in the leachate were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) (Agilent Technologies, 200 Series AA, USA). The experiments were performed in replicate (n=3), with deionized water and analytical grade reagents. For all metals, the extraction percentages ( $R_{ext}$ ) were determined by Eq. (1):

$$R_{ext} = \frac{C_{thi}}{C_{AR}} 100 \quad (1)$$

where,  $C_{thi}$  and  $C_{AR}$  (mg L<sup>-1</sup>) are the metal concentrations in the leachates, obtained by

thiourea and aqua regia leaching, respectively.

### 2.3. Adsorbents

The biopolymers chitin (CTN) and chitosan (CTS), and also the standard activated carbon (AC) were used as adsorbents to recover the valuable metals from the thiourea leachates. Chitin (deacetylation degree of  $45 \pm 1\%$ ) and chitosan (deacetylation degree of  $85 \pm 1\%$ ) were obtained from shrimp wastes (*P. brasiliensis*) according to Moura et al. (2015). Activated carbon was a commercial powdered sample (Vetec, Brazil). All adsorbents presented particle size lower than  $100 \mu\text{m}$ .

### 2.4. Adsorption experiments

The potential of CTN, CTS and AC to recover the valuable metals was investigated by kinetic and equilibrium adsorption experiments. All experiments were carried out in a thermostated shaker (Solab, SL 222, Brazil) at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and 250 rpm. For the kinetic experiments, 20 mL of the leachate (with thiourea) was put in contact with 0.05 g of adsorbent, for 5, 20, 30, 60 and 120 min. For the equilibrium experiments, 10 mL of the leachate (with thiourea) was put in contact with different amounts of adsorbent (0.025, 0.050, 0.100, 0.300 and 0.500 g), and the solutions were stirred until the equilibrium (around 5 h). After the experiments, the solid phase was separated by filtration (Whatman n° 40 filter paper) and the metal concentrations remaining in the leachate were determined by FAAS (Agilent Technologies, 200 Series AA, USA). The experiments were performed in triplicate ( $n=3$ ) and included blanks. The adsorption capacity at any time  $t$  ( $q_t$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ), the equilibrium adsorption capacity ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) and

the metal recovery percentage ( $R$ , %), were determined by the Eqs. (2), (3) and (4), respectively:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3)$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (4)$$

where,  $C_0$  is the initial metal concentration in the leachate ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  is the equilibrium metal concentration in the leachate ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  is the amount of adsorbent (g), and  $V$  is the volume of solution (L).

## 2.5. Kinetic and equilibrium models

In order to better understand the adsorption process along the time, common reaction models were employed. The kinetic data were interpreted by fitting the pseudo-first order (Eq. (5)) (Lagergren, 1898), pseudo-second order (Eq. (6)) (Ho and McKay, 1998) and Elovich (Eq. (7)) (Zeldowitsch, 1934) models.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (6)$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (7)$$

1 where,  $k_1$  and  $k_2$  are the rate constants of pseudo–first order and pseudo–second order  
 2 models, respectively in ( $\text{min}^{-1}$ ) and ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_1$  and  $q_2$  are the theoretical values  
 3 for the adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $a$  is the initial velocity due to  $dq/dt$  with  $q=0$   
 4 ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $b$  is the desorption constant of the Elovich model ( $\text{g mg}^{-1}$ ) and  $t$  is the  
 5 time (min).  
 6  
 7  
 8  
 9  
 10

11 From the equilibrium viewpoint, the results were evaluated by Langmuir  
 12 (Langmuir, 1918) (Eq. (8)) and Freundlich (Freundlich, 1906) (Eq. (9)) isotherm  
 13 models.  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21

$$22 \quad q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (8)$$

$$23 \quad q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31 where  $q_m$  is the maximum adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  is the Langmuir constant  
 32 ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $k_F$  is the Freundlich constant ( $\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$  and  $1/n$  is the heterogeneity  
 33 factor. Another important aspect of the Langmuir model is the equilibrium factor,  $R_L$ :  
 34  
 35  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41

$$42 \quad R_L = \frac{1}{1 + (k_L C_e)} \quad (10)$$

43  
 44  
 45  
 46  
 47 For  $R_L=1$ , the isotherm is linear,  $0 < R_L < 1$  indicates a favorable process and,  $R_L=0$   
 48 indicates an irreversible process.  
 49  
 50  
 51

52 The kinetic and equilibrium parameters were estimated by nonlinear regression,  
 53 minimizing the least squares function, using the Quasi–Newton method. The  
 54 calculations were made using the Statistic 9.1 software (Statsoft, USA). The fit quality  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65

1 was verified by coefficient of determination ( $R^2$ ) and average relative error ( $ARE$ ) (El-  
2 Khaiary and Malash, 2011).  
3  
4  
5  
6

### 7 3. Results and Discussion 8 9

#### 10 *3.1. Characteristics of mobile phone wastes* 11 12 13 14 15

16 Contactors of mobile phone batteries of two models were used in this study.  
17 These two models (model 1 and model 2) were selected, since are responsible for more  
18 than 85% of the batteries collected in the recycling point. The contactors were selected  
19 for the study, since it is know that contains gold, which is a valuable metal. Based on  
20 the mass difference (using 50 batteries), it was found that the contactors represent  
21 around 6 wt. % in relation to the total mass of the batteries. The SEM images of the  
22 contactors, model 1 (left) and model 2 (right) are shown in Fig. 2. These images  
23 confirm that the contactors have different flattened forms depending of the model.  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35

36 The metals present in the contactors were identified by EDS. The contactors  
37 were also ground to identify the internal elements. The EDS spectra are shown in Fig. 3.  
38 The main elements found in the external surface of the contactors were nickel (Ni) and  
39 gold (Au) (Figs. 3(a) and (b)). Fig. 3 (c) shows that the internal part of the contactors  
40 contains cooper (Cu), nickel (Ni) and tin (Sn). These metals were quantified by aqua  
41 regia extraction. The results showed that the contactors are composed by 836.1 mg Cu  
42 per gram of contactor, 87.3 mg Sn per gram of contactor, 75.7 mg Ni per gram of  
43 contactor, and 1.5 mg Au per gram of contactor. For comparison, printed circuit boards  
44 (PCB) of mobile phones presented 0.08627 mg Au per gram of PCB (Peter et al., 2014).  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2 In brief, these results demonstrated that the contactors can be considered a secondary  
3 source to obtain valuable metals and make the recycling process more efficient.  
4  
5

