



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Ilha Solteira

LUIZ ROGÉRIO MONTEIRO LIMA

**Determinação de chumbo em tubos de raios catódicos e em solo contaminado por
espectrometria de absorção atômica**

Ilha Solteira
2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Ilha Solteira

LUIZ ROGÉRIO MONTEIRO LIMA

**Determinação de chumbo em tubos de raios catódicos e em solo contaminado por
espectrometria de absorção atômica**

Prof.^a Dr.^a MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

Orientadora:

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de Conhecimento: Química de Materiais.

Ilha Solteira
2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

L732d Lima, Luiz Rogério Monteiro.
Determinação do chumbo em tubos de raios catódicos e solo contaminado
por espectrometria de absorção atômica / Luiz Rogério Monteiro Lima. -- Ilha
Solteira: [s.n.], 2014
82 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada, 2014

Orientador: Mirian Cristina dos Santos
Inclui bibliografia

1. Crt. 2. Solo. 3. Alface. 4. Digestão. 5. Lixiviação.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Determinação de chumbo em tubos de raios catódicos e em solo contaminado por espectrometria de absorção atômica

AUTOR: LUIZ ROGÉRIO MONTEIRO LIMA

ORIENTADORA: Profa. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS
Instituto de Química de Araraquara / Departamento de Química Analítica

Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MICHAEL JONES DA SILVA
Departamento de Engenharia de Energia / Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
- Câmpus Experimental de Rosana

Data da realização: 17 de julho de 2014.

DEDICO

Aos meus pais Luiz Gonzaga Lima Cardoso e Veracilda das
Dores Monteiro Lima, meus irmãos Claudia Cristina Monteiro
Lima e Danilo Monteiro Lima pelo apoio nesta nova jornada e
especialmente a grande amiga Ariane Maziero Santana, que foi
fundamental para a realização e conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A minha família que sempre me apoiou nas decisões e esteve ao meu lado nos momentos de dificuldade, incentivando para a continuidade dos meus estudos com dedicação.

Aos professores Celio Ignácio e Tercio Alberto dos Santos da Universidade de Rio Verde - GO pela indicação para no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

A Secretaria de Educação do Estado de Goiás por conceder a Licença para Aprimoramento Profissional.

A professora Dra. Mirian Cristina Santos pela a orientação para a realização deste trabalho.

Ao professor Enes Furlani Júnior que possibilitou as usar o espaço da casa de vegetação do Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia.

Ao técnico Alexandre Marques do Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia, pelas medidas realizadas no aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama - FAAS.

A professora Solange Cadore pela acolhida e a oportunidade de trabalhar no laboratório de química analítica da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp.

Aos doutorandos Antônio Flávio Ferreira e Simone Hiraki, e ao graduando Luis Aurélio Sanches que auxiliaram nas amostras agronômicas.

A minha namorada Flávia Regina Santos e sua família pela acolhida e apoio nesta etapa de conclusão.

Aos professores e professoras do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais que contribuíram na minha formação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo incentivo financeiro que viabilizou a estadia em Ilha Solteira-SP.

Ao Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” que possibilitou a trabalhar nos laboratórios abrangendo meus conhecimentos.

Aos amigos e amigas do mestrado e doutorado do Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

“É fundamental diminuir a distância entre o que se diz e o que se faz, de tal maneira que num
dado momento a tua fala seja a tua prática.”
Paulo Freire

RESUMO

No presente trabalho foram empregados métodos para a determinação de chumbo em vidros provenientes de tubos de raios catódicos (CRT) e solo contaminado por este tipo de resíduo. Para as análises foram utilizadas pequenas partes dos componentes do CRT (televisão e computador) de diferentes fabricantes e desmontadas manualmente. Após a moagem, as amostras vítreas foram analisadas por MEV, EDS e DRX para determinar o tamanho de partículas e a composição elementar do material investigado. Para este estudo foi utilizada uma mistura de proporção de 1:1:1:4 em peso (canhão de elétrons, pescoço, funil e tela). Para as análises por GFAAS as amostras foram digeridas em meio ácido (2,4 mL de HCl, 1,2 mL HNO₃, 2,4 mL de HF e 2,0 mL de H₂O), onde cerca 125mg da amostra vítrea foram adicionados em frasco de PTFE. A concentração total de chumbo nos CRTs foi determinada por GFAAS e os valores encontrados para duas misturas provenientes de diferentes amostras foram $(735,52 \pm 6,12) \text{ mg kg}^{-1}$ e $(886,61 \pm 5,49) \text{ mg kg}^{-1}$. A toxicidade da amostra foi avaliada utilizando a norma ABNT NBR 10004:2004 para resíduos sólidos. A mistura foi submetida a ensaios de lixiviação e o extrato lixiviado foi analisado por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os resultados indicaram que cerca de 85% do Pb presente no resíduo foi lixiviado. Os testes lixiviação realizados para os resíduos de CRTs atingiram os valores de Classe I (resíduo perigoso) de acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004, devido à alta concentração de chumbo presente em sua composição. Os resíduos dos CRTs foram utilizados na simulação de descarte inadequado no solo e cultivo de alface em ambiente contaminado, após a colheita foram coletadas amostras de solo e a alface. Foi realizada uma avaliação biométrica da alface para avaliar impactos na parte aérea e sistema radicular cultivadas em solo contaminado. Posteriormente as amostras de solo e alface, foram secas e moídas para a digestão empregando HNO₃ e H₂O₂ utilizando aquecimento assistido por radiação micro-ondas. A norma da ABNT NBR 10005:2004 também foi aplicada a estas amostras para extração dos contaminantes das amostras de solo e alface. Os digeridos e o lixiviados foram analisados por FAAS e ICP OES. Para os extratos lixiviados as concentrações de Pb obtidas empregando os dois métodos não foram diferentes para as amostras contaminadas e não contaminadas. As amostras de solo e alface foram digeridas e obteve-se as seguintes concentrações de chumbo: $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$ em solo contaminado com resíduo de CRT por FAAS e $0,33 \text{ mg.L}^{-1}$ em solo não contaminado com resíduo de CRT;

alface cultivadas em solo contaminado: 0,54 mg.L⁻¹ na parte aérea, 1,47 mg.L⁻¹ no sistema radicular e alface cultivadas em solo sem resíduo: 0,37 mg.L⁻¹ na parte aérea, 0,20 mg.L⁻¹ no sistema radicular, apresentando valores superiores ao limite de tolerância de acordo com o decreto da ANVISA nº 55.871, sendo inadequado para o consumo.

Palavras chave: CRT. Solo. Alface. Digestão. Lixiviação.

ABSTRACT

In this paper methods for the determination of lead in glass from cathode ray tube (CRT) and soil pipes contaminated by this type of waste were employed. Small parts of components CRT (television and computer) from different manufacturers were used and dismantled manually for analysis. After grinding, the vitreous samples were analyzed by SEM, EDS and XRD to determine the particle size and the elemental composition of the investigated material. For this study a mixture ratio of 1:1:1:4 by weight (electron gun, neck, funnel and screen) was used. For the analyzes by atomic absorption spectrometry in graphite furnace (GFAAS) samples were digested in acid medium (HCl 2,4 mL, 1,2 mL HNO₃ , 2,4 mL HF and 2,0 mL of H₂O) where about 125 mg of the glassy sample was added in PTFE bottle from the quantification was performed using the method of addition of analyte. . The total concentration of lead in CRTs was determined by GFAAS and the value for two mixtures from different samples were $735, 52 \pm 6, 12 \text{ mg.kg}^{-1}$ and $886.61 \pm 5, 49 \text{ mg.kg}^{-1}$. The toxicity of the sample was assessed using the norm ABNT NBR 10004:2004 solid waste. The mixture was subjected to leaching tests and the leaching extract was analyzed by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES) and atomic absorption spectrometry in flames (FAAS). The results indicated that about 85% of Pb present in the leach residue. The leaching tests performed for waste CRTs reached values of Class I (hazardous waste) in compliance with norm ABNT NBR 10004:2004, due to the high concentration of lead present in their composition. The danger of the glass was determined using Toxicity Characteristic leaching Procedure (TCLP) (SW- 846 Method 1311 , USEPA 2003) , which determines the toxicity of waste by leaching . Waste CRTs were used in the simulation of improper disposal in soil and lettuce cultivation in contaminated environment, after collecting samples of soil and lettuce were collected biometric evaluation was performed to assess impacts in shoots and roots grown in soil contaminated subsequently soil samples and lettuce were dried and milled to digestion using HNO₃ and H₂O₂ assisted by heating using microwave radiation. The ABNT NBR 10005:2004 was also applied to these samples for extraction of contaminants from soil samples and lettuce. The leachates were digested and analyzed by FAAS and ICP OES. For extracts leachate concentrations of Pb determinates employing both methods were not different for contaminated and uncontaminated samples. The soil samples were digested and lettuce and yielded the following concentrations of lead: $0, 35 \text{ mg.L}^{-1}$ in soil contaminated with waste CRT by FAAS and $0, 33 \text{ mg.L}^{-1}$ in

uncontaminated soil with waste CRT; lettuce grown in contaminated soil: 0, 54 mg.L⁻¹ in shoots, 1, 47 mg.L⁻¹ in roots and lettuce grown in soil without residue: 0.37 mg.L⁻¹ in the shoot 0, 20 mg.L⁻¹ in the root system, showed greater tolerance limit according to the decree of ANVISA No. 55,871 values, being unfit for consumption.

Keywords: CRT. Lead. Soil. Lettuce. Digestion. Leaching.

Lista de Figuras

Figura 1-	Diagrama esquemático de um típico monitor de raios catódicos (CRT) colorido com os principais componentes.....	20
Figura 2 -	Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco	27
Figura 3-	Sistema responsável pela atomização, onde a) nebulizador; b) câmara de nebulização; c) queimador.	27
Figura 4 -	Processos que ocorrem no sistema atomizador.	28
Figura 5-	Nebulizador Meinhard	32
Figura 6-	Esquema dos componentes do ICP OES	33
Figura 7 -	Esquema de emissão de raios-X	36
Figura 8 -	Esquema do detector de raios-X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	37
Figura 9 -	Espectro obtido por microanálises de raios-x característicos por EDS com tabela de discriminação dos elementos.....	38
Figura 10 -	Difração de raios-X.....	39
Figura 11 -	(a) Espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (Aanalyst 600, Perkin-Elmer). (b) Esquema do aquecimento transversal de um espectrômetro de absorção atômica em forno de com tubo THGA.....	42
Figura 12 -	Tubos de Raios Catódicos (monitor de computador e Televisão).....	45
Figura 13 -	Solo com resíduo de CRT.....	46
Figura 14 -	Preparo das bandejas para o plantio das mudas de alface	47
Figura 15 -	Transplante das mudas para os recipientes	47
Figura 16 -	Imagens de MEV dos componentes de CRT de TV em cores com aumento de 5000x.....	55
Figura 17 -	Imagens de MEV dos componentes de CRT de monitor de computador com aumento de 5000x	57
Figura 18 -	Resultados de análises de DRX	59
Figura 19 -	Curvas de pirólise e atomização para Pb no digerido.....	61

Figura 20 - Curvas de pirólise e atomização para Pb na suspensão proveniente da extração 62

Lista de Tabelas

Tabela 1-	Condições operacionais das medidas analíticas no FAAS/Varian	41
Tabela 2 -	Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS/Perkin-Elmer)	41
Tabela 3 -	Parâmetros instrumentais para a determinação de elementos metálicos usando ICP OES.....	43
Tabela 4 -	Descrição dos monitores	44
Tabela 5 -	pH das amostras vítreas após extração	50
Tabela 6 -	Programa de aquecimento do forno de micro-ondas, digestão	51
Tabela 7 -	Valores médios do pH e da temperatura do solo a partir do extrato lixiviado ..	51
Tabela 8 -	Programa de aquecimento - sistema radicular.....	52
Tabela 9 -	Programa de aquecimento - parte aérea.....	52
Tabela 10 -	Valores médios do pH e temperatura para extração	53
Tabela 11 -	Tamanhos médios das micropartículas das imagens de MEV	54
Tabela 12 -	Concentração de Pb, Ba e Sr em amostra de CRT por EDS.	58
Tabela 13 -	Características analíticas para a determinação de Pb em amostra vidros de CRT digerida e na solução proveniente da extração	63
Tabela 14 -	Valores de recuperações obtidos para os diferentes procedimentos e os níveis de concentrações.	64
Tabela 15 -	Resultados das análises de Pb no extrato lixiviado por FAAS.....	65
Tabela 16 -	Resultados das análises de Pb no extrato lixiviado por FAAS na mistura (proporção canhão de elétrons, neck, funil e tela: 1:1:1:4).....	65
Tabela 17 -	Resultados obtidos para as análises de Pb no extrato lixiviado por ICP OES ..	66
Tabela18 -	Resultados obtidos para as análises de Pb no extrato lixiviado analisado por ICP OES na mistura (proporção canhão de elétrons, neck, funil e tela (1:1:1:4).....	66
Tabela 19 -	Características analíticas para curva de calibração do chumbo para as amostras de CRT (vidro).....	67

Tabela 20 -	Resultados obtidos na determinação de Pb nas amostras de solo digeridas por FAAS.	68
Tabela 21 -	Resultados obtidos na determinação de Pb nas amostras de solo lixiviadas por FAAS.	69
Tabela 22 -	Resultados obtidos na determinação de Pb nas amostras de solo lixiviadas por ICP OES.....	69
Tabela 23 -	Resultados obtidos da determinação de Pb nas amostras de alface sem contaminação por resíduo de CRT digeridas por FAAS	70
Tabela 24 -	Resultados obtidos da determinação de Pb nas amostras de alface com contaminação por resíduo de CRT digeridas por FAAS	70
Tabela 25 -	Resultados obtidos da determinação de Pb nos extratos das amostras de alface sem contaminação por resíduo de CRT por FAAS.....	71
Tabela 26 -	Resultados obtidos da determinação de Pb nos extratos das amostras de alface com contaminação por resíduo de CRT por FAAS.	71
Tabela 27 -	Resultados da determinação de Pb nas amostras de água por FAAS.....	72
Tabela 28 -	Pré-avaliação de número de folhas da alface.	73
Tabela 29 -	Avaliação Biométrica da Alface.....	74
Tabela 30 -	Avaliação biométrica.....	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	Tubos de raios catódicos (CRT).....	19
2.1.1	Vidros.....	21
2.2	Metais pesados.....	23
2.3	Contaminação do solo por metais pesados.	23
2.4	O chumbo no ambiente e seus efeitos sobre a saúde.	25
2.5	Alface.....	25
2.6	Espectrometria de absorção atômica (AAS).....	26
2.6.1	Espectrometria de absorção atômica em forno grafite (GFAAS).....	29
2.7	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES).....	31
2.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
2.9	Energia dispersiva de Raios – X (EDS).....	35
2.10	Difratometria por Raios –X (DRX).....	38
3	OBJETIVOS	40
4	PARTE EXPERIMENTAL	40
4.1	Reagentes e soluções	40
4.2	Instrumentação.....	40
4.2.1	Forno de micro-ondas	40
4.2.2	Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....	41
4.2.3	Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite - GFAAS	42
4.2.4	Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado – ICP OES	42
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	43
4.2.6	Difratometria de Raios-X (DRX)	44
4.3	Amostras	44
4.3.1	Amostras de CRT	44
4.3.2	Amostras de solo e alface cultivadas em solo contaminado com vidro proveniente de CRTs.....	45
4.4	Preparo das amostras para análise espectroscópicas	48
4.4.1	Vidros	48
4.4.2	Solo.....	50
4.4.3	Alface.....	51
4.4.4	Amostras de água proveniente do processo de irrigação na casa de vegetação	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	53

5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	54
5.2	Determinação de Pb em vidros provenientes de CRTs	60
5.2.1	Análises de vidro CRT por GFAAS	60
5.2.2	Determinação de Pb em extrato lixiviado de CRT por FAAS	65
5.2.3	Determinação do Pb no extrato lixiviado de CRTs por ICP OES	65
5.2.4	Características analíticas dos métodos desenvolvidos.....	67
5.3	Determinação de Pb em amostra de solo.....	68
5.3.1	Análise de Pb em amostras de solo digeridas por FAAS	68
5.3.2	Análise de Pb em amostras de solo lixiviadas por FAAS	69
5.3.2	Análise do extrato lixiviado por ICP OES.....	69
5.4	Determinação de Pb em alface	70
5.4.1	Análise de Pb em amostras de alface digeridas por FAAS	70
5.4.2	Análise de Pb no extrato lixiviado das amostras de alface por FAAS	71
5.5	Análise de Pb na água proveniente da irrigação.....	72
5.6	Avaliação pós-colheita da alface utilizando o programa SISVAR.....	73
6	CONCLUSÕES	76
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento no setor de produtos elétrico eletrônicos, onde se observa um aumento na velocidade de inovação tecnológica, na diversidade de produtos, na massificação do consumo e na tendência à miniaturização vem contribuindo para um aumento no volume de resíduos sólidos. Um dos principais efeitos desse desenvolvimento tecnológico são a mídia especializada, os preços competitivos e a facilidade das linhas de crédito. A indústria de eletroeletrônicos se esforça para criar a ilusão de obsolescência e, são uns dos principais efeitos desse desenvolvimento tecnológico acelerado, convencendo as pessoas de que se torna necessário trocar seus computadores, celulares, câmeras e outros equipamentos, com mais aplicativos, tamanhos reduzidos e com de modelos mais atrativos para conquistar o consumidor, em períodos cada vez mais curtos. [1]. O rápido avanço da tecnologia e o baixo custo de aquisição levam anualmente a substituição de milhões destes tipos de aparelhos resultando num crescimento na geração do chamado lixo eletrônico.

A geração destes resíduos está relacionada aos hábitos de consumo de cada cultura. A falta de política de gestão ou fiscalizações controladoras da geração e destinação deste, especialmente em países em desenvolvimento, tem agravado o nível de degradação ambiental com efeitos diretos e indiretos na saúde pública, uma vez que os mesmos não são coletados e tratados adequadamente. [1]

Os lixos eletrônicos contêm substâncias perigosas e a sua disposição no solo em aterros sanitários, assim como os pneumáticos, as pilhas e baterias e as lâmpadas fluorescentes são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. [2]

A contaminação do meio ambiente ocorre através da falta de gerenciamento dos resíduos quando são descartados inadequadamente, causando sérios problemas ao meio ambiente contaminando o solo, a água, as plantas e os animais e, conseqüentemente, a cadeia alimentar. [3]

De acordo com o relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) atualmente são gerados 40 milhões de toneladas de lixo eletrônico por ano no mundo, vindos de países desenvolvidos. Só a União Europeia gera anualmente de 8,3 a 9,1 milhões de toneladas. [4]

A gestão destes resíduos é um problema significativo para países industrializados, tem-se notado um aumento considerável desse resíduo devido à substituição de monitores de computadores e televisores que possuem tubos de raios catódicos (CRT) por telas de cristal líquido (LCD), ocasionando um grave problema ambiental ao serem descartados inadequadamente, pois contêm compostos como o chumbo, o cádmio, o estrôncio, o bário, o arsênio e o antimônio em sua composição. [5]. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (lei 12305) aprovada em 2010 prevê a disposição adequada de resíduos eletroeletrônicos. Dentre os diversos tipos de resíduos encontram-se os tubos de raios catódicos (CRT) utilizados em monitores. [6]

Devido a esse problema necessita-se de avanços na legislação nacional contribuindo para a gestão de resíduos de equipamentos elétricos eletrônicos (REEE), neste trabalho, foi realizado um estudo para determinar a concentração de Pb em resíduos de CRTs e o impacto deste tipo de resíduo no solo e no cultivo da alface. As técnicas utilizadas para as análises de Pb em vidros provenientes de CRT, solo e alface foram: Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) e Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Resíduos no estado sólido e semissólido resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como, determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, que exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis perante a melhor tecnologia disponível. [7]

A Comissão de Estudo CE 03:111.01-009, responsável pela elaboração do projeto de norma sobre a atuação dos recicladores de Resíduos de Equipamentos Elétricos Eletrônicos (REEE), define REEE como sendo: “Equipamentos, partes e peças cujo adequado funcionamento depende de correntes elétricas ou campos eletromagnéticos, bem como os equipamentos para geração, transmissão, transformação e medição dessas correntes e campos, podendo ser de uso doméstico, industrial, comercial e de serviços”. A comissão ainda define

Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos como: “...equipamentos eletroeletrônicos, partes e peças que chegaram ao final da sua vida útil ou o uso foi descontinuado.” [8]

Segundo dados da Comunidade Europeia, atualmente, mais de 90% dos REEE são depositados em aterros, incinerados ou retalhados sem qualquer pré-tratamento, gerando emissões consideráveis das substâncias danosas para o meio ambiente. [11-13]

Os impactos ambientais são consideravelmente maiores quando os REEEs são depositados em aterros não controlados, pois há grande possibilidade que esses causem sérios problemas de contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais [10-13].

