

ODILAINE INÁCIO DE CARVALHO DAMASCENO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE MIGRAÇÃO DE METAIS
DO LIXO ELETRÔNICO PARA O SOLO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

D155a
2015
Damasceno, Odilaine Inácio de Carvalho, 1964-
Avaliação do potencial de migração de metais do lixo
eletrônico para o solo / Odilaine Inácio de Carvalho
Damasceno. - Viçosa, MG, 2015.
xiv, 86f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador : César Reis.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Solos - Teor de metais pesados. 2. Solo - Poluição.
3. Lixo eletrônico. 4. Metais pesados - Toxicologia.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
II. Título.

CDD 22. ed. 631.41

ODILAINE INÁCIO DE CARVALHO DAMASCENO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE MIGRAÇÃO DE METAIS
DO LIXO ELETRÔNICO PARA O SOLO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 18 de setembro de 2015.

Efraim Lázaro Reis
(Coorientador)

Carlos Roberto Bellato

André Fernando de Oliveira

Adriana Vitorino Rossi

César Reis
(Orientador)

Dedico este trabalho aos meus amados filhos, Carol e Pedro, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes”.

(Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** “...porque aos seus anjos Ele mandou que me guardassem em todos os meus caminhos.” (Salmo 91:11).

Aos meus irmãos pelo amor, carinho e compreensão pela ausência, em especial ao meu irmão Oton pelo exemplo de perseverança, otimismo e força.

Aos meus netos, Ícaro e Gabriel pelos momentos de amor puro e alegria.

Aos professores Dr. César Reis e Dr. Efraim Reis, pela orientação, apoio, confiança na realização deste trabalho e amizade.

Ao professor Dr. André Fernando de Oliveira pelas contribuições ao trabalho.

À prof. Dra. Maria Eliana pela amizade, incentivo e respeito.

Ao prof. Dr. Antônio Jacinto Demuner, chefe do Departamento de Química no período de 2008 a 2015, pela oportunidade de conciliar o trabalho e o doutorado.

À prof. Dra. Elita Duarte, atual chefe do departamento de Química, pelo apoio, incentivo e respeito.

Aos meus estagiários Fabíola Defante, Isaac, Jeferson, Larissa Basílio, Rafaela, Renato Baesso e Patrícia, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

Aos amigos do LINQ, Alexsandro, Denilson, Edmundo, José Flávio e Moisés pelo companheirismo e ajuda na condução deste trabalho.

Ao técnico José Neto pela prestação na realização das análises.

Aos servidores do DEQ, em especial ao Ricardo Natalino, Ruy, Carlos, Wagner, Fernando Reis e Jorge Arruda pelo apoio e amizade.

Às amigas, Nancy, Ziza, Marli, Maria Geralda, Sandra, Bianca, Flávia Natalino e Elenice, que sempre estiveram presentes mesmo distantes.

Aos companheiros do COLUNI, Eunice, Adenilson, Teresa e Flávio pelo apoio e amizade.

À oficina de usinagem e serralheria da UFV na pessoa do Senhor José Silvério da Silva pelo apoio no preparo da amostra.

À oficina de painéis e energia da madeira na pessoa do Senhor José Cardoso da Silva pelo apoio no preparo da amostra.

À Universidade Federal de Viçosa, especialmente ao Departamento de Química, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	6
CAPÍTULO 1 :CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO LIXO ELETRÔNICO	9
RESUMO	9
1 INTRODUÇÃO	10
2 MATERIAIS E MÉTODOS	12
2.1 Materiais	12
2.2 Amostragem do lixo eletrônico.....	12
2.3 Digestão com água-régia sob refluxo	14
2.3.1 Influência da massa da amostra	14
2.3.2 Digestão ácida da amostra/Calcinação do resíduo	15
2.3.3 Calcinação da amostra/digestão ácida do resíduo.....	15
2.4 Digestão com persulfato/ácido sulfúrico	16
2.4.1 Influência da massa de persulfato de potássio	16
2.4.2 Influência do tempo de refluxo	17
2.4.3 Influência da presença de prata como catalisador	17
2.5 Digestão com água-régia em forno micro-ondas	18
2.6 Extração sequencial do lixo eletrônico.....	19
2.7 Ensaios de lixiviação.....	20
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
3.1 Digestão com água-régia sob refluxo	22
3.1.1 Amostragem / Influência da massa da amostra	22
3.1.2 Constituição do resíduo eletrônico	24
3.1.3 Influência da calcinação antes (CAD) ou depois da digestão (CDD)	25
3.2 Digestão com persulfato de potássio/ácido sulfúrico	27
3.2.1 Influência da massa de persulfato de potássio	27
3.2.2 Influência do tempo de refluxo	28

3.2.3	Influência da presença de prata como catalisador	30
3.3	Digestão com água-régia em forno micro-ondas	31
3.4	Determinação de metais no lixo eletrônico	32
3.5	Extração sequencial do lixo eletrônico.....	33
4	CONCLUSÕES	35
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
	CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS APÓS VERMICOMPOSTAGEM EM PRESENÇA DE LIXO ELETRÔNICO	38
	RESUMO	38
1	INTRODUÇÃO	39
2	MATERIAIS E MÉTODOS	42
2.1	Materiais	42
2.2	Preparação das caixas para a vermicompostagem	42
2.3	Amostragem.....	43
2.4	Análises do composto	44
2.4.1	Parâmetros físico-químicos.....	44
2.4.2	Determinação do teor total de metais pesados	44
2.4.3	Extração sequencial do composto	45
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.1	Parâmetros físico-químicos	48
3.2	Teor total de metais no composto	51
3.3	Biodisponibilidade/mobilidade de metais pesados no composto	54
3.4	Lixiviação do composto obtido	59
4	CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
	CAPÍTULO 3: MODELAGEM DA MIGRAÇÃO DO CHUMBO DO LIXO ELETRÔNICO PARA MISTURAS DE CAULINITA, ÓXIDOS DE FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA	64
	RESUMO	64
1	INTRODUÇÃO	65
2	MATERIAIS E MÉTODOS	67
2.1	Montagem do planejamento com misturas	67
2.2	Amostragem.....	68
2.3	Análises das misturas.....	68
2.3.1	Análises físico-químicas	68
2.3.2	Determinação do teor total de chumbo	69

2.3.3 Extração sequencial do chumbo	70
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
3.1 Modelagem das misturas.....	72
3.2 Extração sequencial do chumbo.....	76
4 CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
CONSIDERAÇÕES FINAIS	82
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	83
APÊNDICE I.....	84
APÊNDICE II.....	85

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO GERAL

Figura 1. Computadores e televisão descartados junto com o lixo doméstico em Viçosa – MG..... 2

Figura 2. Mercado de computadores pessoais (PCs) no Brasil. 4

CAPÍTULO 1: CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO LIXO ELETRÔNICO

Figura 1. Guilhotina utilizada e amostra picada..... 12

Figura 2. Moinho de martelos utilizado e amostra pulverizada..... 13

Figura 3. Porcentagem das frações obtidas para a amostra pulverizada 22

Figura 4. Desvio padrão relativo para diferentes massas da amostra digeridas com água- régia sob refluxo..... 20

Figura 5. Constituição das PCIs: (a) Porcentagem de polímeros, materiais cerâmicos e metais e (b) Teor de metais no resíduo eletrônico (mg kg^{-1}) para $n=4$ 25

Figura 6. Teor de metais para a amostra digerida sob refluxo em água-régia e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$, e em água-régia em forno micro-ondas..... 32

CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS APÓS VERMICOMPOSTAGEM EM PRESENÇA DE LIXO ELETRÔNICO

Figura 1. Caixas preparadas para a vermicompostagem43

Figura 2. Representação mostrando a variação da umidade, do pH, da condutividade elétrica e da matéria orgânica para 90, 180, 270 e 360 dias de coleta do composto.....49

Figura 3. Teor total de metais (Cu, Ni, Pb, Sn e Zn) nas coletas dos compostos52

CAPÍTULO 3: MODELAGEM DA MIGRAÇÃO DO CHUMBO DO LIXO ELETRÔNICO PARA MISTURAS DE CAULINITA, ÓXIDOS DE FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA

Figura 1. Superfícies de resposta para pH, condutividade elétrica e potencial redox73

Figura 2. Superfícies de resposta para o teor total de chumbo nas misturas.....75

Figura 3. Superfície de resposta para o teor de chumbo na fração associada à matéria orgânica (F2) das misturas.....77

Figura 4. Superfície de resposta para o fator de biodisponibilidade (FB) de chumbo nas misturas.....78

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO GERAL

Tabela 1. Composição dos resíduos eletroeletrônicos.....	2
---	---

CAPÍTULO 1: CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO LIXO ELETRÔNICO

Tabela 1. Massas de amostra e volumes de água-régia utilizados na digestão.....	14
--	----

Tabela 2. Parâmetros utilizados nas determinações dos metais por absorção atômica	15
---	----

Tabela 3. Programa do forno micro-ondas.....	18
---	----

Tabela 4. Resumo dos parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação do lixo eletrônico.....	21
---	----

Tabela 5. Teor de metais em diferentes massas da amostra de resíduo eletrônico digeridas com água-régia.....	23
---	----

Tabela 6. Composição da amostra calcinada antes da digestão (CAD) ou calcinada depois da digestão (CDD).....	25
---	----

Tabela 7. Teor de metais na amostra calcinada antes da digestão ácida (CAD) ou calcinada depois da digestão ácida (CDD).....	26
---	----

Tabela 8. Teor de metais obtidos para a amostra digerida com diferentes massas de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$)	28
---	----

Tabela 9. Teores de metais para a amostra digerida com $S_2O_8^{2-}/ H_2SO_4$ em diferentes tempos de refluxo.....	29
---	----

Tabela 10. Teor de metais na amostra digerida com $S_2O_8^{2-}/H_2SO_4$ e com água-régia sob refluxo.....30

Tabela 11. Teor de metais para a amostra digerida com $S_2O_8^{2-}/H_2SO_4$ em 1h de refluxo na presença e na ausência de Ag^+31

Tabela 12. Teor de metais na amostra digerida com água-régia em forno micro-ondas32

Tabela 13. Teores de metais recuperados em cada etapa da extração sequencial do lixo eletrônico.....33

Tabela 14. Concentração de metais, em $mg L^{-1}$, no lixiviado.....34

CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS APÓS VERMICOMPOSTAGEM EM PRESENÇA DE LIXO ELETRÔNICO

Tabela 1. Programa do forno micro-ondas.....45

Tabela 2. Resumo dos parâmetros utilizados nos ensaios do composto obtido.....47

Tabela 3. Teores dos metais determinados na extração sequencial do composto obtido a partir de esterco bovino.....55

Tabela 4. Teores dos metais determinados na extração sequencial do composto obtido a partir de resíduos vegetais.....57

Tabela 5. Concentração de metais, em $mg L^{-1}$, no lixiviado59

CAPÍTULO 3: MODELAGEM DA MIGRAÇÃO DO CHUMBO DO LIXO ELETRÔNICO PARA MISTURAS DE CAULINITA, ÓXIDOS DE FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA

Tabela 1. Planejamento experimental para misturas do tipo simplex centroid em pseudocomponentes.67

Tabela 2. Programa do forno micro-ondas.....69

Tabela 3. Coeficientes estimados nas equações de regressão para os modelos quadrático e cúbico especial com os respectivos erros em diferentes tempos de incubação para as respostas pH, condutividade elétrica e potencial redox.....74

Tabela 4. Coeficientes estimados nas equações de regressão para o modelo quadrático com os respectivos erros em diferentes tempos de incubação para a resposta teor total de chumbo (mg kg^{-1}).....76

Tabela 5. Teor de chumbo determinado na extração sequencial das misturas e fator de biodisponibilidade.....77

RESUMO

DAMASCENO, Odilaine Inácio de Carvalho, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2015. **Avaliação do potencial de migração de metais do lixo eletrônico para o solo.** Orientador: César Reis. Coorientadores: Efraim Lázaro Reis e Reinaldo Francisco Teófilo.

Atualmente, o lixo eletrônico vem sendo gerado de forma crescente e descontrolada, principalmente devido aos avanços tecnológicos que tornam a vida útil dos eletroeletrônicos cada vez menor. Contudo, os metais pesados presentes neste resíduo podem tornar-se disponíveis devido ao descarte inadequado e indiscriminado. Em relação à caracterização do lixo eletrônico foram determinados os teores de metais (56 %), polímeros (28 %) e materiais cerâmicos (16 %). O cobre foi o metal encontrado com maior porcentagem (22,9 %) seguido por zinco (3,0 %), chumbo (2,6 %), estanho (2,4 %) e níquel (0,4 %). A toxicidade deste resíduo foi testada através dos ensaios de lixiviação baseados nas Normas NBR 10004 e 10005 da ABNT, sendo classificado como Resíduo Classe I - Perigoso. Foram realizados experimentos de vermicompostagem em pequena escala na presença de placas de circuito impresso (PCIs) para investigar a migração dos metais pesados para o composto. Os resultados mostraram elevados teores totais (mg kg^{-1}) de Pb, Sn e Cu nas amostras compostadas na presença de lixo eletrônico. O Pb e o Sn foram os metais que apresentaram a maior porcentagem de migração para o composto. Ensaios em pequena escala também foram realizados, a partir de um planejamento experimental para misturas do tipo simplex centroid, para incubação de PCIs em misturas contendo matéria orgânica, caulinita e óxidos de ferro, visando a verificação da migração do Pb. Modelos quadrático ou cúbico especial foram ajustados às respostas, sendo que os resultados indicaram elevados teores totais de Pb, variando em função das misturas e do tempo de incubação. A avaliação da mobilidade e disponibilidade destes metais no lixo eletrônico, no composto e nas misturas foi realizada mediante a extração sequencial, sendo o Pb considerado o metal pesado potencialmente mais biodisponível, de acordo com o fator de biodisponibilidade obtido para estes materiais.

ABSTRACT

DAMASCENO, Odilaine Inácio de Carvalho, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September of 2015. **An assessment of the migration potential for metals from electronic waste into the soil.** Adviser: César Reis. Co-advisers : Efraim Lázaro Reis and Reinaldo Francisco Teófilo.

Nowadays, electronic waste has been generated in an increasing and uncontrollable way, mainly due to technological advances which make the useful life of electro electronics dwindle. However, heavy metals that are present in residues can become bioavailable due to unsuitable and indiscriminate discarding. The characterization of electronic waste was performed by the determination of metal levels (56 %), polymers (28 %) and ceramics materials (16 %). The metal found with the highest percentage was Cu (22,9 %), followed by Zn (3,0 %), Pb (2,6 %), Sn (2,4 %), and Ni (0,4 %). The residue toxicity was tested by lixiviation trials based on ABNT standards NBR 10004 and 10005, which are classified as classic Residue I – Dangerous. Experiments of vermicomposting were done in small scale in presence of printed circuit boards (PCBs) in order to investigate the migration of heavy metals from the PCBs to the composting. The results showed high total levels (mg Kg^{-1}) of Pb, Sn, and Cu in composting sample in the presence of electronic waste. The Pb and Sn were the metals that presented the highest percentage of migration to the composting. It was made into assays in small scale as well, from an experimental planning for mixture in a kind of simplex centroid, for incubation of PCBs in mixtures containing organic matter, kaolinite and iron oxides, aiming the verification of Pb migration. Special quadratic or cubic models were adjusted to answers, and the results indicated high total levels of Pb, ranging with mixture and incubation time. The evaluation of mobility and bioavailability of these metals in electronic waste, composting and mixtures were made by sequential extraction, and Pb was considered the more potentially bioavailable heavy metal according to the bioavailability factor (BF) obtained from these materials.

INTRODUÇÃO GERAL

Recentemente, a crescente oferta de equipamentos elétricos e eletrônicos, propiciada pelo rápido desenvolvimento da indústria eletrônica, tem sido um fator decisivo para o aumento do consumo de bens pela população mundial, gerando, como consequência, um grande volume de equipamentos obsoletos ou defeituosos que precisam ser reciclados ou dispostos de forma ambientalmente adequada.

A diretiva da União Europeia define o lixo eletrônico como equipamentos obsoletos dependentes de correntes elétricas ou campos eletromagnéticos para funcionar corretamente e equipamentos para a geração, transferência e medição dessas correntes (TANSKANEN, 2013).

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, lei nº 12.305/2010 (BRASIL, 2010), considera-se como resíduo o material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade. Assim, lixo eletrônico (e-lixo) ou resíduo eletrônico (RE) é um termo genérico abrangendo qualquer tipo de equipamentos elétricos e eletrônicos que deixaram de ter valor para seus proprietários. Rejeitos seriam os resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada. Estima-se que apenas 10 % dos resíduos sólidos sejam rejeitos.

Para a fabricação de equipamentos eletroeletrônicos e de informática são utilizados materiais de várias origens, incluindo os plásticos ou polímeros, metais pesados (por exemplo, chumbo) e valiosos (por exemplo, cobre), vidros, materiais cerâmicos e outros. Por isso, a composição do lixo eletrônico é muito variável em função das marcas e idades diferentes dos equipamentos que o constitui (WIDMER et al., 2005; PANT et al., 2012; TUNCUK et al., 2012; YAMANE et al., 2011).

Portanto, considera-se muito importante conhecer a composição do lixo eletrônico, a fim de direcionar tecnologias para o processo de reciclagem, recuperando principalmente metais valiosos e, como consequência, preservando os recursos naturais. Assim como também, para avaliar a contaminação ambiental e os riscos à saúde humana que ocorrem, devido ao descarte inadequado destes equipamentos, muitas vezes junto com o lixo orgânico doméstico (Figura 1) ou em

áreas de reciclagem primitiva, como as existentes na China (BRIGDEN et al., 2005; HUO et al., 2007; GUO et al., 2010; XU et al., 2012; BI et al., 2011; XIAO et al., 2013; LUO et al., 2013; LUO et al., 2011).



Figura 1. Computadores e televisão descartados junto com o lixo doméstico em Viçosa/MG.

Uma composição típica dos resíduos eletroeletrônicos é listada, com suas respectivas porcentagens, na tabela 1.

Tabela 1. Composição dos resíduos eletroeletrônicos (Fonte: WIDMER et al., 2005).

Composição	% em peso
Ferro e aço	47,9
Plástico sem retardante de chama	15,3
Cobre	7,0
Vidro	5,4
Plástico com retardante de chama	5,3
Alumínio	4,7
Placas de circuito impresso	3,1
Outros	4,6
Madeira	2,6
Cerâmica	2,0
Outros metais não ferrosos	1,0
Borracha	0,9

Como consequência do desenvolvimento tecnológico, a vida útil dos computadores pessoais está ficando cada vez mais curta, (KANG et al ., 2005). Portanto, como era de se esperar, os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos atualmente já constituem 8% dos resíduos urbanos e são uma das frações de resíduos que cresce mais rápido. (WIDMER et al., 2005).

Nos Estados Unidos apenas cerca de 10% do lixo eletrônico são reciclados, sendo a grande maioria descartada em aterros sanitários ou exportada para outros países. Os resíduos eletrônicos são responsáveis por aproximadamente 70% dos metais pesados encontrados em aterros sanitários e 40% do total de chumbo (GROSSMAN, 2006). São considerados metais pesados, por definição, aqueles que possuem alta massa específica. No entanto, todos os elementos que são bioacumulativos e apresentam toxicidade por exposição ambiental, como os metais pesados chumbo, mercúrio e cádmio, passaram a ser denominados como tal (TAVARES e CARVALHO, 1992).

O Brasil é considerado um dos maiores produtores de lixo eletrônico entre os países emergentes. Estima-se que, atualmente, sejam geradas cerca de 679.000 toneladas de lixo eletrônico por ano (telefones celulares e fixos, televisores, computadores, rádios, geladeiras, freezers, máquinas de lavar roupa). Prevê-se que em 2030 sejam gerados aproximadamente 953.500 toneladas de resíduo eletrônico por ano. Calcula-se também, por estimativa, que em 2030 haverá aproximadamente 22, 4 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos para disposição (ROCHA et al., 2009).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE, 2015), a participação dos tablets nas vendas dos computadores pessoais passou de 17% em 2012, para 48% no ano de 2014. A figura 2 mostra o crescimento do mercado de computadores no Brasil.

No Brasil a produção anual de telefones celulares aumentou 125% em sete anos (2003 a 2010). As vendas de telefones celulares passaram de 65,6 mil aparelhos em 2013 para 70,3 mil unidades em 2014 (aumento de 7%). No mesmo período, as vendas de smartphones passaram de 35,2 mil unidades para 54,6 mil, representando 78% do mercado (ABINEE, 2015).

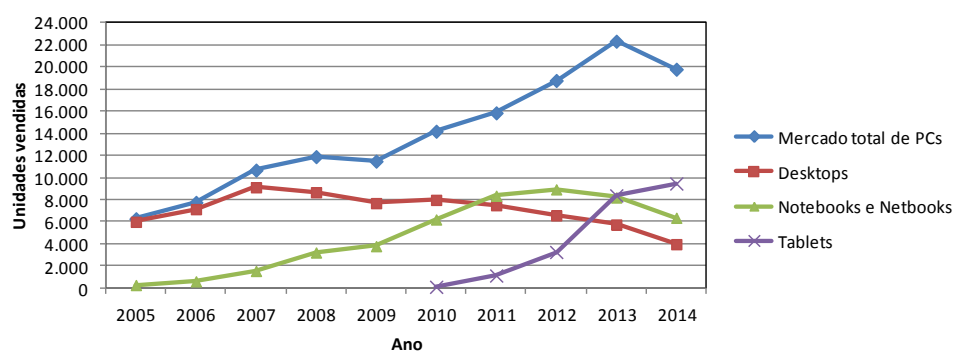


Figura 2. Mercado de computadores pessoais (PCs) no Brasil (Fonte: ABINEE, 2015).

Os telefones celulares são utilizados por apenas 18 meses em média, antes de serem substituídos, mesmo que eles possam funcionar por muito mais tempo (EPA, 2014). Assim, a cada ano de 10 a 20% dos telefones produzidos no Brasil são descartados (OLIVEIRA et al., 2012).