### 6 7 *3.2. Leaching results* 8 9

10  
11 In order to recovery the valuable metals, thiourea leaching was performed as the  
12 initial step. The thiourea leaching results were analyzed in the solid phase by FTIR and  
13 XRD and in the liquid phase by FAAS. FTIR spectra of the contactors before and after  
14 the thiourea leaching are shown in Fig. 4. It was found that the spectra were very similar  
15 and no vibrational bands were observed (only ambient CO<sub>2</sub> was detected at 2350 cm<sup>-1</sup>).  
16 This confirms that the contactors are formed by a metallic alloy without organic links.  
17 The XRD patterns of the contactors before and after the thiourea leaching are show in  
18 Fig. 5. The main peaks were observed at 2 theta=75° and 82° (before leaching). These  
19 peaks were amortized after leaching, showing that some crystalline regions were  
20 disrupted. This probably occurred since the metals were transferred from the alloy to the  
21 solution during the thiourea leaching.  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37

38  
39 The extraction percentages obtained by Eq. (1) were: 68.6 % for Au, 22.1 % for  
40 Ni and 3.1 % for Cu. Sn was no detected in the leachate. Camelino et al. (2015) studied  
41 the leaching of Au from printed circuit boards, and obtained extraction percentages  
42 around 40 %, using thiourea concentration of 24 g L<sup>-1</sup>. The leachate characteristics are  
43 shown in Table 1. It should be highlighted in Table 1 that Au, Ni and Cu are present in  
44 the leachate at low concentrations (range of mg L<sup>-1</sup>). In this range, the majority of the  
45 operations used to recovery valuable metals are inefficient or very expensive. On the  
46 other hand, it is an adequate concentration range to apply the adsorption operation. In  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 this context the application of adsorption is usual for both, recover the valuable metals  
2 and treat the leachate.  
3  
4  
5

### 6 7 *3.3. Adsorption kinetic results* 8 9

10  
11 Chitin (CTN), chitosan (CTS) and activated carbon (AC) were used as  
12 adsorbents to recover valuable metals from the real leachate (with the characteristics  
13 presented in Table 1). The kinetic curves for the adsorption of valuable metals onto  
14 chitin, chitosan and activated carbon are presented in Fig. 6 ((a) Au, (b) (Ni) and (c)  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23 Cu).

24 It can be seen in Fig. 6 (a) that the Au adsorption onto AC presented a very fast  
25 kinetic, being the equilibrium attained at 5 min. For CTN and CTS, the equilibrium was  
26 reached around 120 min. For Ni (Fig. 6 (b)) and Cu (Fig. 6 (c)), the adsorption rate was  
27 fast until 30 min and after decreased, being the equilibrium attained at around 120 min.  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

1 The kinetic data were fitted with the pseudo–first order (Eq. (5)), pseudo–second  
2 order (Eq. (6)) and Elovich (Eq. (7)) models. The results are depicted in Table 2. Based  
3 on the values of  $R^2$  and  $ARE$ , it can be seen that the pseudo–first order model was  
4 adequate to represent the adsorption of all metals on activated carbon. The  $q_1$  values  
5 were in the following order Cu>Ni>Au, probably because that the order of initial metal  
6 concentrations in the leachate is the same. The  $k_1$  values demonstrated that Au was



1 faster adsorbed than Cu and Ni. This is favorable, since it is possible to obtain an  
2 activated carbon rich in Au in short time periods. The possible explanation is that at  
3 very low pH values (the leachate presented pH of 1.0), activated carbon is positively  
4 charged. In parallel, Ni and Cu in the leachate are mainly as  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , while Au is  
5 complexed with thiourea, being the complex negatively charged.  
6  
7  
8  
9  
10

11 For CTN and CTS, the Elovich model was the more adequate to represent the  
12 experimental kinetic data (Table 2). For Au and Ni, the parameter  $a$  of the Elovich  
13 model was higher for CTN. This shows that these metals were faster adsorbed by CTN.  
14 However the lower values of  $b$  parameter showed that CTS has more adsorption  
15 capacity. Regarding to Cu, an inverse behavior of these parameters was verified.  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25

### 26 *3.4. Equilibrium isotherms*

27  
28  
29  
30

31 The equilibrium curves for the adsorption of valuable metals onto chitin,  
32 chitosan and activated carbon are shown in Fig. 7 ((a) Au, (b) (Ni) and (c) Cu). Fig. 7  
33 revealed that for AC and CTN the isotherms were of L2 type (Giles et al. 1960), with an  
34 initial curved portion followed by a plateau. The initial portion shows that these  
35 adsorbents have available sites for Au, Ni and Cu. The plateau is relative to the  
36 saturation of adsorption sites. On the other hand, when CTS was used, the isotherms  
37 were of S1 type.  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47

48 The equilibrium parameters for the adsorption of valuable metals onto chitin,  
49 chitosan and activated carbon are presented in Table 3. For CTN and AC, it was found  
50 that the Langmuir model was the more adequate to represent the equilibrium curves  
51 (higher values of  $R^2$  and lower values of  $ARE$ ). For all metals, the  $q_m$  values were higher  
52 when AC was used, showing that this adsorbent is more adequate in terms of adsorption  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 capacity. On the other hand,  $k_L$  and  $R_L$  were higher for CTN, demonstrating that this  
2 adsorbent has more affinity with Au, Ni and Cu, making the adsorption more favorable.  
3  
4 Regarding to CTS, the Freundlich model was appropriate to represent the equilibrium  
5 data (the Langmuir was not used, since the isotherm was S1). The low  $k_F$  values and the  
6  
7  $n$  values lower than 1 confirms that the isotherms of Au, Ni and Cu on CTS were not  
8  
9 favorable. This implies that, even with high adsorption capacities, the remaining metal  
10  
11 concentration into the leachate is relatively high.  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18

### 19 *3.5. Removal percentages*

20  
21  
22  
23

24 The removal percentages of Au, Ni and Cu from the leachate, using all  
25 adsorbents are show in Figs. 8 (a), (b) and (c), respectively. Fig. 8 (a) shows that 100 %  
26 of Au was removed from the leachate, using 30 g L<sup>-1</sup> of AC. CTN and CTS also  
27 presented good results. For example, using 50 g L<sup>-1</sup> of CTN and CTS, more than 80%  
28 of Au removal percentage was attained. For comparison, Côtés et al. (2015), studying  
29 the biosorption of Au from leachates of microprocessor pins, removed about 80% of  
30 Au, using 20 g L<sup>-1</sup> of chitin. Fig. 8 (b) shows that, independent of the adsorbent, 30 g L<sup>-1</sup>  
31 was sufficient to achieve more than 95 % of Ni removal. Fig. 8 (c) shows that 50 g L<sup>-1</sup>  
32 of CTN or AC were able to remove around 95 % of Cu.  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45