A lixiviação é a extração de constituintes químicos de um composto (ou substância) pela ação de um fluido percolante. Os principais riscos relacionados com a disposição dos REEEs em aterros são a lixiviação e a evaporação de substâncias perigosas [10- 13]:

- A lixiviação das substâncias tóxicas presentes nos REEEs eliminados com os resíduos urbanos, verifica-se potencialmente, em condições de entradas de água da chuva, bem como outros processos químicos e físicos. Quando o plástico antichama bromado ou os plásticos que contém cádmio são depositados em aterro, é possível verificar a lixiviação, tanto dos éteres difenílicos polibromados (PBDE) como do cádmio, para o solo e para as águas subterrâneas. [10-13]

- A lixiviação do mercúrio ocorre quando determinados dispositivos eletrônicos, com disjuntores, são destruídos pelo seu manejo nos aterros. Ainda com relação ao mercúrio, além da lixiviação também é motivo de preocupação, a emissão de vapor de mercúrio e do dimetilmercúrio. [10-13]

- Já foi constatado que as águas subterrâneas ácidas, normalmente presentes nos aterros, dissolvem íons de chumbo proveniente de vidro partido, como o dos cones dos tubos de raios catódicos. Sendo assim, é provável que se verifique uma contaminação com chumbo a partir do vidro dos cones depositados em aterros. Por isso, é necessário desenvolver métodos de análise para este tipo de resíduo, alguns exemplos serão apresentados a seguir. [10-13]

Santos et al. [14] determinaram Cd, Cr, Hg e Pb em plásticos provenientes de REEEs por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). As amostras plásticas foram moídas e em seguida digeridas em forno de micro-ondas com frasco fechado utilizando 5 mL de HNO₃, e 3 mL de H₂O₂ e 1,5 mL H₂SO₄. Cerca de 100 mg da amostra foram pesadas em recipiente de PTFE e em seguida foi adicionado 1,5 mL de ácido clorídrico e 1,5mL de H₂SO₄ concentrados. Os recipientes foram fechados e as amostras foram submetidas ao programa de aquecimento: Etapa 1: 2 min/ 400 W; Etapa 2: 5 min/ 700 W,

Etapa 3: 2,0 min/ 400W, Etapa 4: 25,0 min/ 600W. Depois de 7 minutos de exposição à radiação o programa de aquecimento foi interrompido. Após o resfriamento dos frascos foram adicionados 1,5 ml HNO_3 bidestilado e 1,5 mL de H_2O_2 , os mesmos foram novamente fechados e submetidos ao programa de aquecimento. Os digeridos foram analisados por ICP-MS e as concentrações dos analitos variaram entre 16 e 43, de 1 a 11, de 4 a 12, e de 5 a 13 mg kg^{-1} para o Cr, o Cd, o Hg e o Pb, respectivamente. Os percentuais obtidos para Cd em algumas amostras estavam no limite ou superior ao valor estabelecido pela Diretiva 2002/95/CE (0,01% m/m).

Dimitrakakis et al. [15] determinaram metais pesados e halogênios em plásticos a partir de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos encontrados no fluxo de resíduos domésticos na cidade de Dresden, na Alemanha. O teor em metais pesados e halogênios de plásticos provenientes de REEEs foi determinado utilizando análise de fluorescência de raios-X portátil (HXRF), análise elementar, por meio de espectrometria de absorção atômica (AAS) e cromatografia de troca iônica (IEC). Todos os aparelhos REEEs foram desmontados com ferramentas simples, como por exemplo, chave de fenda e alicates. Para a digestão das amostras utilizaram forno de micro-ondas (MW) com emprego de ácido nítrico (HNO_3 , 65%) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%). O programa de aquecimento empregado consistiu: etapa 1: 3 min/150°C; etapa 2: 3 min de espera; etapa 3: 5 min/175°C; etapa 4: 10 min de espera; etapa 5: 5 min/190°C; etapa 6: 15 min de espera, logo em seguida, foi realizada análise com AAS. Os elementos analisados foram Pb, Cd e Cr total. Os valores obtidos para os metais pesados nas amostras por AAS foram 17,4 mg / kg de Pb, 5,7 mg / kg para Cd, 8,4 mg / kg para Cr.

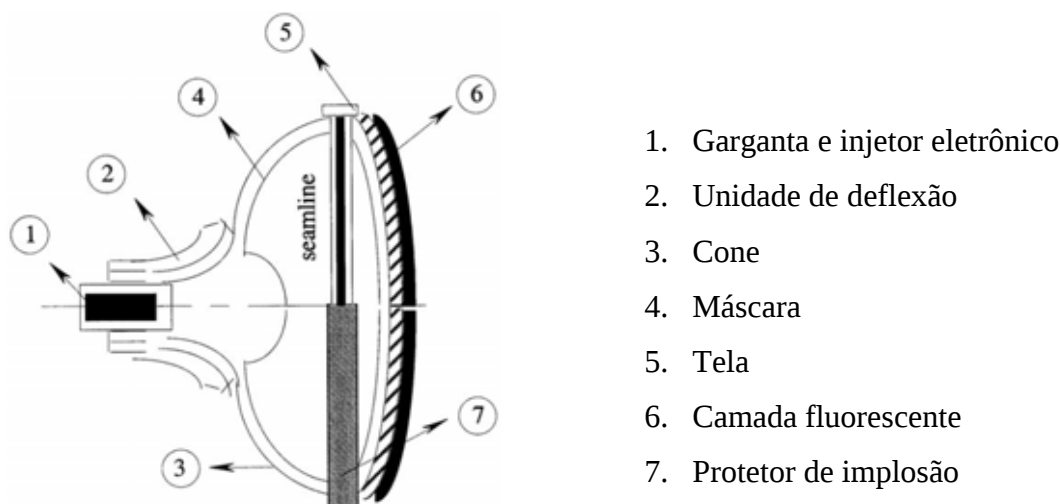
2.1 Tubos de raios catódicos (CRT)

Os tubos de raios catódicos são constituídos de diferentes partes, cada uma delas possuiu uma composição de vidro diferente, sendo que cada peça possui uma função específica no tubo. O monitor CRT emite radiação raios-X a partir do processo de criação da imagem. A fim de evitar a exposição do utilizador a este tipo de radiação letal. O chumbo (Pb) é adicionado ao vidro do tubo evitando que a radiação atinja os usuários. [16].

A unidade CRT de um monitor corresponde a 50% do peso total do monitor, sendo o seu maior componente. A figura 1 ilustra o esquema dos principais componentes de um monitor colorido do tipo CRT. Para evitar a exposição à radiação, o painel de vidro (tela e camada fluorescente) tem uma alta concentração de bário (até 12%) e uma baixa concentração

de óxido de chumbo. O funil de vidro contém uma alta concentração de óxido de chumbo (até 20%) e uma pequena quantidade de bário [17]. O peso do painel de vidro é aproximadamente o dobro do funil de vidro [18, 19].

Figura 1- Diagrama esquemático de um típico monitor de raios catódicos (CRT) colorido com os principais componentes



Fonte: Menad (1999). [19]

Os CRTs coloridos possuem três diferentes tipos de materiais fluorescentes inseridos na placa dianteira, para as cores azul, vermelho e verde. O vidro de chumbo no 'neck' (principalmente SiO_2 e PbO) e a placa dianteira possuem outros materiais. [17-19].

Uma unidade CRT é constituída por aproximadamente 63,3% tela de vidro, 24% cone de vidro, 12% metais ferrosos, 0,4% injetor eletrônico, 0,4% selo de cerâmica e 0,04% de material fluorescente. De acordo com Hedemalm *et al.* [20], cada monitor CRT e TV contém cerca de 0,4 kg e 1 kg de chumbo e óxido de chumbo, respectivamente. Isto é usado para proteção da radiação e também para estabilizar o vidro. Muitos outros metais estão presentes nos pigmentos utilizados na camada de material fluorescente. A parte interna da placa dianteira contém zinco, ítrio, európio e cádmio. Os componentes neck e placa dianteira contêm SiO_2 , Na_2O , K_2O e PbO como componentes em majoritários e SrO , BaO , Al_2O_2 e CaO minoritários [21].

Os vidros CRTs podem ser considerados resíduos perigosos classe I, de acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004, devido à alta concentração de chumbo presente em sua composição. A periculosidade do vidro pode ser determinada usando *Toxicity Characteristic*

Leaching Procedure (TCLP) (SW-846 Method 1311; USEPA 2003) [22], que determina a toxicidade de resíduos através da lixiviação. Isto é, o resíduo possui características tóxicas se a concentração de algum contaminante regulamentado no TCLP for superior ao estabelecido. De acordo com as regulamentações da USEPA, os limites estabelecidos para Pb, Cd e Cr pelo TCLP são 5,0 mg/L, 1,0 mg/L e 5,0 mg/L, respectivamente.

2.1.1 Vidros.

O vidro é uma mistura de areia, barrilha, calcário, feldspato e aditivos que, derretidos a cerca de 1.550°C formam uma massa semilíquida. O principal componente do vidro é a sílica, sendo possível fazer vidro só com a fusão da sílica. Além dessas substâncias, existem pequenas quantidades de outras impurezas derivadas da matéria-prima, como por exemplo, óxido de ferro, além de outras que podem ser adicionadas intencionalmente de acordo com a qualidade do vidro, por exemplo, corantes (metais como o ferro, cobalto, cromo e manganês) [22-23].

Existem vários tipos de vidros, dentre eles: vidro soda-cal (vidro comum), vidro boro silicato (contém óxido de boro); vidro de chumbo (contém óxido de chumbo); vidros especiais (fórmulas especiais), onde a temperatura de fusão do vidro varia com a composição [22-23].

Os tubos de raios catódicos (monitores e televisores) são constituídos por vidro de chumbo, que contém um número considerável de substâncias tóxicas incluindo o próprio Pb além de Hg, Cd e dioxinas [24-25]. A reciclagem de monitores e televisores praticamente não existe. Então, métodos para quantificação desses metais nesses componentes precisam ser desenvolvidos e posteriormente métodos como eletrodeposição ou decapagem desses metais deveriam ser empregados para o descarte adequado dos tubos de raios catódicos sem danos ao ambiente.

Matrizes vítreas são difíceis de serem dissolvidas por um procedimento de dissolução rápido devido à presença de silicato na matriz. Um dos procedimentos mais comuns envolve o ataque ácido da amostra através do emprego de misturas de ácidos, ou alternativamente, a fusão alcalina usando sódio ou lítio como fundente. As misturas ácidas mais comumente utilizadas são: HF + água régia, HF + HNO₃, HF + H₂SO₄ e HCl + HF em sistemas de aquecimento convencional, como por exemplo banho de areia e chapa aquecedora [25]. Procedimentos usando essas misturas são eficazes para a maioria das amostras, no entanto, o teor de SiO₂ não é determinado, pois o Si é volatilizado como SiF₄.

Abollino et al. [26] desenvolveram uma metodologia em forno de micro-ondas com frascos fechados para vidro de fluorzirconato. Massas de 0,1 g foram transferidas para frascos de PTFE aos quais foram adicionadas misturas contendo HNO_3 , H_3BO_3 e HF . Após um programa de aquecimento de 15 min., Al, Ba, La, Ha, Na e Zr foram determinados por ICP OES.

Posteriormente, Abollino et al. [27] estudaram diferentes metodologias para a determinação de metais em vidro de fluorzirconato. No primeiro procedimento desenvolvido para decomposição dessa amostra, foi utilizada uma massa de 0,025 g previamente moída em almofariz de ágata e soluções diluídas de H_3BO_3 e HCl . A suspensão foi aquecida a 200°C durante 5 min. O H_3BO_3 reage com o vidro de fluorzirconato e gera complexos solúveis de fluorborato. No segundo procedimento estudado os autores utilizaram 0,1 g de amostra de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundente em cadinho de Pt. O aquecimento foi realizado em mufla em uma temperatura de 920°C por 20 min, após esse intervalo a temperatura foi elevada para 970°C mantendo-se essa temperatura por mais 20 min. Quando a fusão foi concluída, o cadinho foi resfriado a temperatura ambiente e transferido para um béquer contendo 150 mL de HNO_3 concentrado. Os autores ressaltaram que o mesmo foi moroso. Al, Ba, La, Na e Zr foram determinados por ICP OES nos dois procedimentos.

Silva [28] desenvolveu procedimentos para a determinação de metais em amostras de vidro por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) a partir da digestão assistida por radiação micro-ondas ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$) e a decomposição por via úmida (HF e HNO_3), sendo que os resultados obtidos foram satisfatórios.

Zachariadis et al. [29] investigaram o emprego de várias misturas ácidas no processo de dissolução de materiais vítreos assistida por radiação micro-ondas para determinar a combinação mais eficiente para a extração de macro (Ca, Na e Al) e micro (Fe, Mg, Ba, Ti, Mn, Cu, Sb, Co, Pb) elementos através da análise por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Foram investigadas treze misturas ácidas (contendo HNO_3 , HCl e HF concentrados) com relação a dois programas de aquecimentos diferentes do forno de micro-ondas. Nos dois casos os autores adicionaram H_3BO_3 para compensar os efeitos dos íons fluoreto no ICP. Cerca de 0,1 g das amostras de vidro (SEM 621) foram pesadas em frascos de teflon e 2 mL de água deionizada 6 mL da mistura ácida foram adicionadas cuidadosamente ao frasco. Em seguida, as amostras foram submetidas a dois programas de aquecimento distintos: 1) Etapa 1: $P = 500 \text{ W}$, $t = 7 \text{ min}$; Etapa 2: $P = 550 \text{ W}$, $t = 7 \text{ min}$; Etapa 3: $P = 600 \text{ W}$, $t = 5 \text{ min}$; e Etapa 4: $P = 630 \text{ W}$, $t = 5 \text{ min}$; e 2) Etapa 1: P

= 535 W, t = 18 min; Etapa 2: P = 630 W, t = 5 min. Os autores verificaram que o programa de aquecimento 1 foi mais eficiente que o 2, e a mistura ácida mais eficiente foi 2,4 mL de HCl: 1,2 mL de HNO₃: 2,4 mL de HF.

Saterlay et al. [24] desenvolveram um procedimento para extração de Pb em tubos de televisores empregando ultrassom, sendo que mais de 90% do Pb foi extraído. A quantificação do Pb foi realizada por voltametria. O vidro sem a presença do chumbo é menos crítico ao ambiente.

2.2 METAIS PESADOS.

Os metais pesados são os elementos químicos que apresentam densidade maior que 5g/cm³. Acredita-se que os metais sejam os agentes tóxicos mais antigos conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas, como subproduto da fusão da prata. Os metais considerados mais tóxicos são mercúrio, chumbo, cádmio e arsênio que apresentam maiores riscos ambientais. [30]

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais dependendo da dose e da espécie na qual se encontra. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles, geralmente, são requeridos em baixas concentrações e podem ter efeitos deletérios sobre a saúde quando presentes acima das concentrações essenciais. [30]

A toxicidade dos quatro metais pesados depende em grande parte da forma química do elemento, isto é, de sua espécie. Por exemplo, as toxicidades do chumbo metálico, do chumbo com íon Pb²⁺ e do chumbo na forma de moléculas covalentes, diferem substancialmente. As formas quase totalmente insolúveis passam pelo corpo humano sem causar grandes danos. [30]. As formas mais devastadoras são aquelas que causam doenças imediatas ou morte (como o óxido de arsênio em dose superficialmente elevada).

Para alguns metais pesados, como o mercúrio, a forma mais tóxica é a que tem grupos de alquila ligados ao metal, dado que muito de tais compostos são solúveis no tecido animal e podem passar através das membranas biológicas. [30]

2.3 CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR METAIS PESADOS.

O destino final dos metais pesados e também de muitos compostos orgânicos tóxicos é a deposição e soterramento em solos. Os metais pesados acumulam-se, frequentemente, na camada superior do solo, sendo então acessíveis para as raízes das plantas cultivadas. [31]

A disposição final dos resíduos sólidos constitui hoje um dos principais problemas ambientais. O acentuado crescimento demográfico e o grande desenvolvimento tecnológico vêm aumentando consideravelmente a quantidade de resíduos sólidos refugados pelo homem, problemática que assume proporções ainda maiores, na medida em que se verifica a redução da disponibilidade de áreas para deposição dos rejeitos urbanos. [31]

O grande desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas de maneira desordenada tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação de nossas águas e solo seja pela negligência no seu tratamento antes de despejá-las nos rios ou por acidentes e descuido cada vez mais frequente. [32]

A concentração e o acúmulo de metais nos tecidos da planta dependem de sua disponibilidade no solo, pois a concentração desses no sistema radicular e na parte aérea aumenta com o aumento da sua concentração do contaminante no solo. As espécies tolerantes geralmente acumulam maiores concentrações de metais pesados na raiz em relação à parte aérea. [33]

Os metais pesados podem se acumular nas partes comestíveis das plantas que são consumidas pelos homens e animais. As absorções dos metais pesados pelas plantas variam conforme a espécie, abrindo a possibilidade de adaptar os cultivos conforme o nível e o tipo de contaminação do solo. Geralmente, os níveis mais altos de concentração se dão nas folhas, e os mais baixos, nas sementes [34]. Cereais, gramíneas, legumes e oleríco lastuberosas tendem a acumular menos metais do que plantas folhosas de crescimento rápido, como a alface. [35]

Tuzen [36] determinou as concentrações de metais pesados no solo, cogumelos e plantas, amostras coletadas em Tokat na Turquia, por espectrometria de absorção atômica em chama e forno de grafite. O estudo de procedimentos de preparo de amostras mostrou que o método de digestão por micro-ondas foi o melhor resultado. Boa precisão foi assegurada por meio da análise de materiais de referência padrão. Os desvios-padrão relativos de todas as concentrações de metais medidos foram inferiores a 10%. Em todos os casos, foram obtidas recuperações analíticas quantitativas na faixa de 95 e 103%. As amostras de solo foram coletadas em uma profundidade de cerca de 0-15 cm. As amostras foram secas a 110 °C e moídas para passar através de peneira de malha de 200 mesh e transferidos para frascos de polietileno até análise. Para a digestão do solo, cerca de 0,5 g de amostra foi colocada numa proveta e digeridos durante 6 h a 90 °C com uma mistura HCl concentrado: HNO₃ (3:1) (8 mL) e HClO₄ concentrado (3 mL). O resíduo foi filtrado e diluído para 25 ml com água

deionizada. Amostras de solo também foram digeridas empregando forno de micro-ondas com o seguinte programa de aquecimento: etapa 1: 6 min/250 W; etapa 2: 6 min/400 W; etapa 3: 8 min/550 W; etapa 4: 6 min/250 W, onde (0,25 g) foi colocado num recipiente de teflon (100 ml de capacidade) e digeridos com 6 mL de HCl (30%), 2 ml de HNO₃ (65%) e 2 ml de HF (40%) no sistema de digestão por micro-ondas durante 26 minutos e diluída para 25 ml com água deionizada. Os níveis de metais pesados nas amostras de solo analisadas encontrados por GFAAS foram: solo controle 15,3 µgkg⁻¹; perto da estrada 45,1 µg/kg e perto de plantas têxteis 25,4 µg/kg, os níveis de chumbo nas amostras de solo tiradas perto da estrada foram maiores do que nas amostras perto das plantas. As amostras de controle foram retiradas de áreas remotas que não são influenciados pelas plantas de tráfego. [36]