No Brasil, como a lei 12.305 instituindo a Política Nacional de Resíduos Sólidos, PNRS (BRASIL, 2010), que trata da destinação final dos resíduos sólidos e, portanto, de equipamentos eletroeletrônicos, só foi sancionada e regulamentada em 2010, um grande volume de equipamentos eletroeletrônicos, principalmente obsoletos, vão sendo acumulados nos fundos das empresas e em depósitos, e outra parte vai para os aterros sanitários e lixões. Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), descartados sem nenhum critério (Apêndice 1), constituem-se num risco ao meio ambiente e à saúde humana, pois possuem em sua composição metais altamente tóxicos, tais como mercúrio, cádmio, berílio e chumbo que podem contaminar o solo, a água e o ar.

No solo os metais pesados podem ser encontrados na solução do solo, adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca (adsorção não específica), incorporados na superfície da fase inorgânica (adsorção específica), participando de reações de precipitação e dissolução e ligados a compostos orgânicos (ANDRADE et al., 2009).

A extração do metal no solo após a digestão com ácidos fortes (por exemplo, água-régia) na qual não há solubilização total do solo, nos fornece um teor pseudototal útil como um indicador global da contaminação ambiental. A extração sequencial destes metais é uma técnica recomendada para identificar as frações metálicas presentes com diferentes naturezas, permitindo assim uma previsão da

mobilidade e biodisponibilidade do metal. A mobilidade e biodisponibilidade dos metais diminuirão aproximadamente na ordem da extração sequencial (SINGH e KALAMDHAD, 2012). De acordo com Andrade et al. (2009) os elementos químicos na estrutura de minerais silicatados e óxidos refratários não são considerados móveis no meio ambiente e, portanto, excluídos de muitos mecanismos de transporte e poluição. Portanto, considera-se que a digestão com ácidos fortes, obtendo-se um teor pseudototal, extrai o teor máximo potencialmente biodisponível dos metais pesados.

A contaminação ambiental por chumbo pode ser considerada uma das mais graves, ocorrendo como consequência das atividades humanas que têm espalhado o metal por todo o ambiente (TAVARES e CARVALHO, 1992; ANDRADE et al., 2009). O chumbo é um elemento tóxico que se acumula no organismo humano, sendo as maiores concentrações encontradas nos ossos. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são os mais comprometidos mediante a exposição ao chumbo (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

Diante do exposto, tendo em vista a importância do assunto em questão, os objetivos principais deste trabalho foram a realização de ensaios de simulação do comportamento do lixo eletrônico em: (i) água, (ii) no processo de vermicompostagem e (iii) em misturas dos principais componentes do solo. Estes objetivos tem por meta final a avaliação do potencial de migração de metais do lixo eletrônico para o solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABINEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica: Desempenho Setorial. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon15.htm>>. Acesso em: 03 de abril de 2015.

ANDRADE, M. G.; MELO, V. F.; SOUZA, L. C. P.; GABARDO, J.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. II - Formas e disponibilidade para plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p. 1889-1897, 2009.

BI, X.; LI, Z.; ZHUANG, X.; HAN, Z.; YANG, W. High levels of antimony in dust from e-waste recycling in southeastern China. **Science of the Total Environment**, 409, p. 5126-5128, 2011.

BRASIL. Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS). Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 12 julho de 2015.

BRIGDEN, K.; LABUNSKA, I.; SANTILLO, D.; ALLSOPP, M. 2005. Recycling of electronic wastes in China and India: workplace and environmental contamination. Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/india/press/reports/recycling-of-electronic-wastes>>. Acesso em : 22 outubro de 2013.

EPA – Environmental Protection Agency. USA. The life cycle of a mobile phone. Solid waste and emergency response. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/education/pdfs/life-cell.pdf>>. Acesso em: 14 de janeiro de 2014.

GROSSMAN, E. High Tech Trash: Digital Devices, Hidden Toxics, and Human Health. **Island Press**, Washington, DC, 2006.

GUO, Y.; HUO, X.; LI, Y.; WU, K.; LIU, J.; HUANG, J.; ZHENG, G.; XIAO, Q.; YANG, H.; WANG, Y.; CHEN, A.; XU, X. Monitoring of lead, cadmium, chromium and nickel in placenta from an e-waste recycling town in China. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 3113-3117, 2010.

HUO, X.; PENG, L.; XU, X.; ZHENG, L.; QIU, B.; QI, Z.; ZHANG, B.; HAN, D.; PIAO, Z. Elevated Blood Lead Levels of Children in Guiyu, an Electronic Waste Recycling Town in China. **Environmental Health Perspectives**, v.115, p. 1113-1117, 2007.

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

- LUO, C.; LIU, C.; WANG, Y.; LIU, X.; LI, F.; ZHANG, G.; LI, X. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 481-490, 2011.
- LUO, Q.; WONG, M. H.; WANG, Z.; CAI, Z. Polybrominated diphenyl ethers in combusted residues and soils from an open burning site of electronic wastes. **Environmental Earth Sciences**, v. 69, p. 2633-2641, 2013.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana Salud Pública**, v. 15, n. 2, p. 119-129, 2004.
- OLIVEIRA, C. R.; BERNARDES, A. M.; GERBASE, A. E. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, v. 32, p.1592-1610, 2012.
- PANT, D.; JOSHI, D.; UPRETI, M. K. & KOTNALA, R. K. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. **Waste Management**, v. 32, p.979-990, 2012.
- ROCHA, H.T.R.; GOMES, F.V.B.; STREICHER-PORTER, M.; PORTUGAL, S.M.; ALMEIDA, R.N.; RIBEIRO, J.C.J. **Diagnóstico da Geração de Resíduos Eletroeletrônicos no Estado de Minas Gerais**. Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (EMPA), 2009.
- SINGH, J. ; KALAMDHAD, A. S. Concentration and speciation of heavy metals during water hyacinth composting. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 169-179, 2012.
- TANSKANEN, P. Management and recycling of electronic waste. **Acta Materialia**, v. 61, p.1001-1011, 2013.
- TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, vol. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.
- TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y. & DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**,v. 25, p. 28-37, 2012.
- WIDMER, R.; OSWALD-KRAPF, H.; SINHA-KHETRIWAL, D.; SCHNELLMANN, M.; BONI, H. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact assessment Review**, v. 25, p. 436-458, 2005.
- XIAO, K.; WANG, P.; ZHANG, H.; SHANG, H.; LI, Y.; LI, X.; REN, D.; CHEN, W.; ZHANG, Q. Levels and profiles of Dechlorane Plus in a major E-waste dismantling area in China . **Environmental Geochemistry and Health**, v. 35, p. 625-631, 2013.

XU, X.; YANG, H.; CHEN, A.; ZHOU, Y.; WU, K.; LIU, J.; ZHANG, Y.; HUO, X. Birth outcomes related to informal e-waste recycling in Guiyu, China. **Reproductive Toxicology**, v. 33, p. 94-98, 2012.

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

CAPÍTULO 1

CARACTERIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO LIXO ELETRÔNICO

RESUMO

Atualmente, o lixo eletrônico vem sendo gerado e descartado de forma indiscriminada, isso devido aos avanços tecnológicos que tornam a vida útil dos equipamentos eletroeletrônicos cada vez menores. Contudo, os metais pesados presentes neste tipo de resíduo podem tornar-se disponíveis devido ao descarte inadequado. As placas de circuito impresso (PCIs), contidas nos equipamentos descartados como lixo eletrônico, foram digeridas sob refluxo, com água-régia e com persulfato de potássio e também em forno micro-ondas com água-régia para a determinação da concentração de metais por espectrofotometria de absorção atômica. Os melhores resultados de digestão das amostras foram obtidos com água-régia sob refluxo, na qual foram determinados os teores de metais (56 %), polímeros (28 %) e materiais cerâmicos (16 %). O cobre foi o metal encontrado com maior porcentagem (22,9 %) seguido por zinco (3,0 %), chumbo (2,6 %), estanho (2,4 %) e níquel (0,4 %). A avaliação da mobilidade e disponibilidade destes metais no lixo eletrônico foi realizada mediante extração sequencial em 4 etapas, sendo F1 a fração ácido-solúvel, F2 a fração redutível, F3 a fração oxidável e F4 a fração residual. O fator de biodisponibilidade dos metais (FB) foi obtido pela razão $(F1 + F2 + F3)/(F1 + F2 + F3 + F4)$, sendo encontrados os valores para Pb (0,209) > Zn (0,031) > Ni (0,029) > Sn (0,017) > Cu (0,005). O resultado obtido para o Pb nesta extração sugere que este metal pode tornar-se biodisponível, tendo sido encontrado de forma apreciável na fração oxidável. A toxicidade deste tipo de resíduo foi testada através dos ensaios de lixiviação baseados nas Normas NBR 10004 e 10005 da ABNT. Como o teor de Pb encontrado no lixiviado foi cerca de 20 vezes maior que o limite máximo estabelecido pelas Normas, o resíduo eletrônico foi classificado como Resíduo classe I – Perigoso.

Palavras-chave: lixo eletrônico, toxicidade, ensaios de lixiviação, extração sequencial.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande preocupação com a contaminação ambiental, em especial da água, pelos resíduos eletrônicos que são cada vez mais gerados e descartados de forma inadequada. Infelizmente, a água tem sido utilizada como depósito de uma série de resíduos inerentemente produzidos durante as atividades antrópicas. Brigden et al. (2005) relataram um aumento nos níveis de concentração de metais pesados tóxicos e contaminantes orgânicos em amostras de águas superficiais e subterrâneas de Guiyu, na China, onde se encontram vários locais de reciclagem de lixo eletrônico.

Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), descartados sem nenhum critério, constituem-se num risco ao meio ambiente e à saúde humana, pois possuem em sua composição metais altamente tóxicos, tais como mercúrio, cádmio, berílio e chumbo. Devem ser consideradas prioridades os estudos para avaliação da migração destes metais do lixo eletrônico para o solo em condições ambientais diversas e a contaminação de águas superficiais ou subterrâneas pela lixiviação dos metais. A contaminação ambiental pelos metais pesados presentes neste tipo de resíduo pode ser simulada, por exemplo, através dos ensaios de lixiviação (KOMILIS et al., 2013; YADONG LI et al., 2006; JANG e TOWNSEND, 2003).

A determinação da composição do lixo eletrônico deve ser a primeira etapa para o gerenciamento deste tipo de resíduo, levando-se em consideração a heterogeneidade deste material devido às diferentes origens, marcas e idades dos equipamentos defeituosos ou obsoletos que constituem este tipo de lixo (YAMANE et al., 2011). Para uma avaliação mais realística do potencial de contaminação dos metais pesados presentes neste resíduo, estudos sobre a mobilidade e disponibilidade devem ser realizados. Assim, a extração sequencial se apresenta como um procedimento indicado para a verificação do potencial de contaminação ambiental, mais próximo do real, deste material (HANC et al., 2014; ZHOU et al., 2013; LIU et. al., 2007).

A extração sequencial pode ser realizada de acordo com o método BCR (Bureau Communautaire de Référence), desenvolvido pela instituição europeia Community Bureau of Reference. Trata-se de um programa para a determinação de metais traço em solos e sedimentos, objetivando harmonizar a metodologia utilizada. Este programa (Standard, Measurement and Testing Programme – SM&T) envolve a comparação de procedimentos já existentes, através de testes interlaboratoriais e o desenvolvimento de materiais de referência.

Dentro deste contexto, os objetivos deste estudo foram (1) determinar a composição das PCIs contidas nos equipamentos que constituem o lixo eletrônico, (2) avaliar a mobilidade e disponibilidade dos metais, presentes no lixo eletrônico, para o ambiente através da extração sequencial e (3) classificar o lixo eletrônico pela sua toxicidade baseando-se nos resultados obtidos nos ensaios de lixiviação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O persulfato de potássio (99% m/m), o peróxido de hidrogênio (30% m/m), o ácido clorídrico (37 % m/m), o ácido nítrico (68 % m/m) e o ácido sulfúrico (98 % m/m) utilizados foram provenientes da Vetec (Rio de Janeiro – Brasil). O ácido acético glacial (99,7 % m/m) foi adquirido da F. Maia, o nitrato de prata (99,9 % m/m) da Impex e o cloridrato de hidroxilamina (96 % m/m) da Isofar. Todas as soluções foram preparadas com os reagentes de grau analítico solubilizados em água deionizada. Cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho de elevada pureza (99,9 % m/m) foram utilizados no preparo de soluções-estoque de concentração 1000 mg L⁻¹ e, a partir da diluição destas foram obtidas as soluções padrões para as curvas analíticas.

2.2 Amostragem do lixo eletrônico

Foram separadas manualmente as placas de circuito impresso (PCIs) de computadores com defeito ou obsoletos obtidos da Universidade Federal de Viçosa, das quais as baterias foram removidas. Em seguida, esta amostra foi guilhotinada obtendo-se a amostra picada em pedaços irregulares de aproximadamente 9 cm², como mostra a figura 1.



Figura 1. Guilhotina utilizada e amostra picada.

Após o fracionamento, parte da mostra foi pulverizada em moinho de martelos marca Nogueira Materiais Agrícolas, 3500 rpm, como apresentado na figura 2. Durante o processo de moagem primeiramente foi utilizada uma grelha de 4 mm e posteriormente utilizou-se uma grelha de 3 mm para a repetição do processo, obtendo-se assim uma amostra pulverizada com partículas menores.



Figura 2. Moinho de martelos utilizado e amostra pulverizada.

Foi realizada a separação granulométrica, em quadruplicata, utilizando-se uma massa de 100,000 g da amostra pulverizada que foi transferida para o conjunto de peneiras com malhas de 1,0 mm (16 mesh), 0,5 mm (32 mesh), 0,27 mm (65 mesh) e fundo. Este conjunto foi adaptado ao agitador de peneiras para separação granulométrica da marca Bertel, sendo então submetido à vibração por 30 min. Assim, foram separadas quatro frações indicadas abaixo:

Fração 1: $F_1 > 1,0$ mm

Fração 2: $0,5 < F_2 < 1,0$ mm

Fração 3: $0,27 < F_3 < 0,5$ mm

Fração 4: $F_4 < 0,27$ mm (Fundo)

Para a caracterização química foi realizada a redução da massa através do quarteamento, obtendo-se uma amostra pulverizada de menor tamanho e com as mesmas características da amostra inicial.

2.3 Digestão com água-régia sob refluxo

2.3.1 Influência da massa da amostra

A tabela 1 mostra a massa da amostra pulverizada que foi colocada em contato com um volume fixo de água-régia, sempre se mantendo a proporção de 1:15 entre a massa de material e volume de ácido, sendo o contato mantido por uma noite. O sistema foi aquecido a $115\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob refluxo por duas horas. Após o resfriamento foi realizada uma filtração com papel de filtro para filtração rápida (Vetec) para balão de 250,00 mL, utilizando solução de HCl 5% v/v para lavagem do resíduo, assim como também para completar o volume do balão volumétrico. Foram realizadas 4 repetições para cada massa da amostra.

Tabela 1. Massas de amostra e volumes de água-régia utilizados na digestão.

Massa da Amostra / g	Volume de água-régia / mL
2,0000	30
5,0000	75
7,0000	105
10,0000	150

No filtrado, após as diluições necessárias, foram determinados os teores dos metais em espectrofotômetro de absorção atômica modelo 240 FS, marca Agilent Technologies, equipado com lâmpada de correção de fundo de deutério. As determinações foram realizadas na sequência das curvas analíticas de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho, obtidas nas faixas de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹; 0,5 a 8,0 mg L⁻¹; 0,3 a 2,0 mg L⁻¹; 1,0 a 10,0 mg L⁻¹ e 5,0 a 50,0 mg L⁻¹, respectivamente. As curvas analíticas, construídas com seis pontos, se mostraram lineares em toda faixa de trabalho. Os comprimentos de onda e demais parâmetros para as determinações destes elementos são mostrados na tabela 2.

A comparação de médias foi realizada por Análise de Variância (ANOVA) com teste post-hoc Tukey, ao nível de 5 % de confiança. Utilizou-se o programa ASSISTAT (SILVA, 2002).

Tabela 2. Parâmetros utilizados nas determinações dos metais por espectrofotometria de absorção atômica.

Metal	λ / nm	C.L. / mA	Combustível
Cobre	324,8	4	C ₂ H ₂ /ar
Chumbo	217,0	5	C ₂ H ₂ /ar
Zinco	213,9	5	C ₂ H ₂ /ar
Níquel	232,0	4	C ₂ H ₂ /ar
Estanho	235,5	7	C ₂ H ₂ /N ₂ O

λ = Comprimento de onda; C.L. = corrente da lâmpada de cátodo oco.

2.3.2 Digestão ácida da amostra/Calcinação do resíduo

A digestão ácida foi realizada em quadruplicata com cerca de 7,0000 g da amostra pulverizada colocados em contato com 105 mL de água-régia por uma noite, sendo então o sistema aquecido a $115\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob refluxo por duas horas. Após o resfriamento foi realizada uma filtração com papel de filtro para filtração rápida para balão de 250,00 mL, utilizando solução de HCl 5 % v/v para lavagem do resíduo e completar o volume do balão volumétrico. No filtrado, após as diluições necessárias, foram determinados os teores de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho por espectrofotometria de absorção atômica.

O resíduo foi seco em estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e resfriado em dessecador, sendo sua massa determinada em balança analítica BIOPRECISA modelo FA2104N. Em seguida, esse resíduo foi calcinado em forno mufla JUNG modelo 0612 - 2006 a $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h e, após o resfriamento em dessecador sua massa foi determinada. A calcinação, resfriamento e pesagem foram repetidos até massa constante.

2.3.3 Calcinação da amostra/digestão ácida do resíduo

Em quadruplicata, cerca de 7,0000 g da amostra foram calcinados em forno mufla a $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h e, após o resfriamento em dessecador sua massa foi determinada em balança analítica. A calcinação, resfriamento e pesagem foram repetidos até massa constante. O teor de polímeros foi determinado assumindo-se

que a diferença entre a massa inicial e a massa após a calcinação seja atribuída unicamente aos polímeros voláteis.

A amostra obtida após a calcinação foi colocada em contato com 105 mL de água-régia por uma noite, sendo então o sistema aquecido a $115\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob refluxo por duas horas. Após o resfriamento foi realizada uma filtração com papel de filtro para filtração rápida para balão de 250,00 mL, utilizando solução de HCl 5 % v/v para lavagem do resíduo e completar o volume do balão volumétrico. No filtrado, após as diluições necessárias, foi determinado o teor de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho por espectrofotometria de absorção atômica.

O resíduo foi seco em estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e resfriado em dessecador, sendo sua massa determinada em balança analítica. Assume-se que a massa deste resíduo após a calcinação e digestão ácida corresponda aos materiais cerâmicos. Por fim, através da diferença entre a massa inicial e a massa de polímeros + materiais cerâmicos, calcula-se o teor dos metais.

Este ensaio foi realizado visando à observação da influência da calcinação antes ou após a digestão da amostra na determinação da composição e do teor de metais na amostra.

A comparação de médias foi realizada por Análise de Variância (ANOVA) com teste post-hoc Tukey, ao nível de 5 % de confiança. Utilizou-se o programa ASSISTAT (SILVA, 2002).

2.4 Digestão com persulfato/ácido sulfúrico

2.4.1 Influência da massa de persulfato de potássio

Em quadruplicata, cerca de 2,0000 g da amostra foram colocados em contato com 5,0000 g de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 100 mL de água deionizada e 2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado por uma noite, sendo então o sistema aquecido a $115\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob refluxo por quatro h. Após o resfriamento foi realizada uma filtração a vácuo com funil de vidro sinterizado nº 4 (Laborglas), sendo o filtrado recolhido em balão de 250,00 mL. No filtrado, após as diluições necessárias, foi determinado o teor de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho por

espectrofotometria de absorção atômica. O procedimento foi repetido utilizando-se a massa de 7,500 g de persulfato de potássio.

A comparação de médias foi realizada por Análise de Variância (ANOVA) com teste post-hoc Tukey, ao nível de 5 % de confiança. Utilizou-se o programa ASSISTAT (SILVA, 2002).

2.4.2 Influência do tempo de refluxo

Em quadruplicata, cerca de 2,0000 g da amostra foram colocados em contato com 10,000 g de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), 100 mL de água deionizada e 2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado por uma noite, sendo então o sistema aquecido a $115\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ sob refluxo por uma h. Após o resfriamento foi realizada uma filtração a vácuo com funil de vidro sinterizado nº 4, sendo o filtrado recolhido em balão de 250,00 mL. No filtrado, após as diluições necessárias, foi determinado o teor de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho por espectrofotometria de absorção atômica. Para a observação da influência do tempo, o procedimento foi repetido mantendo-se o sistema em refluxo por duas e quatro horas.

A comparação de médias foi realizada por Análise de Variância (ANOVA) com teste post-hoc Tukey, ao nível de 5 % de confiança. Utilizou-se o programa ASSISTAT (SILVA, 2002).

2.4.3 Influência da presença de prata como catalisador

Em quadruplicata, cerca de 2,0000 g da amostra pulverizada foram colocados em contato com aproximadamente 10,0000 g de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), 100 mL de água deionizada, 2 mL de H_2SO_4 98 % m/m e 2,0 mL de solução de $AgNO_3$ com concentração $0,05\text{ mol L}^{-1}$, de modo a se obter no sistema reacional 100 mg L^{-1} de Ag^+ . O sistema foi mantido em repouso por uma noite, sendo então aquecido a $115\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ sob refluxo por 1h. Após o resfriamento foi realizada uma filtração a vácuo com funil de vidro sinterizado nº 4, sendo o filtrado recolhido em balão volumétrico de 250,00 mL. No filtrado, após as diluições necessárias, foi determinado o teor de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho por espectrofotometria de absorção atômica. O procedimento foi repetido utilizando a

solução de AgNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de modo a se obter no sistema reacional uma concentração de Ag^+ de 200 mg L^{-1} .

A comparação de médias foi realizada por Análise de Variância (ANOVA) com teste post-hoc Tukey, ao nível de 5 % de confiança. Utilizou-se o programa ASSISTAT (SILVA, 2002).