46 In general lines, it was found that AC presented a slightly higher performance to  
47 recover all metals (especially gold) and clarify the leachate. However CTN and CTS  
48 presented also good results, with high removal percentages, being its potential,  
49 comparable to AC. It should be highlighted that chitin and chitosan are organic  
50 biopolymers obtained from renewable sources and can be burned after adsorption, to  
51 obtain the adsorbed metals with high purity (Won et al., 2014; Dodson et al., 2015).  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

#### 4. Conclusion

In this work, mobile phone wastes (contactors) were characterized and its compounds were leached with thiourea. The metals on the leachate were recovered by adsorption with chitin, chitosan and activated carbon. It was found that the contactors represented around 6 wt. % in relation to the total mass of the batteries. Each gram of contactor presented 836.1 mg of Cu, 87.3 mg of Sn, 75.7 mg of Ni and 1.5 mg of Au. The thiourea leaching provided extraction percentages of 68.6 % for Au, 22.1 % for Ni and 3.1 % for Cu, being that Sn was not extracted. The leachate solution presented concentrations of these metals in the range of mg L<sup>-1</sup>, allowing the use of adsorption operation.

Regarding to the adsorption study, it was found that the pseudo-first order model was adequate to represent the adsorption kinetics of Au, Ni and Cu on activated carbon, while for chitin and chitosan, the Elovich model was the more appropriate. For chitin and activated carbon the isotherms were favorable and the Langmuir model fitted well with the experimental data. On the contrary, for chitosan, the isotherms were not favorable and the Freundlich model was suitable to represent the isotherms. For all adsorbents, removal percentages higher than 80% were verified (100 % in some cases). These results demonstrated that chitin and chitosan presented performance similar to activated carbon, to recover Au, Ni and Cu from leachates.

#### Acknowledgments

The authors are grateful to CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Tecnológico), and FAPERGS (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul) for financial support.

## References

Ali, I., Asim, M., Khan, T.A., 2012. Low-Cost Adsorbents for the Removal of Organic Pollutants from Wastewater. *J. Environ. Manage.* 113, 170–183.

Bertuol, D.A., Toniasso, C., Jimenez, B.M., Meili, L., Dotto, G.L., Tanabe, E.H., Aguiar, M.L., 2015. Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion Batteries. *J. Power Sources* 275, 627–632.

Brindley, G.W., Brown, G., 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification.* Mineralogical Society, London.

Calgaro, C.O., Schlemmer, D.F., da Silva, M.D.C.R., Maziero, E.V., Tanabe, E.H., Bertuol, D.A., 2015. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. *Waste Manage.* 45, 289–297.

Camelino, S., Rao, J., Padilla, R.L., Lucci, R., 2015. Initial studies about gold leaching from printed circuit boards (PCB's) of waste cell phones. *Proc. Mater. Sci.* 9, 105–112.

Côrtes, L.N., Tanabe, E.H., Bertuol, D.A., Dotto, G.L., 2015. Biosorption of gold from computer microprocessor leachate solutions using chitin. *Waste Manage.* 45, 272–279.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Cunha, J.M., Klein, L., Bassaco, M.M., Tanabe, E.H., Bertuol D.A., Dotto G.L., 2015. Cobalt recovery from leached solutions of lithium-ion batteries using waste materials as adsorbents. *Can. J. Chem. Eng.* 93, 2198–2204.

Dodson, J.R., Parker, H.L., García, A.M., Hicken, A., Asemave, K., Farmer, T.J., He, H., Clark, J.H., Hunt, A.J., 2015. Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use. *Green Chem.* 17, 1951–1965.

El-Khaiary, M.I., Malash, G.F., 2011. Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy* 105, 314–320.

Freundlich, H., 1906. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Phys. Chem.* 57, 358–471.

Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. 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. *J. Chem. Soc.* 1, 3973–3993.

Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echil, P., Joy, D.C., Romig Jr., A.D., Lyman, C.E., Fiori, C., Lifshin, E., 1992. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York.

Ho, Y.S., McKay, G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Proc. Safety Environ. Protec.* 76, 332–340.

1 Kiddee, P., Naidu, R., Wong, M.H., 2013. Electronic waste management approaches:  
2 An overview. *Waste Manage.* 33, 1237–1250.  
3

4  
5  
6  
7 Kim, M., Jang Y.C., Lee, S., 2013. Application of Delphi–AHP methods to select the  
8 priorities of WEEE for recycling in a waste management decision-making tool. *J.*  
9  
10  
11  
12 *Environ. Manage.* 128, 941–948.  
13

14  
15  
16 Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K.*  
17  
18  
19 *Sven. Vetenskap.* 24, 1–39.  
20

21  
22  
23  
24 Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and  
25  
26  
27 platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.  
28

29  
30  
31 Moura, J.M., Farias, B.S., Rodrigues, D.A.S., Moura, C.M., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A.,  
32  
33  
34 2015. Preparation of Chitosan with Different Characteristics and Its Application for  
35  
36  
37 Biofilms Production. *J. Polym. Environ.* 23, 470–477.  
38

39  
40  
41 Peter, P.M.H., Veit, H.M., Bernardes, A.M., 2014. Evaluation of gold and silver  
42  
43  
44 leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Manage.* 34, 475–482.  
45

46  
47  
48 Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2007. *Spectrometric Identification of*  
49  
50  
51 *Organic Compounds.* Wiley, New York.  
52

53  
54  
55 Yadav, S., Yadav, S., 2014. Investigations of metal leaching from mobile phone parts  
56  
57  
58 using TCLP and WET methods. *J. Environ. Manage.* 144, 101–107.  
59

1 Won, S.W., Kotte, P., Wei, W., Lim, A., Yun, Y.S., 2014. Biosorbents for recovery of  
2 precious metals. *Bioresour. Technol.* 160, 203–212.  
3

4  
5  
6  
7 Zeldowitsch, J., 1934. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an  
8  
9 MnO<sub>2</sub>. *Acta Physicochem. URSS* 1, 449–464.  
10

11  
12  
13  
14 Zhang, L., Zeng, Y., Cheng, Z., 2016. Removal of heavy metal ions using chitosan and  
15 modified chitosan: A review. *J. Mol. Liq.* 214, 175–191.  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## Figure captions