2.4 O CHUMBO NO AMBIENTE E SEUS EFEITOS SOBRE A SAÚDE.

O chumbo que percorre no organismo humano está inicialmente presente no sangue, porém essa quantidade vai se elevando até alcançar um platô, e o excesso penetra nos tecidos macios, inclusive os órgãos, entre os quais se destaca no cérebro. Finalmente o chumbo deposita-se nos ossos, nos quais substitui o cálcio, já que os íons Pb²⁺ e Ca²⁺ são similares em tamanho. A absorção de chumbo pelo organismo aumenta em pessoas que tem deficiência de cálcio (ou Ferro) é muito mais elevado em crianças do que em adultos. A toxicidade de chumbo é proporcional à quantidade presente nos tecidos macios, e não à quantidade que se encontra no sangue e nos ossos. O chumbo permanece no corpo humano durante vários anos, podendo, assim, acumular-se no organismo. A dissolução dos ossos, que pode ocorrer em enfermos ou idosos, resulta na remobilização do chumbo estocado, que volta para corrente sanguínea, pode produzir efeitos tóxicos. [31]

2.5 ALFACE

A alface (*Lactuca sativa*) é de fácil manejo, devido à facilidade de cultivo, devendo ser semeada em recipientes retangulares de polipropileno e transplantada para o campo no período de 20 a 30 dias, ou em semeadura direta. Destaca-se como uma das hortaliças herbáceas mais produzidas e consumidas no Brasil. Para obter alta produtividade e máximo retorno econômico, a cultura necessita receber nutrientes em doses adequadas que permitam o desenvolvimento e fornecimento de um produto de boa qualidade. O seu consumo é recomendável para alimentação e saúde humana, principalmente no tratamento da obesidade e doenças crônico-degenerativas, pois apresenta baixo teor calórico, elevada quantidade de

fibras. O aumento na procura das hortaliças também segue a tendência de mudança de hábito alimentar da população, tornando necessário o aumento da produção. [37]

A alface é bastante sensível à presença de metais pesados no solo é uma das hortaliças mais cultivadas nos cinturões verdes dos grandes centros urbanos [38]. A avaliação dos níveis de contaminação desta planta com metais pesados constitui-se em importante indicador para a avaliação dos riscos de aproveitamento de compostos de lixo no cultivo de hortaliças. Convém destacar que alguns estudos já constatarem o uso seguro deste resíduo no cultivo de plantas como cenoura, couve-flor, rabanete e milho-verde [39] e até mesmo da alface [40].

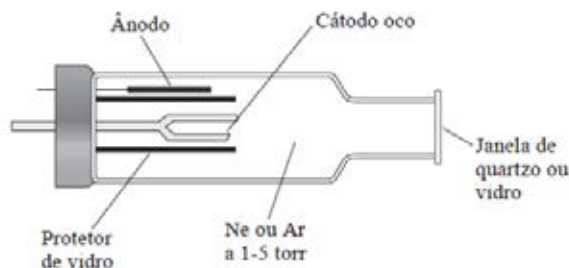
2.6 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

O princípio fundamental da AAS envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de luz, por átomos gasosos no estado fundamental. A espectrometria de absorção atômica utiliza esse fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais e alguns não-metais) em uma ampla variedade de amostras (águas, materiais biológicos, clínicos, ambientais, alimentos, geológicos, etc.). Os dois atomizadores mais usados em AAS são: chama e forno de grafite. Absorção atômica com chama (FAAS) é utilizada para análises elementares em níveis de partes de por milhão (mg/L). A absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS) é utilizada para determinações em baixas concentrações dos elementos de interesse em níveis de partes por bilhão ($\mu\text{g/L}$). [41].

Os principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica em chama são:

Fonte de radiação: As fontes de radiação mais utilizadas em espectrometria de absorção atômica são as lâmpadas de cátodo oco (HCL) mostradas esquematicamente na Figura 2. Esta consiste em um ânodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro, contendo um gás inerte, como o argônio, a pressões de 1 a 5 torr. O cátodo é confeccionado como o próprio elemento metálico de interesse ou revestido pelo elemento de interesse, e o ânodo constituído por um bastão de zircônio ou tungstênio; a outra extremidade é selada com uma janela transparente e ao comprimento de onda de interesse sendo geralmente quartzo. O funcionamento básico de uma HCL consiste uma aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, promovendo uma descarga dentro de um recipiente lacrado contendo gás nobre (neônio ou argônio) a baixa pressão. [42]

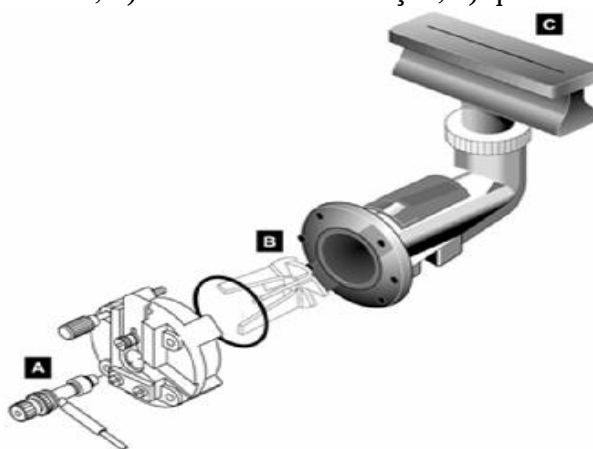
Figura 2 - Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco



Fonte: Skoog (2005).

Nebulizador: O nebulizador converte a solução da amostra em aerossol, sendo desta forma, introduzido na chama. Quanto menores as gotículas, maior será a eficiência do nebulizador e consequentemente um melhor resultado será conseguido. Um exemplo desses componentes pode ser observado na Figura 3.

Figura 3- Sistema responsável pela atomização, onde a) nebulizador; b) câmara de nebulização; c) queimador.



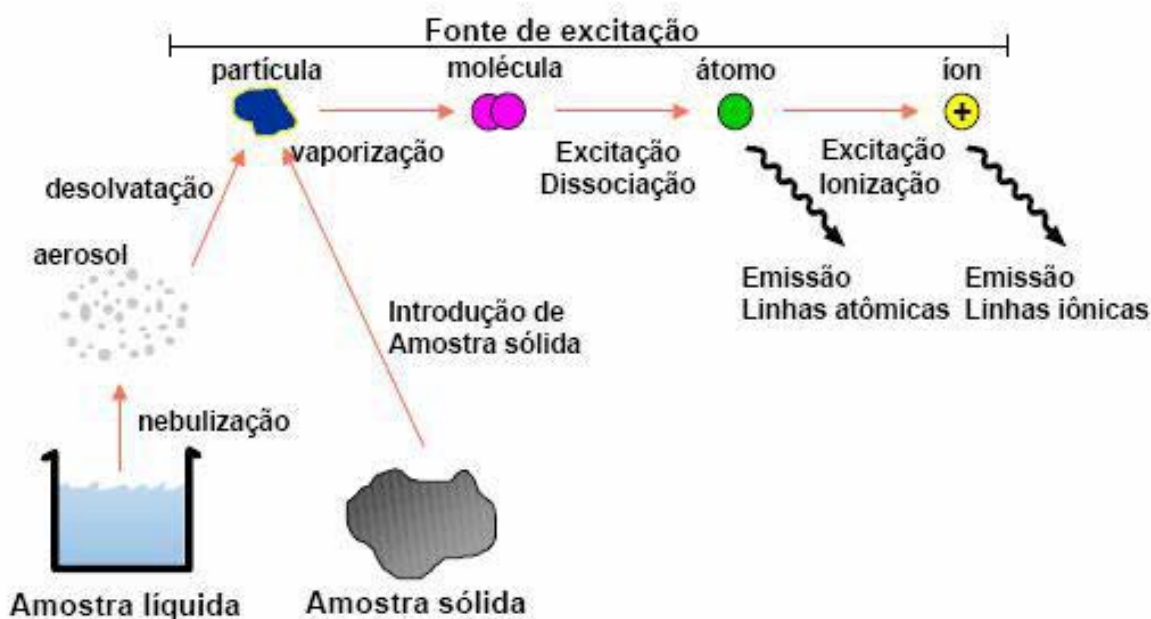
Fonte: Krug (2004).

Câmara de nebulização: local por onde essas gotículas devem passar antes de chegar ao queimador. No interior dessa câmara existem pequenos obstáculos chamados de *flow spoiler*, que removem as gotas maiores deixando apenas as mais finas. Os quais possuem o objetivo de drenar as gotículas maiores. [41,42].

O queimador mais utilizado em espectroscopia de chama é o modelo Pemix do tipo fluxo laminar e é alimentado pelos gases onde ocorrerão alguns processos, como a evaporação do solvente (dessolvatação), a vaporização e dissociação da molécula em seus átomos

constituintes. Quanto menor a gotícula maior a velocidade com que estes processos ocorrem e assim é possível garantir a presença do átomo no caminho da radiação. Este esquema apresenta-se ilustrado na Figura 4. [41,42]

Figura 4 - Processos que ocorrem no sistema atomizador.



Fonte: Krug (2004).

Sistema de detecção: Nesta parte do sistema podemos incluir o monocromador, responsável por separar a linha espectral de interesse das outras linhas emitidas pela fonte de radiação, o detector são válvulas fotomultiplicadoras ou detectores de estado sólido. A válvula fotomultiplicadora consiste de um sistema compacto composto, um cátodo coberto por uma camada sensível à luz e um ânodo que circunda o cátodo, fechados por um tampo de vidro mantido a vácuo. O sistema de detecção é um dispositivo capaz de medir a corrente proveniente da válvula fotomultiplicadora. Os equipamentos modernos são interfaceados a um microcomputador executando quase todas as funções, permitindo o registro do sinal em absorvância ou concentração ($\mu\text{g/L}$, ng/L , mol/L) registrando as curvas de calibração, verificando os coeficientes de correlação, calculando as médias e os desvios padrão. O sistema de detecção transforma o sinal recebido em sinal elétrico e a unidade de leitura que registrará os dados obtidos. [41,42]

Broska et al. [43] empregaram a AAS para determinação do chumbo em solos às margens de estradas na região metropolitana de Curitiba, neste trabalho foi avaliada a concentração de chumbo (Pb) às margens da BR 116 e BR 277. Amostras de solos foram

tomadas em sete pontos próximos às rodovias e em dois pontos distantes a 4 km delas, para servirem de referência quanto aos níveis naturais de Pb nos solos advindos do material de origem. Os teores mais elevados de Pb foram observados na amostra P₃ (215,1 mg kg⁻¹), que recebe grande volume de água de escoamento superficial da rodovia em eventos de precipitação, e nas amostras do ponto P₁ (horizonte A - 41,7 mg kg⁻¹ e horizonte Cg - 44,1 mg kg⁻¹), ao lado do posto da polícia rodoviária na BR 277. Para a obtenção dos teores totais de Pb, foi realizada a digestão ácida das amostras de solo. Optou-se, para evitar perdas por volatilização e contaminação, utilizar cadinhos de teflon com tampas em rosca. Pesaram-se 0,2 g de TFSA previamente seca em estufa a 60 °C por 48h. Em seguida, foram adicionados 5 mL de HF, 1 mL de HNO₃ e 1 mL de HClO₄ concentrados, e os cadinhos de teflon foram levados ao banho de areia pré-aquecido a 230 °C, no qual permaneceram por 90 minutos. Após o resfriamento dos cadinhos, repetiu-se o processo sem adicionar HClO₄. Ao fim da digestão e resfriamento dos cadinhos, o líquido foi transferido para recipientes plásticos, utilizando-se água deionizada para lavar o cadinho de teflon, e a massa de extrato foi aferida para 15 g. O volume foi determinado com base na densidade do extrato. A determinação dos teores de Pb foi realizada por AAS. Verificou-se incremento nos teores de Pb nos solos às margens dos trechos estudados das rodovias, em relação aos solos de referência, principalmente para as amostras coletadas em locais sujeitos à passagem de águas de escoamento superficial da pista; a contaminação foi favorecida nos solos situados ao fim de longas rampas, pela maior possibilidade de captação de Pb particulado depositado sobre as rodovias pelos escapamentos dos veículos.

2.6.1 Espectrometria de absorção atômica em forno grafite (GFAAS)

A GFAAS é uma técnica mono elementar que se baseia no mesmo princípio que a FAAS. Caracteriza-se pelo mesmo tipo de instrumentação, diferindo principalmente no sistema de introdução de amostras e na célula de atomização, que ao invés de uma chama, consiste em um tubo de grafite pirolítico com 2 a 4 cm de comprimento. [44,45].

Para a utilização da técnica são necessários, poucos microlitros de amostra onde são primeiramente depositados no forno com uma seringa ou por um auto-amostrador. Posteriormente uma série programada de eventos de aquecimento ocorre. As etapas são a secagem, a pirólise e a atomização. Durante a etapa de secagem o solvente da amostra evapora-se a uma temperatura relativamente baixa, geralmente de 110 °C. Então, eleva-se a temperatura entre 300 °C e 1.200 °C e a matéria orgânica é calcinada ou convertida em H₂O e

CO₂. Após a pirólise, aumenta-se rapidamente a temperatura entre 2.000 °C e 3.000 °C, ocorrendo à vaporização e atomização da amostra em um intervalo de tempo de poucos milissegundos. [46]

O tubo de grafite é posicionado no lugar do queimador do sistema FAAS, de forma que o feixe de radiação passe através do interior do mesmo. A amostra é introduzida no tubo com o auxílio de uma micropipeta ou de um amostrador automático, não havendo perdas durante o processo de introdução. Esta técnica apresenta limites de detecção da ordem de µg L⁻¹ e, além da sensibilidade, apresenta vantagens em relação à FAAS pelo reduzido volume de amostra requerido e também pelo baixo consumo de gases (Ar). Além disso, apresenta capacidade de análise direta de amostras sólidas. No passado, GFAAS era considerada uma técnica afetada por severas interferências químicas e espectrais, que gradativamente foram sendo corrigidas com o uso de estratégias combinadas, tais como o sistema de correção de fundo e modificadores químicos. [44]

A principal vantagem GFAAS é que uma vez atomizada uma amostra, os átomos resultantes permanecerão no forno por vários segundos, em vez de uma fração de milissegundo, como é comum em FAAS. Esse tempo de permanência mais longo no forno permite que o átomo sofra o processo de excitação e relaxação por várias vezes. Tal recurso é bastante útil quando lidamos com amostras pequenas, porque as mesmas não precisam ser continuamente alimentadas no instrumento durante a medição. Uma única gota da amostra é suficiente para fornecer limites de detecção, porque cada átomo é medido várias vezes conforme absorve luz dentro do forno. A principal dificuldade do analista ao trabalhar com o forno grafite é a preparação e a conservação das amostras. [45 - 46]

Santos *et al.* [47] determinaram Cd, Cr, Pb e Sb em suspensões de plásticos provenientes de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos por GFAAS. As suspensões foram preparadas usando amostras plásticas pulverizadas de computadores pessoais e telefones celulares (com tamanho de partículas inferiores a 45µm) dispersos em meio de dimetilformamida. As temperaturas de pirólise foram fixadas a 600 °C (para Cd), 700 °C (para Pb), 1100 °C (para Sb), e 1200 °C (para Cr); temperaturas de atomização foram estabelecidas em 1400 °C (para Cd), 1300 °C (por Pb), 1900 °C (por Sb), e 2300 °C (para Cr), e o modificador químico (50µg NH₄H₂PO₄ + 3µg de Mg (NO₃)₂) foi utilizado para cádmio e chumbo, enquanto 5µg Pd + 3 µg de Mg (NO₃)₂ foi utilizado para Sb. O uso de um modificador químico para a determinação Cr não foi necessário. As massas características foram 1,9 pg para Cd; 32,3 pg para Pb; 54,1 pg para Sb e 9,1 pg para Cr. A calibração foi

realizada com adição de padrão numa gama de $5\text{-}20\mu\text{gL}^{-1}$ para Cd; $5\text{-}30\mu\text{gL}^{-1}$ para Cr; $12,5\text{-}50\mu\text{gL}^{-1}$ para o Pb e $25\text{-}100\mu\text{gL}^{-1}$ para Sb com coeficientes de correlação lineares maiores do que 0,99. Os limites de detecção foram de 0,9; 1,4; 6,8 e $2,9\mu\text{gL}^{-1}$ para Cd, Pb, Sb e Cr, respectivamente. Os resultados indicaram que as recuperações para todos os metais concordaram em um nível de confiança de 95% quando o teste t pareado foi aplicado e apresentou boa precisão. A exatidão do método proposto foi avaliada através de teste de adição de recuperação do analito onde as recuperações obtidas estavam no intervalo de 96-112%, e também por comparação dos resultados com o outro método por GFAAS para amostras. As concentrações dos analitos nas amostras investigadas variaram de 5 a 525, 51 a 611 e de 30 a 458 mg kg^{-1} para Cd, Cr e Pb, respectivamente, enquanto que o teor de Sb estava na gama de 0,2-1,65%.