2.5 Digestão com água-régia em forno micro-ondas

Os vasos de politetrafluoretileno (PTFE) foram limpos, após cada etapa de digestão, adicionando-se em cada um aproximadamente 5 mL de HNO_3 ultrapuro, sendo fechados cuidadosamente em seguida e levados ao forno micro-ondas a temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 min. Após o resfriamento a aproximadamente $40 \text{ }^\circ\text{C}$, os tubos foram cuidadosamente abertos, enxaguados com água deionizada e secos em estufa.

Em triplicata, cerca de 1,0000 g da amostra pulverizada foi transferido para o vaso juntamente com 9 mL de HCl 37 % m/m e 3 mL de HNO_3 65 % m/m. Os vasos foram cuidadosamente fechados e levados ao forno micro-ondas marca Milestone, modelo Ethos1 para a digestão conforme a programação descrita na tabela 3.

Tabela 3. Programa do forno micro-ondas.

Etapa	Tempo /min	Temperatura / $^\circ\text{C}$	Potência / W
1	10	200	1200
2	20	200	1200

Após o resfriamento a aproximadamente $40 \text{ }^\circ\text{C}$, os vasos foram cuidadosamente abertos sendo realizada uma filtração com papel de filtro para filtração rápida para balão volumétrico de 250,00 mL e o volume foi aferido com água deionizada. No filtrado, após as diluições necessárias, foi determinado o teor de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho por espectrofotometria de absorção atômica.

2.6 Extração sequencial do lixo eletrônico

Rauret et al. (1999) desenvolveram um procedimento melhorado para o processo de extração sequencial BCR a partir de testes dos sistemas de extração, comparando-se o protocolo original com os modificados em uma amostra certificada. Este procedimento melhorado foi adaptado para ser utilizado neste estudo. A seguir, são descritas as etapas desenvolvidas, em triplicata, neste trabalho:

Primeira etapa – Fração ácido-solúvel

Em um tubo de centrífuga de polietileno foram adicionados aproximadamente 40 mL de solução de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ a 1,0000 g da amostra pulverizada. A suspensão foi agitada a 40 rpm por 16 horas em temperatura ambiente e posteriormente centrifugada por 20 min a 3000 rpm (1509 g). O extrato foi separado do resíduo sólido por centrifugação, decantado e armazenado a 4°C para análise. O resíduo foi lavado com 20 mL de água deionizada sob agitação por 15 min, centrifugado por 15 min a 3000 rpm, o sobrenadante foi descartado e o resíduo submetido à etapa seguinte.

Segunda etapa – Fração redutível

Ao resíduo da primeira etapa foram adicionados aproximadamente 40 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada a pH 1,5 por adição de HNO_3 concentrado. A suspensão foi agitada e centrifugada conforme descrito na primeira etapa.

Terceira etapa – Fração oxidável

Ao resíduo da segunda etapa foram adicionados vagarosamente 10,0 mL de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol L}^{-1}$, ajustado para pH 2,0 - 3,0 por adição de HNO_3 concentrado, sendo a suspensão digerida em temperatura ambiente por 1 h, agitando-se manual e ocasionalmente. A digestão foi então continuada pelo aquecimento do tubo a $85 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho-maria por mais 1 h ou até que o volume do sobrenadante tivesse sido reduzido à cerca de 2 mL. Uma segunda alíquota de 10,0 mL de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) foi adicionada e o processo de digestão foi repetido. O resíduo foi resfriado a temperatura ambiente, quando então foram adicionados 50,0 mL de solução de acetato de amônio 1 mol L^{-1} ajustada a pH 2,0 por adição de HNO_3 concentrado. A suspensão foi agitada e centrifugada conforme descrito na primeira etapa.

Quarta etapa – Fração residual

Ao resíduo da terceira etapa foram adicionados 12 mL de água-régia (7 mL de HCl 37 % m/m e 3 mL de HNO₃ 65 % m/m), sendo então submetido à digestão em forno micro-ondas, no qual a temperatura foi elevada a 200 °C em 10 min e mantida por 20 min, na potência de 1200 w. Após o resfriamento a aproximadamente 40 °C foi realizada uma filtração com papel de filtro para filtração rápida para balão volumétrico de 250,00 mL e o volume foi aferido com água deionizada. No filtrado, após as diluições necessárias, foi determinado o teor de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho por espectrofotometria de absorção atômica.

Para avaliar a eficiência da extração, os resultados foram comparados aos obtidos anteriormente na digestão de 1,0000 g da amostra não submetido às etapas de extração (pseudototal), calculando-se a porcentagem de recuperação para cada metal analisado. Esta digestão foi denominada pseudototal por ser uma digestão parcial da amostra, considerando que os materiais cerâmicos constituídos por óxidos refratários não são solubilizados pelos ácidos.

Considerando que a mobilidade e disponibilidade dos metais decresce da fração ácido-solúvel (F1) para a fração residual (F4), calculou-se o fator de biodisponibilidade (FB) para cada metal pela razão $(F1 + F2 + F3) / (F1 + F2 + F3 + F4)$ (SINGH e KALAMDHAD, 2012).

2.7 Ensaio de lixiviação

Os ensaios de lixiviação do lixo eletrônico foram realizados, em triplicata, em procedimento adaptado da Norma NBR 10005 (ABNT, 1987) tendo em vista a classificação deste tipo de resíduo, sendo um pré-requisito a consulta às Normas NBR 10004 (ABNT, 1987) e NBR 10007 (ABNT, 1987). Um resumo dos parâmetros estabelecidos nesta Norma é apresentado na tabela 4.

Tabela 4. Resumo dos parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação do lixo eletrônico.

Parâmetros	Valores (NBR 10005)
pH da solução de lixiviação	5,0 ± 0,2
Razão massa sólido/massa líquido	1/16
Período de extração	24 h

Média de 3 repetições ± desvio padrão

A obtenção do lixiviado foi realizada utilizando-se a amostra picada (tamanho aproximado de 9 cm²) visando uma simulação mais próxima do que ocorre com o resíduo eletrônico descartado de forma inadequada no ambiente, como mostrado no apêndice I. O sistema inicial, constituído pelo resíduo eletrônico e água deionizada recém-preparada, foi mantido em pH 5,0 ± 0,2 durante todo o período de agitação em uma mesa agitadora orbital marca Marconi, modelo MA 140. O ajuste do valor do pH foi realizado com solução de CH₃COOH 0,5 mol L⁻¹, sendo obtido um volume de 200 mL de lixiviado. O teor dos metais foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica no lixiviado previamente filtrado em membrana 0,45 µm. Então, foi verificada a periculosidade do resíduo por comparação dos teores encontrados com os valores máximos estabelecidos para o lixiviado no anexo G – Listagem 7 – NBR 10004.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Digestão com água-régia sob refluxo

3.1.1 Amostragem / Influência da massa da amostra

A distribuição fracionária da amostra foi identificada através do ensaio de separação granulométrica, no qual foram obtidas quatro frações neste processo de peneiramento após a moagem, cujos resultados são apresentados na figura 3.

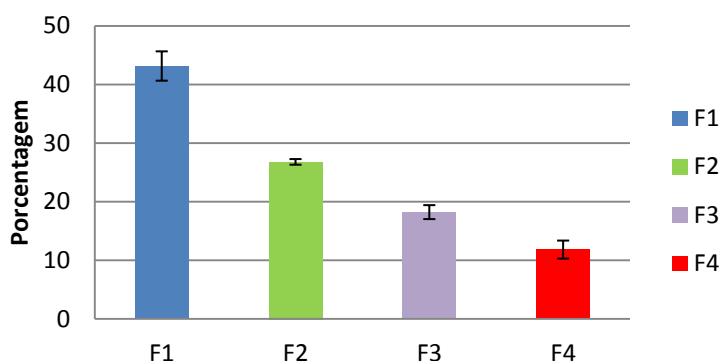


Figura 3. Porcentagem das frações obtidas para a amostra pulverizada.
 $F_1 > 1,0$ mm; $0,5 < F_2 < 1,0$ mm; $0,27 < F_3 < 0,5$ mm; $F_4 < 0,27$ mm . n = 4.

Observa-se a partir dos resultados que a amostra é constituída por partículas: maiores que 1 mm (43 %), com tamanho entre 0,5 e 1,0 mm (27 %), com tamanho entre 0,27 e 0,5 mm (18 %) e menores que 0,27 mm (12 %). Estes resultados indicam que a amostra se apresenta heterogênea em relação à granulometria. No entanto, este fato não deve interferir no resultado das análises, considerando que durante a amostragem a distribuição do material nas amostras permanece constante. Assim, foram realizados os ensaios da digestão com água-régia sob refluxo, para diferentes massas de amostra pulverizada, sendo obtidos os teores de cobre, chumbo, zinco e níquel que são apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Teor de metais em diferentes massas da amostra de resíduo eletrônico digeridas com água-régia sob refluxo.

Metal	Massas / g	Médias / %	Teste Tukey
Cu	2,0000	23,5 ± 2,8	a
	5,0000	23,9 ± 1,6	a
	7,0000	23,5 ± 2,0	a
	10,000	22,2 ± 2,2	a
Pb	2,0000	2,5 ± 0,5	a
	5,0000	2,4 ± 0,6	a
	7,0000	2,0 ± 0,3	a
	10,000	2,0 ± 0,1	a
Zn	2,0000	3,1 ± 0,6	a
	5,0000	3,2 ± 0,6	a
	7,0000	3,0 ± 0,3	a
	10,000	2,9 ± 0,6	a
Ni	2,0000	0,4 ± 0,1	a
	5,0000	0,4 ± 0,1	a
	7,0000	0,4 ± 0,0	a
	10,000	0,3 ± 0,0	a

Média de quatro repetições ± desvio padrão.

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste Tukey (Programa ASSISTAT versão 7.7 beta).

A partir dos resultados apresentados observa-se que as médias dos teores dos metais analisados não diferem estatisticamente ao nível de 95% de confiança para diferentes massas da amostra. Levando-se em consideração que uma massa de amostra representativa tem uma influência significativa sobre a reprodutibilidade do procedimento analítico, os valores dos desvios padrões relativos foram avaliados para a escolha da massa a ser utilizada nos ensaios posteriores. Para tal, foi construído um gráfico do desvio padrão relativo em função da quantidade de massa, como uma medida da homogeneidade e representatividade da amostra (Figura 4).

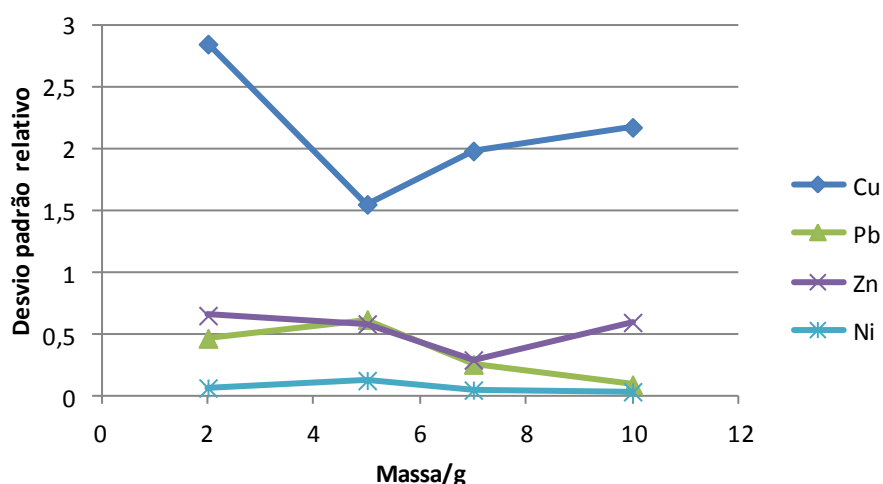


Figura 4. Desvio padrão relativo para diferentes massas da amostra digeridas com água-régia sob refluxo.

De acordo com os resultados obtidos, observam-se menores valores de desvio padrão relativo para uma massa de 7,0000 g de amostra, em relação aos teores dos metais analisados, com exceção do cobre que normalmente não é homogeneamente distribuído nas amostras (ERNST et al., 2003). Portanto, considerando-se o gasto de reagentes e de tempo, a produção de resíduos tóxicos e o manuseio no procedimento analítico, foi escolhida a massa de 7,0000 g para a realização dos ensaios posteriores.

3.1.2 Constituição do resíduo eletrônico

Assumindo que a diferença entre a massa inicial e a massa do resíduo após a digestão corresponda à quantidade de metais presente na amostra; que a diferença da massa do resíduo antes e após a calcinação corresponda ao teor de polímeros voláteis e que a massa restante após a calcinação corresponda aos materiais refratários cerâmicos, foram determinados os teores de metais (56 %), polímeros (28 %) e materiais cerâmicos (16 %) na amostra, como mostra a figura 5 (a).

Do teor total de metais (56 %), o cobre foi encontrado em maior proporção (22,9 %) seguido por zinco (3,0 %), chumbo (2,6 %), estanho (2,4 %) e níquel (0,4 %), conforme mostrado na figura 5 (b)..

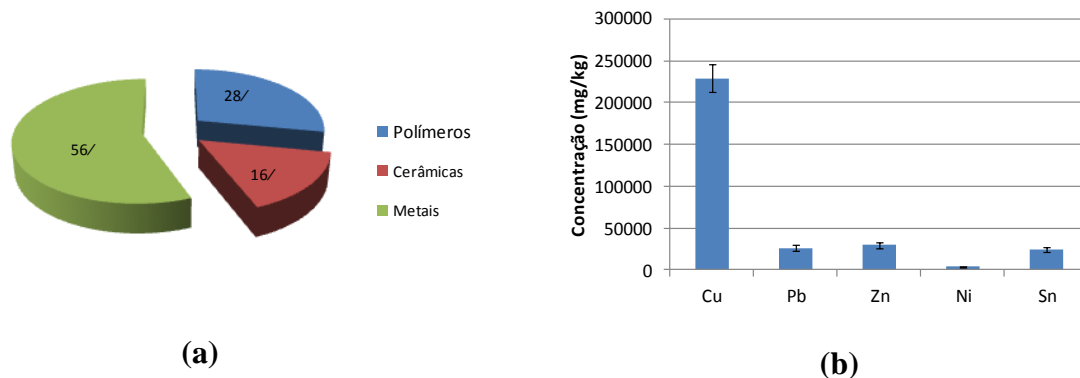


Figura 5. Constituição das PCIs: (a) Porcentagem de polímeros, materiais cerâmicos e metais e (b) Teor total de metais no resíduo eletrônico (mg kg^{-1}). $n=4$.

Em estudos realizados por diferentes pesquisadores, a caracterização dos REs difere devido à heterogeneidade da amostra e, principalmente, devido às diferentes origens das PCIs, sendo provenientes de equipamentos de marcas e idades diferentes (PANT et al., 2012; TUNCUK et al., 2012; YAMANE et al., 2011).

3.1.3 Influência da calcinação antes (CAD) ou depois da digestão (CDD)

Na tabela 6 são apresentados os resultados obtidos para os teores de polímeros, materiais cerâmicos e metais determinados através dos procedimentos da calcinação da amostra antes ou depois da digestão, denominados CAD e CDD respectivamente.

Tabela 6. Composição da amostra calcinada antes da digestão (CAD) ou calcinada depois da digestão (CDD).

Fração	Procedimento	Médias / %	Teste Tukey
Polímeros	CDD	$28,3 \pm 1,0$	a
	CAD	$23,5 \pm 1,9$	b
Cerâmicas	CDD	$15,4 \pm 0,2$	b
	CAD	$20,5 \pm 0,4$	a
Metais	CDD	$56,3 \pm 1,1$	a
	CAD	$55,5 \pm 1,8$	a

Média de quatro repetições \pm desvio padrão.

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste Tukey (Programa ASSISTAT versão 7.7 beta).

Observa-se que as diferenças entre as médias dos teores de polímeros e materiais cerâmicos para as amostras calcinadas antes da digestão (CAD) ou depois da digestão (CDD) são estatisticamente significativas ao nível de 95% de confiança. Já para a média do teor de metais a diferença não é estatisticamente significativa, sugerindo-se que os metais não estariam recobertos pelos polímeros impedindo o ataque ácido.

Na tabela 7 são apresentados os resultados obtidos para os teores de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho nos procedimentos da calcinação da amostra antes da digestão (CAD) ou depois da digestão (CDD).

Tabela 7. Teor de metais na amostra calcinada antes da digestão ácida (CAD) ou calcinada depois da digestão ácida (CDD).

Metal	Procedimento	Médias / %	Teste Tukey
Cu	CDD	22,9 ± 1,6	a
	CAD	22,2 ± 1,5	a
Pb	CDD	2,6 ± 0,3	a
	CAD	1,8 ± 0,2	b
Zn	CDD	3,0 ± 0,4	a
	CAD	3,2 ± 0,5	a
Ni	CDD	0,4 ± 0,0	a
	CAD	0,4 ± 0,1	a
Sn	CDD	2,4 ± 0,2	a
	CAD	2,4 ± 0,0	a

Média de 4 repetições ± desvio padrão.

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste Tukey (Programa ASSISTAT versão 7.7 beta).

Pode ser observado que a diferença entre as médias dos teores dos metais analisados não são estatisticamente significativas ao nível de confiança de 95%, exceto para o chumbo. Estes resultados indicam o decréscimo do teor de chumbo quando a calcinação foi realizada antes da digestão. Então, sugere-se a possibilidade do chumbo ter reagido com as resinas presentes na placa formando compostos organometálicos voláteis. Portanto, conclui-se que a determinação analítica do cobre, zinco, níquel ou estanho pode ser realizada tanto pela calcinação da amostra antes da digestão como pela calcinação depois da digestão. No entanto,

a determinação do chumbo deve ser realizada apenas através da calcinação da amostra depois da digestão para evitar perdas do metal.

Assim, para a caracterização química do lixo eletrônico foram considerados os resultados obtidos na digestão da amostra com água-régia sob refluxo antes da calcinação.

3.2 Digestão com persulfato de potássio/ácido sulfúrico

A digestão da amostra com água-régia mostrou-se muito eficaz, no entanto os reagentes utilizados são extremamente agressivos ao ambiente, sendo também fonte de risco aos analistas. Assim, buscando um processo mais brando para a digestão do lixo eletrônico, foi estudada a digestão da amostra com persulfato de potássio.

3.2.1 Influência da massa de persulfato de potássio

Na tabela 8 são apresentados os teores dos metais determinados na digestão da amostra com $S_2O_8^{2-}/H_2SO_4$ em quatro horas de refluxo, variando-se a massa de persulfato.

O cálculo estequiométrico envolvido na oxidação dos metais das PCIs pelo persulfato, considerando os teores totais dos metais analisados contidos em uma massa da amostra de 2,0000 g, prevê o consumo de aproximadamente uma massa de 2,3 g de persulfato de potássio. Considerando que todas as massas utilizadas estão acima desse valor, o critério para a escolha da massa de 10,000 g não se baseia na relação estequiométrica, e sim no maior teor de cobre dissolvido e menores teores de chumbo e estanho dissolvidos, sendo então observada uma dissolução seletiva para o cobre. Portanto, este processo pode ser uma alternativa para a obtenção de cobre a partir das PCIs sem a contaminação de chumbo e estanho.

Tabela 8. Teor de metais obtidos para a amostra digerida com diferentes massas de persulfato de potássio ($K_2 S_2O_8$).

Metal	Massa de $K_2S_2O_8$ / g	Médias / %	Teste Tukey
Cu	5,000	$9,7 \pm 1,2$	b
	7,500	$10,0 \pm 5,2$	b
	10,000	$15,0 \pm 2,4$	a
Pb	5,000	$0,09 \pm 0,0$	b
	7,500	$0,12 \pm 0,0$	a
	10,000	$0,09 \pm 0,0$	b
Zn	5,000	$2,1 \pm 0,1$	a
	7,500	$2,7 \pm 1,0$	a
	10,000	$2,3 \pm 0,2$	a
Ni	5,000	$0,2 \pm 0,0$	b
	7,500	$0,2 \pm 0,1$	b
	10,000	$0,4 \pm 0,1$	a
Sn	5,000	$0,5 \pm 0,0$	a
	7,500	$0,5 \pm 0,0$	a
	10,000	$0,2 \pm 0,1$	b

Média de 4 repetições \pm desvio padrão.

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste Tukey (Programa ASSISTAT versão 7.7 beta).

3.2.2 Influência do tempo de refluxo

Os teores de cobre, chumbo, zinco, níquel, e estanho determinados para a amostra digerida com 10,000 g de persulfato de potássio em presença de ácido sulfúrico em diferentes tempos de refluxo são apresentados na tabela 9.

A partir dos resultados apresentados observa-se que para os metais analisados, com exceção do chumbo e estanho, a diferença entre as médias não foi estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95%, indicando que os ensaios poderiam ser realizados em uma hora de refluxo.

Tabela 9. Teores de metais para a amostra digerida com $S_2O_8^{2-}/H_2SO_4$ em diferentes tempos de refluxo.

Metal	Tempo de Refluxo / h	Médias / %	Teste Tukey
Cu	1	15,8 ± 2,6	a
	2	18,1 ± 1,1	a
	4	15,0 ± 2,4	a
Pb	1	0,05 ± 0,0	b
	2	0,06 ± 0,0	a b
	4	0,09 ± 0,0	a
Zn	1	2,3 ± 0,7	a
	2	2,6 ± 0,4	a
	4	2,3 ± 0,2	a
Ni	1	0,3 ± 0,0	a
	2	0,4 ± 0,2	a
	4	0,4 ± 0,1	a
Sn	1	0,1 ± 0,0	b
	2	0,2 ± 0,0	a b
	4	0,2 ± 0,1	a

Média de 4 repetições ± desvio padrão.

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste Tukey (Programa ASSISTAT versão 7.7 beta).

Contudo, o tempo de duas horas de refluxo foi escolhido, considerando os melhores resultados obtidos para o cobre, zinco e níquel. Os resultados obtidos para o chumbo e o estanho não foram considerados devido aos baixos teores encontrados para estes elementos, sugerindo-se a ocorrência da precipitação destes.