1  
2  
3  
4  
5 Fig. 1: Mobile phone batteries (a) and contactors (b) used for thiourea leaching.  
6

7 Fig. 2: SEM images of the contactors, model 1 (left) and model 2 (right).  
8

9  
10 Fig. 3: EDS spectra of the contactors (a) external surface of model 1, (b) external  
11 surface of model 2 and (c) internal surface of model 2.  
12  
13

14 Fig. 4: FTIR spectra of the contactors before and after the thiourea leaching.  
15

16  
17 Fig. 5: XRD patterns of the contactors before and after the thiourea leaching.  
18

19 Fig. 6: Kinetic curves for the adsorption of valuable metals onto chitin, chitosan and  
20 activated carbon: (a) Au, (b) (Ni) and (c) Cu.  
21  
22

23  
24 Fig. 7: Equilibrium curves for the adsorption of valuable metals onto chitin, chitosan  
25 and activated carbon: (a) Au, (b) (Ni) and (c) Cu.  
26  
27

28  
29 Fig. 8: Removal percentages of the valuable metals using chitin, chitosan and activated  
30 carbon: (a) Au, (b) (Ni) and (c) Cu.  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



## Table captions

Table 1: Characteristics of the leachates of mobile phone wastes (contactors).

Table 2: Kinetic parameters for the adsorption of valuable metals onto chitin, chitosan and activated carbon.

Table 3: Equilibrium parameters for the adsorption of valuable metals onto chitin, chitosan and activated carbon.

Fig. 1

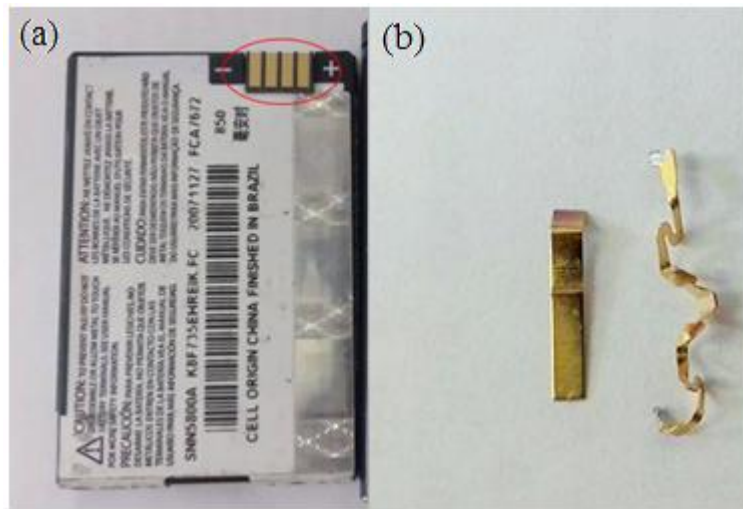
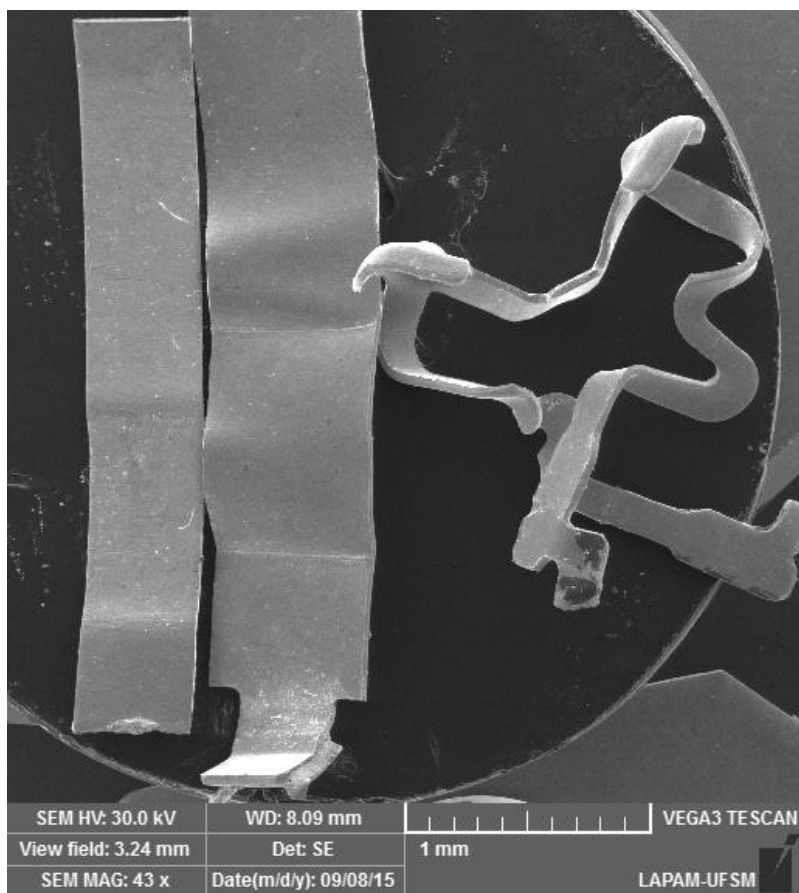


