

Universidade de Brasília



**TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS
POTENCIALMENTE POLUIDORES RESULTANTES DA
ATIVIDADE DE RECICLAGEM DE LIXO ELETRÔNICO**

FABIANA DE SOUSA MACHADO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Orientadora: Taís Augusto Pitta Garcia Cotta

TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS POTENCIALMENTE POLUIDORES RESULTANTES DA ATIVIDADE DE RECICLAGEM DE LIXO ELETRÔNICO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado para a obtenção do título de
bacharel do curso de Química
Tecnológica da Universidade de Brasília.

Professora orientadora: Taís Augusto Pitta Garcia Cotta.
Brasília, 2017.

Dedico este trabalho a minha mãe, Ana Machado, quem me criou e sempre esteve ao meu lado.

Agradecimento

Agradeço à minha mãe, Ana, a todo o apoio, amor, suporte desde o início da graduação. Agradeço ao Helber, que nesses 4 anos juntos, sempre esteve ao meu lado e em todas as decisões me apoiando. A eles todo meu amor e obrigada por tudo.

O meu muitíssimo obrigada a minha orientadora Taís Pitta Cotta pela atenção, paciência, tempo, conhecimento e confiança para a realização desse trabalho.

Aos meus colegas e amigos da UnB de 1º/2013, obrigada por cada dia que passei ao lado de vocês.

Agradeço à equipe da Geoquímica, Professor Dr. Jeremie Garnier e os técnicos químicos Myller de Sousa Tonhá e Fernando de Souza Cavalcante, pelo suporte necessário para a leitura das amostras.

Agradeço a DIOXIL Reciclando Tecnologia - Indústria de Manufatura Reversa LTDA.ME e ao Senhor João Batista de Barros, pelo fornecimento das placas de circuito impresso de eletrônicos.

Resumo

Com o crescente consumo de equipamentos eletrônicos e o seu conseqüente descarte, torna-se imprescindível a adoção de métodos para a sua reciclagem e o seu tratamento responsável. Esses cuidados se fazem necessários em razão de os resíduos desses materiais, por serem compostos por metais tóxicos, não podem ser descartados de qualquer maneira. O descarte irregular de equipamentos eletrônicos é prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana. Quando descartados em aterros sanitários, podem poluir as águas e contaminar o lençol freático.

Esses equipamentos obsoletos devem ser coletados de maneira correta, a fim de que seus materiais recicláveis tenham uma destinação adequada, principalmente quanto à extração e à recuperação de metais. Na reciclagem apropriada do lixo eletrônico, é possível recuperar vários metais de interesse econômico, tais como ouro, prata, platina e cobre, por meio do emprego de uma solução deplacante contendo cianeto.

O descarte dos efluentes líquidos gerados nessa atividade, e muitas vezes de forma clandestina, representa um grande risco ao meio ambiente em geral e, por conseqüente, à saúde humana. A ausência de um descarte responsável do cianeto, isto é, o seu despejo sem tratamento de neutralização do seu potencial tóxico, lança no meio ambiente um resíduo perigoso capaz de gerar inúmeros malefícios.

Este trabalho sugere um tratamento desse efluente tóxico, com o propósito de transformá-lo em um composto menos tóxico.

Lista de Figuras

Figura 1. Descarte de lixo eletrônico.

Figura 2. Placas fragmentadas.

Figura 3. Filtrado de NaOH.

Figura 4. Eletrodo de íon seletivo.

Figura 5. Placa com todos os seus componentes.

Figura 6. Lixiviação com água régia.

Figura 7. Produto resultante da titulação.

Figura 8. Curva de calibração.

Figura 9. Tratamento dos resíduos líquidos do TCC com H₂O₂.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição de resíduos eletroeletrônico em relação ao peso.

Tabela 2. Sustâncias utilizadas nos EEE e seus riscos.

Tabela 3. Concentração de cianeto nas legislações.

Tabela 4. Materiais e equipamentos utilizados.