Os teores encontrados para os metais analisados foram maiores (ou iguais para o níquel) na digestão realizada com água-régia sob refluxo em comparação com os teores obtidos na digestão com persulfato de potássio, como mostrado na tabela 10, provavelmente por ser a água-régia um oxidante mais enérgico que o persulfato.

Tabela 10. Teor de metais na amostra digerida com $S_2O_8^{2-}/H_2SO_4$ e com água-régia sob refluxo.

Digestão	Cu / %	Pb / %	Zn / %	Ni / %	Sn / %
Persulfato	18,1 ± 1,1	0,06 ± 0,0	2,6 ± 0,4	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,0
Água-régia	22,9 ± 1,6	2,6 ± 0,3	3,0 ± 0,4	0,4 ± 0,0	2,4 ± 0,2

Média de 4 repetições ± desvio padrão.

Observou-se que houve seletividade na dissolução/extração do cobre em relação, principalmente, ao chumbo e estanho, confirmando o que já foi relatado no item 3.2.1. Enquanto 79 % do cobre foi extraído na digestão com $S_2O_8^{2-}/H_2SO_4$, apenas 2,3 % de chumbo e 8,6 % de estanho o foram.

Convém salientar que o teor de chumbo se reduziu de 738 mg L^{-1} na digestão com água-régia, para $5,17 \text{ mg L}^{-1}$ na digestão com persulfato, ambas sob refluxo. Sugere-se que essa redução da concentração seja devido à sua precipitação como dióxido de chumbo ($pK_s = 65,5$), visto que o potencial para a reação do chumbo com o persulfato formando o PbO_2 é positivo ($E^\circ = 0,681V$) e portanto a reação é favorável. O estanho comportou-se de maneira semelhante ao chumbo, visto que para o $Sn(OH)_4$ o $pK_s = 57$ e a reação com o persulfato de potássio também foi favorável ($E^\circ = 1,996 V$).

3.2.3 Influência da presença de prata como catalisador

Esse estudo foi realizado visando melhorar o desempenho do persulfato de potássio. Os teores de cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho determinados na amostra digerida com $S_2O_8^{2-}/H_2SO_4$ em presença de Ag^+ no sistema reacional, nas concentrações de 100 mg L^{-1} e 200 mg L^{-1} , com uma hora de refluxo são apresentados na tabela 11. Também são apresentados os resultados obtidos anteriormente para a digestão nas mesmas condições sem a presença da prata.

Tabela 11. Teor de metais para a amostra digerida com $S_2O_8^{2-}/H_2SO_4$ em 1 h de refluxo na presença e na ausência de Ag^+ .

Metal	Presença ou ausência de Ag^+	Médias / %	Teste Tukey
Cu	Sem Ag^+	$15,8 \pm 2,6$	a
	Com Ag^+ (100 mg L ⁻¹)	$15,0 \pm 4,6$	a
	Com Ag^+ (200 mg L ⁻¹)	$14,6 \pm 1,3$	a
Pb	Sem Ag^+	$0,05 \pm 0,0$	a
	Com Ag^+ (100 mg L ⁻¹)	$0,05 \pm 0,0$	a
	Com Ag^+ (200 mg L ⁻¹)	$0,05 \pm 0,0$	a
Zn	Sem Ag^+	$2,3 \pm 0,7$	a
	Com Ag^+ (100 mg L ⁻¹)	$2,2 \pm 0,6$	a
	Com Ag^+ (200 mg L ⁻¹)	$2,2 \pm 0,2$	a
Ni	Sem Ag^+	$0,3 \pm 0,0$	a
	Com Ag^+ (100 mg L ⁻¹)	$0,3 \pm 0,1$	a
	Com Ag^+ (200 mg L ⁻¹)	$0,3 \pm 0,1$	a
Sn	Sem Ag^+	$0,1 \pm 0,0$	b
	Com Ag^+ (100 mg L ⁻¹)	$0,1 \pm 0,0$	b
	Com Ag^+ (200 mg L ⁻¹)	$0,2 \pm 0,0$	a

Média de 4 repetições \pm desvio padrão.

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste Tukey (Programa ASSISTAT versão 7.7 beta).

Observa-se que as médias dos teores dos metais analisados, com exceção do estanho, sem a presença da prata não diferem significativamente em nível de 95% de confiança, das médias com a presença da prata. Como a prata faz parte da composição deste tipo de resíduo (TUNCUK et al., 2012; PANT et al., 2012; ERNEST et al., 2003), supõe-se que a reação seja autocatalisada pela prata presente na amostra.

3.3 Digestão com água-régia em forno micro-ondas

Os teores dos metais analisados na amostra digerida com água-régia no forno micro-ondas são apresentados na tabela 12.

Tabela 12. Teor de metais na amostra digerida com água-régia em forno micro-ondas.

Digestão	Cu / %	Pb / %	Zn / %	Ni / %	Sn / %
Micro-ondas	18,5 ± 1,6	1,1 ± 0,2	1,8 ± 1,2	0,3 ± 0,1	1,8 ± 0,2

Média de 3 repetições ± desvio padrão.

Devido à natureza da amostra, os resultados obtidos nessa digestão assistida por micro-ondas não foram satisfatórios, considerando que após o processo houve formação de um resíduo escuro e pegajoso nas paredes dos vasos de PTFE, provavelmente devido à carbonização dos polímeros, incorporando parcialmente os metais e comprometendo os resultados obtidos.

3.4 Determinação de metais no lixo eletrônico

Os teores totais dos metais obtidos para a digestão da amostra com água-régia, com persulfato/ácido, ambos sob refluxo, e com água-régia em forno micro-ondas são apresentados na figura 6.

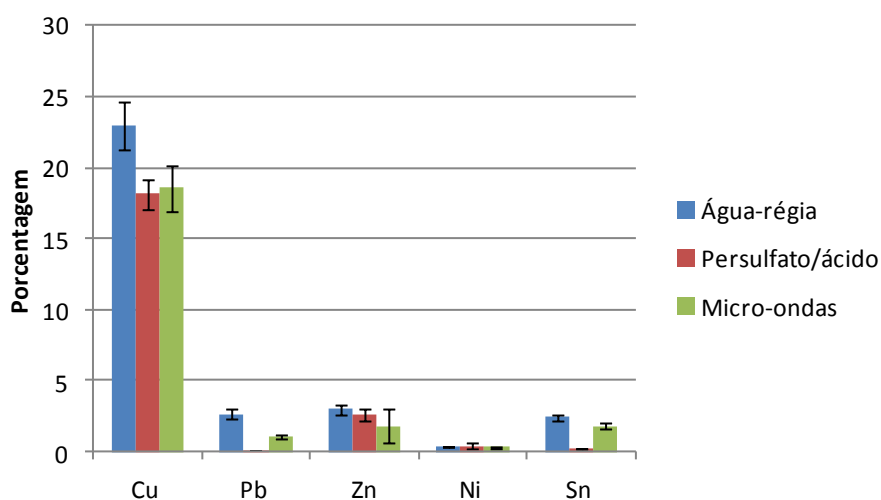


Figura 6. Teor de metais para a amostra digerida sob refluxo em água-régia e $S_2O_8^{2-}/H_2SO_4$, e em água-régia em forno micro-ondas.

A digestão com água-régia sob refluxo por duas horas apresentou-se como o melhor procedimento analítico para a determinação dos metais analisados neste estudo, considerando-se os maiores teores encontrados para o cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho.

3.5 Extração sequencial do lixo eletrônico

O risco de mobilidade e disponibilidade dos metais pode ser indicado através da extração sequencial, considerando que a mobilidade decresce da fração ácido-solúvel (F1) para a fração residual (F4). Na tabela 13 são apresentados os teores dos metais em cada fração da extração sequencial e as porcentagens de recuperação considerando os teores pseudototais determinados.

Tabela 13. Teores de metais recuperados em cada etapa da extração sequencial do lixo eletrônico.

	Etapas					Rec. / %
	F1 / (mg kg ⁻¹)	F2 / (mg kg ⁻¹)	F3 / (mg kg ⁻¹)	F4 / (mg kg ⁻¹)	Pseudototal / (mg kg ⁻¹)	
Cu	68,5 ± 5,0	104 ± 21	885 ± 16	218 824 ± 42 067	185 493 ± 15 567	119 ± 25
Pb	202 ± 32	86,2 ± 36	3 648 ± 625	14 939 ± 7 693	10 685 ± 1 611	177 ± 77
Zn	220 ± 42	57,3 ± 4,9	670 ± 177	29 750 ± 6 929	25 206 ± 1 729	122 ± 29
Ni	8,7 ± 3,0	31,5 ± 18	95,7 ± 30,3	4 493 ± 1 444	3 162 ± 878	146 ± 61
Sn	23,9 ± 9,0	158 ± 9,0	265 ± 48	25 431 ± 11 040	17 868 ± 2 276	145 ± 62

F1 = Fração ácido-solúvel; F2 = Fração redutível;

F3 = Fração oxidável; F4 = Fração residual.

Rec. (%) = $(\Sigma F / Pseudototal) \times 100$

Média de 3 repetições ± desvio padrão.

Os metais analisados foram predominantes na fração residual (F4) sendo encontradas as seguintes proporções: 99,52 % (Cu) > 98,27 % (Sn) > 97,07 % (Ni) > 96,91 % (Zn) > 79,14 % (Pb). Estes elevados teores nesta fração são indicativos da fraca mobilidade destes metais. Entretanto, uma quantidade razoável de chumbo foi encontrada na fração F3 (19,33%), indicando que este metal pode tornar-se disponível por modificações das condições ambientais.

O fator de biodisponibilidade (FB) para os metais analisados, calculado pela razão entre a soma das frações F1, F2 e F3 pelo teor total (F1 + F2 + F3 + F4), fornece informações sobre a mobilidade e o risco de biodisponibilidade destes (SINGH e KALAMDHAD, 2012). Assim, foram encontrados os valores para Pb (0,209) > Zn (0,031) > Ni (0,029) > Sn (0,017) > Cu (0,005).

O maior valor do FB encontrado para o chumbo corrobora que este metal pesado, presente no lixo eletrônico, pode ser considerado potencialmente disponível para as plantas. Já para o cobre, zinco, estanho e níquel praticamente não há o risco de biodisponibilidade de acordo com os FBs encontrados.

3.6 Ensaios de lixiviação

Os teores dos metais determinados no lixiviado são apresentados na tabela 14, sendo estes parâmetros utilizados para a classificação do resíduo eletrônico por comparação com os teores descritos no Anexo G – Listagem número 7 da NBR 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação.

Tabela 14. Concentração de metais, em mg L⁻¹, no lixiviado.

Amostra	Cu	Pb	Zn	Ni	Al	Sn	Cd	Cr
Resíduo eletrônico	2,2 ± 0,4	117 ± 33	4,3 ± 0,2	ND	ND	0,3 ± 0,1	ND	ND

Média de 3 repetições ± desvio padrão.

Nestes ensaios o ácido acético com concentração 0,5 mol L⁻¹ foi utilizado para simular as condições inadequadas de deposição mais comuns, onde resíduos eletrônicos são colocados em conjunto com resíduos orgânicos domiciliares em lixões. Esta forma de deposição é uma condição de periculosidade de resíduo conforme NBR 10004 Resíduos Sólidos – Classificação.

O lixo eletrônico foi classificado como Resíduo classe I – Perigoso, pela sua toxicidade de acordo com as Normas NBR 10004 e 10005, considerando que o teor de chumbo encontrado foi cerca de 20 vezes superior ao estabelecido pelas Normas como limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação (5,0 mg L⁻¹). Os teores dos demais metais analisados se encontram dentro dos limites estabelecidos na Norma.

4 CONCLUSÕES

A caracterização do lixo eletrônico foi realizada por três procedimentos analíticos: i) digestão com água-régia sob refluxo, ii) digestão com persulfato/ácido sulfúrico sob refluxo e iii) digestão com água-régia em forno micro-ondas, sendo os metais determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Os melhores resultados foram obtidos para a digestão com água-régia sob refluxo. É importante ressaltar que os resultados encontrados para a caracterização deste tipo de resíduo, em cada estudo, dependem das origens das PCIs, que podem ser provenientes de equipamentos de marcas, modelos e idades diferentes. No entanto, os resultados obtidos neste estudo não foram destoantes dos valores encontrados na literatura, considerando-se esta limitação.

Apenas a determinação dos teores totais de metais não fornece informações suficientes para compreender o comportamento destes no ambiente, sendo necessários estudos de mobilização e disponibilidade baseados em procedimentos que simulam fenômenos que ocorrem na natureza, como os ensaios de extração sequencial. Por isso, foi realizada a extração sequencial do lixo eletrônico, sendo que o chumbo, metal pesado de maior preocupação ambiental neste estudo, foi o que apresentou maior potencial para tornar-se biodisponível.

A toxicidade do lixo eletrônico foi verificada através dos ensaios de lixiviação de acordo com as Normas 10004 e 10005 da ABNT. O resíduo eletrônico foi então classificado como Resíduo classe I – Perigoso, considerando que o teor de chumbo encontrado no lixiviado foi cerca de 20 vezes maior do que o estabelecido pelas Normas como limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação. Portanto, este tipo de resíduo requer uma destinação final ambientalmente adequada, muito diferente do que ocorre na realidade, onde se observa o descarte inadequado, muitas vezes junto com o lixo doméstico, indo parar, infelizmente, em aterros sanitários e lixões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 1987. 48 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 1987. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro, 1987. 14 p.

ASSISTAT Versão 7.7 beta. Prof. Francisco de Assis Santos e Silva, DEAG-CTRN-UFCG, Campina Grande, PB, Brasil.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. Versão do Programa Computacional ASSISTAT para o Sistema Operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.4, n.1, p. 71-78, 2002.

BRIGDEN, K.; LABUNSKA, I.; SANTILLO, D.; ALLSOPP, M. 2005. Recycling of electronic wastes in China and India: workplace and environmental contamination. Disponível em:
< <http://www.greenpeace.org/india/press/reports/recycling-of-electronic-wastes>>. Acesso em : 22 outubro de 2013.

ERNST, T.; POPP, R.; WOLF, M.; ELDIK, R. V. Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP–AES and EDXRF. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 375, p.805-814, 2003.

HANC, A.; SZAKOVA, J.; OCHECOVA, P. Differences in the mobility of Cd, Cu, Pb and Zn during composting of two types of household bio-waste collected in four seasons. **Bioresource Technology**, 168, p.204-213, 2014.

JANG, YONG-CHUL & TOWNSEND, T. G. Printed Wire Boards and Cathode Ray Tubes by Municipal Solid Waste Landfill Leachates. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 20, p. 4778-4784, 2003.

KOMILIS, D.; TATAKI, V.; TSAKMAKIS, T. Leaching of Heavy Metals from Personal Computer Components: Comparison of TCLP with a European Leaching Test. **Journal of Environmental Engineering**, 139, p.1375-1381, 2013.

LIU, Y.; MA, L.; LI, Y.; ZHENG, L. Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge. **Chemosphere**, 67, 1025-1032, 2007.

PANT, D.; JOSHI, D.; UPRETI, M. K. & KOTNALA, R. K. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. **Waste Management**, 32, 979-990, 2012.

RAURET, G. ; LOPEZ-SANCHEZ, J. F. ; SAHUQUILLO, A. ; RUBIO, R. ; DAVIDSON, C. ; URE, A. ; QUEVAUVILLER, P. Improvement of the BCR three step sequential straction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 1, p. 57-61, 1999.

SINGH, J. ; KALAMDHAD, A. S. Concentration and speciation of heavy metals during water hyacinth composting. **Bioresource Technology**, 124, p.169-179, 2012.

TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y. & DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, 25, p. 28-37, 2012.

YADONG LI, P. E.; RICHARDSON, J. B.; WALKER, A. K.; YUAN, P. C. TCLP Heavy Metal Leaching of Personal Computer Components. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, p. 497-504, 2006.

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

ZHOU, X.; GUO, J.; LIN, K.; HUANG, K.; DENG, J. Leaching characteristics of heavy metals and brominated flame retardants from waste printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, 246 – 247, p. 96-102, 2013.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS APÓS VERMICOMPOSTAGEM EM PRESENÇA DE LIXO ELETRÔNICO

RESUMO

Os metais pesados presentes no lixo eletrônico podem tornar-se disponíveis após a vermicompostagem, representando risco ao ambiente, caso tal resíduo seja descartado de forma inadequada. Foram realizados experimentos de vermicompostagem em pequena escala na presença de placas de circuito impresso (PCIs) para investigar a migração de metais pesados (Cu, Pb, Zn, Ni e Sn) para o composto obtido, assim como também a mobilidade e a biodisponibilidade destes metais. Os resultados mostraram elevados teores totais (mg kg^{-1}) de Pb, Sn e Cu nas amostras ERE (esterco com resíduo eletrônico) e VRE (vegetais com resíduo eletrônico). Levando-se em consideração os teores iniciais dos metais nas PCIs e a concentração destes no composto obtido, a ordem de migração nas amostras ERE e VRE foi Sn (23,1 %) > Pb (18,4 %) > Ni (4,63 %) > Zn (0,46 %) > Cu (0,14 %) / Sn (24,3 %) > Pb (23,6 %) > Ni (11,33 %) > Zn (1,76 %) > Cu (0,60 %), respectivamente. A avaliação da mobilidade e biodisponibilidade dos metais no composto foi realizada mediante a extração sequencial em três etapas, sendo F1 a fração trocável, F2 a fração orgânica e F3 a fração residual. O fator de biodisponibilidade (FB) foi obtido pela razão entre a soma das frações F1 e F2 pela soma total das frações (F1 + F2 + F3). O maior valor do FB (0,92) foi encontrado para o chumbo, metal pesado considerado de maior preocupação ambiental nesse estudo, o que indica alta mobilidade desse metal podendo tornar-se biodisponível.

Palavras-chave: resíduo eletrônico, contaminação por metais, chumbo, extração sequencial

1 INTRODUÇÃO

Lixo eletrônico ou resíduo eletrônico é o nome dado aos resíduos resultantes de equipamentos eletroeletrônicos obsoletos como televisores, celulares, computadores e outros dispositivos. Do ponto de vista da composição de materiais, o lixo eletrônico pode ser definido como uma mistura de vários metais como cobre, alumínio, ferro (aço), zinco, níquel, chumbo, cádmio, mercúrio, associados a vários tipos de plásticos e materiais cerâmicos (CUI e ZHANG, 2008).

A crescente geração de lixo eletrônico ocorre principalmente como consequência do desenvolvimento tecnológico que faz com que a vida útil dos equipamentos eletroeletrônicos se torne cada vez menor. Como exemplo, têm-se os telefones celulares utilizados por apenas 18 meses em média, antes de serem substituídos, mesmo que funcionem por mais tempo (EPA, 2011). Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos já constituem 8% dos resíduos urbanos e é uma das frações de resíduos que mais cresce (WIDMER et al., 2005).

O Brasil é considerado um dos maiores produtores de lixo eletrônico entre os países emergentes. Estima-se que, atualmente, sejam geradas aproximadamente 679 000 t ano⁻¹ de lixo eletrônico (ROCHA et al., 2009). Em relação aos celulares, cerca de 10 a 20 % dos telefones produzidos no Brasil são descartados a cada ano (OLIVEIRA et al., 2012).

Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) são muitas vezes descartados junto com o lixo doméstico em aterros sanitários ou lixões, ocasionando um processo de compostagem natural da matéria orgânica na presença do lixo eletrônico. Vários estudos têm sido realizados para investigar a contaminação de aterros sanitários por metais pesados provenientes de lixo eletrônico, demonstrando uma grande preocupação sobre o potencial desse tipo de lixo para impactar negativamente o meio ambiente (SPALVINS et al., 2008; LI et al., 2009; KIDDEE et al., 2013).

A compostagem pode ser definida como um processo aeróbio controlado, desenvolvido por uma colônia mista de microrganismos. Em uma primeira fase, chamada termofílica, ocorrem reações bioquímicas de oxidação mais intensas. Durante a segunda fase ou fase de maturação ocorre o processo de humificação.

O período de compostagem depende fundamentalmente do processo a ser utilizado e do tipo de material a ser compostado. Geralmente varia de 25 a 35 dias para a primeira fase e de 30 a 60 dias para a segunda fase (PEREIRA NETO, 2007).

O processo de vermicompostagem é realizado na presença de minhocas, que formam no solo uma rede de atividades integradas de forma natural que envolve vários organismos. Além das minhocas, vários microrganismos participam desse processo, destacando-se as bactérias, os fungos, os protozoários e os actinomicetos. Os fungos apresentam capacidade enzimática de degradar substratos bastante complexos e poliméricos, por exemplo, polissacarídeos, como celulose, hemicelulose, lignina, amido, quitina e glicogênio, e proteínas como caseína, queratina e albumina. De acordo com Manahan (2013), alguns fungos presentes no solo produzem ácido cítrico e outros ácidos orgânicos quelantes. Por outro lado, as bactérias, em geral, são efetivas na degradação de produtos solúveis simples.

Quando as minhocas abrem galerias que permitem sua locomoção elas ingerem a terra, digerindo o equivalente a seu próprio peso. Assim, são criados canais e poros através do perfil do solo, facilitando o movimento de gases, água e compostos solúveis. De todo material ingerido pelas minhocas, cerca de 60 % é transformado em vermicomposto. Nesse processo, as minhocas ingerem a matéria orgânica recente e excretam-na em forma de coprólitos que é um material decomposto, sendo um processo rápido e eficiente de humificação. Desta forma obtém-se o vermicomposto quimicamente estabilizado (LANDGRAF et al., 2005).

Embora os esterco animais sejam os mais utilizados como matéria-prima para a vermicompostagem, outros substratos também são bem aceitos pelas minhocas, como a parte orgânica do lixo domiciliar e os resíduos vegetais de origens variadas. Enfim, materiais que contenham matéria orgânica. A minhoca vermelha da Califórnia, *Eisenia foetida*, é a espécie mais apropriada para a produção de vermicomposto, pois se adapta melhor ao cativeiro, produzindo húmus em menor tempo, além de ser bastante prolífera. O produto obtido na vermicompostagem, ou seja, o húmus apresenta alto grau de degradação e estabilização, em função dos mecanismos pelos quais a matéria original sofre ação do peristaltismo e da flora intestinal das minhocas, conferindo degradação mais rápida e eficiente desse material.