Fig. 2



**Figure 3**  
[Click here to download Figure: Figure 3.docx](#)

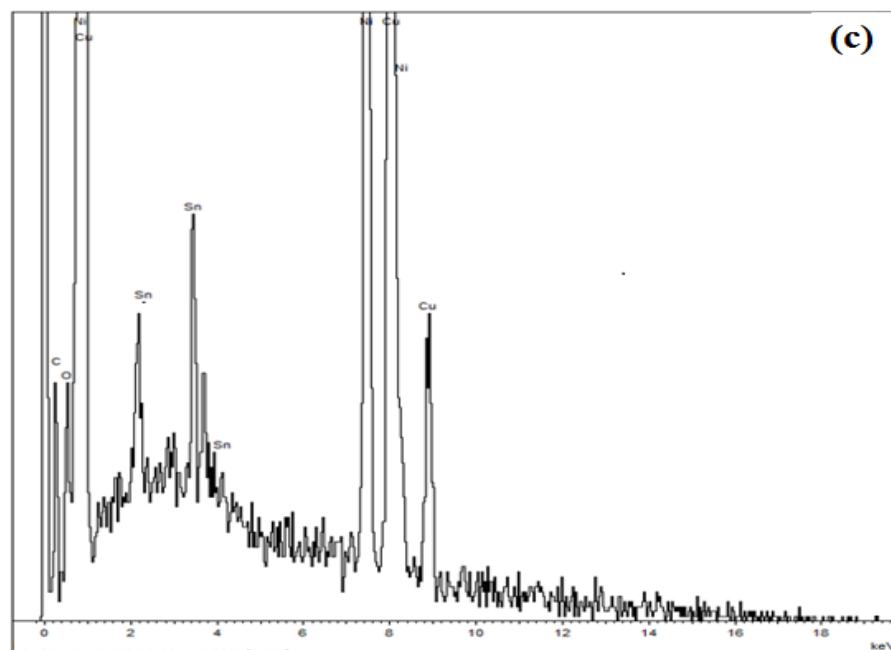
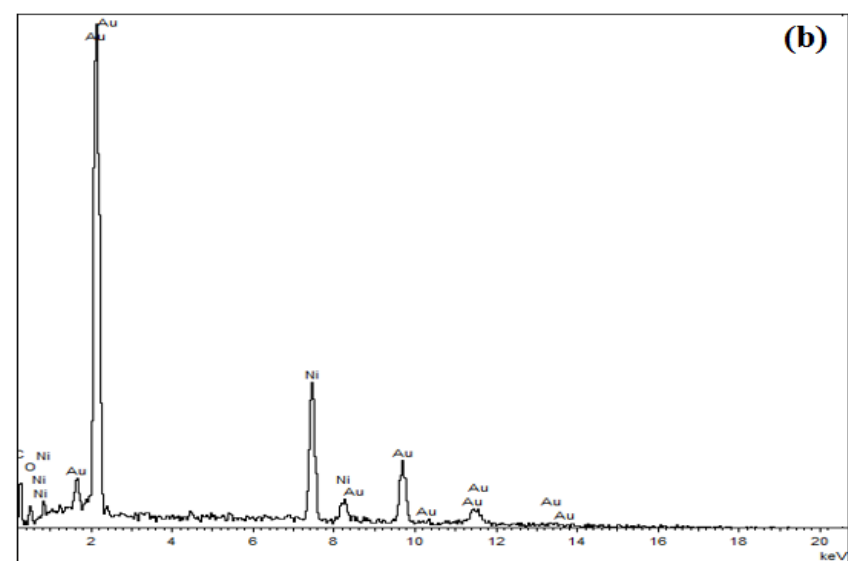
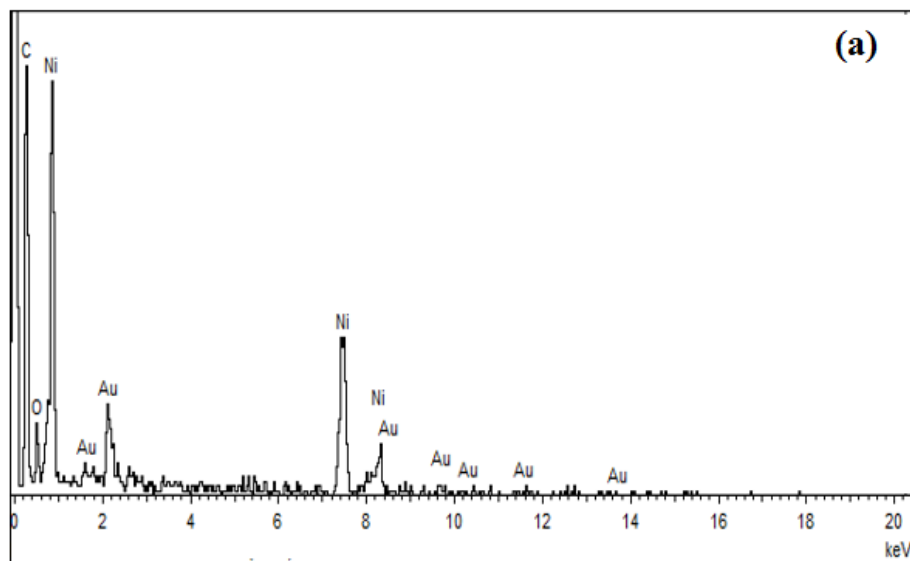