2.7 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP OES)

A ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) é uma técnica de análise química instrumental que faz uso de uma fonte de excitação de plasma de argônio a alta temperatura ($7.000 - 15.000 \text{ K}$) e alta densidade eletrônica ($1 - 3 \times 10^{15} \text{ e}^-/\text{cm}^3$). Nessas temperaturas, em que normalmente operam as fontes de ICP, há energia suficiente para dissociação de compostos com elevada energia de dissociação, por exemplo óxidos refratários, carbetos etc., gerando os átomos e íons necessários para que ocorram transições eletrônicas. Outro aspecto a ser considerado é que o plasma possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, proporcionando alta sensibilidade com ampla faixa de linear de trabalho e estabilidade temporal satisfatória. O ICP tem-se tornado a fonte espectroscópica de emissão mais utilizada. Seu sucesso deriva de sua alta estabilidade, baixo ruído, baixa intensidade de emissão de fundo e imunidade a muitos tipos de interferências. Contudo, o ICP é relativamente caro para se adquirir e para operar. Os usuários necessitam de treinamento extensivo para operar e manter esse tipo de instrumento. Porém, os sistemas modernos computadorizados, com seus programas sofisticados, têm aliviado essa tarefa substancialmente. [48]

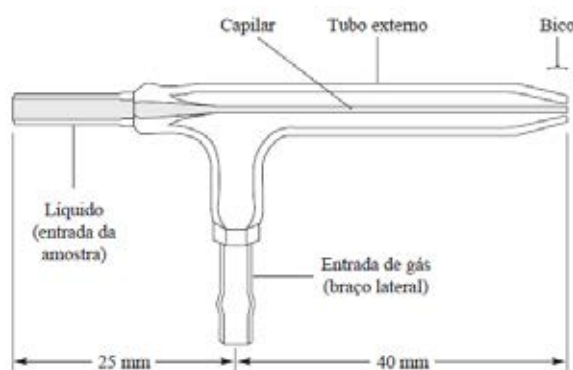
As determinações simultâneas multielementares empregando fontes de plasma têm se tornado popular. Essas determinações tornam possível estabelecer correlações e obter conclusões que são impossíveis com a avaliação de um único elemento. Por exemplo, as

determinações de traço de metais podem auxiliar e apontar a origem de produtos de petróleo encontrados em derramamentos de óleo ou a identificar fontes de poluição. [48]

Os principais componentes de um ICP OES são:

Sistema de Introdução da Amostra: As amostras podem ser introduzidas no ICP pelo argônio fluindo a cerca de 1 L/min através do tubo central de quartzo. A amostra pode ser um aerossol, um vapor gerado termicamente ou um pó finamente dividido. A forma mais comum de introdução da amostra é por meio de um nebulizador concêntrico de vidro mostrado na Figura 5. A amostra é transportada para o nebulizador pelo efeito Bernoulli. Esse processo de transporte é denominado aspiração. A alta velocidade do gás dispersa o líquido em gotículas finas de diversos tamanhos, as quais são carregadas para o plasma. Outro tipo de nebulizador popular apresenta um desenho de fluxo cruzado. Nesse caso, um gás a alta velocidade flui cruzando um capilar em ângulo reto, causando o mesmo efeito Bernoulli. Frequentemente, nesse tipo de nebulizador, o líquido é bombeado através do capilar por uma bomba peristáltica. Muitos outros tipos de nebulizadores estão disponíveis para nebulização de alta eficiência, nebulização de amostras com alto conteúdo de sólidos e para a produção de névoa ultrafina. [41,48]

Figura 5- Nebulizador Meinhard



Fonte: Skoog (2005). [41]

O gás do nebulizador flui por meio de uma abertura que envolve concentricamente o capilar, gerando uma pressão reduzida na ponta, a aspiração da amostra. A alta velocidade do gás na ponta dispersa a solução na forma de um jato gasoso (spray), com gotículas de diversos tamanhos. [41]

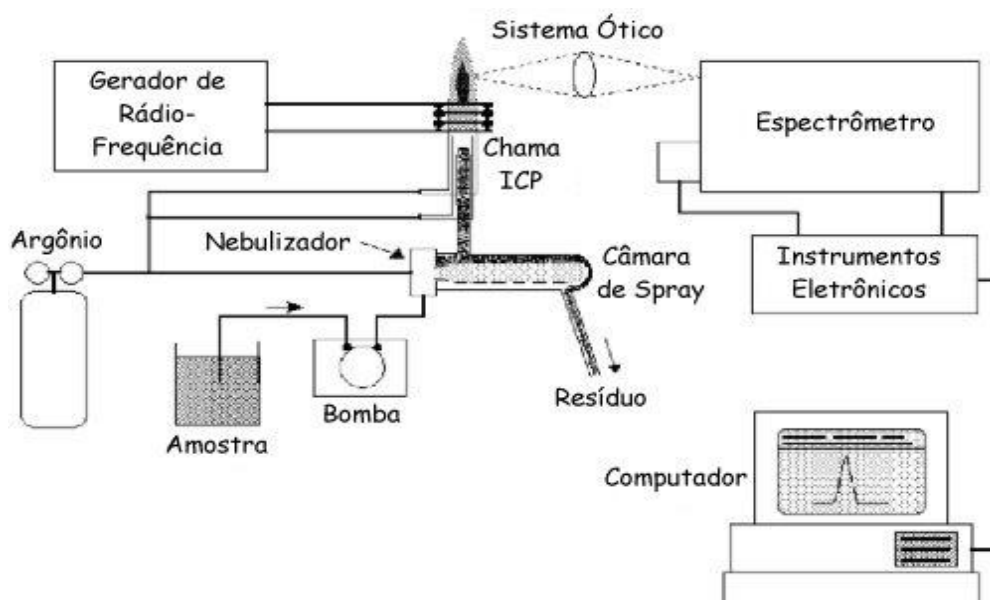
Sistema Óptico: O espectro de emissão é gerado por átomos excitados, íons excitados, moléculas excitadas e por processos gerados de recombinação íon-elétron. A separação das

linhas emitidas é feita utilizando um policromador que contém uma ou duas redes de difração. Para sistemas óticos com arranjo Czerny-Turner ou Ebert, a resolução espectral, ou seja, a capacidade de separação de comprimentos de onda é aumentada com o crescimento da densidade da rede de difração (número de raias por mm), percurso ótico e diminuição da fenda do policromador.. Este último parâmetro causa perda da sensibilidade. Por sua vez, o aumento da densidade ótica causa redução da faixa espectral de medida. Em um sistema ótico com arranjo de Echelle utiliza-se uma rede de difração com alto ângulo de incidência e baixa densidade ótica e um prisma para a separação bidimensional de comprimentos de onda que incidirão no detector de estado sólido. [41,48]

Sistema de Detecção: Os detectores mais usados em ICP OES são fotomultiplicadores e detectores de estado sólido. Os fotomultiplicadores caracterizam-se por possuir ótima razão sinal/ruído e resposta linear em uma ampla faixa de comprimento de onda. Os detectores de estado sólido são dispositivos de dimensão física reduzida, não apresentam uma razão sinal/ruído tão favoráveis quanto os fotomultiplicadores e devem ser operados em baixa temperatura em uma célula Peltier.

Esquema dos principais componentes de um ICP OES estão apresentados na Figura 6.

Figura 6- Esquema dos componentes do ICP OES



Fonte: Departamento de Química / UFSCar (2001).

Altundag et al. [49] compararam métodos de digestão por via úmida e seca e por micro-ondas para a determinação de vários elementos em algumas amostras de frutos secos por ICP OES. O objetivo deste estudo foi investigar o nível de metais traço (Ba, Pb, Cd, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, Sr e Fe) em algumas frutas secas (*Prunus domestica* L., *Ficus carica* L., *Morus alba* L., *Vitis vinifera* L., *Prunus armeniaca* L. e *Malus doméstica*) amostras da Turquia. Elementos de traço foram determinados por ICP OES após métodos secos, úmidos e de digestão micro-ondas em amostras de frutas secas. A validação do método proposto foi realizada por meio a análise de um material de referência certificado (NIST-SRM 1515-A Apple). As concentrações de elementos em amostras de frutos secos foram 0,33-1,77 (Ba); 0,12-0,54 (Cd); 0,25-1,03 (Co); 0,45-2,30 (Cr); 0,43-2,74 (Cu); 0,56-4,87 (Mn); 0,61 -2,54 (Ni); 0,40-2,14 (Pb); 2,16-6,54 (Zn); 0,83-12,02 (Al); 11,82-40,80 (Fe) e 0,16-6,34 (Sr) $\mu\text{g g}^{-1}$. Os parâmetros analíticos mostram que o processo de digestão forno micro-ondas forneceu os melhores resultados em comparação com os processos de digestão por via úmida e seca.

2.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A superfície de uma amostra a ser examinada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) é varrida com um feixe de elétrons, onde o feixe refletido é coletado e exibido na nesta taxa de varredura, sobre a amostra. A imagem fotografada representa as características da superfície da amostra, que pode estar polida ou não e atacada quimicamente, porém ela deve ser condutora de eletricidade. [50]

O MEV é um equipamento que fornece informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, visualizando detalhes da estrutura em dimensões nanométricas. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia podendo produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra. [51]

O princípio do MEV consiste na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal da imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal captado pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando

numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Em seguida, focaliza-se sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. A interação entre o feixe e a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. [51]

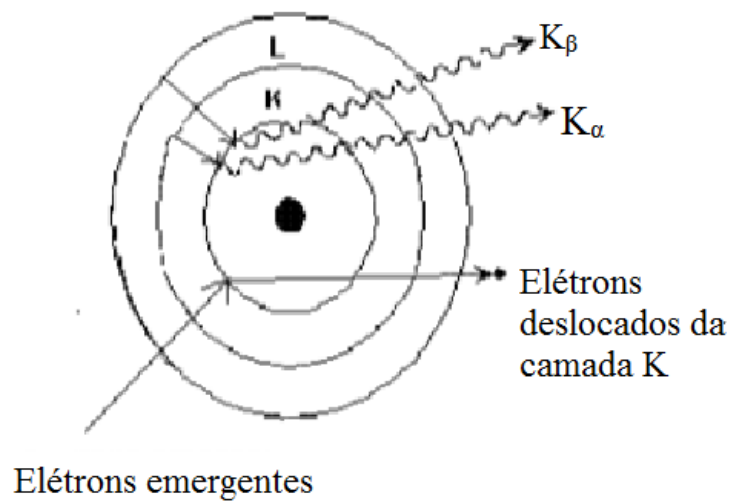
2.9 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS – X (EDS)

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. [56]

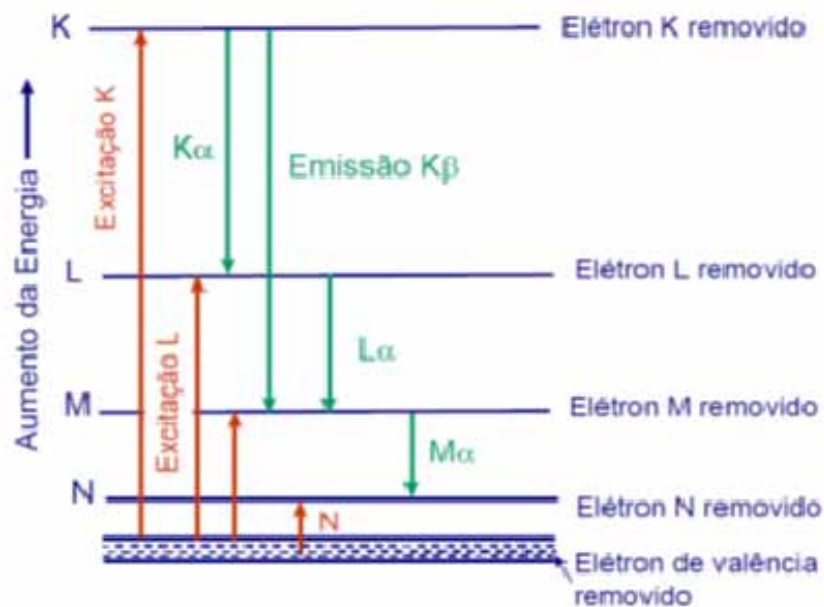
A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E = h \cdot \nu$ onde “ h ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. [51]

O detector de raios-X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retro espalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia do raio-X detectado e da natureza do material. A figura 7, mostra de forma esquematizada, o processo de excitação de elétrons para produção de raios-X. [51]

Figura 7 - Esquema de emissão de raios-X



(a)



(b)

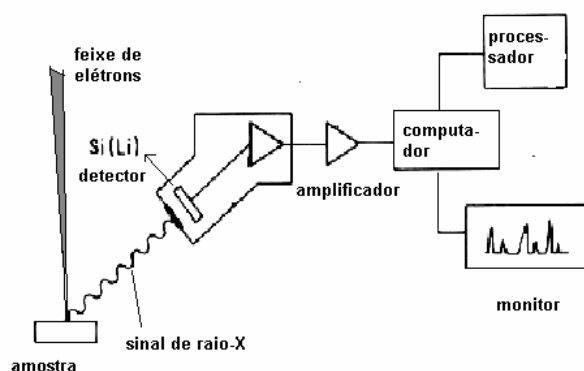
Fonte: Dedavid et al. (2007).

Através da análise dos picos obtidos no espectro determina-se os elementos presentes na amostra, porém, tendo o cuidado de observar se há o aparecimento do pico de ionização do Silício (quando se utiliza o detector de estado sólido). Dois tipos de detectores que captam

raios-X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS). [51]

A zona analisada será, percorrida pelo feixe, trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), a análise será de toda a superfície da imagem. A possibilidade de parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem. [51]

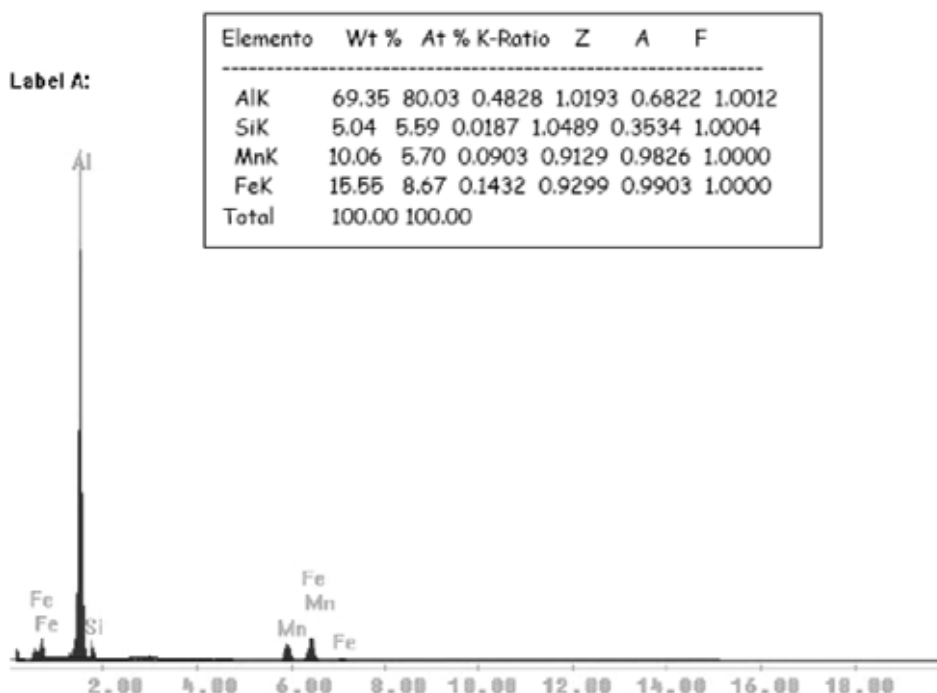
Figura 8 - Esquema do detector de raios-X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS)



Fonte: Kestenbac et al. (1994).

O detector possui a capacidade de determinar a energia dos fótons que ele recebe como é mostrado no esquema do detector de raios-X da figura 8. Tendo a possibilidade de, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (KeV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade, como mostrado na figura 9, fica em torno de 2 minutos. [51]

Figura 9 - Espectro obtido por microanálises de raios-x característicos por EDS com tabela de discriminação dos elementos



Fonte: Kestenbac et al. (1994).

Para facilitar a interpretação dos espectros é necessária uma base de dados que contém informações de todos os elementos, as energias e a intensidade das raia que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raia deste elemento. É fundamental lembrar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados. Os elementos hidrogênio (H), lítio (Li), berílio (Be) não poderão ser detectados pelas técnicas citadas. É importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar. É possível conhecer, por meio de cálculos complexos, as quantidades respectivas dos diferentes elementos analisados. [52]

2.10 DIFRATOMETRIA POR RAIOS –X (DRX)

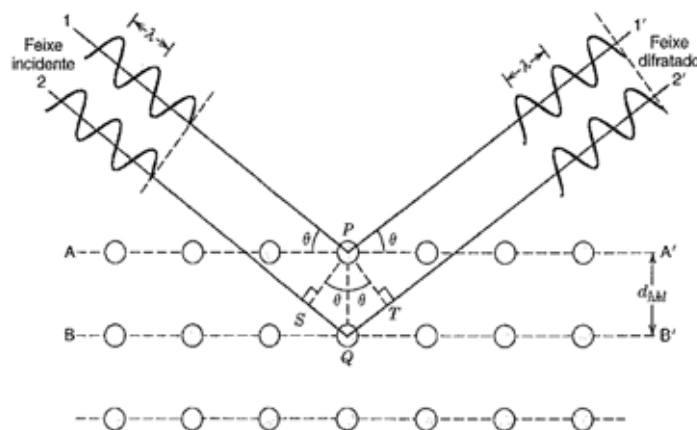
Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de onda curtos, na ordem de espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um

feixe de raios-x incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. [50]

A difratometria de raio-X é usada para determinação da estrutura cristalina e do espaçamento interplanar. Um feixe de raios-X direcionado sobre um material cristalino pode sofrer uma difração (interferência construtiva) como resultado de sua interação com uma série de planos atômicos paralelos, a figura 10 ilustra o esquema de lei de Bragg. [50]

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X vão depender da diferença do caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro, “d” à distância interplanar para o conjunto de planos *hkl* (*índice de Miller*) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios -X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. [50]

Figura 10 - Difração de raios-X



Fonte: Callister (2012).

A lei de Bragg é uma condição necessária, mas não suficiente, para a difração por cristais reais. Ela especifica quando a difração irá ocorrer para células unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da célula. [50]

3 OBJETIVOS

Desenvolver métodos analíticos para a determinação de chumbo em tubos de raios catódicos e em solo contaminado, por este tipo de resíduo, empregando as técnicas de espectrometria de absorção atômica e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Investigar diferentes estratégias de preparo da amostra baseadas na digestão e extração/lixiviação, a fim de determinar a concentração que este elemento está disponível no solo.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções para obtenção do extrato lixiviado foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico e água deionizada, (água ultra pura resistividade 18,3 MΩ cm) obtida pelo sistema Mega Purity e as soluções padrões foram preparadas utilizando água deionizada e purificada em sistema purificador de água-GEHAKA com condutividade (0,35μS/cm). A vidraria e os materiais de polietileno utilizados foram lavados com água e sabão, depois com água deionizada e, em seguida, foram imersos em um banho de 10% de HNO₃ por 24 h. Posteriormente, esses materiais foram lavados com água deionizada (Milipor). Os reagentes utilizados foram H₂O₂ (Merck, Darmstadt, Alemanha), H₂SO₄ (Merck Darmstadt, Alemanha), HNO₃ (Merck, Darmstadt, Alemanha), sendo esse último bidestilado.

Solução de modificador químico (1000 mg L⁻¹ Pd) foi preparada a partir da solução estoque 10000 mg L⁻¹ Pd (NO₃)₂ (40% Pd, Merck) em 15% HNO₃, (Perkin-Elmer, Part N° BO190635). Soluções de modificador químico Mg (NO₃)₂ (Acros) e NH₄H₂PO₄ (Aldrich) foram preparadas a partir da dissolução destes sais em meio 1% HNO₃ ou em DMF.

As soluções analíticas de referência de Pb foram preparadas por diluições sucessivas dos respectivos padrões para absorção atômica (Merck).

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Forno de micro-ondas

Para o tratamento das amostras foi utilizado um forno micro-ondas da Milestone, modelo ETHOS 1, equipado com frascos de teflon de alta pressão e sensores para o

monitoramento da temperatura e da pressão. O forno de micro-ondas foi utilizado para digestão das amostras de solo e alface empregando mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.

4.2.2 Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (Varian, Spectra AA-55B), fonte de radiação utilizada foi a lâmpada de cátodo oco (HCL) (Varian). Algumas informações sobre as condições das medidas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Condições operacionais das medidas analíticas no FAAS/Varian

Elemento	Lâmpada de Deutério Corrente de operação (mA)	Fenda (mm)	Comprimento de onda nm	Gás
Cromo	15,0	0,2	357,90	Acetileno
Chumbo	10,0	1,0	217,00	Acetileno
Cádmio	4,0	0,5	228,80	Acetileno
Níquel	15,0	0,2	232,00	Acetileno

Fonte: Elaborado pelo Autor

Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) da marca Perkin-Elmer (modelo: AAnalyst 400). A fonte de radiação utilizada para os analitos foi a lâmpada de cátodo oco-HCL (Perkin-Elmer). Os parâmetros operacionais para a realização das medidas analíticas para os analitos estão descritos na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS/Perkin-Elmer)

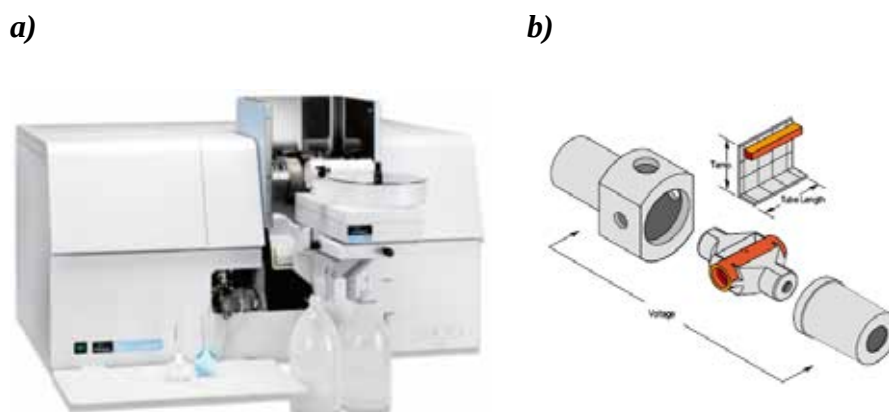
Elemento	Comprimento de onda (nm)	Gás
Cromo	357,87	Acetileno
Cobalto	240,73	Acetileno
Chumbo	283,31	Acetileno
Níquel	232,00	Acetileno

Fonte: Elaborado pelo Autor

4.2.3 Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite - GFAAS

O espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (Aanalyst 600, Perkin-Elmer, Figura 11) utilizado era equipado com corretor de fundo Zeeman longitudinal, amostrador automático (modelo AS-800) e tubo de grafite THGA padrão com plataforma de L'vov integrada com aquecimento transversal (Figura 11 b). Como fonte de radiação foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco (HCL) para determinação de Pb ($\lambda=283,3$ nm, $i = 10$ mA). As medidas foram realizadas em unidades de absorbância integrada (integração do sinal transiente de absorbância em função do tempo).