A vermicompostagem ocorre em curto período, levando a matéria orgânica recente a um estado de estabilização aparentemente semelhante ao que acontece na natureza, porém, as frações orgânicas originadas apresentam estruturas diferentes do ácido húmico de turfa ou de solo (LANDGRAF et al., 2005).

Assim o objetivo principal deste estudo foi a avaliação da biodisponibilidade de metais pesados após a vermicompostagem em presença de lixo eletrônico, através da realização de ensaios de simulação, em pequena escala, do comportamento deste tipo de lixo no processo de vermicompostagem.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O peróxido de hidrogênio (30 % m/m), o nitrato de potássio (99 % m/m), o EDTA dissódico (99% m/m) e os ácidos clorídrico (37 % m/m), nítrico (68 % m/m) e fluorídrico (50 % m/m) utilizados foram provenientes da Vetec (Rio de Janeiro – Brasil). O ácido acético glacial (99,7 % m/m) foi adquirido da F. Maia e o cloreto de potássio (99,5 % m/m) da Dinâmica. Todas as soluções foram preparadas com os reagentes de grau analítico solubilizados em água deionizada. Cobre, chumbo, zinco, níquel e estanho de elevada pureza (99,9 % m/m) foram utilizados no preparo de soluções-estoque de concentração 1000 mg L⁻¹ e, a partir da diluição destas foram obtidas as soluções padrões para as curvas analíticas.

2.2 Preparação das caixas para a vermicompostagem

Simulando a situação na qual o lixo eletrônico é descartado junto com o lixo doméstico contendo resíduos orgânicos, foram realizados experimentos de vermicompostagem de material orgânico proveniente do restaurante universitário (RU) da Universidade Federal de Viçosa ou de esterco bovino, em presença de placas de circuito impresso (PCIs) picadas com tamanho aproximado de 9 cm². Os experimentos, em pequena escala, foram montados em caixas de madeira, utilizadas como minhocários, devidamente drenadas e com dimensões de 0,0588 m³ (0,30 m x 0,53 m x 0,37 m), perfazendo um volume de aproximadamente 58 L. As montagens foram realizadas da seguinte maneira: (i) uma caixa contendo esterco bovino e minhocas vermelhas da Califórnia (*Eisenia foetida*) – controle (EC), (ii) outra caixa contendo esterco bovino, minhocas vermelhas da Califórnia e aproximadamente 2,0 kg das placas picadas (ERE), (iii) uma caixa contendo restos vegetais provenientes do preparo das refeições no RU e minhocas vermelhas da Califórnia – controle (VC), (iv) uma caixa contendo restos vegetais, minhocas vermelhas da Califórnia e aproximadamente 2,0 kg das placas picadas (VRE). Todas as caixas foram cobertas com serragem, como ilustrado na figura 1, o que evita liberação de gases fétidos contribuindo também para manutenção da umidade.



Figura 1. Caixas preparadas para a vermicompostagem.

É importante ressaltar que o teor de lixo eletrônico na massa de compostagem foi em torno de 3,5 % em massa, inferido a partir de Kiddee et al. (2013), Li et al. (2009) e Spalvins et al. (2008). Após a mistura cuidadosa dos materiais a serem compostados, as caixas foram colocadas em local arejado e coberto para o início do processo. Durante o processo da compostagem a temperatura foi monitorada e o sistema foi mantido úmido conforme recomendações de Pereira Neto (2007).

2.3 Amostragem

De 90 em 90 dias, num total de 360 dias, as amostras foram coletadas em diferentes pontos das caixas, totalizando cerca de 500 g, a fim de obter uma amostragem representativa. Após a retirada das minhocas e das placas picadas, estas porções foram cuidadosamente misturadas e quarteadas para garantir uma amostra homogeneizada. Parte da amostra foi utilizada para a determinação da umidade e a parte restante foi deixada ao ambiente para completa secagem. As amostras secas foram pulverizadas em almofariz de porcelana, passadas pela peneira de 80 mesh (0,177 mm) e armazenadas para posterior análise.

2.4 Análises do composto

2.4.1 Parâmetros físico-químicos

De acordo com metodologia adaptada da EMBRAPA (1997), o teor de umidade (%) foi determinado por gravimetria, imediatamente após as coletas, mediante o aquecimento de aproximadamente 10,000 g da amostra, em estufa a $105\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ até massa constante.

A determinação do valor do pH em água foi realizada em suspensão obtida com a amostra seca pulverizada e água deionizada na proporção 1:2,5 m/v (EMBRAPA, 1997). A leitura foi obtida em potenciômetro de bancada HANNA instruments 8519, equipado com eletrodo de vidro combinado e referência de Ag/AgCl, devidamente calibrado com soluções tampão pH = 4,01 e pH = 7,00.

Em procedimento adaptado de Santos (2007), a condutividade elétrica foi determinada na suspensão aquosa usada na determinação do pH (proporção 1:2,5 m/v), sendo o sistema agitado antes da introdução da cela do condutivímetro JENWAY 4010 Conductivity Meter, previamente calibrado com solução de KCl com concentração $0,746\text{ g L}^{-1}$.

O teor de matéria orgânica total foi determinado através da perda de peso por calcinação, sendo uma massa aproximada de 4,0000 g da amostra seca pulverizada calcinada em forno mufla JUNG, modelo 0612 (2006) a $550\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ por 4 h até massa constante. Este procedimento foi adaptado do método descrito na Norma Europeia 13038 de dezembro de 1999, citado por Santos (2007).

Para obtenção destes parâmetros físico-químicos os ensaios foram realizados em triplicata.

2.4.2 Determinação do teor total de metais pesados

Os vasos de politetrafluoretileno (PTFE) foram limpos, após cada etapa de digestão, adicionando-se em cada um aproximadamente 5,0 mL de HNO_3 65 % m/m, sendo fechados cuidadosamente em seguida e levados ao forno micro-ondas à temperatura de 160 °C por 8 min.

Após o resfriamento à aproximadamente 40 °C, os tubos foram cuidadosamente abertos, enxaguados com água deionizada e secos em estufa.

Cerca de 0,2500 g da amostra pulverizada (80 mesh) foi transferido para o vaso juntamente com 4,0 mL de HNO₃ 65 % m/m, 2,0 mL de HF 50 % m/m e 2,0 mL de H₂O₂ 30 % m/m. Os vasos foram cuidadosamente fechados e levados ao forno micro-ondas marca Milestone, modelo Ethos1, para a digestão conforme a programação descrita na tabela 1.

Tabela 1. Programa do forno micro-ondas.

Etapa	Tempo / min	Temperatura / °C	Potência / W
1	10	200	1200
2	20	200	1200

Após o resfriamento à temperatura aproximada de 40 °C, os vasos foram cuidadosamente abertos para a transferência do material para balão volumétrico de 25,00 mL e o volume foi completado com água deionizada. Na solução obtida, após as diluições necessárias, foi determinado o teor de Cu, Pb, Zn, Ni e Sn em espectrofotômetro de absorção atômica modelo 240 FS, marca Agilent Technologies, equipado com lâmpada de correção de fundo de deutério.

2.4.3 Extração sequencial do composto

Para analisar a mobilidade e biodisponibilidade dos metais presentes no composto foi realizada a extração sequencial em três etapas, em triplicata, adaptado de Egreja Filho et. al. (1999). A seguir são apresentadas as etapas desenvolvidas neste estudo:

Primeira etapa – Fração Trocável (F1)

Em um tubo de centrífuga de polietileno foram adicionados 8,0 mL de solução de KNO₃ 1 mol L⁻¹ (pH ajustado para próximo de 7,00), a aproximadamente 1,0000 g da amostra pulverizada. A suspensão foi agitada continuamente por 1 h em temperatura ambiente em uma mesa agitadora orbital marca Marconi, modelo MA 140 e posteriormente centrifugada a 3000 rpm (1509 g) por 20 min.

O extrato foi separado do resíduo sólido por decantação, sendo o mesmo lavado com 10,0 mL de água deionizada sob agitação por 15 min, centrifugado por 20 min a 3000 rpm e submetido à etapa seguinte. Ao extrato foram adicionados 5,0 mL de HNO₃ 65 % m/m, levado ao aquecimento para digestão da matéria orgânica, resfriado e filtrado em papel de filtro para filtração rápida (Vetec) para balão de 10,00 mL, sendo o volume completado com água deionizada. Após as diluições necessárias, foram determinados os teores de Cu, Pb, Zn, Ni e Sn por espectrofotometria de absorção atômica para cada amostra do composto.

Segunda etapa – Fração associada à matéria orgânica (F2)

Ao resíduo da primeira etapa foram adicionados 20,0 mL de solução de EDTA 0,05 mol L⁻¹ (pH ajustado para próximo de 7,00). A suspensão foi agitada continuamente por 2 h em temperatura ambiente em uma mesa agitadora orbital MA 140, marca Marconi e posteriormente centrifugada a 3000 rpm (1509 g) por 20 min. O extrato foi separado do resíduo sólido por decantação, sendo o mesmo lavado com 10,0 mL de água deionizada sob agitação por 20 min, centrifugado por 20 min a 3000 rpm e submetido à etapa seguinte. Ao extrato foram adicionados 10,0 mL de HNO₃ 65 % m/m, levado ao aquecimento para digestão da matéria orgânica, resfriado e filtrado em papel de filtro para filtração rápida para balão de 25,00 mL, sendo o volume completado com água deionizada. Após as diluições necessárias, foram determinados os teores de Cu, Pb, Zn, Ni e Sn por espectrofotometria de absorção atômica para cada amostra do composto.

Terceira etapa – Fração residual (F3)

O resíduo da segunda etapa foi transferido quantitativamente para um vaso de PTFE, previamente limpo com HNO₃ 65% m/m, onde foram adicionados 4,0 mL de HNO₃ 65 % m/m, 2,0 mL de HF 50 % m/m e 2,0 mL de H₂O₂ 30 % m/m. Os vasos foram cuidadosamente fechados e as amostras foram submetidas ao programa de aquecimento do forno micro-ondas descrito na tabela 1. Após o aquecimento, os vasos foram arrefecidos e o material digerido foi transferido para balão volumétrico de 25,00 mL, sendo o volume completado com água deionizada. Na solução obtida, após as diluições necessárias, foram determinados os teores de Cu, Pb, Zn, Ni e Sn por espectrofotometria de absorção atômica para cada amostra do composto.

Considerando que a mobilidade dos metais decresce da fração trocável (F1) para a fração residual (F3), calculou-se o fator de biodisponibilidade (FB) para cada metal pela razão entre a soma das frações F1 e F2 pela soma total das frações, $F1 + F2 + F3$ (SINGH e KALAMDHAD, 2012).

2.5 Ensaios de lixiviação do composto

Os ensaios de lixiviação do composto foram realizados em procedimento adaptado da Norma NBR 10005 tendo em vista a sua classificação, sendo um pré-requisito a consulta às Normas NBR 10004 e NBR 10007. Um resumo dos parâmetros estabelecidos nesta Norma é apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Resumo dos parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação do composto obtido.

Parâmetros	Valores (NBR 10005)
pH da solução de lixiviação	5,0 ± 0,2
Razão massa sólido / massa líquido	1/16
Período de extração	28 h

Média de 3 repetições ± desvio padrão.

O sistema inicial, constituído pela amostra seca pulverizada e água deionizada, foi mantido em pH $5,0 \pm 0,2$ durante todo o período de agitação em uma mesa agitadora orbital marca Marconi, modelo MA 140. O ajuste do valor do pH foi realizado com solução de CH_3COOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo obtido um volume médio de 16,3 mL de lixiviado. O teor dos metais foi determinado, por espectrofotometria de absorção atômica, no lixiviado previamente filtrado em membrana $0,45 \mu\text{m}$. Então, foi verificada a periculosidade do composto por comparação dos teores encontrados com os valores máximos estabelecidos para o lixiviado no anexo G –Listagem 7 – NBR 10004.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Parâmetros físico-químicos

Durante o experimento de compostagem a temperatura se manteve em equilíbrio com o ambiente indicando que o calor liberado nas reações de biodegradação foi trocado rapidamente para o ambiente, como também ocorreria em compostagens naturais em condições ordinárias. Esse fato pode ser atribuído à utilização de uma massa de compostagem de 58 kg e pelo trabalho realizado pelas minhocas que ao ingerir o material cria canais e poros, que facilitam o movimento de gases, água e compostos solúveis, assim como também a dispersão do calor.

Em processos controlados de compostagem, a umidade fica restringida a um valor máximo em torno de 60 %. O controle do excesso de umidade é importantíssimo para evitar a anaerobiose (respiração celular na ausência de oxigênio), a qual ocorre quando o excesso de água ocupa os espaços vazios do material. Nesse caso, ocorre produção de líquidos lixiviados – chorume – assim como também, gases fétidos serão gerados (PEREIRA NETO, 2007). Observa-se na figura 2 que na primeira coleta, ou seja, após 90 dias de compostagem, o teor de umidade foi cerca de 70 % em todos os ensaios, sendo observadas variações aceitáveis nas demais coletas. Na coleta final, após 360 dias do experimento, os compostos apresentaram teores de umidade entre 40 e 55 %, considerados ideais por Silva et al. (2002) para compostos comercializados como adubos orgânicos.

A perda de umidade durante o processo de compostagem sob a forma de vapor produzido pela geração de calor é um indício da decomposição da matéria orgânica (KALAMDHAD et al., 2009). A formação de lixiviados e de gases fétidos não foram observados durante o período do experimento.

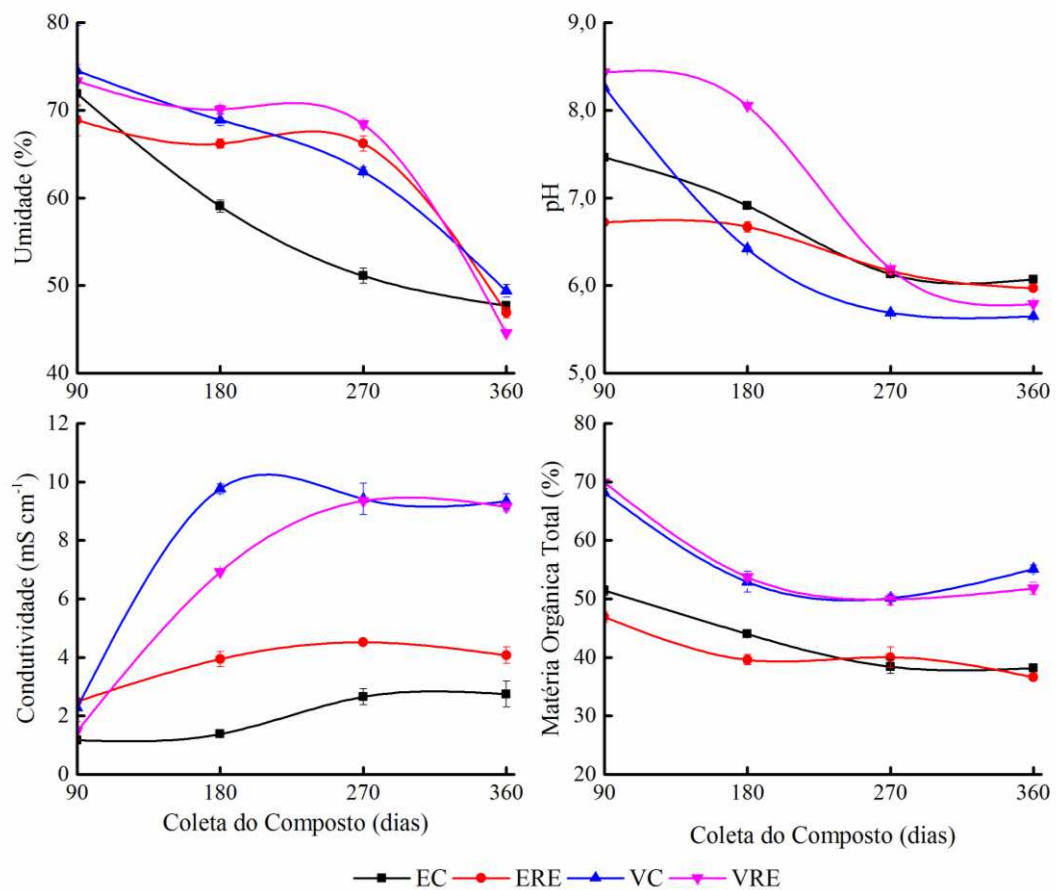


Figura 2. Representação mostrando a variação da umidade, do pH, da condutividade elétrica e da matéria orgânica para 90, 180, 270 e 360 dias de coleta do composto. n = 3.

Legenda:

EC = Esterco Controle; ERE = Esterco Resíduo Eletrônico;
 VC = Vegetais Controle; VRE = Vegetais Resíduo Eletrônico.

O valor do pH é um parâmetro que exerce grande influência no processo da compostagem. A figura 2 mostra a variação do valor do pH para os quatro ensaios realizados durante o processo da compostagem. No geral, os valores de pH estiveram dentro da faixa ótima para o desenvolvimento de bactérias 6,0-7,5 e fungos 5,5-8,0 (SINGH e KALAMDHAD, 2012). Inicialmente os valores de pH se encontravam entre 6,5 e 7,5 para as amostras da compostagem com esterco e em torno de 8,5 para as amostras da compostagem com resíduos vegetais. Estes valores foram decrescendo ao longo do tempo e se estabilizaram entre 5,5-6,5 a partir de 270 dias de experimento. A redução do valor do pH pode ser explicada principalmente pela oxidação do carbono orgânico formando compostos oxigenados, como o gás carbônico e os ácidos orgânicos.

Assim como também pela hidrólise do NH_4^+ produzido pela conversão da forma orgânica do nitrogênio no processo de decomposição.

O valor do pH da solução influencia fortemente não apenas a dissolução local da superfície da biomassa, mas também a solução química de metais pesados: a hidrólise, a complexação com ligantes orgânicos e/ou inorgânicos, a reação redox, a precipitação, a especiação e bioabsorção de metais pesados (SINGH e KALAMDHAD, 2012).

A condutividade elétrica geralmente é medida durante a compostagem porque reflete a salinidade do composto, podendo influenciar na oxidação dos metais. A figura 2 mostra que na primeira coleta dos compostos (90 dias de experimento) a condutividade elétrica se encontrava próxima de $2,00 \text{ mS cm}^{-1}$ para todas as amostras. Com o passar do tempo estes valores aumentaram, ocorrendo uma estabilização em valores próximos de $3,00 \text{ mS cm}^{-1}$ para as amostras da compostagem com esterco e para valores em torno de $9,00 \text{ mS cm}^{-1}$ para as amostras com resíduos vegetais. Como mostrado na figura 2, o valor do pH atinge um mínimo na terceira coleta (270 dias de experimento) coincidindo com o máximo de condutividade, o que sugere que a maior contribuição para o aumento da condutividade é o aumento da atividade do íon H^+ , levando-se em consideração também a concentração salina. Este aumento da condutividade elétrica pode ser devido à liberação de sais minerais solúveis e íons amônio pela decomposição da matéria orgânica (KALAMDHAD et al., 2009).

Observa-se que não houve contribuição no aumento da condutividade pela presença das PCIs na amostra VRE, visto que a amostra controle apresenta os mesmos valores de condutividade da amostra com RE, a partir da terceira coleta. Este fato sugere que os metais ao serem liberados da PCI se ligam à matéria orgânica não contribuindo como íon livre para o aumento da condutividade.

Os maiores valores de condutividade elétrica observados para as amostras do composto obtido a partir de resíduos de vegetais devem-se provavelmente à maior produção de íons amônio e nitrato, uma vez que os vegetais frescos possuem maior proporção de nitrogênio (razão C/N inferior a 30:1).

A decomposição dos resíduos orgânicos por organismos do solo ocorre pela incorporação de parte do carbono no tecido microbiano, enquanto o restante é liberado como CO₂. Como reportado por Landgraf et al. (2005), apenas um terço do carbono presente em resíduos recentes permanece no solo depois dos primeiros meses de decomposição. Durante o processo de compostagem, o dióxido de carbono é emitido a partir da massa de compostagem como um produto metabólico final (mineralização). Assim, o teor de carbono orgânico total da massa de compostagem diminui à medida que a compostagem progride. No início, a matéria orgânica é constituída por carboidratos, proteínas, lipídios e compostos lenhosos. A matéria orgânica é decomposta e transformada em compostos húmicos estáveis. Substâncias húmicas possuem capacidade de interagir com íons metálicos, habilidade para tamponar o pH e atuam como potencial fonte de nutrientes para as plantas (SINGH et al., 2009). A figura 2 mostra a tendência da diminuição da matéria orgânica para os quatro ensaios durante o experimento. Portanto, o teor de matéria orgânica diminuiu à medida que a decomposição avançou, sendo atingida certa estabilidade na segunda coleta (180 dias de experimento). Pode ser observado também na figura 2 que as amostras controle (EC; VC) em relação às amostras com RE (ERE; VRE) apresentaram o mesmo comportamento, a despeito da diminuição da matéria orgânica. A diminuição da matéria orgânica está relacionada com a atividade dos microrganismos e das minhocas em sua degradação, como não houve diferença, sugere-se que a presença do RE não diminuiu tal atividade.

3.2 Teor total de metais no composto

A matéria-prima utilizada para ser compostada é relativamente livre de metais pesados, o que pode ser confirmado pelos baixos teores de Cu, Pb, Ni e Sn encontrados nas amostras controle (Figura 3). No entanto, os elevados teores destes elementos nas amostras compostadas na presença de resíduo eletrônico são fortes indícios da contaminação da fração orgânica pela fração inorgânica não compostável rica nesses metais, como apresentado na figura 3. Pode-se afirmar então que essa contaminação ocorreu devido à oxidação dos metais do RE no ambiente da compostagem, seguida pela migração desses íons metálicos da fração inorgânica para a orgânica.