Fig. 4

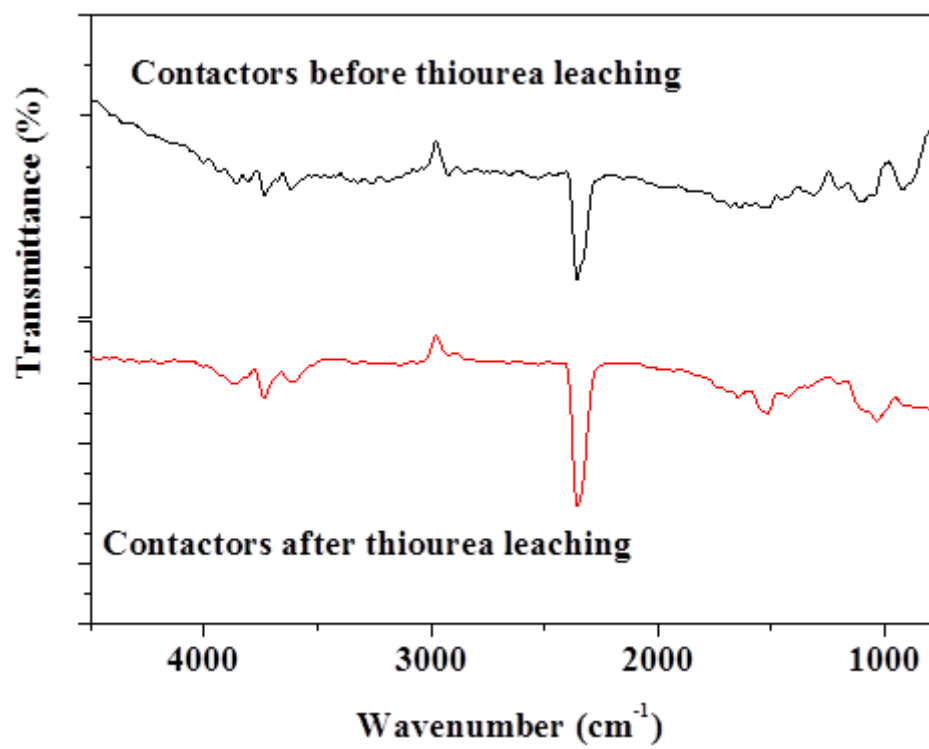
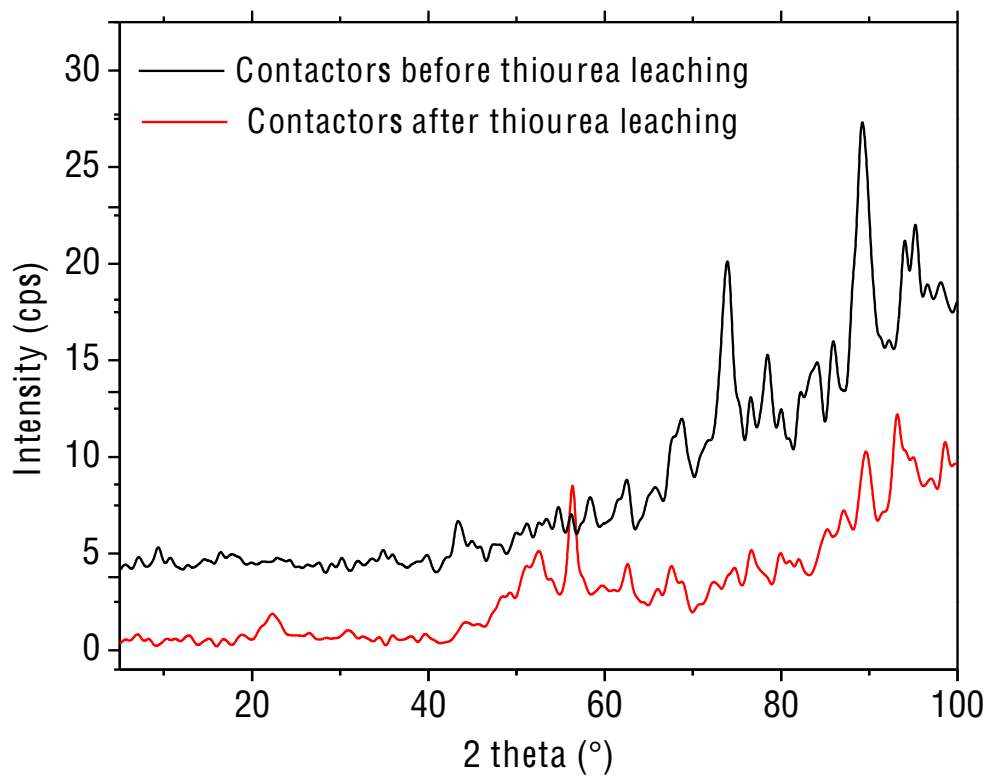
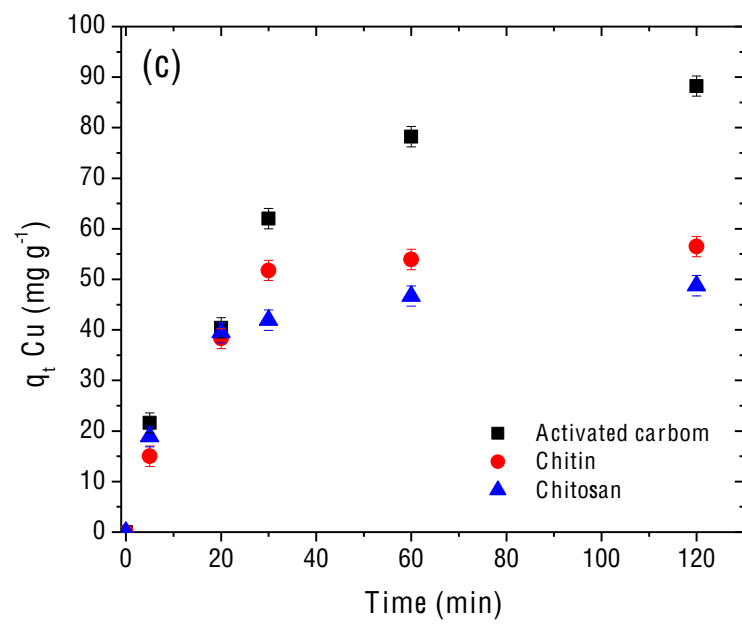
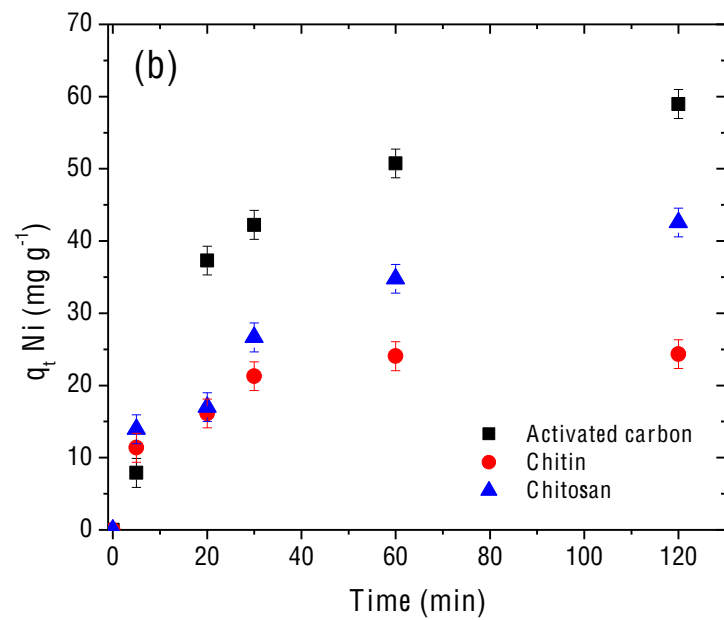
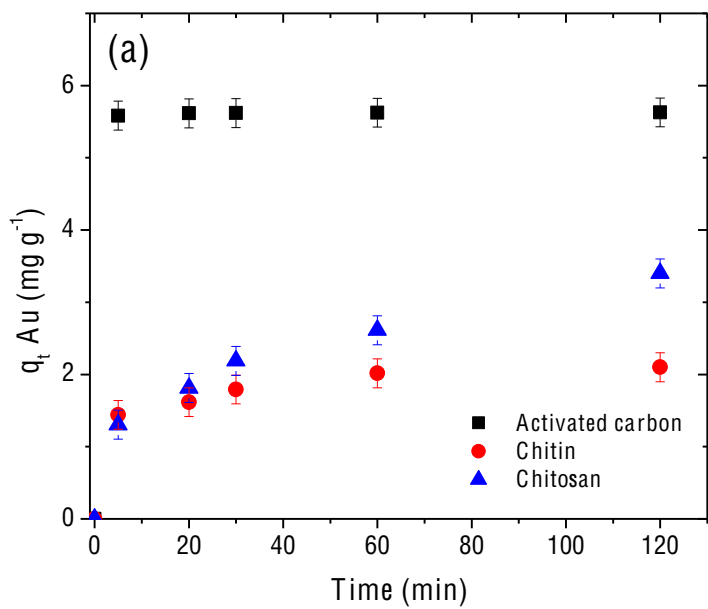