Figura 11 - (a) Espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (Aanalyst 600, Perkin-Elmer). (b) Esquema do aquecimento transversal de um espectrômetro de absorção atômica em forno de com tubo THGA.



Fonte: Elaborado pelo Autor

4.2.4 Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado – ICP OES

As medidas analíticas para a determinação da composição inorgânica da matriz, vidros de tubos de raios catódicos e solo, foram feitas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Perkin-Elmer (modelo Optima 3000 DV), equipado com detector do estado sólido segmentado (SCD, do inglês *Segmented Array Charge Coupled Device*), fonte de rádio frequência de 40 MHz, bomba peristáltica, nebulizador *crossflow* acoplado a uma câmara de nebulização duplo-passo do tipo Scott e tocha de quartzo desmontável com diâmetro interno de 2 mm. Gás de purga (N_2) foi utilizado perpendicularmente ao plasma de modo a remover a região de menor temperatura. O

equipamento foi operado na configuração axial para a maioria dos analitos, exceto para Na, K e Ca, para os quais foi utilizada a configuração radial. Argônio puro (99,996%, White Martins) foi utilizado nas medidas analíticas. Os sinais analíticos obtidos em ICP OES foram expressos em intensidade de emissão (área do pico). Os parâmetros operacionais utilizados no equipamento são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros instrumentais para a determinação de elementos metálicos usando ICP OES.

Parâmetro	Valor
Potência/W	1200; 1300; 1400
Vazão de nebulização/L min ⁻¹	0,6; 0,8; 1,0
Vazão do argônio auxiliar/L min ⁻¹	0,3; 0,5; 0,7
Vazão de argônio/L min ⁻¹	15
Vazão de aspiração da amostra /L	1,0
Tempo de delay/s	30
Comprimentos de onda/nm*	Al (I): 308,215; As(I): 188,979; Ba(II): 233,527; Ca(II):317,933; Cd(II): 214,440; Co(II): 228,616; Cr(II): 205,560; Cu(I): 324,752; Fe(II): 238,204; K(I): 766,490; Mg(II): 279,077; Mn(II): 260,568; Mo(II): 202,031; Na(I): 588,995; Ni(I): 232,003; P(I): 213,617; Pb(II): 220,352;

* (I) linha de emissão atômica, (II) linha de emissão iônica.

Fonte: Elaborado pelo Autor

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Zeiss modelo EVO LS15, foi utilizado para identificar a morfologia da amostra. Para a análise, as amostras foram moídas sem tratamento químico para melhor visualização dos detalhes da morfologia das amostras provenientes das partes de vidro de CRT. Foram utilizadas aumento de 5000x, 2000x, 500x e 200x. Antes as amostras foram metalizadas pelo metalizador da marca Quorum modelo Q150 TE, por uma fina camada de ouro favorecendo as imagens de MEV obtendo uma imagem tridimensional.

As amostras vítreas foram colocadas em uma fita condutora dupla face de carbono e colocadas no metalizador, para amostras que não são condutoras é necessário que faça uma metalização onde a amostra é revestida para uma pequena película de ouro para tornar a

superfície condutora, em seguida foi utilizado Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), sistema acoplado ao MEV, da marca Oxford Instrument Modelo: Inca X-act para identificação de elementos químicos das amostras vítreas provenientes de CRT e determinar a porcentagem peso de chumbo das partes analisadas.

4.2.6 Difratometria de Raios-X (DRX)

Foi utilizado um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 (Japão) com energia máxima produzida 60 KeV e corrente máxima de 80 mA. Energia comum de operação foi 40 KeV, a corrente máxima foi 30 mA, o comprimento de onda de 1,54056 angstroms, alvo de Cu - radiação K Filtro de Ni. Com a difração de raios X é possível a identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos, no caso das amostras vítreas trata-se de uma estrutura amorfa onde arranjos atômicos são aleatórios e sem simetria. As amostras vítreas foram reduzidas de tamanho e compactada em uma porta amostra de alumínio.

4.3 AMOSTRAS

4.3.1 Amostras de CRT

Os resíduos de vidros CRT foram obtidos a partir da desmontagem de monitores em desuso. Foram selecionados dois monitores de tubo de raios catódicos (CRT) de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Descrição dos monitores

Monitor - televisão em cores.	Monitor B – monitor de computador
Modelo: PCM-2046	Cód. Modelo: QN15VSPPN/XAZ
SÉRIE: 590060	AC 100 – 240 v ~60/50 Hz 1,2 A.
REDE: 99/242 v	Serial: N. AN15HXAW314449N BR
FREQUÊNCIA: 60 Hz	Fabricação: Manaus - Brasil

Fonte: Elaborado pelo Autor

Os monitores foram desmontados no laboratório do Departamento de Física e Química na Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” Campus Ilha Solteira-SP para a

retirada dos tubos de raios catódicos (CRT). As fotos da desmontagem dos tubos estão apresentadas na Figura. 12.

Figura 12 - Tubos de Raios Catódicos (monitor de computador e Televisão).



Fonte: Elaborado pelo Autor

Os CRTs foram quebrados dentro de containers fechados para evitar a contaminação do ambiente. Em seguida, foram coletadas amostras de diferentes partes do CRT: canhão de elétrons, pescoço, funil e tela.

As amostras de vidro coletadas de diferentes partes do CRT foram moídas em almofariz e, posteriormente, foram analisadas diretamente por MEV, EDS e DRX; as amostras (vidro) digeridas e/ou lixiviadas foram analisadas por GFAAS, FAAS, ICP OES e introduzida no solo para simulação do cultivo em áreas que contem este tipo de resíduo.

4.3.2 Amostras de solo e alface cultivadas em solo contaminado com vidro proveniente de CRTs

Para a realização deste estudo foram utilizados vinte recipientes retangulares, de polipropileno, contendo solo, onde em dez deles foram adicionados aproximadamente 400 g do resíduo de CTR quebrado, mas sem moagem. Estes recipientes retangulares foram colocados em casa de vegetação com temperatura controlada (25-30° C) para irrigação até o transplântio das mudas de alface. Em cada recipiente foram plantadas duas mudas de alface equidistantes 30 cm. O procedimento para realização dos experimentos ocorreu em diversas etapas:

- a) Coletou-se aproximadamente 8 kg de solo peneirado da fazenda da UNESP localizada no município de Selvíria-MS.

- b) Preparou-se 10 recipientes retangulares de coloração marrom para não aquecer o solo com capacidade de 9 litros sobrepostas em tabuleiros plásticos (6,5 L) onde o lixiviado foi coletado para posterior análise. Cada recipiente recebeu aproximadamente 400 g de resíduo sobre o solo.
- c) Outros dez recipientes foram preparados apenas com solo para controle
- d) Todos os recipientes foram acondicionados na casa de vegetação e receberam água todos os dias durante 30 dias de maneira uniforme para que houvesse reação do solo como resíduo (Figura 13).

Figura 13 - solo com resíduo de CRT



Fonte: Elaborado pelo Autor

Simultaneamente a este procedimento, as mudas de alface foram produzidas em bandejas específicas para este fim. Foram preparadas 2 bandejas com 72 células sendo uma bandeja preparada com resíduo de CRT e a outra somente com o solo (Figura 14). Depois de aproximadamente 15 dias na casa de vegetação as sementes foram plantadas. A previsão para a planta germinar é de aproximadamente 15 dias. Portanto as mudas foram transplantadas para os recipientes depois de decorridos 30 dias.

Figura 14 - Preparo das bandejas para o plantio das mudas de alface



Fonte: Elaborado pelo Autor

Foram transplantados duas mudas de alface por recipiente com 30 cm de distância uma da outra para facilitar o crescimento, ainda sendo exposta ao programa de irrigação da casa de vegetação (Figura 15).

Figura 15 - Transplante das mudas para os recipientes



Fonte: Elaborado pelo Autor

A hortalica escolhida para o experimento foi a alface Mônica SF 31, cultivada em todas as regiões brasileiras e é a principal hortalica consumida pela população, tanto pelo sabor e qualidade nutricional, quanto pelo reduzido preço para o consumidor. A evolução de

cultivares e sistemas de manejo, tratos culturais, irrigação, espaçamentos, técnicas de colheita e de conservação pós-colheita e mudanças nos hábitos de alimentação impulsionaram o cultivo e tornou a alface a hortaliça folhosa mais consumida no país. [39]

O ciclo da planta foi acompanhado semanalmente, que durou 40 dias, após este período realizou-se a colheita das alfaces. As plantas foram lavadas e realizou-se a avaliação biométrica da planta, nesta avaliação verificou-se o tamanho da raiz (sistema radicular), da parte área, número de folhas, massa fresca da raiz e da parte aérea.

As raízes e as partes aéreas foram pesadas e em seguida colocadas na estufa num período de 24h a uma temperatura de 70°C. Após a secagem as partes aéreas e o sistema radicular foram pesadas, todos os dados brutos foram anotados numa planilha. Empregou-se o programa SISVAR, programa de análises estatísticas e planejamento de experimentos, para verificar as principais alterações na biometria da planta.

A alface e o solo também foram digeridos e submetidos a ensaios de lixiviação e em seguida analisados por FAAS e ICP OES para avaliar o impacto do Pb no solo contaminado com resíduo de CRT.

4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE ESPECTROSCÓPICAS

4.4.1 Vidros

As amostras de vidros foram submetidas aos diferentes tipos de preparo para posterior análise. Os procedimentos serão discutidos a seguir, entre eles estão a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e extração/lixiviação do Pb.

4.4.1.1 *Digestão da amostra vítrea assistida por radiação micro-ondas*

Foram desenvolvidos quatro procedimentos para a digestão do vidro proveniente de CRTs que serão descritos a seguir.

Método 1 – Vidros CRT (digestão assistida por radiação micro-ondas): cerca 125 mg da amostra vítrea foram adicionados em frasco de PTFE. Em seguida foram adicionados 2,4 mL de HCl; 1,2 mL de HNO₃; 2,4 mL de HF e 2,0 mL de H₂O. A mistura resultante foi submetida ao seguinte programa de aquecimento: Etapa 1: 7 min/ 500 W e Etapa 2: 7 min/ 550 W, Etapa 3: 5 min/ 600 W, Etapa 4: 5 min/ 630 W e Etapa 5: 5 min/ 0 W. Ao final da digestão os digeridos foram diluídos com água deionizada até 50 mL. Adaptação da metodologia desenvolvida por Zachariadis et al. [29].

Método 2 – Vidros CRT (digestão assistida por radiação micro-ondas): cerca 125 mg da amostra vítrea foram adicionados em frasco de PTFE. Em seguida foram adicionados 2,4 mL de HCl; 1,2 mL de HNO₃ e 2,4 mL de HF. A mistura resultante foi submetida ao seguinte programa de aquecimento: Etapa 1: 7 min/ 500 W e Etapa 2: 7 min/ 550 W, Etapa 3: 5 min/ 600 W, Etapa 4: 5 min/ 630 W e Etapa 5: 5 min/ 0 W. Ao final da digestão os digeridos foram diluídos com água Milli-Q até 50 mL. Adaptação da metodologia desenvolvida por Zachariadis et al. [29].

Método 3 – Vidros CRT (Extração com emprego de ultrassom): cerca de 250 mg de amostra vítrea de CRT (fração com menor tamanho de partículas) em 10 mL de solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ foram submetidas a radiação ultrassônica por um período de 1h através do emprego de um banho de ultrassom. O frasco que continha a amostra foi colocado à aproximadamente 15 cm do fundo do banho.

Método 4 – Vidros CRT (Extração): cerca 250 mg de amostra vítrea de CRT (fração com menor tamanho de partículas) em 10 mL de solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ foi analisada diretamente, sem tratamento prévio.

Para os experimentos de extração empregou-se um banho de ultrassom (Ultrasonioc Cleaner, modelo 1400 SC, com frequência de 40 kHz e potência de 120 W).

Os digeridos foram determinados por GFAAS.

4.4.1.2. Lixiviação do Pb utilizando a norma da ABNT 10005:2004

Para a lixiviação do chumbo das amostras de CRTs foi utilizada a norma ABNT 10005:2004. Esta norma fixa os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados pela ABNT NBR 10004 como classe I (perigosos) e classe II (não perigosos).

Para obtenção do extrato lixiviado foi realizada determinações preliminares, onde todas as amostras foram avaliadas para determinar a solução de extração que foi empregada no procedimento.

Para determinar a solução de extração que seria utilizada no experimento realizou-se o seguinte procedimento:

- i. Pesou-se 1 g de resíduo moído e colocou em um béquer.
- ii. Adicionou-se 19,3 mL de água destilada, cobriu com papel e agitou-se por 5 min.

Mediu-se o pH e este foi $\leq 5,0$ indicando assim que a solução extratora que deveria ser utilizada nos ensaios era a solução de extração nº 1.

O preparo da solução extratora n° 1 foi conduzido da seguinte forma: adicionou-se 5,7 mL de ácido acético glacial a água destilada em seguida foi adicionando 64,3 mL de NaOH 1,0 M. Completou-se o volume a 1L. O pH desta solução foi de $(4,93 \pm 0,05)$.

Após o teste para determinação da solução extratora realizou-se o procedimento para a lixiviação do chumbo. Para isto, pesou-se aproximadamente 1 grama de cada amostra e adicionou-se 19,3 mL de água deionizada, cobriu com vidro de relógio e a mistura foi agitada vigorosamente por 5 min com agitador magnético. Este procedimento foi aplicado para amostras de solos e CRTs. Após a verificação do pH das amostras, que foram $\text{pH} \leq 5$ (Tabela 5), utilizou-se 20 mL de solução extratora n°1. Em seguida, as amostras foram colocadas em Banho Dubnoff sob agitação por 18h a temperatura de 27°C.

Tabela 5 - pH das amostras vítreas após extração

Amostras	pH	Temperatura (°C)	Amostras	pH	Temperatura (°C)
A1	4,00	27	B1	3,47	26,8
A2	3,58	27	B2	4,12	26,9
A3	3,61	27	B3	2,65	26,9
A4	3,69	27	B4	3,48	26,8
MISTURA A	3,69	27	MISTURA B	3,54	26,9

Fonte: Elaborado pelo Autor

A mistura resultante foi filtrada e o lixiviado foi analisado por FAAS e ICP OES.

4.4.2 Solo

4.4.2.2 Digestão da amostra de solo assistida por radiação micro-ondas

Para a digestão da amostra de solo em forno de micro-ondas foram adicionados aproximadamente 0,25 g da amostra em frasco de PTFE e em seguida adicionou-se 4 mL de HCl concentrado 37%, 3 mL de HNO₃ concentrado 65% e 1mL de H₂O₂. A mistura foi submetida ao programa de aquecimento descrito na Tabela 6. Ao final os digeridos foram transferidos para frascos Falcon e seus volumes foram completados com água deionizada até 40 mL e em seguida determinados por FAAS.

Tabela 6 - programa de aquecimento do forno de micro-ondas, digestão

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potência (W)
1	10	180	1000
2	20	180	1000

Fonte: Elaborado pelo Autor

Os digeridos foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS)

4.4.2.3 Lixiviação do Pb utilizando a norma ABNT 10005:2004

O procedimento utilizado para a lixiviação do Pb nas amostras de solo foi igual ao descrito no item 4.3.1.2 para vidro. O procedimento foi realizado em triplicata e os valores de pH obtidos para 1g da amostra em 19 mL de água deionizada estão apresentados na Tabela 7. Em seguida foi adicionado à mistura 20 mL da solução extratora e as amostras foram colocadas em Banho Dubnoff sob agitação por 18h. Após a filtração o extrato lixiviado foi analisado por FAAS e ICP OES.

Tabela 7 - valores médios do pH e da temperatura do solo a partir do extrato lixiviado

Amostra	pH	Temperatura (°C)
Solo com CRT	1,15	30,0
Solo sem CRT	1,05	30,3

Fonte: Elaborado pelo o Autor

4.4.3 Alfaca

4.4.3.1 Digestão da amostra de alfaca assistida por radiação micro-ondas

Para digestão foram realizados dois procedimentos, cada procedimento realizado com amostra de alfaca com partes diferentes da planta (sistema radicular e parte aérea)

Procedimento 1 – Amostras vegetais – sistema radicular

Foram preparados 7 frascos de teflon para amostras do sistema radicular da alfaca, onde 1 frasco foi a referência, 3 frascos continham o sistema radicular sem contaminação do solo e

3 frascos continham o sistema radicular com a contaminação por CRT. Foi adicionado 0,5 g da amostra em frasco de PTFE e mais 5 mL de HNO_3 mais 3mL de H_2O_2 , utilizando o seguinte programa de aquecimento de acordo com a tabela 8

Tabela 8 - programa de aquecimento - sistema radicular

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Potência (W)
1	6	80	45	1000
2	4	80	45	1000
3	8	120	45	1000
4	5	120	45	1000
5	10	180	45	1000
6	20	180	45	1000

Fonte: Elaborado pelo Autor

Após a digestão os frascos foram avolumados para 25 mL

Procedimento 2 – Amostras vegetais – parte aérea

Foram preparados 8 frascos de teflon para amostras do sistema radicular onde 1 frasco foi a referência, 4 frascos continham a parte aérea com a contaminação por CRT mais 3 frascos com parte aérea sem a contaminação. Foram adicionados cerca 0,5 g da amostra em frasco de PTFE e 5 mL de HNO_3 mais 3mL de H_2O_2 . Os frascos foram submetidos ao programa de aquecimento descrito na tabela 9.

Tabela 9 - Programa de aquecimento - parte aérea

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Potência (W)
1	6	80	45	1000
2	4	80	45	1000
3	8	120	45	1000
4	5	120	45	1000
5	10	180	45	1000
6	20	180	45	1000

Fonte: Elaborado pelo Autor

Após a digestão os frascos foram avolumados para 25 mL

4.3.3.2 Lixiviação do Pb utilizando a norma ABNT 10005:2004

O procedimento utilizado para a lixiviação do Pb nas amostras de alface foi igual ao empregado para vidro descrito no item 4.3.1.2. O procedimento foi realizado em triplicata e os valores de pH obtidos para 1g da amostra (parte aérea) em 19,3 mL de água deionizada estão apresentados na Tabela 10. Para a parte radicular foi utilizado 0,5 g da amostra e 19,65 mL de água. Em seguida foi adicionado à mistura 20 mL da solução extratora para a parte aérea e 10 mL para a parte radicular e as amostras foram colocadas em Banho Dubnoff sob agitação por 18h. Após a filtração o extrato lixiviado foi analisado por FAAS e ICP OES.