Acredita-se que os metais tenham sido oxidados por oxidantes potentes produzidos por alguns microrganismos, pois segundo Manahan (2013), o ácido 2-cetoglucônico, um oxidante potente, é produzido por algumas bactérias do solo. Ao solubilizar íons metálicos, ele contribui para a degradação das PCIs. Dos metais analisados o zinco foi o único que apresentou maiores teores nas amostras controle.

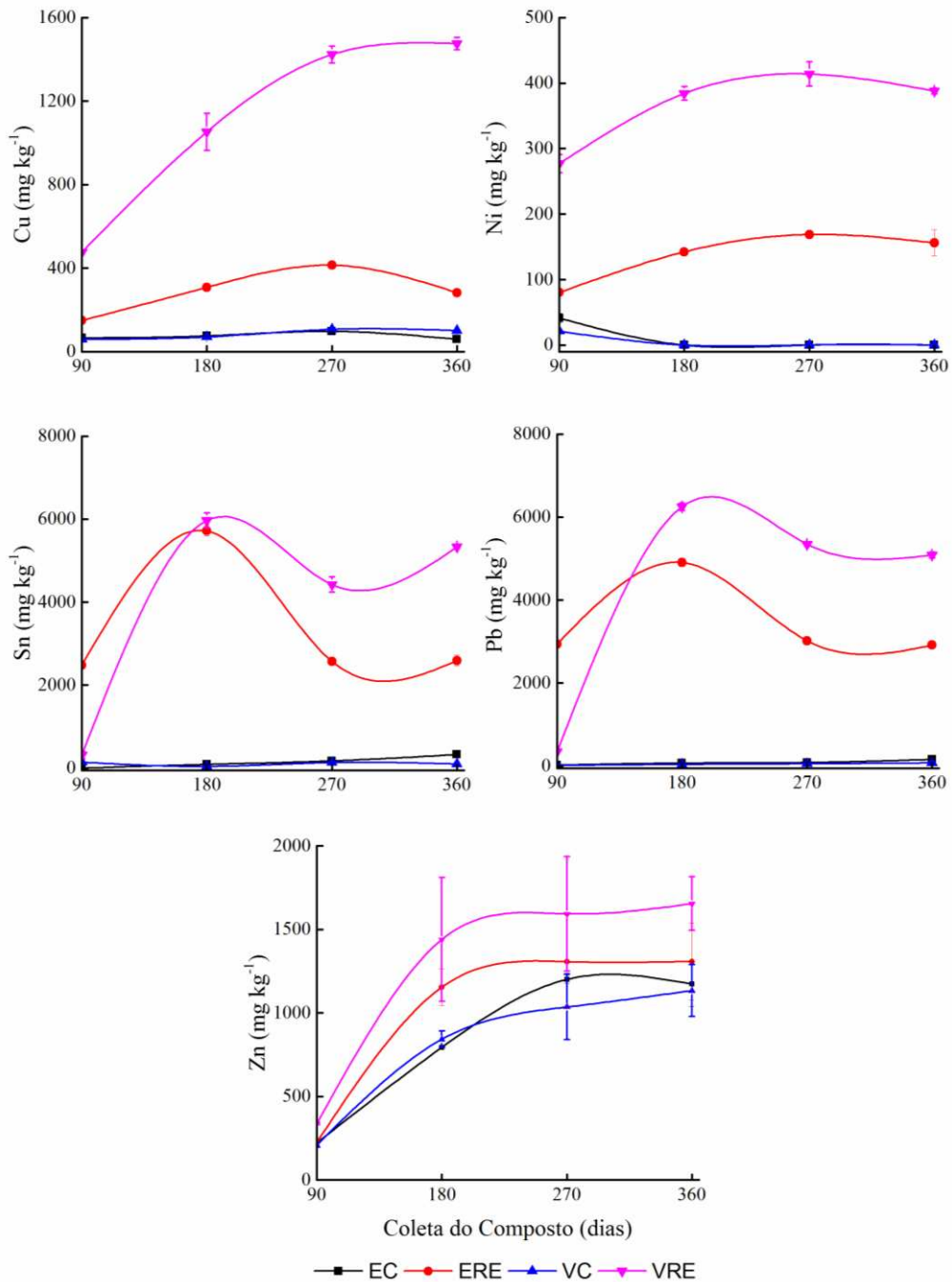


Figura 3. Teor total de metais (Cu, Ni, Pb, Sn e Zn) nas coletas dos compostos.

Legenda:

EC = Esterco Controle; ERE = Esterco Resíduo Eletrônico;
 VC = Vegetais Controle; VRE = Vegetais Resíduo Eletrônico.

Levando-se em consideração os teores iniciais dos metais nas PCIs e a concentração destes no composto obtido, a ordem de migração nas amostras ERE e VRE foi Sn (23,1 %) > Pb (18,4 %) > Ni (4,63 %) > Zn (0,46 %) > Cu (0,14 %) / Sn (24,3 %) > Pb (23,6 %) > Ni (11,33 %) > Zn (1,76 %) > Cu (0,60 %), respectivamente.

Apesar do cobre ser o metal presente em maior proporção no RE (22,9 %), servindo como condutor elétrico entre os componentes das PCIs, sua porcentagem de migração para o composto foi a menor para as amostras de ERE (0,14 %) e VRE (0,60 %). Esses resultados podem ser considerados coerentes, uma vez que o cobre é um metal nobre, pouco reativo, apresentando maior potencial padrão de redução (+342 mV) (LIDE, 1995). Além disso, o cobre se encontra protegido por uma camada de verniz de difícil degradação.

O chumbo e o estanho presentes no RE nas proporções de 2,63 % e 2,43 %, respectivamente, apresentaram os maiores teores de migração. Na amostra ERE 18,4 % de chumbo e 23,1 % de estanho migraram para o composto. Já para a amostra de VRE os teores de migração foram 23,6 % de chumbo e 24,3 % de estanho. Esses elevados teores de migração são indícios da oxidação desses metais como consequência dos baixos valores dos potenciais padrão de redução, -126 mV e -138 mV, respectivamente (LIDE, 1995). Outro fator que pode ter contribuído para a dissolução desses metais é o fato deles estarem presentes nas soldas que se encontram expostas nas PCIs, ao contrário do cobre que está protegido por uma camada de verniz.

O zinco apresentou um teor (3,0 %) pouco maior que os teores de chumbo e estanho no RE, no entanto sua migração para o composto foi muito menor quando comparada com estes elementos, mesmo possuindo o menor potencial padrão de redução (-762 mV) dentre os metais analisados (LIDE, 1995). Nas amostras ERE e VRE, 0,46 % e 1,76 % deste metal migraram das PCIs para o composto, respectivamente. Uma explicação para tal fenômeno pode ser a passivação sofrida pelo zinco, uma vez que na oxidação ocorre a formação de óxido ou hidróxido de zinco que, sob a ação do gás carbônico transforma-se em carbonato básico de zinco, $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$, que recobre a superfície metálica impedindo que a oxidação avance (GENTIL, 2011).

Dos metais analisados, o níquel foi o elemento detectado em menor proporção no RE (0,37 %), isso porque as baterias – principal fonte deste metal - foram removidas das PCs no preparo da amostra. As porcentagens de migração foram 4,63 % e 11,33 % do metal para as amostras ERE e VRE, respectivamente. Considerando o menor valor do potencial padrão de redução (-257 mV) do níquel (LIDE, 1995), as porcentagens de migração foram menores quando comparadas com o chumbo e o estanho.

3.3 Biodisponibilidade/mobilidade de metais pesados no composto

A concentração total dos metais obtida após a digestão da amostra do composto com ácido forte pode ser considerada como um indicador geral da contaminação ambiental. No entanto, não são fornecidas informações úteis sobre o risco de mobilidade e biodisponibilidade, que depende da forma química do elemento. O procedimento de extração química sequencial pode fornecer uma compreensão das frações metálicas com diferentes naturezas e permitir a previsão da mobilidade dos metais, da biodisponibilidade e das taxas de lixiviação. A mobilidade e a biodisponibilidade dos metais diminuirão aproximadamente na ordem de sequencia da extração (SINGH e KALAMDHAD, 2012).

Assim, a mobilidade e biodisponibilidade dos metais no composto foram avaliadas mediante a extração sequencial das frações F1 – fração trocável, F2 – fração associada à matéria orgânica e F3 – fração residual, cujos resultados são apresentados nas tabelas 3 e 4.

Em relação ao cobre as frações F2 e F3 foram predominantes em todos os ensaios, sendo que nas amostras ERE e VRE as frações F2 (71,1 %) > F3 (28,5 %) > F1 (0,45 %) / F2 (83,4 %) > F3 (16,1 %) > F1(0,57 %), respectivamente. O maior teor de cobre na fração F2 para a amostra VRE em relação à ERE pode ser justificado pelo maior teor de matéria orgânica (Figura 2) presente nesta amostra. Estes elevados teores de cobre na fração F2 provavelmente se devem à complexação do metal por grupos funcionais orgânicos, por exemplo, grupos carboxílicos, carbonílicos, fenólicos e amínicos, presentes nas substâncias húmicas formadas no processo da compostagem.

Tabela 3. Teores dos metais determinados na extração sequencial do composto obtido a partir de esterco bovino.

Dias	Esterco Controle (EC)			Esterco Resíduo Eletrônico (ERE)		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
	Cu $/(mg\ kg^{-1})$			Cu $/(mg\ kg^{-1})$		
90	1,0 ± 0,2	11,6 ± 1,4	48,6 ± 1,0	1,6 ± 0,1	42,5 ± 3,0	102 ± 5,0
180	1,3 ± 0,1	29,6 ± 1,3	34,5 ± 8,7	2,8 ± 0,5	177 ± 3,0	111 ± 15
270	0,5 ± 0,1	28,7 ± 0,7	42,2 ± 0,9	1,5 ± 0,0	235 ± 5,0	94,1 ± 14,5
360	0,4 ± 0,1	27,8 ± 4,4	40,7 ± 6,3	1,3 ± 0,1	173 ± 8,0	95,1 ± 8,4
	Pb $/(mg\ kg^{-1})$			Pb $/(mg\ kg^{-1})$		
90	8,1 ± 1,7	13,4 ± 1,2	77,7 ± 9,8	14,6 ± 4,0	1620 ± 206	1792 ± 143
180	0,2 ± 0,0	25,3 ± 1,0	76,4 ± 11,5	1,5 ± 0,3	4104 ± 297	439 ± 38
270	0,1 ± 0,1	22,3 ± 1,8	87,5 ± 8,0	0,3 ± 0,1	2865 ± 139	264 ± 64
360	0,1 ± 0,0	32,0 ± 1,4	77,8 ± 6,0	0,3 ± 0,1	2711 ± 65	366 ± 75
	Sn $/(mg\ kg^{-1})$			Sn $/(mg\ kg^{-1})$		
90	ND	ND	215 ± 53	ND	ND	2142 ± 291
180	ND	ND	142 ± 23	ND	48,3 ± 1,3	5686 ± 311
270	ND	ND	136 ± 10	ND	68,4 ± 13,4	2261 ± 31
360	ND	ND	126 ± 5,0	ND	44,7 ± 6,0	2223 ± 103
	Zn $/(mg\ kg^{-1})$			Zn $/(mg\ kg^{-1})$		
90	4,6 ± 0,6	89,2 ± 1,8	101 ± 10	4,4 ± 0,3	86,1 ± 13,3	120 ± 15
180	0,2 ± 0,2	200 ± 4,0	732 ± 121	0,4 ± 0,3	346 ± 27	957 ± 37
270	0,0 ± 0,0	205 ± 2,0	816 ± 127	0,4 ± 0,1	393 ± 14	807 ± 181
360	0,7 ± 0,3	213 ± 8,0	823 ± 187	0,6 ± 0,4	364 ± 10	777 ± 256
	Ni $/(mg\ kg^{-1})$			Ni $/(mg\ kg^{-1})$		
90	ND	ND	ND	0,5 ± 0,3	13,5 ± 2,1	60,2 ± 1,6
180	ND	ND	ND	0,4 ± 0,1	76,7 ± 12,6	83,8 ± 1,7
270	ND	ND	ND	0,5 ± 0,0	103 ± 6,0	52,4 ± 27,0
360	ND	ND	ND	0,4 ± 0,0	95,4 ± 8,2	36,6 ± 17,7

O fator de biodisponibilidade (FB) para o cobre nas amostras de ERE e VRE foi 0,72 e 0,84, respectivamente, valores que indicam alta mobilidade deste metal no composto, o que pode torná-lo biodisponível. De acordo com Nachtigal et al. (2007), as substâncias húmicas apresentam maior afinidade química pelo íon Cu(II), em relação aos outros metais, o que foi observado neste estudo para a fração associada à matéria orgânica. Esta afinidade pode estar relacionada ao maior raio iônico do cobre que confere a ele menor raio hidratado. A eletronegatividade pode ser outro fator que concorre para maior afinidade cobre-matéria orgânica. Tudo isso somado ao fato de substâncias húmicas solúveis em água possuírem altos teores de grupos carboxílicos que prontamente complexam com o cobre.

As constantes de estabilidade dos complexos metal-substâncias húmicas dependem da natureza da matéria orgânica, do metal, bem como de outros fatores como força iônica e pH do ambiente (SINGH e KALAMDHAD, 2012).

O chumbo foi predominante nas frações F2 e F3 em todos os ensaios, sendo que nas amostras ERE e VRE as frações F2 (91,55 %) > F3 (8,45 %) > F1 (0,01 %); F2 (91,77 %) > F3 (8,22 %) > F1 (0,01 %), respectivamente. Os elevados teores deste metal na fração F2 indicam a complexação deste com as substâncias húmicas formadas no processo da compostagem. De acordo com Singh & Kalamdhad (2012), o chumbo organicamente ligado pode ser considerado potencialmente disponível para as plantas, apesar de sua menor mobilidade. Portanto, este metal pode tornar-se prontamente disponível a partir de modificações no ambiente, como pH, potencial redox e alterações dos compostos orgânicos.

O fator de biodisponibilidade (FB) para o chumbo, metal pesado de maior preocupação ambiental neste estudo, nas amostras de ERE e VRE foi 0,92. Portanto, pode ocorrer a fitotoxicidade devido a este fator de elevada biodisponibilidade de chumbo.

Tabela 4. Teores dos metais determinados na extração sequencial do composto obtido a partir de resíduos vegetais.

Dias	Vegetais Controle (VC)			Vegetais Resíduo Eletrônico (VRE)		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
	Cu /($mg\ kg^{-1}$)			Cu /($mg\ kg^{-1}$)		
90	2,5 ± 0,3	19,9 ± 0,9	27,6 ± 0,2	19,0 ± 2,6	262 ± 23	215 ± 17
180	1,1 ± 0,1	35,0 ± 2,0	27,6 ± 0,2	15,2 ± 0,6	675 ± 11	215 ± 17
270	0,4 ± 0,1	36,5 ± 1,7	33,6 ± 1,1	4,8 ± 0,2	699 ± 24	135 ± 10
360	0,5 ± 0,1	34,2 ± 2,0	40,4 ± 2,3	5,8 ± 0,1	766 ± 27	236 ± 13
	Pb /($mg\ kg^{-1}$)			Pb /($mg\ kg^{-1}$)		
90	8,9 ± 0,4	24,9 ± 7,8	46,6 ± 1,8	8,3 ± 0,8	465 ± 40	109 ± 3,0
180	0,2 ± 0,1	26,6 ± 0,6	27,6 ± 0,2	1,7 ± 0,2	4059 ± 385	215 ± 17
270	0,2 ± 0,1	30,3 ± 4,2	63 ± 10	0,4 ± 0,1	4840 ± 109	434 ± 9,0
360	0,1 ± 0,0	29,4 ± 1,4	80 ± 12	0,4 ± 0,1	4584 ± 70	1025 ± 169
	Sn /($mg\ kg^{-1}$)			Sn /($mg\ kg^{-1}$)		
90	ND	ND	130 ± 26	ND	ND	262 ± 18
180	ND	ND	130 ± 11	ND	68,1 ± 5,1	5354 ± 333
270	ND	ND	120 ± 12	ND	86,4 ± 1,6	4759 ± 133
360	ND	ND	122 ± 7,0	ND	79,7 ± 8,5	3815 ± 152
	Zn /($mg\ kg^{-1}$)			Zn /($mg\ kg^{-1}$)		
90	5,8 ± 0,6	132 ± 5,0	72,5 ± 3,6	6,5 ± 0,6	254 ± 20	103 ± 18
180	0,5 ± 0,1	249 ± 24	771 ± 94	0,4 ± 0,3	517 ± 14	863 ± 25
270	0,3 ± 0,0	288 ± 5,0	653 ± 58	0,3 ± 0,1	461 ± 15	818 ± 13
360	0,5 ± 0,1	298 ± 9,0	1004 ± 287	0,8 ± 0,2	684 ± 21	969 ± 28
	Ni /($mg\ kg^{-1}$)			Ni /($mg\ kg^{-1}$)		
90	ND	ND	ND	10,2 ± 1,9	134 ± 3,0	82,0 ± 2,5
180	ND	ND	ND	2,6 ± 0,2	234 ± 5,0	67,0 ± 2,5
270	ND	ND	ND	2,1 ± 0,1	267 ± 3,0	52,1 ± 8,3
360	ND	ND	ND	2,6 ± 0,2	285 ± 12	84 ± 14

O estanho não foi detectado na fração F1 em todos os ensaios, tendo ocorrido predominantemente na fração F3, sendo que nas amostras ERE e VRE as frações F3 (97,06 %) > F2 (2,94 %) / F3 (98,22 %) > F2 (1,78 %), respectivamente. Os elevados teores na fração F3 indicam que provavelmente este metal se encontra ligado aos grupamentos orgânicos do composto por meio de ligações mais energéticas conferindo um caráter mais covalente às ligações.

O fator de biodisponibilidade (FB) para o estanho nas amostras de ERE e VRE foi 0,03 e 0,02, respectivamente. Estes valores indicam que, em condições naturais, este metal dificilmente será biodisponibilizado, por isso, não deve entrar na cadeia alimentar.

O zinco ocorreu predominantemente nas frações F2 e F3 em todos os ensaios, sendo que nas amostras ERE e VRE as frações F3 (67,23 %) > F2 (32,73 %) > F1 (0,03 %) / F3 (63,96 %) > F2 (36,02 %) > F1 (0,02 %), respectivamente. O maior teor na fração F3 sugere que este metal não está biodisponível, entretanto uma quantidade razoável encontra-se na fração F2 que poderá tornar-se biodisponível por modificações das condições ambientais. Este metal não apresenta uma alta toxicidade como o chumbo, sendo até mesmo um micronutriente essencial para as plantas.

O fator de biodisponibilidade (FB) para o zinco nas amostras de ERE e VRE foi 0,33 e 0,36, respectivamente. A disponibilidade de zinco é influenciada pelo teor total de zinco, pelo valor do pH, pelo teor de matéria orgânica e pela disponibilidade de sítios de adsorção (SINGH e KALAMDHAD, 2012).

O níquel não foi detectado nas amostras controle, tendo ocorrido predominantemente nas frações F2 e F3 nas amostras compostadas na presença de RE, sendo que nas amostras ERE e VRE as frações F2 (66,09 %) > F3 (33,61 %) > F1 (0,30 %) / F2 (83,13 %) > F3 (16,21 %) > F1 (0,67 %), respectivamente. Os elevados teores deste metal na fração F2 indicam a complexação deste com as substâncias húmicas formadas no processo da compostagem. No entanto, o cátion Ni^{2+} forma complexos com ligantes orgânicos com menor estabilidade que os formados com o Cu^{2+} (SINGH e KALAMDHAD, 2012).

O fator de biodisponibilidade (FB) para o níquel nas amostras ERE foi 0,66. Já nas amostras VRE foi encontrado o valor de 0,84, indicando alta mobilidade, o que pode torná-lo biodisponível. Convém salientar que o teor de níquel encontrado no composto foi o menor em relação aos metais estudados, visto que ele se encontra em menor proporção no RE.

3.4 Lixiviação do composto obtido

Os resultados obtidos para os teores dos metais no lixiviado são apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Concentração de metais, em mg L⁻¹, no lixiviado.

Amostra	Cu	Fe	Pb	Zn	Ni	Al
VC	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	1,4 ± 0,5	0,7 ± 0,1	ND	ND
VRE	0,8 ± 0,1	ND	0,7 ± 0,3	1,5 ± 0,2	1,0 ± 0,1	ND
EC	0,1 ± 0,0	ND	0,1 ± 0,0	0,3 ± 0,0	ND	ND
ERE	0,1 ± 0,0	ND	ND	0,3 ± 0,0	ND	ND

Média de 3 repetições ± desvio padrão.

Legenda:

VC = Vegetais Controle; VRE = Vegetais Resíduo Eletrônico;
EC = Esterco Controle; ERE = Esterco Resíduo Eletrônico.

De acordo com os resultados obtidos o composto não será classificado como resíduo perigoso, pela sua toxicidade de acordo com a NBR 10004 e NBR 10005, considerando que o teor de chumbo encontrado foi inferior ao estabelecido pelas Normas como limite máximo no lixiviado (5,0 mg L⁻¹), interpretação questionável considerando que a Norma pode ser inadequada para este caso, visto que o composto possui grande quantidade de matéria orgânica.

É importante salientar que os metais extraídos nestes ensaios de lixiviação, nos quais foi mantido o valor do pH = $5,0 \pm 0,2$ com solução de ácido acético, correspondem apenas à fração trocável (F1), não sendo levado em consideração a presença dos metais nos demais compartimentos do composto. Portanto, a toxicidade do composto deve ser especificada baseando-se na mobilidade e disponibilidade de cada metal determinadas através da extração sequencial, já discutida anteriormente.

4 CONCLUSÕES

A ordem de migração dos metais, considerando o teor total, do lixo eletrônico para o composto nas amostras ERE e VRE foi Sn (23,1%) > Pb (18,4%) > Ni (4,63%) > Zn (0,46%) > Cu (0,14%) / Sn (24,3%) > Pb (23,6%) > Ni (11,33%) > Zn (1,76%) > Cu (0,60%), respectivamente. Pode-se afirmar que a contaminação do composto com metais pesados ocorreu devido à oxidação destes metais, presentes no resíduo eletrônico, no ambiente da compostagem, seguida pela lixiviação dos íons metálicos da fração inorgânica para a orgânica. Acredita-se que os metais tenham sido oxidados por oxidantes potentes produzidos por alguns microrganismos presentes naturalmente no composto.