Fig. 5

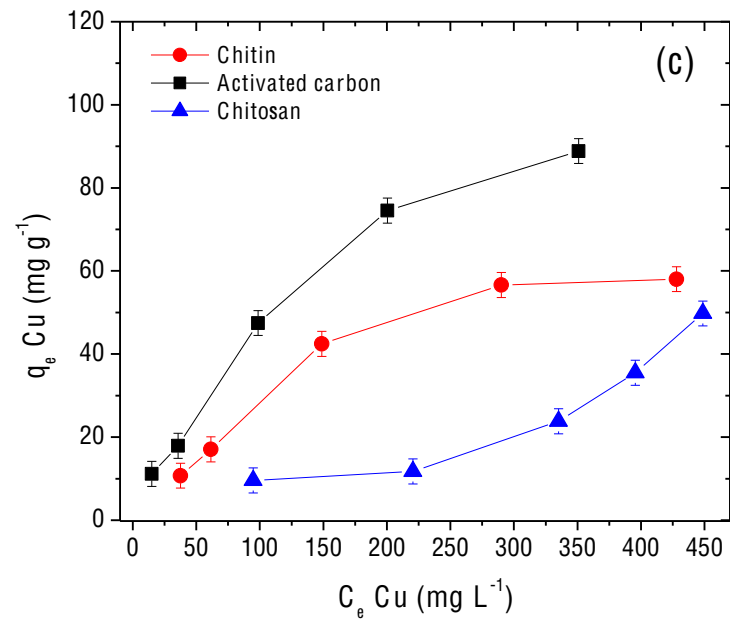
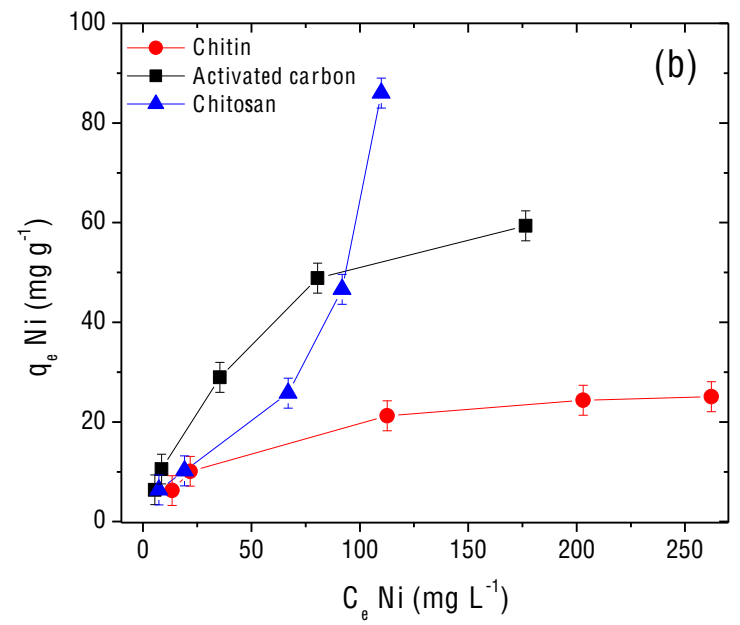
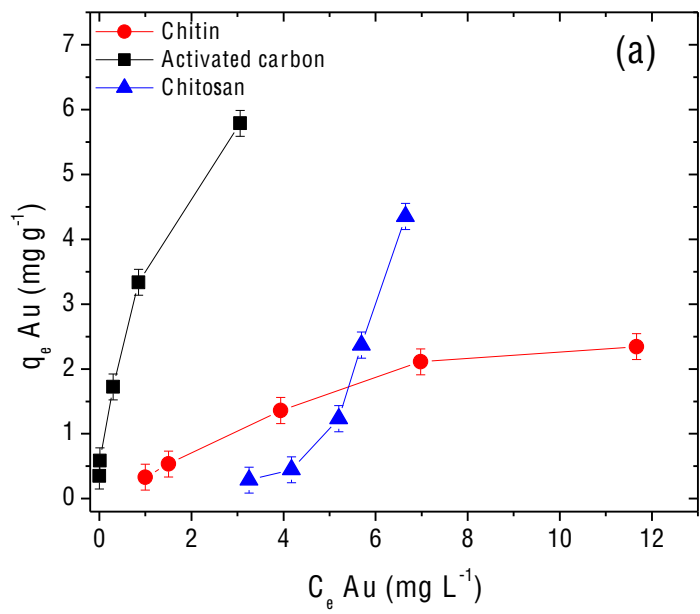