Tabela 10 - valores médios do pH e temperatura para extração

Amostra	pH	Temperatura °C)
Parte aerea¹	0,53	27,2
Sistema radicular¹	1,96	27,4
Parte aérea ²	0,67	27,5
Sistema radicular²	1,41	27,4

¹culivadas sem resíduo de CRT

²cultivadas com resíduo de CRT

Fonte: Elaborado pelo o Autor

4.4.4 Amostras de água proveniente do processo de irrigação na casa de vegetação

O lixiviado decorrente do processo de irrigação foi coletado para avaliar o líquido acumulado nos tabuleiros. A coleta foi dividida em duas fases: na primeira, o líquido foi coletado das jardineiras que continham o resíduo semanalmente durante seis semanas; a segunda coleta ocorreu durante o ciclo da planta que durou 5 semanas. Antes das análises as amostras de água foram filtradas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados que serão apresentados a seguir são provenientes da análise de Pb em amostras vítreas (CRT), de solo e vegetais por diversas técnicas de análise (MEV, EDS, DRX, FAAS, GFAAS e ICP OES).

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

As amostras de vidro foram moídas e analisadas por MEV para verificar o tamanho das partículas e EDS para a determinação da composição elementar dos constituintes da amostra. As imagens foram realizadas com um aumento de 200x, 500x, 2000x e 5000x, para todas as amostras. Os tamanhos das partículas foram medidos com o programa Image J, utilizando as imagens com resolução de 5000x. Os valores dos tamanhos médios das micropartículas e as imagens de MEV dos componentes dos CRTs investigados com aumento de 5000x estão apresentadas na Tabela 11 e Figura 23 e 24, respectivamente.

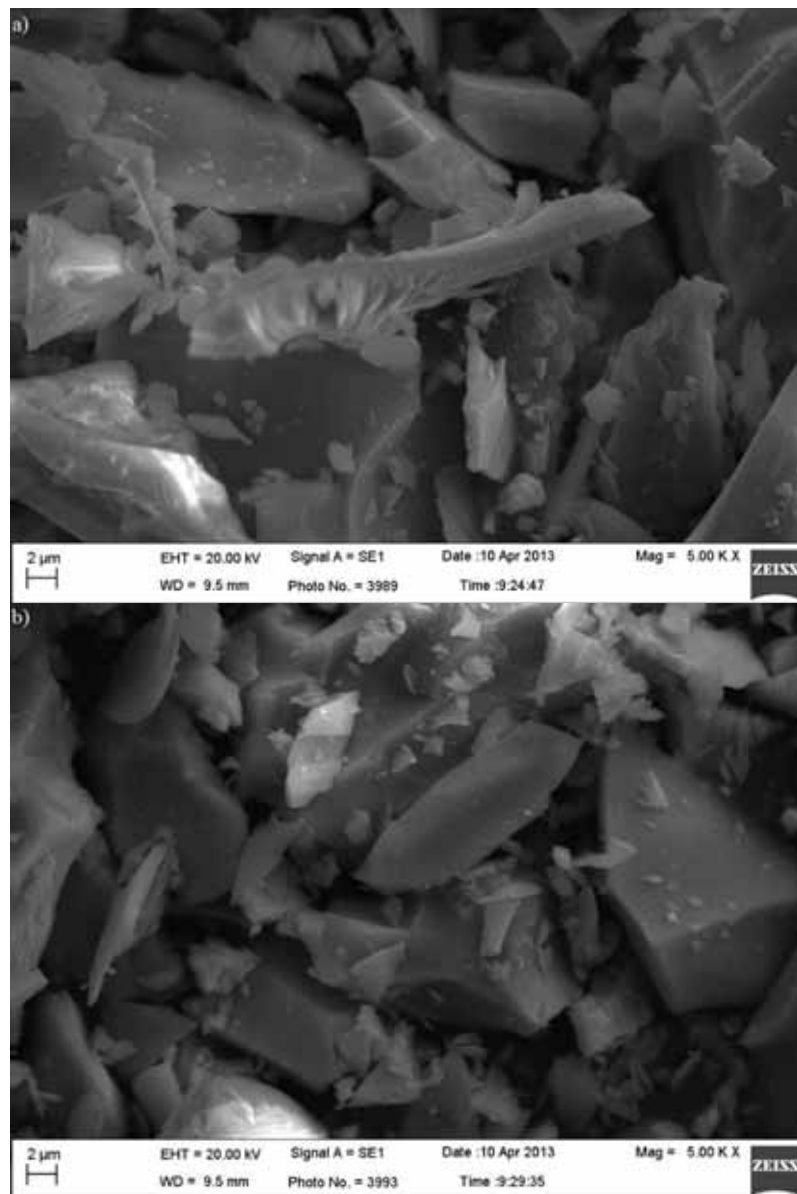
Tabela 11 - Tamanhos médios das micropartículas das imagens de MEV

Componentes CRT	Tamanhos médios das micropartículas (µm)	
	PC	TV
a) Canhão de elétrons	7,07	8,80
b) Neck	10,61	7,31
c) Funil	8,65	8,99
d) Tela	10,10	8,78

Fonte: Elaborada pelo Autor

Observou-se a que as partículas apresentam tamanhos variados menores que 9 mm, de acordo com a ABNT NBR 10005:2004 é o tamanho necessário para o procedimento da obtenção do extrato lixiviado. Os tamanhos de partículas foram calculados a partir das imagens das amostras obtidas por MEV (Figura 16 e 17).

Figura 16 - Imagens de MEV dos componentes de CRT de TV em cores com aumento de 5000x



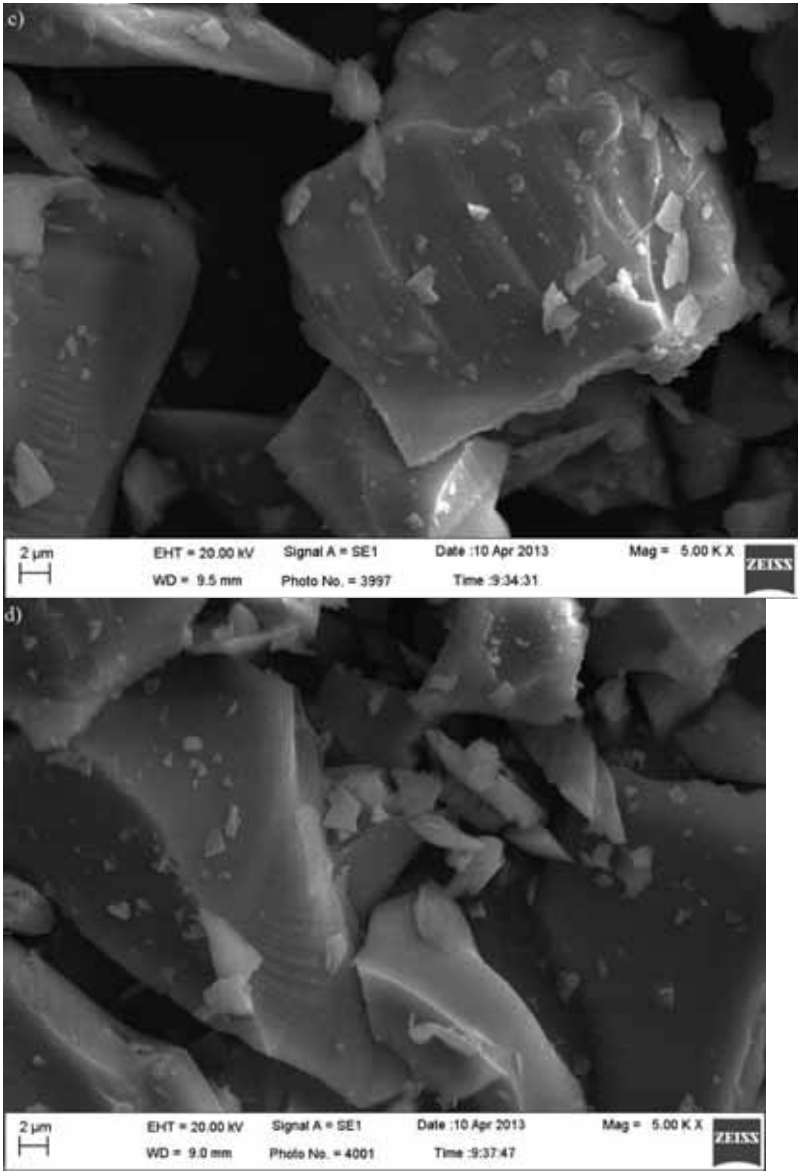
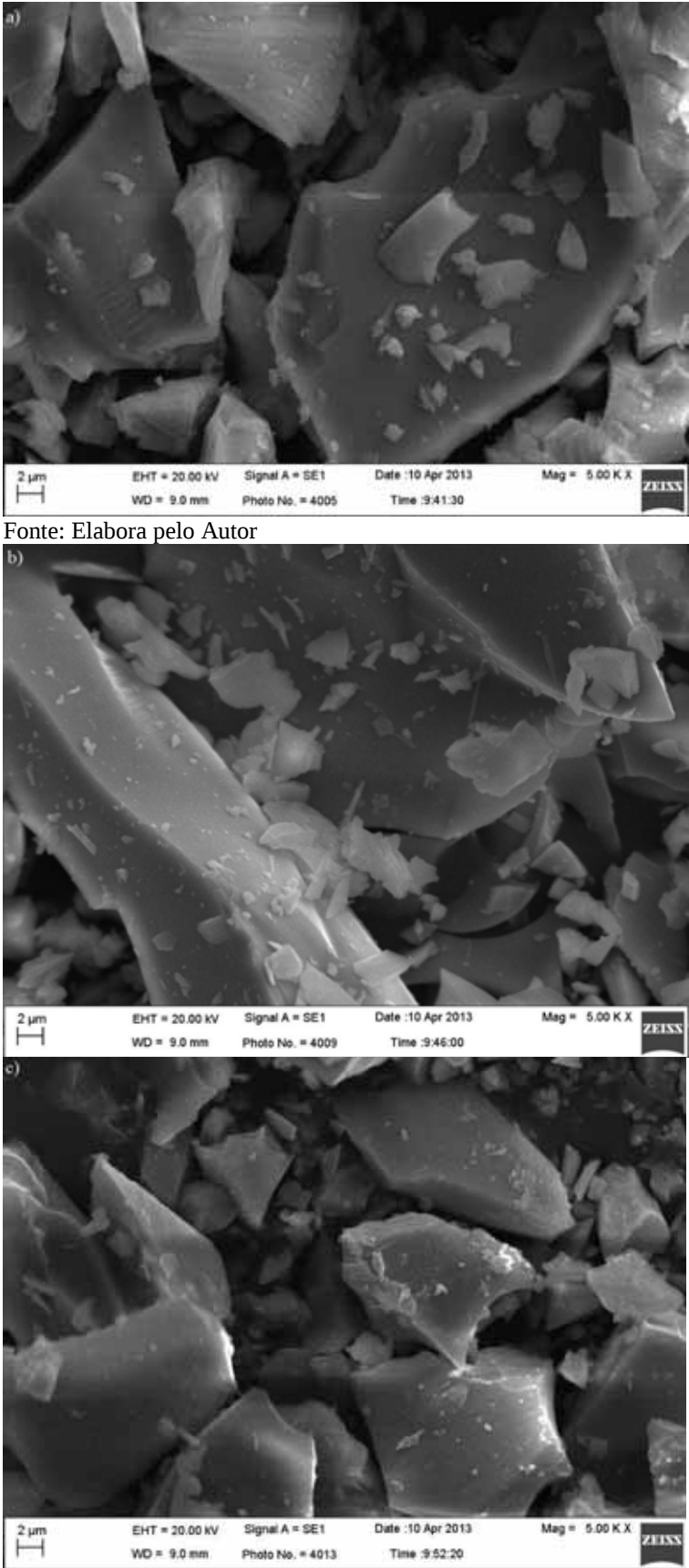
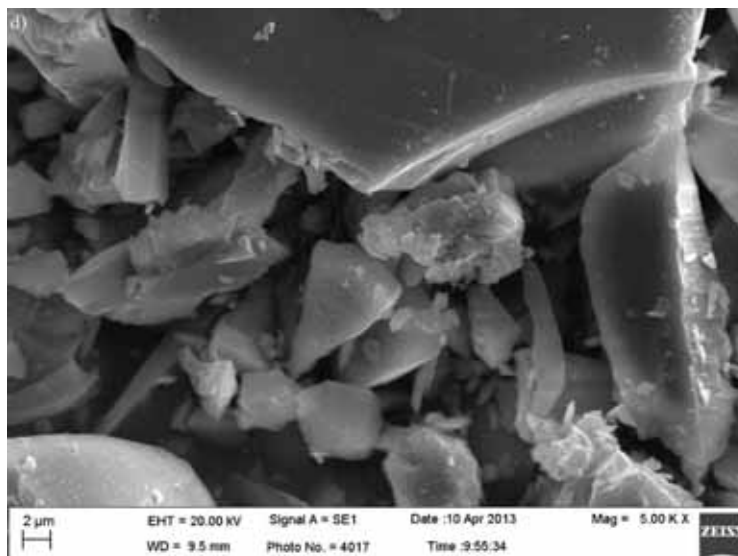


Figura 17 - Imagens de MEV dos componentes de CRT de monitor de computador com aumento de 5000x



Fonte: Elabora pelo Autor



Fonte: Elabora pelo Autor

A seguir estão apresentados os valores de Pb obtidos na amostra por EDS (Tabela 12)

Tabela 12 - Concentração de Pb, Ba e Sr em amostra de CRT por EDS.

Componentes do CRT - Televisor (A) e computador (B)	Peso dos Elementos (% - m/m)					
	Ba		Pb		Sr	
	A	B	A	B	A	B
a) Canhão de elétrons	nd	nd	24,93	25,58	nd	nd
b) Neck	1,57	nd	16,88	16,56	nd	nd
c) Funil	1,67	nd	19,91	15,95	nd	nd
d) Tela	6,05	7,92	1,98	nd	5,47	5,88

Fonte: elaborada pelo Autor

O valor encontrado para o chumbo por EDS foi maior que o estabelecido pela Diretiva 2002/95/CE para os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (0,1% m / m).

Normalmente são encontrados em tubo de raios catódicos chumbo (Pb), bário (Ba) e estrôncio (Sr). Os vidros que contém chumbo são o funil e pescoço, enquanto elementos como o bário e o estrôncio são encontrados nas telas dos monitores de TV. Geralmente a composição de resíduos de vidros CRT é constituída por óxido de chumbo que representa 21-24% em peso (Pb: 2,4-2,7 % massa atômica) no funil, enquanto que a concentração de Ba e os óxidos de Sr atinge a cifra de 9 a 13% em peso (Ba: 1,4-1,6% massa atômica) e 1-2% em peso de (Sr: 1,5-2,1 % - massa atômica), respectivamente. [53]

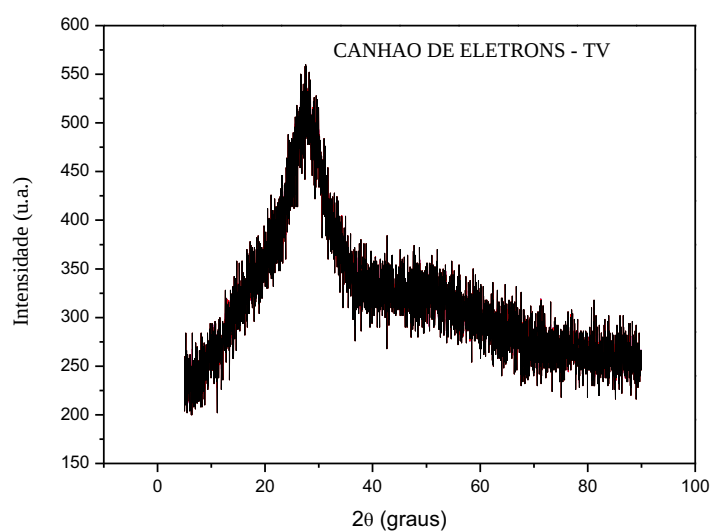
De acordo com Andreola *et al.* [55] estima-se que aproximadamente 65% do peso de um aparelho de televisão ou um monitor de computador é constituído por tubo de raios

catódicos (CRT), e é composto por 85% de vidro (painel de 65% e 30% e 5% funil vidro pescoço).

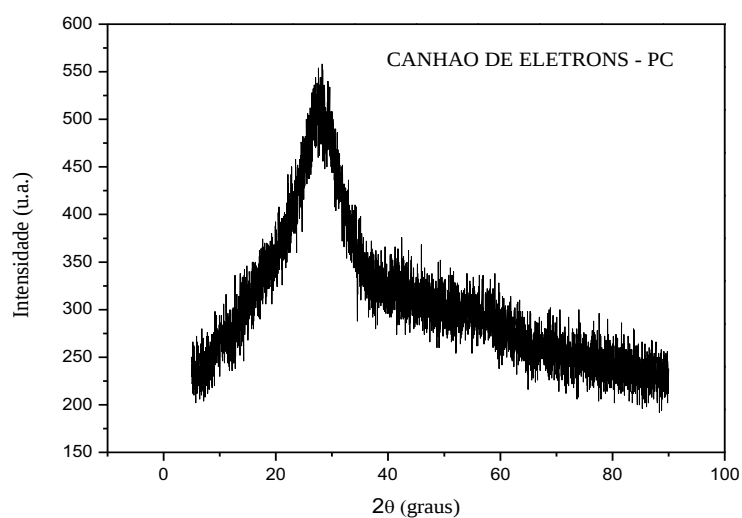
As amostras também foram analisadas por DRX. Esta técnica que permitiu verificar se a amostra apresentava uma estrutura cristalina ou amorfa. Os espectros de difração das amostras dos resíduos vítreos provenientes do canhão de elétrons de televisor (A) e de computador (B) estão apresentadas na figura 18.

Figura 18 - Resultados de análises de DRX

a) Canhão de elétrons do CRT de Televisor



b) Canhão de elétrons do CRT de Computador



Fonte: Elaborada pelo Autor

Por meio das análises dos difratogramas de raios-X, das amostras vítreas do canhão de elétrons de televisor (a) e de computador (b), as mesmas podem ser classificadas como amorfo, quando não possui simetria de longo alcance. Os resultados de DRX apresentados na figura 18 mostram a ausência de fases cristalinas. [5,55]

5.2 DETERMINAÇÃO DE PB EM VIDROS PROVENIENTES DE CRTS

5.2.1 Análises de vidro CRT por GFAAS

As otimizações dos programas de aquecimento do GFAAS para a amostra de vidro proveniente de um monitor CRT colorido foram conduzidas em dois meios diferentes: 1) na solução aquosa da amostra vítrea após digestão assistida por radiação micro-ondas em meio ácido e 2) na suspensão obtida após sonicação da amostra em meio 1% HNO_3 . Para isso, utilizou-se o método convencional univariado, onde as condições recomendadas pelo fabricante e o potencial dos modificadores químicos sobre a matriz foram avaliados independentemente, através da construção de curvas de pirólise e atomização. Em ambos os meios as amostras foram diluídas 200 vezes. A sensibilidade, o sinal de fundo e a temperatura mínima de atomização (para aumentar o tempo de vida do tubo de grafite) foram critérios para seleção das melhores condições. As curvas de pirólise e atomização na ausência e na presença de modificador químico para Pb na solução digerida e na suspensão (extração) na presença e ausência de modificador químico estão apresentadas na Figura 19 e 20.

Figura 19 - Curvas de pirólise e atomização para Pb no digerido.