A toxicidade do composto obtido no processo da vermicompostagem em presença do resíduo eletrônico foi identificada de acordo com a mobilidade e disponibilidade dos metais, inferidas a partir dos resultados da extração sequencial.

O fator de biodisponibilidade (FB) para o Pb, Cu, Ni, Zn e Sn na amostra esterco resíduo eletrônico (ERE) foi 0,92; 0,72; 0,66; 0,33 e 0,03, respectivamente. Já para a amostra vegetais resíduo eletrônico (VRE) foram encontrados os valores 0,92; 0,84; 0,84; 0,36 e 0,02, respectivamente. Para o chumbo, metal pesado de maior preocupação ambiental nesse estudo, foi encontrado o maior valor para o FB (0,92), o que indica alta mobilidade deste metal no composto podendo torná-lo biodisponível, principalmente, em decorrência de modificações ambientais.

Portanto, o descarte do lixo eletrônico requer uma atenção especial não devendo de maneira alguma ser acondicionado junto com o lixo orgânico domiciliar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal Hazardous Materials**, 158, p. 228-256, 2008.

EGREJA FILHO, F. B.; REIS, E. L.; JORDÃO, C. P.; PEREIRA NETO, J. T. Avaliação quimiométrica da distribuição de metais pesados em composto de lixo urbano domiciliar. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 324-328, 1999.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY USA - EPA. The life cycle of a mobile phone. Solid waste and emergency response. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/education/pdfs/life-cell.pdf>>. Acesso em 14 jan. 2014.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2 ed. rev., Atual, Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

KALAMDHAD, A. S.; SINGH, Y. K.; ALI, M.; KHWAIRKPAM, M.; KAZMI, A. A. Rotary drum composting of vegetable waste and tree leaves. **Bioresource Technology**, 100, p. 6442-6450, 2009.

KIDDEE, P.; NAIDUA, R.; WONG, M. H. Metals and polybrominated diphenyl ethers leaching from electronic waste in simulated landfills. **Journal Hazardous Materials**, 252/253, p. 243-249, 2013.

LANDGRAF, M. D.; MESSIAS, R. A.; REZENDE, M. O. O. **A importância ambiental da vermicompostagem: vantagens e aplicações**. São Carlos: RiMa, 2005.

LI, Y.; RICHARDSON, J. B.; BRICK, R. M.; NIU, X.; YANG, H.; LI, L.; JIMENEZ, A. Leaching of heavy metals from e-waste in simulated landfill columns. **Waste Management**, 29, p. 2147-2150, 2009.

LIDE, D. R. (Editor-in-chief). **Hand book of chemistry and physics**. 75th edition, CRC PRESS, Boca Ratan, 1995.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

NACHTIGAL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 42, p. 427-434, 2007.

OLIVEIRA, C. R.; BERNARDES, A. M.; GERBASE, A. E. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, 32, p.1592-1610, 2012.

PEREIRA NETO, J. T. **Manual de Compostagem: processo de baixo custo**. Viçosa, MG: UFV, 2007.

ROCHA, H. T. R.; GOMES, F. V. B.; STREICHER-PORTER, M.; PORTUGAL, S. M.; ALMEIDA, R. N.; RIBEIRO, J. C. J. **Diagnóstico da geração de resíduos eletroeletrônicos no Estado de Minas Gerais**. Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), Minas Gerais, 2009.

SANTOS, J. L. D. **Caracterização físico-química e biológica em diferentes laboratórios de produtos obtidos a partir da compostagem de resíduos orgânicos biodegradáveis**. 2007. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Faculdade de Ciências do Porto, Porto, Portugal, 2007.

SILVA, F. C.; BERTON, R. S.; CHITOLINA, J. C.; BALLESTERO, S. D. Embrapa Informática Agropecuária. **Circular Técnica 3**. Recomendações Técnicas para o Uso Agrícola do Composto de Lixo Urbano no Estado de São Paulo. Campinas, São Paulo, 2002.

SPALVINS, E.; DUBEY, B.; TOWNSEND, T. Impact of electronic waste disposal on lead concentrations in landfill leachate. **Environmental Science & Technology**, 42, p. 7452-7458, 2008.

SINGH, J.; KALAMDHAD, A. S. Concentration and speciation of heavy metals during water hyacinth composting. **Bioresource Technology**, 124, p. 169-179, 2012.

SINGH, Y. K.; KALAMDHAD, A. S.; ALI, M.; KAZMI, A. A. Maturation of primary stabilized compost from rotary drum composter. **Resources, Conservation and Recycling**, 53, p. 386-392, 2009.

WIDMER, R.; OSWALD-KRAPF, H.; SINHA-KHETRIWAL, D.; SCHNELLMANN, M.; BONI, H. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment, Rev.**, 25, p. 436-458, 2005.

CAPÍTULO 3

MODELAGEM DA MIGRAÇÃO DO CHUMBO DO LIXO ELETRÔNICO PARA MISTURAS DE CAULINITA, ÓXIDOS DE FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA

RESUMO

O descarte inadequado do lixo eletrônico no ambiente facilita a migração de metais pesados, principalmente o chumbo, para o solo podendo estes metais tornar-se biodisponíveis. Neste contexto, foram realizados ensaios em pequena escala, a partir de um planejamento experimental para misturas do tipo simplex centroid, para incubação de placas de circuito impresso (PCIs) em misturas contendo matéria orgânica (MO), caulinita (CA) e óxidos de ferro (OF), visando à verificação da migração do chumbo. Modelos quadrático ou cúbico especial foram ajustados às respostas obtidas para as misturas utilizando o método dos mínimos quadrados, obtendo-se as equações da regressão. Os resultados mostraram elevados teores totais de Pb, variando entre 400 e 4000 mg kg⁻¹ em função das misturas e do tempo de incubação. A avaliação da mobilidade e biodisponibilidade do chumbo nas misturas foi realizada mediante a extração sequencial em três etapas, sendo F1 a fração trocável, F2 a fração orgânica e F3 a fração residual. O fator de biodisponibilidade (FB) foi obtido pela razão $(F1 + F2)/(F1 + F2 + F3)$ e os valores para o chumbo, metal pesado considerado de maior preocupação ambiental nesse estudo, variaram entre 0,16 e 0,52, o que indica uma relativa mobilidade desse metal podendo o mesmo tornar-se biodisponível.

Palavras-chave: lixo eletrônico, misturas, chumbo, biodisponibilidade.

1 INTRODUÇÃO

Lixo eletrônico ou resíduo eletrônico é como se denomina os resíduos resultantes de equipamentos eletroeletrônicos obsoletos como televisores, celulares, computadores e outros dispositivos. Do ponto de vista da composição de materiais, o lixo eletrônico pode ser definido como uma mistura de vários metais como cobre, alumínio, ferro (aço), zinco, níquel, chumbo, cádmio, mercúrio, associados a vários tipos de plásticos e materiais cerâmicos (CUI e ZHANG, 2008).

A crescente geração de lixo eletrônico ocorre principalmente como consequência do desenvolvimento tecnológico que faz com que o tempo de uso dos equipamentos eletroeletrônicos se torne cada vez menor. Como exemplo, têm-se os telefones celulares utilizados por apenas 18 meses em média, antes de serem substituídos, mesmo que funcionem por mais tempo (EPA, 2011). Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos já constituem 8% dos resíduos urbanos e é uma das frações de resíduos que mais cresce (WIDMER et al., 2005).

O Brasil é considerado um dos maiores produtores de lixo eletrônico entre os países emergentes. Estima-se que, atualmente, sejam geradas cerca de 679.000 t ano⁻¹ de lixo eletrônico (ROCHA et al., 2009). Em relação aos celulares, cerca de 10 a 20 % dos telefones produzidos no Brasil são descartados a cada ano (OLIVEIRA et al., 2012).

A preocupação ambiental em relação ao lixo eletrônico, ou seja, computadores velhos e obsoletos, televisores, telefones celulares, equipamentos de áudio, baterias, entre outros, vem crescendo muito nos últimos anos, pois este tipo de resíduo acaba liberando metais pesados como o chumbo, que pode atingir o lençol freático e poluir regiões inteiras. O chumbo se encontra presente nas soldas dos circuitos impressos e outros componentes eletrônicos e em tubos de raios catódicos de monitores e televisores.

A contaminação do ambiente por chumbo, proveniente de resíduos eletrônicos, causa sérios riscos aos seres vivos, principalmente à saúde humana, representando uma grande preocupação ambiental (LUO et al., 2011; XU et al., 2012; GUO et al., 2010; HUO et al., 2007). O chumbo pode causar danos ao sistema nervoso central e aos rins dos seres humanos.

Efeitos negativos no sistema endócrino também têm sido observados e problemas no desenvolvimento do cérebro das crianças têm sido documentados (MOREIRA e MOREIRA, 2004). O chumbo se acumula no meio ambiente e tem efeitos tóxicos agudos e crônicos nas plantas, animais e micro-organismos.

Os resíduos eletrônicos são responsáveis por aproximadamente 70 % dos metais pesados e 40 % do total de chumbo encontrados em aterros sanitários (GROSSMAN, 2006). A principal preocupação refere-se à possibilidade de vazamentos contaminando o solo e o lençol freático.

Os solos tropicais possuem em sua composição quantidades variáveis de óxidos de ferro, caulinita e matéria orgânica (PRADO, 2001). Quando o lixo eletrônico é indevidamente descartado e entra em contato com o solo, vários fenômenos podem ocorrer dependendo da constituição e de propriedades físico-químicas do mesmo.

Assim o objetivo principal desse estudo foi a modelagem do potencial de contaminação por chumbo, presente no lixo eletrônico, por meio de ensaios de simulação do comportamento deste tipo de lixo em misturas dos principais constituintes dos solos encontrados no Brasil, realizados em pequena escala.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Montagem do planejamento com misturas

Um planejamento experimental para misturas do tipo simplex centroid (CORNELL, 2002) contendo matéria orgânica (“Litter” coletado na Mata da Universidade Federal de Viçosa - UFV), caulinita (Mar de Espanha, MG) e óxidos de ferro concentrados de latossolo vermelho perférrico (Itabirito, MG) foram utilizados para verificar o efeito de tais misturas sobre a liberação do chumbo das PCIs. Em triplicata, os ensaios foram conduzidos em potes de polietileno com capacidade de 500 mL, onde foram adicionados 100,000 g de cada mistura e 30,000 g das placas picadas (tamanho aproximado de 9 cm²). As proporções dos componentes foram distribuídas de acordo com a tabela 1, obtendo-se como respostas: teor de Pb, pH, potencial redox e condutividade elétrica, determinados em cada ensaio em três coletas a cada 120 dias. A mistura em cada ensaio foi revolvida e umidificada uma vez por semana.

Tabela 1. Planejamento experimental para misturas do tipo simplex centroid em pseudocomponentes. Legenda: MO = matéria orgânica; OF = óxidos de ferro; CA = caulinita.

Ensaio	Componentes			Pseudocomponentes			Resposta
	MO	OF	CA	X ₁	X ₂	X ₃	Y
	g			Proporção			
1	80	10	10	1	0	0	Y ₁
2	10	80	10	0	1	0	Y ₂
3	10	10	80	0	0	1	Y ₃
4	45	45	10	1/2	1/2	0	Y ₁₂
5	10	45	45	0	1/2	1/2	Y ₂₃
6	45	10	45	1/2	0	1/2	Y ₁₃
7	33,3	33,3	33,3	1/3	1/3	1/3	Y ₁₂₃
8	56,67	21,66	21,66	2/3	1/6	1/6	Y ₁₁₁₁₂₃
9	21,66	56,67	21,66	1/6	2/3	1/6	Y ₁₂₂₂₂₃
10	21,66	21,66	56,67	1/6	1/6	2/3	Y ₁₂₃₃₃₃

2.2 Amostragem

Foram realizadas três coletas das amostras a cada 120 dias do experimento, sendo que imediatamente após a coleta, as PCIs picadas foram separadas manualmente e a amostra foi secada ao ar em condições ambiente. A amostra seca foi triturada em almofariz de porcelana, passada pela peneira de 80 mesh (0,177 mm) e reservada para posterior análise.

2.3 Análises das misturas

2.3.1 Análises físico-químicas

A determinação do valor do pH em água foi realizada em suspensão obtida com a amostra seca pulverizada e água deionizada na proporção 1:2,5 m/v (EMBRAPA, 1997). A leitura foi obtida em potenciômetro de bancada HANNA instruments 8519, equipado com eletrodo combinado de vidro e referência de Ag/AgCl, devidamente calibrado com soluções tampão pH = 4,01 e pH = 7,00.

Em procedimento adaptado de Santos (2007), a condutividade elétrica foi determinada na suspensão aquosa usada na determinação do pH (proporção 1:2,5 m/v), sendo o sistema agitado antes da introdução da cela do condutivímetro JENWAY 4010, Conductivity Meter, previamente calibrado com solução de KCl na concentração de 0,746 g L⁻¹.

As medidas do potencial redox (ORP) foram realizadas em extrato aquoso (1: 2,5 m/v) em potenciômetro de bancada marca HANNA instruments, modelo 8519, equipado com um par de eletrodos, sendo utilizado um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) como eletrodo de referência. A verificação do potencial com este par de eletrodos foi realizada com uma solução tampão redox férrico-ferrosa (solução Light), preparada com soluções de sulfato ferroso amoniacal 0,10 mol L⁻¹, sulfato férrico amoniacal 0,10 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹, cujo ORP a 25 °C é igual a +476 ± 5 mV.

2.3.2 Determinação do teor total de chumbo

Os vasos de politetrafluoretileno (PTFE) foram limpos, após cada digestão, adicionando-se em cada um deles aproximadamente 5,0 mL de HNO₃ 65 % m/m, sendo estes fechados cuidadosamente e levados ao forno micro-ondas à temperatura de 160 °C por 8 min. Após o resfriamento à aproximadamente 40 °C, os tubos foram cuidadosamente abertos, enxaguados com água deionizada e secos em estufa.

Cerca de 250 mg da amostra pulverizada (80 mesh) foi transferido para o vaso PTFE juntamente com 8,0 mL de HNO₃ 65 % m/m, 4,0 mL de HF 50 % m/m e 2,0 mL de H₂O₂ 30 % m/m. Os vasos foram cuidadosamente fechados e levados ao forno micro-ondas da marca Milestone, modelo Ethos1, para a digestão conforme a programação descrita na tabela 2.

Tabela 2. Programa do forno micro-ondas.

Etapa	Tempo / min	Temperatura / °C	Potência / W
1	10	200	1200
2	20	200	1200

Após o resfriamento à temperatura aproximada de 40 °C, os vasos foram cuidadosamente abertos e o material digerido foi filtrado em papel de filtro para filtração rápida para balão volumétrico de 25,00 mL, sendo o volume completado com água deionizada. No filtrado, após as diluições necessárias, foi determinado o teor de Pb em espectrofotômetro de absorção atômica modelo 240 FS, marca Agilent Technologies, equipado com lâmpada de correção de fundo de deutério.

O mesmo procedimento foi realizado para os constituintes das misturas, ou seja, a matéria orgânica (MO), a caulinita (CA) e os óxidos de ferro, (OF) visando determinar o teor inicial do metal em cada mistura.

2.3.3 Extração sequencial do chumbo

Para analisar a mobilidade e disponibilidade do chumbo presente nas misturas foi realizada extração sequencial da amostra coletada após 360 dias, em triplicata, adaptado de Egreja Filho et. al. (1999). A seguir são apresentadas as etapas desenvolvidas neste trabalho:

Primeira etapa – Fração Trocável (F1)

Em um tubo de centrífuga de polietileno foram adicionados 8,0 mL de solução de KNO_3 1 mol L^{-1} (pH ajustado para próximo de 7,00), a aproximadamente 1,0000 g da amostra pulverizada. A suspensão foi agitada continuamente por 1 h em temperatura ambiente em uma mesa agitadora orbital, marca Marconi, modelo MA 140 e posteriormente centrifugada a 3000 rpm (1509 g) por 20 min. O extrato foi separado do resíduo sólido por filtração em papel de filtro para filtração rápida (Vetec) para balão volumétrico de 10,00 mL, sendo o sólido lavado com 10,0 mL de água deionizada sob agitação por 20 min, centrifugado por 20 min a 3000 rpm e submetido à etapa seguinte. Após as diluições necessárias, foi determinado o teor de Pb por espectrofotometria de absorção atômica para cada amostra da mistura.

Segunda etapa – Fração associada à matéria orgânica (F2)

Ao resíduo da primeira etapa foram adicionados 20,0 mL de solução de EDTA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH ajustado para próximo de 7,00). A suspensão foi agitada continuamente por 2 h em temperatura ambiente em uma mesa agitadora orbital e posteriormente centrifugada a 3000 rpm (1509 g) por 20 min. O extrato foi separado do resíduo sólido por filtração em papel de filtro para filtração rápida, sendo o sólido lavado com 10,0 mL de água deionizada sob agitação por 20 min, centrifugado por 20 min a 3000 rpm e submetido à etapa seguinte. Ao extrato foram adicionados 10,0 mL de HNO_3 65 % m/m, levado ao aquecimento para digestão da matéria orgânica, resfriado e transferido para balão volumétrico de 25,00 mL, sendo o volume completado com água deionizada. Após as diluições necessárias, foi determinado o teor de Pb por espectrofotometria de absorção atômica para cada amostra da mistura.

Terceira etapa – Fração residual (F3)

O teor de Pb na fração residual (F3) foi obtido pela diferença entre o teor total e a soma das frações F1 e F2.

Considerando que a mobilidade dos metais decresce da fração trocável (F1) para a fração residual (F3), calculou-se o fator de biodisponibilidade (FB) para o chumbo pela razão entre a soma das frações F1 e F2 pela soma total das frações, $F1 + F2 + F3$ (SINGH e KALAMDHAD, 2012).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Modelagem das misturas

Os modelos quadrático ou cúbico especial foram ajustados nas respostas obtidas para as misturas, ou seja, o valor do pH, condutividade elétrica, potencial redox e teor total de chumbo, utilizando-se o pacote Statistica 8.0, obtendo-se as superfícies de resposta, apresentadas nas figuras 1 e 2, que foram geradas a partir dos modelos cujos coeficientes são apresentados nas tabelas 3 e 4. Tais respostas foram obtidas para cada ensaio e os modelos foram ajustados às respostas em função dos pseudocomponentes. Cada pseudocomponente puro contém 80% do componente correspondente, conforme tabela 1.

Tais modelos descrevem com 95% de probabilidade o comportamento das misturas em contato com as PCIs no decorrer de 360 dias de incubação em relação às respostas teor total de chumbo, pH, condutividade elétrica e potencial redox.

Praticamente não houve variação do valor do pH durante todo o tempo de incubação, mantendo um mesmo perfil nas misturas, ou seja, misturas contendo maior proporção de OF apresentaram maior valor de pH em torno de 8,0 e misturas contendo maiores proporções de MO ou de CA menores valores de pH em torno de 6,0. Portanto, a degradação sofrida pelas PCIs não proporcionou uma variação considerável no valor do pH em função do tempo.

A condutividade elétrica apresenta grande variação em relação às misturas, mas não varia com o decorrer do tempo de incubação. Embora o íon H^+ seja o de maior mobilidade iônica, como não houve grande variação do pH pode-se inferir que tal íon pouco influenciou na condutividade elétrica, pois a CA apresenta valor relativamente baixo de pH e baixa condutividade. A presença de grupamentos iônicos na MO pode ser responsável pela alta condutividade das misturas contendo maior quantidade da mesma, entretanto, parece que a degradação das PCIs não contribui para um aumento da atividade iônica total, visto não haver aumento da condutividade com o tempo.

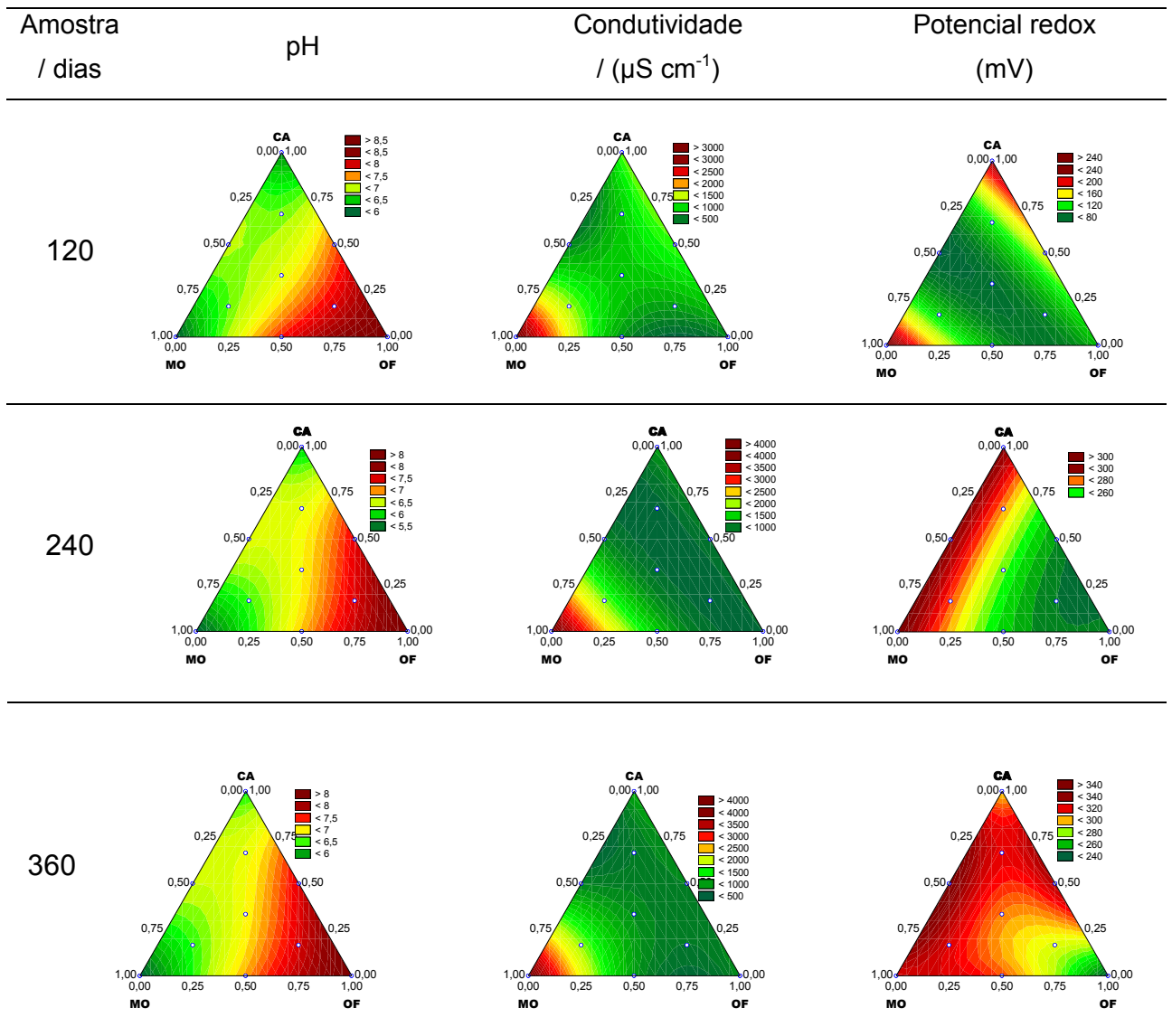


Figura 1. Superfícies de resposta para pH, condutividade elétrica e potencial redox.