Tabela 5. Resultados da absorção atômica.

Tabela 6. Resultado final da concentração de CN⁻ livre.

Lista de Abreviaturas

AgNO₃ – Nitrato de prata

CN⁻ – Cianeto

CNO⁻ – Cianato

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EEE – Equipamentos eletroeletrônicos

FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente

HCl – Ácido clorídrico

HNO₃ – Ácido nítrico

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

KCN – Cianeto de potássio

mL – Mililitro

mV – Milivolt

NaOH – Hidróxido de sódio

ONU – Organização das Nações Unidas

PBB – Polibromomibifenilo

PBDE – Éter de difenilo polibromato

PCI – Placa de circuito impresso

ppm – Parte por milhão

REEE – Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos

Sumário

1. Introdução	11
1.1 Resíduos Elétricos e Eletrônicos	11
1.2 Reciclagem de PCI	13
1.3 Legislação.....	14
2. Tratamento de Cianeto.....	16
2.1 Deplacante.....	16
2.2 Cianeto.....	16
2.3 Métodos para Tratamento de Resíduos de Cianeto	17
2.3.1 Carvão Ativado	17
2.3.2 Acidificação, Volatilização e Reneutralização.....	17
2.3.3 Oxidação com Peróxido de Hidrogênio	18
3. Objetivos	19
4. Materiais e Métodos	20
4.1 Produtos Utilizados	20
4.2 Tratamento PCI.....	20
4.2.1 Etapa 1: Fragmentação das placas	20
4.2.2 Etapa 2: Tratamento com NaOH 6 molL ⁻¹	21
4.2.3 Etapa 3: Tratamento com HCl 6 molL ⁻¹	21
4.2.4 Etapa 4: Tratamento com água régia HCl + HNO ₃ concentrados 3:1 v/v .	21
4.2.5 Etapa 5: Leitura no absorção atômica	21
4.3 Determinação de Cianeto	22
4.3.1 Titulação com AgNO ₃ 1 molL ⁻¹	22
4.3.2 Determinação potenciometria usando eletrodo de íon seletivo.	22
4.4 Tratamento com H ₂ O ₂	22
5. Resultado e Discussão.....	23
5.1 Tratamento com a solução de NaOH.....	23
5.2 Lixiviação com HCl	23
5.3 Lixiviação com Água Régia.....	24
5.4 Resultados do Absorção Atômica	24
5.5 Titulação	24
5.5.1 Deplacante Original	24

5.5.2 Deplacante Usado	25
5.6 Resultado com Eletrodo de Íon Seletivo	25
5.6.1 Deplacante Original	26
5.6.2 Deplacante Usado	26
5.7 Tratamento com Peróxido de Hidrogênio.....	26
6. Conclusão	28
7. Referências Bibliográficas.....	29

1. Introdução

1.1 Resíduos Elétricos e Eletrônicos

Atualmente, é cada vez maior o consumo de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) mais modernos, cuja vida útil não é extensa, de modo a aumentar a quantidade lixo eletroeletrônico. A Organização das Nações Unidas (ONU) estima que até o final do ano de 2017, o mundo terá 50 milhões de toneladas de lixo eletrônico.¹

O Brasil é o 5º maior mercado consumidor de telefonia celular e internet. O Brasil é país emergente que apresenta o maior volume de lixo eletrônico por pessoa/ano. Apesar dessa posição desconfortável, ainda não dispõe de estratégias para lidar satisfatoriamente com os resíduos e nem tecnologia para sua reciclagem. Com efeito, ilustra a carência de políticas públicas apropriadas nesse setor, o fato de a reciclagem ainda não ser uma prática rotineira dos cidadãos em geral.²



Figura 1. Descarte de lixo eletrônico
Fonte: Greenpeace e Harmony Foundation

O lixo eletrônico é um sério problema ambiental e, com o constante avanço da tecnologia, quantidades ainda maiores são geradas. Os caminhos percorridos pelo lixo eletrônico no Brasil ainda são pouco conhecidos, mas o processo de reciclagem é crescente.³

Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) apresentam em sua composição metais com alto valor agregado. Nas placas de circuito impresso, utilizam-se metais, como ouro em quantidades superiores à encontrada nas fontes naturais.⁴ Na tabela 1, mostra-se a composição geral dos resíduos eletroeletrônicos.³

Tabela 1. Composição de resíduos eletroeletrônico em relação ao peso³

Composição	% em peso
Ferro e aço	47,9
Plástico sem retardante de chama	15,3
Cobre	7,0
Vidro	5,4
Plástico com retardante de chama	5,3
Alumínio	4,7
Placas de circuito impresso	3,1
Metais não ferrosos	1,0
Outros	10,1

A porcentagem pode variar de acordo com o equipamento, se é linha branca (geladeira, fogão, lavadora e micro-ondas) ou linha marrom (televisão e aparelhos de som e DVD).³ A multiplicidade de todos esses elementos é justificada pelas diversas funções necessárias para o funcionamento do equipamento. Isso ocorre porque devem ser consideradas as propriedades físicas, químicas e mecânicas, a fim de avaliar a resistência mecânica, condutividade elétrica e retardação para chamas.⁵

O lixo eletrônico descartado de maneira incorreta representa um volume de resíduo sólido que mais tem crescido todo o mundo.⁶ A vida útil de um celular tem sido, em regra, de aproximadamente um ano, seja pelo mal funcionamento, seja pelo avanço da tecnologia. A massa de um telefone celular é aproximadamente de 100 gramas. A quantidade é tamanha que se estima que, quando são descartados em aterros, chegam a pesar 10.000 toneladas.⁷ Após chegarem aos aterros, ainda podem contaminar a água do lençol freático, água esta que pode servir para a agricultura e consumo humano.⁸ É estimado que apenas 11% de todo o lixo eletrônico é reciclado em todo o mundo.⁸

Os REEE possuem alguns metais que são perigosos, como, cádmio, chumbo, mercúrio e retardadores de chama como éter de difenilo polibromato (PBDE) e polibromomibifenilo (PBB) que não podem ser descartados de qualquer forma. Na tabela 2, estão exemplificados os metais e o risco associado a saúde humana.⁸

Tabela 2. Sustâncias utilizadas nos EEE e seus riscos^{6;8}

Material	Localização	Efeito adverso a Saúde
Mercúrio	Computadores, monitores e TV de plasma	Danos no cérebro, fígado e estômago
Cádmio	Computadores, monitores de tubo e baterias de laptops	Envenenamento, problemas nos ossos, rins, pulmões e agente cancerígeno
Arsênio	Celulares	Podem causar câncer no pulmão, doenças de pele, prejudicar o sistema nervoso, cardiovascular e respiratório

Berílio	Computadores e celulares	Causa câncer no pulmão
Retardantes de chamas	Usados para prevenir incêndio em diversos eletrônicos	Problemas hormonais, no sistema nervoso e reprodutivo
Chumbo	Computador, celular e televisão	Causa danos ao sistema nervoso, sanguíneo, tremores musculares e hiperatividade
Bário	Lâmpadas fluorescentes e tubos	Edema cerebral, fraqueza muscular, danos no coração, fígado e baço
PVC	Usados para isolar correntes	Se inalado, pode causar problemas respiratórios

Todos os materiais listados acima são capazes de gerar contaminação por inalação e ingestão.⁶

1.2 Reciclagem de PCI

Os métodos de tratamento de REEE são divididos em três etapas: pré-tratamento, separação/concentração e refino mecânico/químico.³

- O pré-tratamento/desmontagem – é basicamente a separação e análise passíveis de recuperação ou a separação de metais tóxicos à saúde.
- Separação/concentração – consiste na utilização de processos mecânicos e físicos para a recuperação dos metais.
- Refino – última etapa, a qual consiste na recuperação dos metais. Normalmente, é utilizado deplacante para a recuperação.