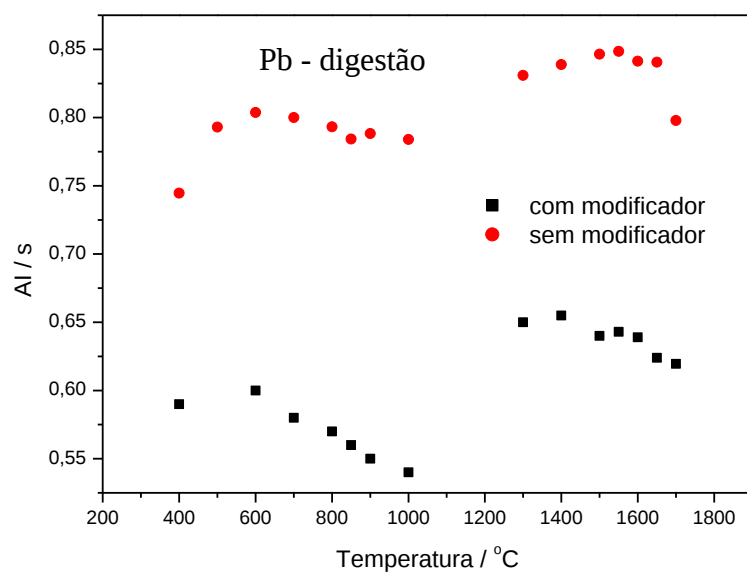
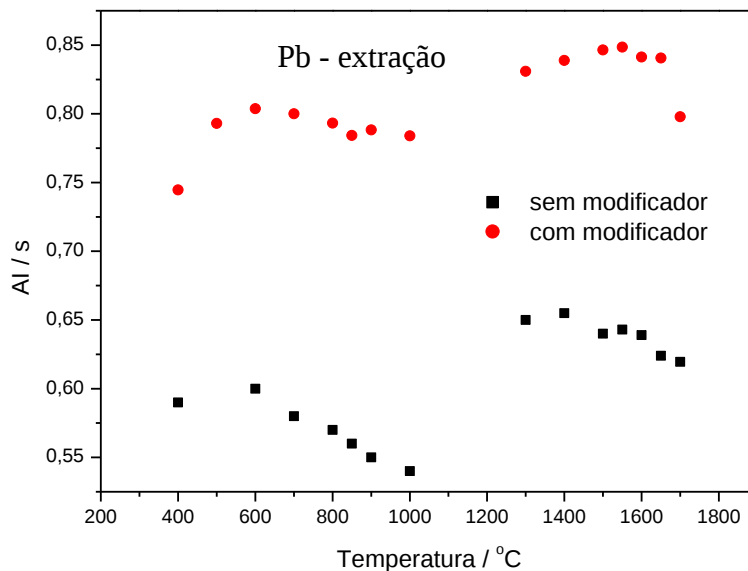


Figura 20 - Curvas de pirólise e atomização para Pb na suspensão proveniente da extração



Fonte: Elaborada pelo Autor

A partir das curvas de pirólise e atomização nos dois meios investigados escolheu-se as temperaturas de pirólises de 850 e 800 ° C para o digerido e para a suspensão, respectivamente, e as temperaturas atomização de 1600 e 1850 ° C para o digerido e para a suspensão, respectivamente. Esses valores foram escolhidos considerando a sensibilidade, o sinal de fundo e a temperatura mínima de atomização (para aumentar o tempo de vida do tubo de grafite).

O chumbo é um elemento volátil que geralmente sofre perdas nos tubos com aquecimento transversal (THGA) em temperaturas superiores a 500 ° C na ausência de modificador químico como pode ser observado nas curvas de pirólises obtidas, daí a necessidade da utilização de modificador químico para diminuir a volatilidade do Pb nas análises em questão.

As condições instrumentais otimizadas foram empregadas no estudo preliminar para a determinação de Pb em vidros provenientes de CRT (tela e cone, proporção 2:1) visando avaliar os dois métodos inicialmente propostos.

As características analíticas foram determinadas utilizando-se as condições otimizadas para cada elemento. O limite de detecção ($\text{LOD}/\mu\text{g L}^{-1}$) e o limite de quantificação ($\text{LOQ}/\mu\text{g L}^{-1}$) foram calculados utilizando-se as equações $\text{LOD}=3\times S_{\text{Branco}}/b$ e $\text{LOQ}=10\times S_{\text{Branco}}/b$, onde S_{Branco} é o desvio padrão de dez medidas do branco e b , o coeficiente angular da curva de calibração. A sensibilidade foi expressa pela quantidade de analito que resulta em um sinal analítico de 0,0044 unidades de absorbância (massa característica). As características analíticas para os dois métodos investigados estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Características analíticas para a determinação de Pb em amostra vidros de CRT digerida e na solução proveniente da extração

Parâmetro	Digerido	Extração
Faixa de trabalho		
($\mu\text{g L}^{-1}$)	20-100	20-100
R^2	0,99223	0,9898
LOD (mg L^{-1})	2,1	2,4
LOQ (mg L^{-1})	6,9	7,9
Massa característica	32,8	33,7
Recuperação (%)	104-107	85-93
Precisão (%)	3,1	4,6

Fonte: Elaborada pelo Autor

As curvas analíticas foram obtidas com adição do analito no intervalo de 20 - 100 mg L^{-1} .

Os estudos de adição e recuperação foram realizados em amostras dopadas em três níveis de concentração. As condições otimizadas foram aplicadas aos quatro procedimentos de preparo de amostras propostos. Os valores de recuperações obtidos para os diferentes procedimentos e os níveis de concentrações (nos quais as amostras foram dopadas) estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - valores de recuperações obtidos para os diferentes procedimentos e os níveis de concentrações.

Método	Nível de concentração / mg L⁻¹	Recuperação (%)
1- Digestão em meio ácido em micro-ondas na presença de água.	25	104
	50	105
	75	107
2- Digestão em meio ácido em micro-ondas sem água.	25	106
	50	98
	75	104
3 – Solução proveniente da extração com 1h de sonicação.	25	88
	50	85
	75	93
4 – Solução proveniente da extração sem sonicação.	25	78
	50	81
	75	82

Fonte: Elaborado pelo Autor

A partir dos valores de recuperações obtidos é possível fazer uma comparação entre os diferentes procedimentos para o preparo da amostra investigados. Os resultados indicaram que os dois métodos de digestão assistidos por radiação micro-ondas não apresentam diferença significativa quando se aplicou o teste t com relação aos valores de recuperação. Ambos os métodos apresentaram valores de recuperações considerados quantitativos, ou seja, próximo de 100%, podendo então ser aplicados na determinação de Pb em vidros de CRT. Com relação ao método de extração utilizando-se ultrassom, os valores de recuperação obtidos foram semi-quantitativos, e o método direto sem emprego do ultrassom apresentou valores de recuperações mais baixos. Isso indica que o método 3 pode ser utilizado apenas para determinações semi-quantitativas em vidros de CRT e o método 4 não é adequado para a determinação de Pb na solução aquosa proveniente da extração pela simples homogeneização da amostra.

O valor de concentração estimado para a amostra investigada (método 1) a partir da quantificação utilizando-se o método de adição de analito foi de $735,52 \pm 6,12 \text{ mg kg}^{-1}$ e $886,61 \pm 5,49 \text{ mg kg}^{-1}$, para a mistura de vidros proveniente do televisor (A) e de computador (B), respectivamente, indicando que este tipo de vidro, segundo a Agência de Proteção

Ambiental (EPA), é considerado como resíduo tóxico. Segundo a Agência, esse tipo de resíduo (CRT) deveria ser reciclado para evitar problemas ambientais. [22]

5.2.2 Determinação de Pb em extrato lixiviado de CRT por FAAS

Os resultados obtidos na análise de Pb nos extratos lixiviados por FAAS estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados das análises de Pb no extrato lixiviado por FAAS

Amostras	TV		PC	
	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg
Canhão de Elétrons	48,22±0,39	964,44±7,86	50,2±0,25	1004,10±4,95
Neck	27,10±2,05	541,33±41,10	31,8±2,40	634,65±47,90
Funil	19,28±1,03	379,70±16,82	33,06±1,35	658,75±25,29
Tela	3,28±0,29	65,56±5,73	1,30±0,11	25,95±2,22

Fonte: Elaborada pelo Autor

A análise da mistura dos componentes do CRT, também foi realizada, sendo, que geralmente, é nesta forma que o resíduo se apresenta no meio ambiente. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados das análises de Pb no extrato lixiviado por FAAS na mistura (proporção canhão de elétrons, neck, funil e tela: 1:1:1:4)

Amostra	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg)
CRT mistura A	31,90±0,70	638,00±14,00
CRT mistura B	33,49±2,77	668,72±54,78

Fonte: Elaborada pelo Autor

5.2.3 Determinação do Pb no extrato lixiviado de CRTs por ICP OES

As amostras dos componentes do CRT (canhão de elétrons, neck, funil e tela) submetidas ao teste de extração de acordo com a norma da ABNT NBR 10005:2004 b foram analisadas por ICP OES (Tabela 17). As análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 17 - Resultados obtidos para as análises de Pb no extrato lixiviado por ICP OES

Amostras	TV		PC	
	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg
Canhão de Elétrons	50,42±1,29	1004,89±25,80	51,68±1,11	1032,25±22,08
Neck	30,73±0,68	613,99± 13,59	27,22±0,68	617,39 ± 13,61
Funil	18,11±0,43	361,70±8,55	20,91±0,51	417,67± 10,20
Tela	2,57±0,17	65,31±3,37	2,49±0,11	29,72±2,15

Fonte: Elaborada pelo Autor

Novamente foi realizada a análise da mistura dos componentes. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados obtidos para as análises de Pb no extrato lixiviado analisado por ICP OES na mistura (proporção canhão de elétrons, neck, funil e tela: 1:1:1:4)

Amostra	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg)
CRT mistura A	32,61±0,43	650,83±8,67
CRT mistura B	21,09 ± 0,60	621,02±11,90

Fonte: Elaborada pelo Autor

Os resultados obtidos para Pb no extrato lixiviado de CRT mostram que as amostras analisadas apresentaram concentrações elevadas, que de acordo com ABNT NBR 10004:2004 as amostras são classificadas como resíduo perigoso classe 1, ou seja, as concentrações excederam o limite permitido de 1,0 mg/L. A periculosidade do vidro pode ser determinada usando *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)* (SW-846 Method 1311; USEPA 2003), que determina a toxicidade de resíduos através da lixiviação. Isto é, o resíduo possui características tóxicas se a concentração de algum contaminante regulamentado no TCLP for superior ao estabelecido. De acordo com as regulamentações da US EPA, o limite estabelecido para o chumbo pelo TCLP corresponde 5,0 mg/L. [7,22]

Os dois métodos investigados para análise do extrato lixiviado (FAAS e ICP OES) foram concordantes entre si para a maioria das medidas com 95% de confiança quando o teste t de Student foi aplicado.

Nas tabelas 17 e 18 são apresentadas as concentrações de chumbo em mg/kg comparando com os resultados com Diretiva 2002/95/CE, relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas nos equipamentos elétricos e eletrônicos, podemos considerar que apenas as amostras de CRTs do canhão de elétrons ultrapassam o limite estabelecido (0,1 % m/m) as outras amostras estão dentro dos limites estabelecidos.

5.2.4 Características analíticas dos métodos desenvolvidos

Estão apresentadas na Tabela 19 as características analíticas para os diferentes métodos para a determinação de Pb por FAAS, GFAAS e ICP OES.

Tabela 19 - Características analíticas para curva de calibração do chumbo para as amostras de CRT (vidro).

Técnica	Faixa de trabalho (mg/L)	Comprimento de onda (nm)	R ²	LOD (mg/L)
ICP OES	0,0 – 50,0	217,0	0,999	5,32
FAAS	0,0 – 50,0	217,0	0,941	6,50
GFAAS	20,0 -100,0	217,0	0,9898	2,40
EXTRAÇÃO GFAAS	- 20,0 -100,0	217,0	0,99223	2,10
DIGESTÃO				

Fonte: Elaborada pelo Autor

As características analíticas foram determinadas utilizando-se as condições otimizadas do elemento. O limite de detecção ($\text{LOD}/\mu\text{g L}^{-1}$) foi calculado utilizando-se a equação $\text{LOD}=3\times S_{\text{Branco}}b$, onde S_{Branco} é o desvio padrão de dez medidas do branco e b, o coeficiente da curva de calibração.

Os limites de detecção (LOD) obtidos pelo GFAAS foram menores que os limites obtidos utilizando as técnicas de ICP OES e FAAS. Neste caso a técnica de GFAAS apresentou melhor sensibilidade.

5.3 DETERMINAÇÃO DE Pb EM AMOSTRA DE SOLO

O solo analisado foi o utilizado no cultivo da alface, onde os vidros de CRT ficaram na superfície por um período de 40 dias (com 5 irrigações diárias com duração de 5 minutos). As amostras de solo foram submetidas ao processo de extração de acordo com a norma ABNT NBR 10005:2004 e analisadas por FAAS. Também, foram digeridas e analisadas por FAAS.

5.3.1 Análise de Pb em amostras de solo digeridas por FAAS

Duas amostras de solo (contaminado e não contaminado) foram digeridas em meio ácido assistida por radiação micro-ondas e posteriormente analisadas por FAAS. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados obtidos na determinação de Pb nas amostras de solo digeridas por FAAS.

Amostra	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg)
Solo com resíduo de CRT	$0,35 \pm 0,06$	$55,9 \pm 9,2$
Solo sem resíduo de CRT	$0,33 \pm 0,06$	$53,6 \pm 9,9$

Fonte: Elaborada pelo Autor

Como é possível verificar na tabela 20 a quantidade de Pb presente no solo contaminado e sem a presença do resíduo foram iguais quando aplicados o test t de Student. Isso pode indicar que o Pb proveniente do resíduo foi lixiviado para a água de irrigação e/ou absorvida pela alface.

De acordo com a Resolução CONAMA 420/2009 os valores permitidos de chumbo no solo correspondente ao cenário agrícola-APMax é 300 mg/kg, isto indica que o valor encontrado está abaixo do mínimo permitido pela legislação.[57]

5.3.2 Análise de Pb em amostras de solo lixiviadas por FAAS

Os extratos lixiviados proveniente dos ensaios com solo utilizando a norma ABNT 10005:2004 foram analisados por FAAS e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 21. As análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 21- Resultados obtidos na determinação de Pb nas amostras de solo lixiviadas por FAAS.

Amostra	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg)
Solo com resíduo de CRT	nd	nd
Solo sem resíduo de CRT	nd	nd

Nd = não detectado.

Fonte: Elaborada pelo do Autor

Como é possível verificar nos resultados apresentados na Tabela 21 o Pb não foi detectado nas amostras de solo quando empregou-se a norma ABNT 10005:2004. Provavelmente a solução extratora não promoveu a lixiviação do metal no solo, diferente do que ocorre com a digestão onde todo o Pb fica disponível para a análise.

5.3.2 Análise do extrato lixiviado por ICP OES

Os extratos lixiviados proveniente dos ensaios com solo utilizando a norma ABNT 10005:2004 também foram analisados por ICP OES e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 22. As análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 22 - Resultados obtidos na determinação de Pb nas amostras de solo lixiviadas por ICP OES.

Amostra	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg)
Solo com resíduo de CRT	nd	nd
Solo sem resíduo de CRT	nd	nd

Nd = não detectado.

Fonte: Elaborado pelo Autor

Neste caso, assim como aconteceu por FAAS não foi possível detectar Pb nas amostras de solo quando empregou-se a norma ABNT 10005:2004. Os resultados obtidos foram

concordantes com os obtidos no item 5.3.2 para a mesma amostra e mesmo método de preparo.

5.4 DETERMINAÇÃO DE Pb EM ALFACE

5.4.1 Análise de Pb em amostras de alface digeridas por FAAS

As amostras de alface secas e moídas foram digeridas empregando-se radiação micro-ondas e, posteriormente, os digeridos foram analisados por FAAS. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23 - Resultados obtidos da determinação de Pb nas amostras de alface sem contaminação por resíduo de CRT digeridas por FAAS

Alface sem resíduo de CRT		
Amostras	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg)
Parte aérea	0,37±0,06	18,22±2,89
Sistema Radicular	0,20±0,05	11,17±2,44

Fonte: Elaborada pelo Autor

Tabela 24 - Resultados obtidos da determinação de Pb nas amostras de alface com contaminação por resíduo de CRT digeridas por FAAS

Alface com resíduo de CRT		
Amostras	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg)
Parte aérea	0,54±0,05	26,63±2,62
Sistema Radicular	1,47±0,06	72,59±2,59

Fonte: Elaborada pelo Autor

Como é possível verificar nas tabelas 23 e 24 a adição do resíduo de CRT no solo durante o cultivo da alface provocou um aumento nos níveis de Pb na parte aérea e no sistema radicular. De acordo com o decreto da ANVISA nº 55.871, de 26 de março de 1965, que dispõe sobre Normas Técnicas Especiais Reguladoras do Emprego de Aditivos Químicos a Alimentos que Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962 o Limite Máximo de Tolerância de chumbo em hortaliças e de 0,50 mg.L⁻¹. Os

resultados da tabela 24 mostram que a parte aérea e o sistema radicular ultrapassaram o limite máximo permitido. [57]

5.4.2 ANÁLISE DE PB NO EXTRATO LIXIVIADO DAS AMOSTRAS DE ALFACE POR FAAS

Os extratos lixiviados proveniente dos ensaios com a alface utilizando a norma ABNT 10005:2004 também foram analisados por FAAS e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 25 e 26.

Tabela 25 - Resultados obtidos da determinação de Pb nos extratos das amostras de alface sem contaminação por resíduo de CRT por FAAS.

Alface contaminada sem resíduo de CRT		
Amostras	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg)
Parte aérea	0,02±0,07	0,44±1,33
Sistema Radicular	0,11±0,08	2,22±1,56

Fonte: Elaborada pelo Autor

Tabela 26 - Resultados obtidos da determinação de Pb nos extratos das amostras de alface com contaminação por resíduo de CRT por FAAS.

Alface contaminada com resíduo de CRT		
Amostras	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg)
Parte aérea	0,09±0,03	1,77±0,66
Sistema Radicular	0,09±0,03	1,78±0,67

Fonte: Elaborada pelo Autor

Os resultados obtidos por este método de preparo foram inferiores aos obtidos pela digestão (item 5.4.1), provavelmente a solução extratora não promoveu a lixiviação do metal da planta, diferentemente do que ocorre com a digestão onde todo o Pb fica disponível para a análise.

5.5 ANÁLISE DE PB NA ÁGUA PROVENIENTE DA IRRIGAÇÃO

Os resultados apresentados a seguir são decorrentes das amostras de água proveniente da irrigação da casa de vegetação no período de onze semanas. A coleta da água resultante do tabuleiro onde se encontravam os recipientes foi feita em duas etapas:

1ª etapa – As amostras coletadas semanalmente foram armazenadas em frasco de 15 mL retirada dos 10 tabuleiros que estavam sob os recipientes contendo resíduo de CRT.

2ª etapa – Coleta semanal dos tabuleiros, mas durante o ciclo da planta.

Foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) para determinar o chumbo nas amostras de água. Os resultados estão apresentados na tabela 27.

Tabela 27 - Resultados da determinação de Pb nas amostras de água por FAAS

Semana	conc. [ppm]
1	0,00048
2	0,00050
3	0,00051
4	0,00053
5	0,00055
6	0,00058
7	0,10000
8	0,10000
9	0,10000
10	0,10000
11	0,10000

Fonte: Elaborada pelo Autor

A Tabela 27 mostra os resultados referentes às amostras coletadas nos tabuleiros semanalmente 1ª Fase (semana 1 até 6ª) e 2ª fase (semana 7ª até 11ª). Os valores encontrados em cada semana são as médias das concentrações dos 10 frascos de 15 mL retirada dos tabuleiros sob os recipientes. A leitura foi feita por semana, cada semana contem 10 frascos de 15mL.