Tabela 3. Coeficientes* estimados nas equações de regressão para os modelos quadrático e cúbico especial com os respectivos erros em diferentes tempos de incubação para as respostas pH, condutividade elétrica e potencial redox.

Resposta	Coleta/dias	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃
pH	120	5,91 (±0,0977)	8,62 (±0,0977)	6,20 (±0,0977)	1,84 (±0,492)	3,55 (±0,492)	-	-12,19 (±3,241)
	240	5,27 (±0,0970)	8,22 (±0,0970)	5,93 (±0,0970)	-	3,83 (±0,488)	1,22 (±0,488)	-10,25 (±3,218)
	360	5,56 (±0,0944)	8,40 (±0,0944)	6,34 (±0,0944)	-	3,04 (±0,475)	0,99 (±0,475)	-9,84 (±3,131)
Condutividade / (μS cm ⁻¹)	120	3292 (±153,8)	516,4 (±153,8)	1255 (±153,8)	-5199 (±774,3)	-7014 (±774,3)	-	10615 (±5105,0)
	240	4060 (±115,1)	802,8 (±115,1)	1177 (±115,1)	-4137 (±530,5)	-6338 (±530,5)	-	-
	360	4143 (±105,7)	882,1 (±105,7)	1075 (±105,7)	-6197 (±532,2)	-7266 (±532,2)	-	11232 (±3508,4)
Potencial Redox / mV	120	246,1 (±13,64)	103,1 (±13,64)	220,6 (±13,64)	-303,6 (±62,87)	-649,9 (±62,87)	-	-
	240	304,6 (±6,683)	247,0 (±6,683)	298,6 (±6,683)	-87,36 (±30,80)	-	-99,72 (±30,80)	-
	360	318,3 (±9,549)	238,6 (±9,549)	293,8 (±9,549)	113,5 (±48,07)	168,8 (±48,07)	246,4 (±48,07)	-1060 (±316,9)

* estimado com 95% de probabilidade.

Um fenômeno interessante ocorreu com o potencial redox no decorrer do tempo de incubação. Em 120 dias os maiores potenciais foram registrados para os pseudocomponentes CA e MO observando-se efeitos antagônicos entre essas duas variáveis e entre as variáveis MO e OF. Com o decorrer do tempo de incubação os potenciais nas misturas binárias CA/MO e OF/MO sofrem um acréscimo chegando a configurar um efeito sinérgico em 360 dias, como pode ser observado nos valores dos coeficientes apresentados na tabela 3. Tudo indica que a interação entre as PCIs e os componentes das misturas, com a participação das atividades biológicas dos micro-organismos da MO, são responsáveis por tais mudanças nos valores do potencial redox.

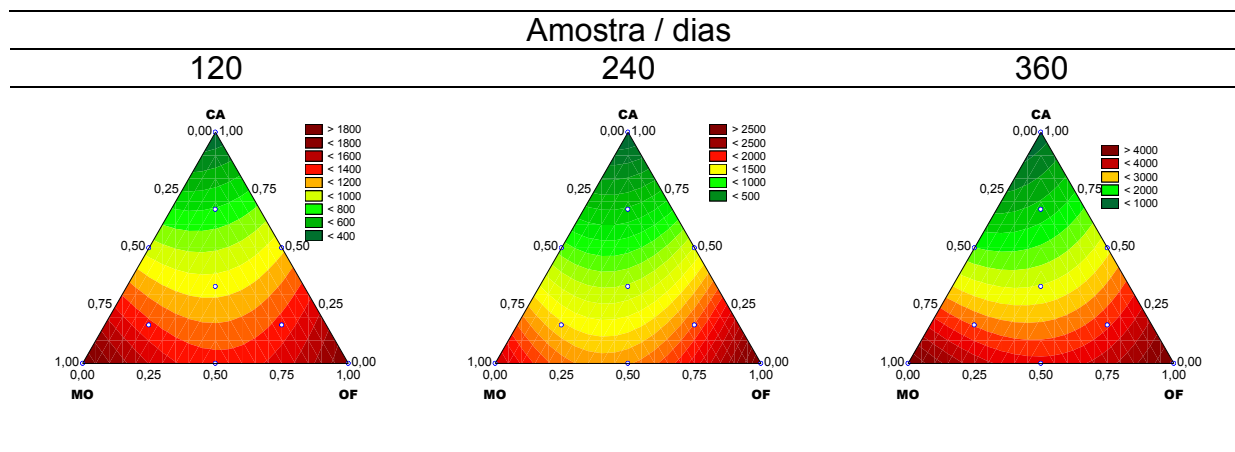


Figura 2. Superfícies de resposta para o teor total de chumbo nas misturas.

Os teores totais de chumbo nas misturas variou de 400 a 1800 mg kg⁻¹, para 120 dias de incubação, atingindo uma faixa de 1000 – 4000 mg kg⁻¹, para 360 dias de incubação. Em todas as misturas o tempo de incubação contribuiu para aumentar a quantidade de chumbo transferida das PCIs para os componentes das misturas (Figura 2). Entretanto para as misturas contendo maiores quantidades de CA, a contaminação pelo metal foi menor do que para as misturas contendo maiores proporções de MO ou OF, mostrando que ambientes contendo maiores proporções de MO ou de OF contribuem mais efetivamente para a degradação das PCIs e consequente retenção do metal liberado.

A complexação do chumbo pela matéria orgânica e a retenção do mesmo por minerais como a goethita contida nos óxidos de ferro podem ter sido os fatores principais para esta diferença em favor de MO e OF (XIONG et al., 2015).

De acordo com os coeficientes b_{12} das equações de regressão do modelo quadrático (Tabela 4) podem ser observados efeitos antagônicos durante todo o período de incubação entre as misturas binárias MO/OFF e para 360 dias de incubação entre as misturas MO/CA, de acordo com o coeficiente b_{13} . Isto significa que a mistura binária MO/OFF contribui menos do que a média das contribuições dos pseudocomponentes puros MO e OF, o mesmo acontecendo com a mistura MO/CA em relação aos pseudocomponentes puros MO e CA. A interação entre a MO e OF pode ter contribuído para o efeito antagônico entre as variáveis.

Tabela 4. Coeficientes* estimados nas equações de regressão para o modelo quadrático com os respectivos erros em diferentes tempos de incubação para a resposta teor total de chumbo (mg kg^{-1}).

Resposta	Coleta / dias	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Teor de Pb / (mg kg^{-1})	120	1896 ($\pm 143,2$)	1814 ($\pm 143,2$)	311,9 ($\pm 143,2$)	-2026 ($\pm 660,0$)	-	-
	240	2229 ($\pm 156,2$)	2830 ($\pm 156,2$)	-	-3367 ($\pm 719,9$)	-	-
	360	4789 ($\pm 283,0$)	4823 ($\pm 283,0$)	850,3 ($\pm 283,0$)	-4807 (± 1304)	-3257 (± 1304)	-

* estimado com 95% de probabilidade

Também foi realizada a modelagem da migração dos metais zinco, cobre, níquel e estanho, considerando os seus teores totais, sendo os resultados apresentados no apêndice II.

3.2 Extração sequencial do chumbo

A modelagem da migração do chumbo das PCIs para as misturas, obtida por meio dos teores totais de chumbo é útil como um indicador global da poluição, no entanto não fornece informações sobre o risco de disponibilidade deste metal. Por meio da extração sequencial podem-se determinar os teores de chumbo nas frações trocável (F1), associada à matéria orgânica (F2) e residual (F3), permitindo o conhecimento da quantidade do metal que pode estar disponível no meio.

O fator de biodisponibilidade (FB) (SINGH e KALAMDHAD, 2012) para o chumbo, calculado pela razão entre a soma das frações F1 e F2 pelo teor total, fornece informações sobre a mobilidade do chumbo e o risco de biodisponibilidade deste.

Na tabela 5 estão listados os teores de chumbo nas frações e o fator de biodisponibilidade em cada ensaio do planejamento para as misturas. Na fração trocável (F1), em que o Pb se encontra mais fracamente retido, não foi possível detectar o metal, ou seja, o Pb está distribuído nas frações orgânica e residual, portanto mais fortemente retido.

Tabela 5. Teor de chumbo determinado na extração sequencial das misturas e fator de biodisponibilidade (FB).

Ensaio	F1	F2	F3	FB
<i>Pb / (mg kg⁻¹)</i>				
1	ND	1931 ± 259	2799 ± 1114	0,42 ± 0,08
2	ND	2034 ± 208	2818 ± 428	0,42 ± 0,04
3	ND	138 ± 78	692 ± 154	0,16 ± 0,09
4	ND	1521 ± 114	2146 ± 371	0,42 ± 0,03
5	ND	1081 ± 255	1691 ± 85	0,39 ± 0,05
6	ND	1012 ± 220	1007 ± 233	0,50 ± 0,03
7	ND	1058 ± 55	1309 ± 98	0,45 ± 0,01
8	ND	1765 ± 278	1592 ± 157	0,52 ± 0,02
9	ND	1578 ± 75	1750 ± 88	0,47 ± 0,01
10	ND	777 ± 189	840 ± 401	0,50 ± 0,19

ND = Não detectável.

Um modelo quadrático foi ajustado apenas aos dados da fração associada à matéria orgânica (F2) por ser uma fração mais importante em termos de potencial de biodisponibilidade (Figura 3). Os coeficientes foram estimados com 95% de probabilidade e mostraram que os pseudocomponentes matéria orgânica (MO) e óxidos de ferro (OF) contribuem com maior quantidade de Pb para a fração F2 como mostrado na figura 3. Observa-se que esta mesma tendência foi verificada no estudo do teor total de chumbo em função das variáveis de mistura, como mostrado na figura 2.

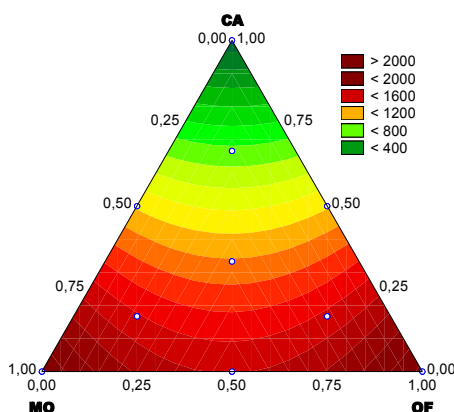


Figura 3. Superfície de resposta para o teor de chumbo na fração associada à matéria orgânica (F2) das misturas.

Um modelo quadrático também foi ajustado aos dados do fator de biodisponibilidade (Figura 4) mostrando haver um efeito sinérgico entre os pseudocomponentes CA e MO, sugerindo que para todas as misturas contidas na região do espaço experimental de máxima resposta que pode ser aproximada para uma região triangular cujos vértices seriam aproximadamente (0,50; 0,00; 0,50); (0,75; 0,0 ;0,25) e (0,55; 0,15; 0,30) o potencial de biodisponibilidade de chumbo é maior.

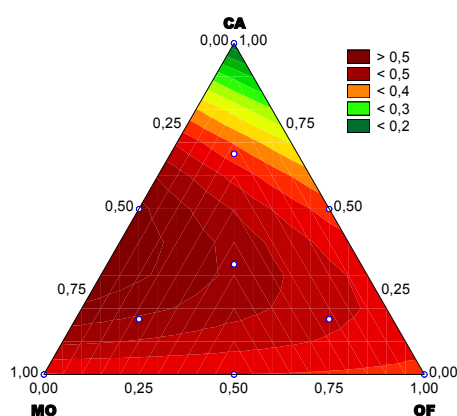


Figura 4. Superfície de resposta para o fator de biodisponibilidade (FB) de chumbo nas misturas.

4 CONCLUSÕES

Os modelos sugerem que o chumbo contido nas PCIs migra para a mistura de forma seletiva de acordo com a composição desta, possibilitando prever a contaminação que poderá ocorrer com este metal devido ao descarte do lixo eletrônico no ambiente de solos que possuem como componentes principais matéria orgânica, óxidos de ferro e caulinita. Os resultados mostram que o descarte do lixo eletrônico diretamente no ambiente do solo é causa de contaminação por metais pesados, principalmente por chumbo, pois este metal apesar de não ser encontrado em maior proporção na placa, tem sua migração facilitada pelo fato de estar exposto nas PCIs.

Apesar de ter havido degradação da placa com consequente liberação do metal, não houve variação significativa dos parâmetros pH, potencial redox e condutividade elétrica, entre o período de 120 e 360 dias.

Os resultados obtidos na extração sequencial do chumbo sugerem que este metal pode tornar-se biodisponível, tendo o mesmo sido encontrado de forma apreciável na fração associada à matéria orgânica (F2), sobretudo para os pseudocomponentes MO e OF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data**, 3nd Ed., John Wiley & Sons: New York, USA, 2002.
- CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 158, p. 228-256, 2008.
- EGREJA FILHO, F. B.; REIS, E. L.; JORDÃO, C. P.; PEREIRA NETO, J. T. Avaliação quimiométrica da distribuição de metais pesados em composto de lixo urbano domiciliar. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 324-328, 1999.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2 ed. rev. Atual: Rio de Janeiro, 1997.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY USA - EPA. The life cycle of a mobile phone. Solid waste and emergency response. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/education/pdfs/life-cell.pdf>>. Acesso em 14 jan. 2014.
- GROSSMAN, E. **High Tech Trash: Digital Devices, Hidden Toxics, and Human Health**. Island Press: Washington, DC, 2006.
- GUO, Y.; HUO, X.; LI, Y.; WU, K.; LIU, J.; HUANG, J.; ZHENG, G.; XIAO, Q.; YANG, H.; WANG, Y.; CHEN, A.; XU, X. Monitoring of lead, cadmium, chromium and nickel in placenta from an e-waste recycling town in China. **Science of the Total Environment**, 408, p. 3113-3117, 2010.
- HUO, X.; PENG, L.; XU, X.; ZHENG, L.; QIU, B.; QI, Z.; ZANG, B.; HAN, D.; PIAO, Z. Elevated Blood Lead Levels of Children in Guiyu, an Electronic Waste Recycling Town in China. **Environmental Health Perspectives**, v.115, n.7, p. 1113-1117, 2007.
- LUO, C.; LIU, C.; WANG, Y.; LIU, X.; LI, F.; ZHANG, G.; LI, X. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China. **Journal of Hazardous Materials**, 186, p. 481-490, 2011.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v.15, n. 2, p.119–129, 2004.
- OLIVEIRA, C. R.; BERNARDES, A. M.; GERBASE, A. E. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, 32, p.1592-1610, 2012.
- PRADO, H. **Solos do Brasil: gênese, morfologia, classificação e levantamento**. 2 ed. USP: Piracicaba-SP, 2001.

ROCHA, H. T. R.; GOMES, F. V. B.; STREICHER-PORTER, M.; PORTUGAL, S. M.; ALMEIDA, R. N. & RIBEIRO, J. C. J. Diagnóstico da geração de resíduos eletroeletrônicos no Estado de Minas Gerais. Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), Minas Gerais, 2009.

SANTOS, J. L. D. **Caracterização físico-química e biológica em diferentes laboratórios de produtos obtidos a partir da compostagem de resíduos orgânicos biodegradáveis**. 2007. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Faculdade de Ciências do Porto, Porto, Portugal, 2007.

SINGH, J.; KALAMDHAD, A. S. Concentration and speciation of heavy metals during water hyacinth composting. **Bioresource Technology**, 124, p. 169-179, 2012.

WIDMER, R.; OSWALD-KRAPF, H.; SINHA-KHETRIWAL, D.; SCHNELLMANN, M.; BONI, H. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, 25, p. 436-458, 2005.

XIONG, J.; KOOPAL, L. K.; WENG, L.; WANG, M.; TAN, W. Effect of soil fulvic and humic acid an binding of Pb to goethite-water interface: Linear additivity and volume fractions of HS in the Stern layer. **Journal of Colloid and Interface Science**, 457, p. 121- 130, 2015.

XU, X.; YANG, H.; CHEN, A.; ZHOU, Y.; WU, K.; LIU, J.; ZHANG, Y.; HUO, X. Birth outcomes related to informal e-waste recycling in Guiyu, China. **Reproductive Toxicology**, 33, p. 94-98, 2012.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização do lixo eletrônico realizada pela digestão com água-régia sob refluxo, seguida da determinação dos metais por espectrofotometria de absorção atômica, apresentou-se como o melhor procedimento analítico neste estudo. Os metais foram encontrados em maior proporção (56 %), sendo o cobre o metal com maior porcentagem (22,9 %) seguido por zinco (3,0 %), chumbo (2,6 %), estanho (2,4 %) e níquel (0,4 %).

A toxicidade do lixo eletrônico foi verificada através dos ensaios de lixiviação de acordo com as Normas 10004 e 10005 da ABNT. O resíduo eletrônico foi então classificado como Resíduo classe I – Perigoso.

A ordem de migração dos metais para os compostos obtidos na presença de lixo eletrônico, considerando o teor total, foi $\text{Sn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu}$. A contaminação do composto com metais pesados ocorreu devido à oxidação destes metais, presentes no resíduo eletrônico, no ambiente da compostagem, seguida pela migração dos íons metálicos das PCIs para o composto.

Em relação às misturas dos principais componentes do solo, matéria orgânica, óxidos de ferro e caulinita, os modelos sugerem que o chumbo contido nas PCIs migra de forma seletiva de acordo com a composição desta, possibilitando prever a contaminação que poderá ocorrer com este metal devido ao descarte do lixo eletrônico no ambiente de solos. Em solos com maiores teores de MO ou de OF há maior possibilidade de contaminação por chumbo, proveniente do lixo eletrônico, de acordo com os modelos e as condições estudadas.

Buscando avaliar a mobilidade e biodisponibilidade dos metais foram realizados ensaios de extração sequencial do lixo eletrônico, do composto e das misturas, os dois últimos contaminados com metais provenientes do lixo eletrônico. O chumbo, metal pesado de maior preocupação ambiental neste estudo, foi o que apresentou maior potencial para tornar-se biodisponível nestes materiais.

Pelo exposto acima, conclui-se que o lixo eletrônico requer uma destinação final ambientalmente adequada, não devendo de maneira alguma ser descartado junto com o lixo orgânico doméstico, indo parar, infelizmente, em aterros sanitários e lixões.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Realização de estudos para obtenção de nanopartículas a partir dos licores gerados nas digestões das PCIs provenientes do lixo eletrônico.

Considerando a popularização do uso do celular, pesquisas envolvendo PCIs de celulares podem ser desenvolvidas utilizando as metodologias descritas neste trabalho, visando à comparação dos resultados obtidos com os reportados neste estudo para PCIs de computadores.

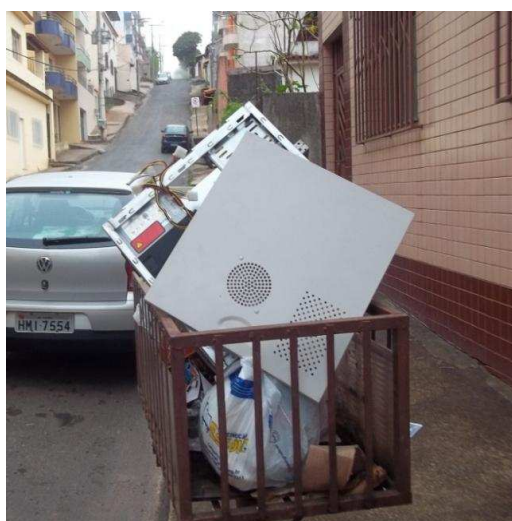
Estimando que em breve todos os televisores antigos sejam substituídos por outros mais modernos (LED), estudos da contaminação ambiental por chumbo proveniente de tubos de raios catódicos de televisores e monitores, descartados inadequadamente, podem ser realizados.

Realização de estudos do teor de metais absorvidos por determinadas espécies vegetais cultivadas no composto contaminado por resíduo eletrônico visando à confirmação da biodisponibilidade destes metais.

Podem ser realizados experimentos, envolvendo planejamento fatorial 2^3 nas variáveis pH, potencial redox e capacidade de complexação, tendo como resposta a quantidade de metal liberada das PCIs, em meios aquosos. Os valores estudados de pH e E_H devem ser escolhidos dentro da região E_H versus pH, delimitada para sistemas naturais, como por exemplo, rios e lagos. A capacidade de complexação pode ser simulada por soluções de EDTA.

APÊNDICE I

Descarte inadequado de lixo eletrônico na cidade de Viçosa – MG



Fonte: própria autora, 2014/2015.

APÊNDICE II

Modelagem da migração dos metais, considerando os seus teores totais, das PCIs para as misturas