**Figure 6**  
[Click here to download Figure: Figure 6.docx](#)

Fig. 6

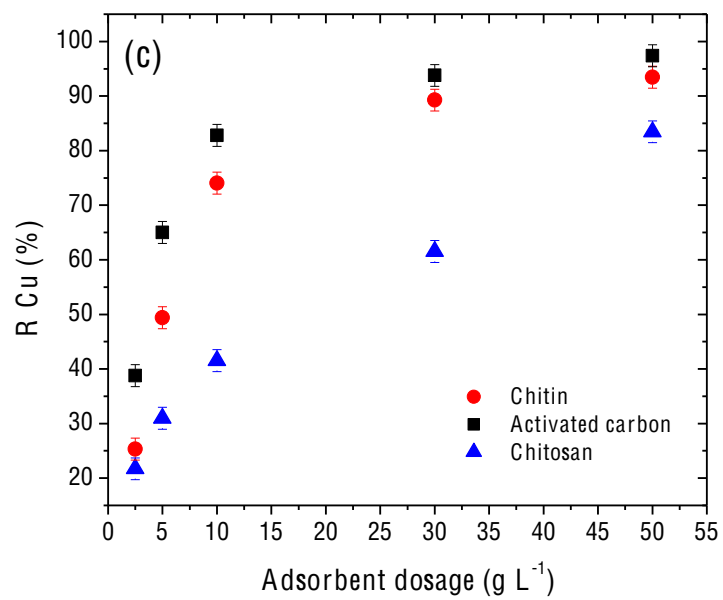
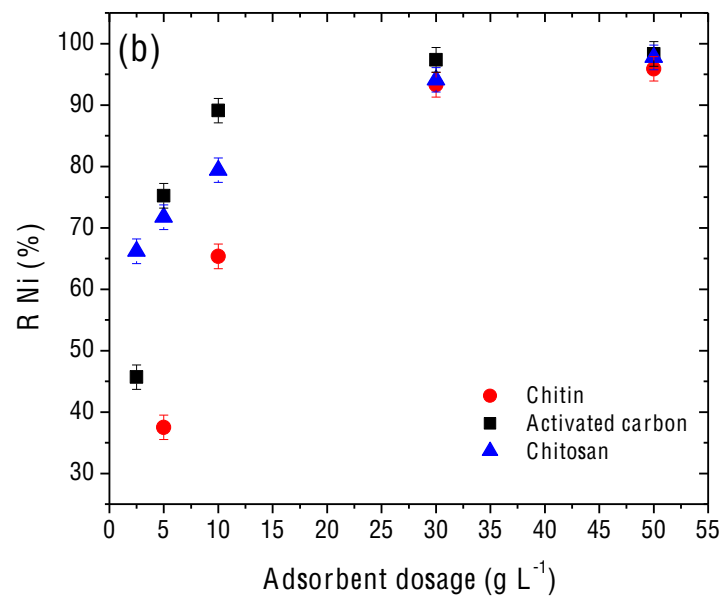
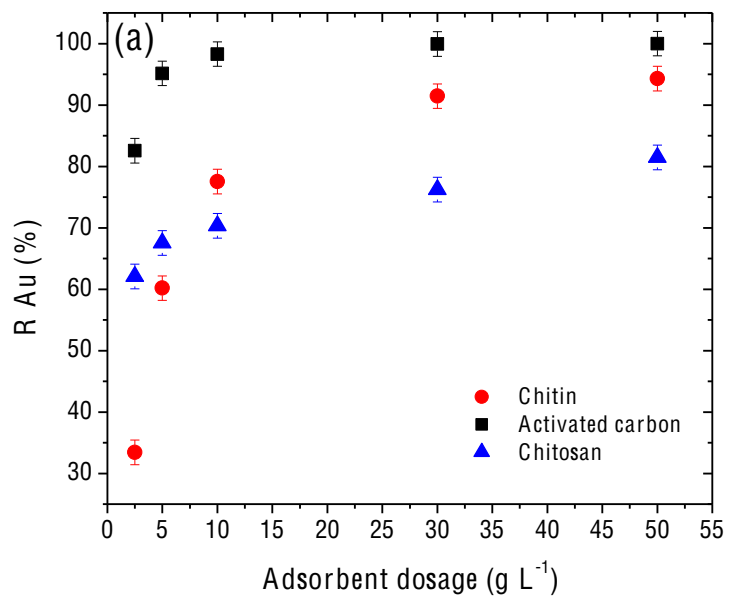


**Figure 7**  
Click here to download Figure: Figure 7.docx





**Figure 8**  
[Click here to download Figure: Figure 8.docx](#)



**Table 1**[Click here to download Table: Table 1.docx](#)

Table 1: Characteristics of the leachates of mobile phone wastes (contactors).

Characteristic	Value*
Au (mg L <sup>-1</sup> )	17.5 ± 0.2
Cu (mg L <sup>-1</sup> )	573.1 ± 5.7
Ni (mg L <sup>-1</sup> )	324.9 ± 3.6
Sn (mg L <sup>-1</sup> )	n.d.
pH	1.0 ± 0.1

\* mean ± standard error (n=3). no detected.

**Table 2**[Click here to download Table: Table 2.docx](#)

Table 2: Kinetic parameters for the adsorption of valuable metals onto chitin, chitosan and activated carbon.

Models	Au			Cu			Ni		
	AC*	CTN*	CTS*	AC*	CTN*	CTS*	AC*	CTN*	CTS*
<b>PPO</b>									
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	5.62	1.89	3.11	88.93	56.52	47.00	57.62	23.60	42.51
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.999	0.281	0.020	0.036	0.063	0.092	0.044	0.081	0.032
$R^2$	0.9999	0.9527	0.9049	0.9950	0.9624	0.9647	0.9905	0.9517	0.9397
$ARE$ (%)	0.01	6.54	13.60	6.56	7.02	8.85	3.59	9.19	13.52
<b>PSO</b>									
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	5.63	2.02	3.52	106.82	65.40	52.96	69.85	26.08	51.91
$k_2 \times 10^3$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	4462.125	199.875	18.645	0.378	1.189	2.340	0.680	4.827	0.663
$R^2$	0.9989	0.9776	0.9472	0.9851	0.9796	0.9969	0.9845	0.9780	0.9511
$ARE$ (%)	0.05	5.14	10.95	7.39	7.05	2.33	14.00	5.84	12.20
<b>Elovich</b>									
$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3.82	4.49	1.40	0.04	0.07	0.10	0.06	0.22	0.08
$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	16601365.99	23.87	0.53	6.46	9.81	19.18	4.78	10.81	3.04
$R^2$	0.9863	0.9952	0.9930	0.9813	0.9976	0.9911	0.9673	0.9877	0.9848
$ARE$ (%)	3.25	2.05	6.15	6.16	6.74	7.87	19.52	5.36	7.58

\*AC: Activated carbon; \*CTN: Chitin; \*CTS: Chitosan

**Table 3**[Click here to download Table: Table 3.docx](#)

Table 3: Equilibrium parameters for the adsorption of valuable metals onto chitin, chitosan and activated carbon.

Models	Au			Cu			Ni		
	AC*	CTN*	CTS*	AC*	CTN*	CTS*	AC*	CTN*	CTS*
Langmuir									
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	7.86	4.24	---	141.50	91.66	---	80.14	29.56	---
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.8987	0.1178	---	0.0047	0.0051	---	0.0172	0.0223	---
$R_L$	0.059	0.326	---	0.255	0.270	---	0.142	0.151	---
$R^2$	0.9895	0.9770	---	0.9938	0.9653	---	0.9961	0.9981	---
$ARE$ (%)	5.45	9.94	---	5.42	10.66	---	3.18	2.14	---
Freundlich									
$k_f((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	3.44	0.51	$0.76 \times 10^{-3}$	2.84	2.07	$0.22 \times 10^{-3}$	4.46	2.88	0.92
$n$	2.13	1.54	0.22	1.68	1.77	0.50	1.96	2.51	0.38
$R^2$	0.9884	0.9430	0.9906	0.9704	0.9158	0.9708	0.9600	0.9630	0.9694
$ARE$ (%)	5.02	15.84	9.02	12.11	15.94	7.77	16.90	7.26	9.52

\*AC: Activated carbon; \*CTN: Chitin; \*CTS: Chitosan