Houve um aumento da concentração de Pb da 6ª para 7ª semana na água devido a contaminação deste através da presença de resíduos de CRT no solo. Isso foi devido à lixiviação do chumbo presente nos vidros. [10-13]

5.6 AVALIAÇÃO PÓS-COLHEITA DA ALFACE UTILIZANDO O PROGRAMA SISVAR.

Após a colheita foi realizada as avaliações biométricas, que consiste em identificar algumas alterações morfológicas da planta quando esta recebe algum tipo de tratamento. Neste caso a alface foi cultivada com resíduos de CRT com total de 40 repetições sendo que 20 não receberam o resíduo com o objetivo de comparar os impactos que a planta sofreu sendo cultivada na presença de um elemento tóxico. A princípio foi realizada uma avaliação antes da colheita onde foi verificada a quantidade de folhas na planta os decorridos 30 dias. A contagem foi realizada nos dois tratamentos (com resíduo de CRT e sem resíduo de CRT) e também observou se ocorreu alguma alteração na formação das folhas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Pré-avaliação de número de folhas da alface.

Recipiente	Quantidade de folhas (s/CRT)		Quantidade de folhas (c/CRT)	
	A	B	A	B
1	6	9	7	7
2	10	8	9	9
3	8	8	9	13
4	9	8	8	9
5	7	6	9	10
6	9	10	8	7
7	7	8	7	7
8	10	10	11	9
9	7	7	10	8
10	9	9	10	8

Fonte: Elaborada pelo Autor

O SISVAR é programa de análises estatísticas e planejamento de experimentos, desenvolvido pelo o Departamento de Ciências Exatas da Universidade Federal de Lavras, que auxilia na verificação das principais alterações na biometria da planta. O Sisvar utilizando o teste de Tukey que permite testar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos, ou seja, não permite comparar grupos entre si. [59]

Para avaliação os dados pós-colheita foram organizados as seguintes variáveis: TRAT – tratamento com e sem CRT; REP – repetições (recipientes retangulares de polipropileno); NF – número de folhas; DC – diâmetro da cabeça; CPA – comprimento da parte aérea (folhas); CSR – comprimento do sistema radicular (raiz), MFPA – massa fresca da parte aérea; MSPA

– massa seca da parte aérea; MFSR – massa fresca do sistema radicular; MSSR – massa seca do sistema radicular; MFT – massa fresca total; MST – massa seca total; CPA/CSR – relação entre comprimento da parte aérea e comprimento sistema radicular; MSPA/MSSR – relação entre massa seca da parte aérea e massa seca do sistema radicular. Os resultados da avaliação biométrica da alface estão apresentados na tabela 29 e 30

Tabela 29 - Avaliação Biométrica da Alface

Número de folhas (NF), comprimento da parte aérea (CPA), diâmetro cabeça (DC), comprimento do sistema radicular (CSR) de plantas de alface submetidas a solo contaminado com vidro de tubos de raios catódicos (TV e PC).				
TRAT	NF	DC	CPA	CSR
S/CRT	8,2500	13,0250 A	14,0800	13,1450
C/CRT	8,7000	10,8500 B	14,1050	13,2300
Letras distintas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade				

Fonte: Elaborada pelo Autor

De acordo com a tabela 29 não houve alterações nos números de folhas (NF), comprimento parte aérea – folhas (CPA) e comprimento do sistema radicular – raiz (CSR), houve alteração apenas do diâmetro da cabeça, com o tratamento com CRT, onde houve diminuição do diâmetro da cabeça.

Tabela 30 - Avaliação biométrica

Massa fresca da parte aérea (MFPA), Massa seca da parte aérea (MSPA), Massa fresca do sistema radicular (MFSR), Massa seca do sistema radicular (MSSR), massa fresca total (MFT), massa seca total (MST) de plantas de alface submetidas a solo contaminado com vidro de tubos de raios catódicos (TV e PC), Ilha Solteira (SP), 06 de agosto de 2013.								
TRAT	MFPA	MSPA	MFSR	MSSR	MFT	MST	CPA/CSR	MSPA/MSSR
S/CRT	88,5000	5,1250	11,7500	1,3750	100,2500	6,5000	1,1267	3,791675 B
	A	B	B		A	B		
C/CRT	72,8750	6,8750	14,6250	1,2500	87,5000	8,1250	1,0925	5,3750 A
	B	A	A		B	A		
Letras distintas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade								

Fonte: Elaborada pelo Autor

Fazendo comparação das médias, utilizando o SISVAR, algumas características biométricas da alface não sofreram alterações com o tratamento com resíduo de CRT, mas a massa fresca da parte aérea, massa fresca sistema radicular, massa fresca total, massa seca total e a relação entre as massas secas da parte aérea e do sistema radicular cultivada com resíduos sofreram alterações significativas.

Percebeu-se que na parte aérea, a massa fresca cultivada sem resíduo de CRT é consideravelmente maior do que cultivada com resíduo de CRT, mas após secagem que durou 24h com temperatura de 70°C a massa seca cultivada com resíduo de CRT foi maior do que sem CRT, isso reforça os resultados obtidos por FAAS, onde as amostras foram digeridas em forno de micro-ondas para a concentração de chumbo. A massa seca total confirmou que a concentração do chumbo altera o valor da massa da alface.

Nos dois tratamentos investigados aparentemente não houve alterações na aparência da planta e no seu desenvolvimento, mas analisando para as partes aéreas e o sistema radicular, a concentração de chumbo foi consideravelmente alta ocorrendo alterações.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para as amostras vítreas, os dois procedimentos de digestão assistidos por radiação micro-ondas são adequados para a determinação de Pb em vidros de CRT, e o procedimento de extração utilizando-se ultrassom, pode ser apenas utilizado para determinações semi-quantitativas de Pb nesse tipo de amostra. A partir do método 1, digestão assistida por radiação micro-ondas, também foi possível constatar que as amostras de vidro CRT investigadas são consideradas como resíduo tóxico, segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA), ou seja, excedeu ao limite de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. A concentração total de Pb nos CRTs foram $735,52 \pm 6,12 \text{ mg kg}^{-1}$ e $886,61 \pm 5,49 \text{ mg kg}^{-1}$ para a mistura de vidros proveniente do televisor (A) e de computador (B), respectivamente. Para os ensaios de lixiviação cerca de 85% do Pb presente no resíduo foram extraídos das amostras. Os dois métodos investigados para análise do lixiviado por FAAS ou ICP OES foram adequados para determinação de Pb. Os testes lixiviação realizados para os resíduos de CRTs atingiram os valores de Classe I (resíduo perigoso) de acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004.

Os resultados obtidos pela técnica de EDS não foram concordantes com os obtidos por GFAAS. Isto indica que os resultados obtidos por EDS não foram quantitativos. As técnicas de MEV e DRX foram utilizadas para determinação do tamanho de partículas e morfologia da amostra.

As técnicas de FAAS, GFAAS e ICP OES foram adequadas para determinação de chumbo nas amostras vítreas provenientes de CRT.

A análise de Pb em solo e alface utilizando-se os dois procedimentos (digestão e lixiviação) foram concordantes com 95% de confiança quando o teste t Student foi aplicado, indicando que os dois métodos de análises foram adequados para a análise em questão. Os teores de chumbo encontrados na parte aérea e no sistema radicular da alface estavam acima do limite de tolerância de acordo com o decreto da ANVISA nº 55.871, de 26 de março de 1965.

Com a avaliação biométrica realizada após a colheita da alface foi possível concluir que o chumbo acumulado na planta diminui o diâmetro da cabeça (DC) e aumenta a sua massa seca total (MST).

O resultado deste trabalho contribui para os avanços da Política Nacional de Resíduos Sólidos alertando a sociedade os riscos que os Resíduos de Equipamentos Elétricos Eletrônicos oferecem para o meio ambiente e a saúde pública.

REFERÊNCIAS

- [1] DEL GROSSI, A. C. Destinação dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) em Londrina – PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 2., 2011, Londrina: Ibeas, 2011. p. 1-2. Disponível em: <
<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2011/III-014.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2014.
- [2] RESÍDUOS de equipamentos elétricos e eletrônicos: riscos envolvidos. [S.l.: s.n., 200-]. Disponível em:
http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/artigos/residuos_de Equipamentos_eletricos_e_eletronicos.html>. Acesso em: 5 mar. 2013.
- [3] SANTOS, A. F. dos. **Gerenciamento de lâmpadas fluorescentes: minimizando os impactos ambientais**. 2006. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Planejamento e Educação Ambiental)- Universidade Cândido Mendes, Niterói, 2006.
- [4] OLIVEIRA, C. R. de. **Alternativas tecnológicas para o tratamento e reciclagem do lixo de informática**. 2010. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Instituto de Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [5] LIMA, N. M. O. et al. Lixo eletrônico: caracterização do vidro do tubo de raios catódicos de computadores para reciclagem. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6 n. 1, p. 59-62, 2011.
- [6] OLIVEIRA, E. L. B. ; FERON, G.; VEIT, H. M. Leaching of cathode ray tubes as a justification for recycling. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLÓGICAS PARA O MEIO AMBIENTE, 3., 2012, Bento Gonçalves. **Congresso...** Bento Gonçalves: ABES-RS, 2011. p. 1-2.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- ABNT. **NBR 10004: resíduo sólidos: Classificação**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.
- [8] XAVIER, L. H. et al. **Aspectos socioambientais e técnicos da gestão de resíduos de equipamentos eletrônicos**. São Paulo: Cedir, 2012. 41 p.
- [9] CROWE, Dr. M.; ELSER A.; GOPFERT, B.; MERTINS,L.; MEYER, T.; SCHMID, J.; SPILLNER.A.; STROBEL,R. **Waste from electrical and electronic equipment- WEEE: quantities, dangerous substances and treatment methods**. Denmark: EEA European Environment Agency, 2003. Disponível em: <
http://scp.eionet.europa.eu/publications/wp2003_1/wp/WEEE_2003 > Acesso em: 15 mar 2014.
- [10] Rodrigues, A. C.; Figueiredo, P. J. M.; Vilela, R A. G. El Crecimiento de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos fuera de uso: el impacto ambiental que representan. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**, México, v.1, n.1, 2006. Disponível em: <

<http://www.journals.unam.mx/index.php/aidis/issue/view/Vol.%201%2C%20No.%201%2C%202006/showToc> . Acesso em 20 de set. 2013.

- [11] COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho: relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos 2000/0158 (COD) e proposta de diretiva relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos 2000/0159 (COD). **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, n. CE 365, p. 184 – 197, 19. dez. 2000. Disponível em: < <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=OJ:C:2000:365E:TOC>> . Acesso em: 18 Out. 2013.
- [12] PARLAMENTO EUROPEU. Directiva 2002/95/ce do parlamento europeu e do conselho: de 27 de Janeiro de 2003: relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e Electrónicos. **Jornal Oficial da União Europeia**, L 37, p. 19-23, 2003. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0095&from=PT>> . Acesso em: 19 de out. 2013.
- [13] WIJCKMAN, A. **Política integrada de produtos**: desenvolvimento de uma reflexão ambiental centrada no ciclo de vida. [S.l.: s.n.], 2003. Relatório sobre a Comissão das Comunidades Europeias, Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento.). Disponível em: < <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?type=REPORT&reference=A5-2004-0261&language=PT#title2>> . Acesso em: 25 set. 2013.
- [14] SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A.; CADORE, S. Determination of Cd, Cr, Hg and Pb in plastics from waste electrical and electronic equipment by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision–reaction interface technology. **Journal of Hazardous Materials**, Campinas, v. 190, n. 1-3, p. 833-839, 2011.
- [15] DIMITRAKAKIS, E. et al. Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste. **Waste Management**, Chania, v. 29, n. 10, p. 2700-2706, out. 2009.
- [16] MEAR, F.; YOT, P. et al. Characterization of porous glasses prepared from Cathode Ray Tube (CRT). **Powder Technology**, Paris, v. 162, n.1, p. 59 – 63, 2006.
- [17] DODDS, R.E., SMALL, M., SMITH, D.S. Leaded CRT-glass scrap: an alternative to landfilling. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM DIGEST OF TECHNICAL PAPERS-SID, 1994, EUA. **Symposium...** EUA: SID, 1994. p. 901–904.
- [18] SMITH, D.; SMALL, M.; DODDS, R.; AMAGAI, S.; STRONG T. Computer recycling: a case study. **Eng Sci Educ J**, San Diego, v. 5, p. 159–64, 1996.
- [19] MENAD N. Cathode ray tube recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 26, n. 3-4 p. 143–154, 1999.

- [20] HEDEMALM, P.; CARLSSON, P.; PALM, V. **Waste from electric and electronic products:**a survey of the contents of materials and hazardous substances in electric and electronic products. Denmark: Nordic Council of Ministers, 1995. p. 554.
- [21] HEDEMALM, P.; CARLSSON, P.; PALM, V. **Waste from electrical and electronic products: a survey of the contents of materials and hazardous substances in electric and electronic products.** Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 1995. 96 p.
- [22] US EPA. 1986. **Test methods for evaluating solid wastes:** SW-846. 3rd ed. Washington: USEPA, 1986.
- [23] AMBIENTE BRASIL. **Ambiente resíduos:** reciclagem de vidro. Paraná: [s.n.], 2005. Disponível em:
<http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/reciclagem_de_vidro.html>
Acesso em: 17 mar. 2014.
- [24] SATERLAY, A. J.; WILKINS, S. J.; COMPTON, R. G. Towards greener disposal of waste cathode ray tubes via ultrasonically enhanced lead leaching. **Green Chem.**, Oxford v. 3, n. 4, p. 149-155, 2001.
- [25] SULCEK, Z.; POVONDRA, P. **Methods of decomposition in inorganic analysis.** Boca Raton: CRC, 1989. 189 p.
- [26] ABOLLINO, O.; MENTASTI, E.; SAZANI, C.; MODONE, E.; BRAGLIA, M. Determination of zirconium, barium, lanthanum, aluminium, sodium, hafnium and fluoride in fluorzirconate glasses. **Fresenius. J. Anal. Chem.**, Italy, v. 343, p. 482-487, 1992.
- [27] ABOLLINO, O.; BRAGLIA, M.; CONTARDI, M.; DAÍ, G.; MENTASTI, E.; MOSSO, S.; SARZANINI, C. Optical fibres: atomic spectroscopic methods for the determination of fluoride glass composition. **Anal. Chim. Acta**, v. 383, n. 3, p. 243-251, 1998.
- [28] SILVA, C. S. **Análise direta de materiais cerâmicos por técnicas espectro analíticas** Tese (PhD- Departamento de Química)- Faculdade de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [29] ZACHARIADIS, G.; DIMITRAKOUDI, E.; ANTHEMIDIS, A.; STRATIS, J. Optimized microwave-assisted decomposition method for multi-element analysis of glass standard reference material and ancient glass specimens by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Talanta**, Amsterdam, v. 68, p. 1448-1456, 2006.
- [30] BAIRD, C. **Química ambiental.** 2. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- [31] COSTA, L. A. F. Produção e teor de metais pesados em alface adubada com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 5, n. 3, p. 298-302, julho-setembro, 2010.

- [32] BAKER, A. J. M. Metal tolerance. **The New Phytologist**, London, v. 106, n. 1 p. 93-111, 1987.
- [33] VERKLEIJ, J. A. C.; PRAST, J. E. Cadmium tolerance and co-tolerance in *Silene vulgaris* (Moench.) Garcke [= *S. cucubalus* (L.) wilb.]. **The New Phytologist**, London, v. 111, n. 4, p. 637-645, 1989.
- [34] IRETSKAYA, S. N.; CHIEN, S. H. Comparison of cadmium uptake by five different food grain crops grown on three soils of varying pH. **Communications in Soil Science in Plant Analysis**, New York, v. 30, p. 441-448, 1999.
- [35] SIMEONI, L. A.; BRABARICK, K. A.; SABEY, B. R. Effect of a small-scale composting of Sewage ludge on heavy metal availability to plants. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 13, n. 2, p. 264-268, 1984.
- [36] TUZEN, M. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, Tokat, n. 74, p. 289-297, 2003.
- [37] TISCHER, J. C.; SIQUEIRA NETO, M. Avaliação da deficiência de macronutrientes em alface crespa. **Ensaio e Ciências: Ciências biológicas, agrárias e da saúde**, Valinhos, v. 16, n. 2, p. 43-44, 2012.
- [38] SANTOS, I. C. dos; CASALI, V. W. D.; MIRANDA, G. V. Comportamento de dez cultivares de alface adubadas com composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Visoça, MG**, v. 33, n. 2, p. 157-161, 1998.
- [39] VENEZUELA, T. C. **Determinação de contaminantes metálicos (metal tóxico) num solo adubado com composto de lixo em área olerícola no município de Nova Friburgo**. 2001. 79 f. Dissertação (Mestrado)- Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2001.
- [40] MANTOVANI, J.R.; FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; CHIBA, M.K.; BRAZ, L.T. Calagem e adubação com vermicomposto de lixo urbano na produção e nos teores de metais pesados em alface. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 21, n. 3, p. 494-500, 2003.
- [41] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2005. 1124 p.
- [42] KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. de. **Espectrometria de absorção atômica: fundamentos e atomização com chama**. São Paulo: Cena - USP, 2004.
Disponível em: <

http://apostilas.cena.usp.br/moodle/pluginfile.php/925/mod_resource/content/1/AAS%20geral%20parte%201%20revisada.pdf >. Acesso em: 15 maio 2013.

- [43] BROSKA, C. Z. et al. Chumbo em solos às margens de estradas na região metropolitana de Curitiba. **Ciências Agrárias e Ambientais**, Curitiba, v. 8, n. 1, p. 47-53, mar. 2010.
- [44] VANDERCASTEELE, C; BLOCK, C. B. **Modern methods for trace elements determination**. Chichester: John Wiley, 1993. p. 168.
- [45] SETTLE, F. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 1997. 866 p.
- [46] CARR, J. D.; HAGE, D. S. **Química analítica e análise quantitativa**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012. p. 467-468.
- [47] SANTOS, M. C. et al. Determination of toxic elements in plastics from waste electrical and electronic equipment by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, Campinas, v. 81, p. 1781-1787, 2010.
- [48] FAIAL, K et al. **Plasmas em química analítica e preparo de amostras: curso em análise química**. São Paulo: Departamento de Química / UFSCar - VARIAN, 2001.
- [49] ALTUNDAG, H.; TUZEN, M. Comparação de métodos de digestão húmida e seca de micro-ondas para a determinação de vários elementos em algumas amostras de frutos secos por ICP-OES. **Food And Chemical Toxicology**, Sakarya, n. 49, p. 2800-2807, ago. 2011.
- [50] CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia dos materiais, uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 74 p.
- [51] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p.
- [52] KESTENBAC, H. J.; BOTA FILHO, W. J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.
- [53] GOLDSTEIN J. I.; NEWBURY D. E.; ECHIL P; JOY, D. C; ROMIG JUNIOR, A. D; LYMAN, C. E.; FIORI, C; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. New York: Plenum, 1992. 820 p.
- [54] YOT, P. G.; MÉAR, F. O. O. Characterization of lead, barium and strontium leachability from foam glasses elaborated using waste cathode ray-tube glasses. **Journal of Hazardous Materials**, Montpellier, n. 185, p. 236-241, 2011.

- [55] ANDREOLA, F. et al. CRT glass state of the art a case study: recycling in ceramic glazes. **Journal of the European Ceramic Society**, Modena, v.2-3, n. 27, p.1623-1629, 2007.
- [56] ARAUJO, E. B. de. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Carlos, v. 19, n. 3, p. 325-329, set. 1997.
- [57] BRASIL. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre de critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades Antrópicas. Publicado no **Diário Oficial da União**, nº 249, de 30 dez 2009, p. 81-84.
- [58] BRASIL. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Dispõe sobre normas técnicas especiais reguladoras do emprego de aditivos químicos a alimentos. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Anvisa**, Brasília, 1965.
- [59] FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia** Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.