Esses processos podem ser utilizados isoladamente ou em conjunto.

O tratamento mecânico apresenta três etapas:³

- Cominuição – fragmentação das placas, a redução das placas para facilitar o tratamento.
- Classificação – processo junto com a trituração a fim de classificar o material pelo tamanho.
- Separação – são utilizados os métodos gravimétricos, eletrostática e magnéticos para a separação da parte metálica dos plásticos e cerâmicas.

Os tratamentos químicos são divididos em:³

- Pirometria – utiliza-se do princípio térmico para a recuperação, com temperaturas variando em torno de 200°C, mas podendo ser superiores a 1000°C. Entretanto, apresentam pontos negativos, tais como: um gasto elevado, com a consequente diminuição da margem de lucro; perda de

metais pela volatilização de seu cloretos; e a agravante ambiental relativa à liberação de gases tóxicos.

- Hidrometalurgia – apresenta processos químicos com alta eficiência, baixo nível de emissão de poluentes, entretanto há geração de resíduos tóxicos.
- Eletrometalurgia – processo de redução induzido por uma corrente elétrica, apresentando a eletrodeposição dos metais em forma pura no catodo.
- Biometalurgia – utilização de microrganismos no processo de lixiviação sendo cultivado junto à PCI. Processo com baixo custo e não poluente.

O tratamento mecânico é menos agressivo à saúde e ao meio ambiente em comparação com o tratamento químico por gerar menos resíduos contaminantes.⁴

1.3 Legislação

Segundo a Lei 12.305/2010, norma regulatória da Política Nacional de Resíduos Sólidos, há exigência de adoção de procedimentos de controle de resíduos sólidos, em especial os eletroeletrônicos:

Art. 33. São obrigados a estruturar e implementar sistema de logística reversa, mediante o retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de:

(...)

VI – produtos eletroeletrônicos e seus componentes.⁹

Logística reversa é considerada um instrumento de desenvolvimento econômico e social. Trata-se da coleta e da restituição dos recursos sólidos empregados na atividade produtiva para reaproveitamento em sua cadeia produtiva. A reciclagem, em geral, visa a aumentar a vida útil dos materiais que, geralmente, voltam a gerar valor comercial. Visa também a minimizar o impacto do descarte de resíduos de toda ordem, a fim de não agredir o meio ambiente.⁹

Ainda no Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por intermédio da Resolução 257/1999, instituiu normas para a destinação correta de pilhas e baterias. Entre essas normas, definiu-se que os seus fabricantes se responsabilizariam pela coleta do material descartado, sob pena de responsabilização administrativa, nos termos do art. 16 da resolução em apreço.¹⁰ Apesar da resolução, de 1999 a 2010, nenhuma empresa foi obrigada a praticar a logística reversa. Além disso, o descarte desses materiais em lixos comuns manteve-se como prática comum. A rigor, até então, ainda não existia marco legal para o descarte de resíduos sólidos no País.¹¹

Todo cidadão consciencioso de seus deveres para com o meio ambiente deveria sempre pensar nos três erres da sustentabilidade: reduzir, reutilizar e reciclar. Assim, ao consumir e após consumir, deveria pensar dessa forma. E, antes de consumir, deveria pensar em não gerar resíduos.⁹

2. Tratamento de Cianeto

2.1 Deplacante

O deplacante é amplamente utilizado para a remoção de metais. É encontrado em soluções para a recuperação de metais em placas de circuito impresso. Em sua composição possui cianeto (CN⁻).

2.2 Cianeto

O cianeto pode ser encontrado naturalmente em alimentos e plantas e são produzidos por algumas algas, fungos e bactérias. Ele também pode ser encontrado em alimentos devido ao despejo de resíduos industriais que processam os alimentos.^{12;13}

O CN⁻ é tóxico, pois ele bloqueia o transporte de oxigênio no metabolismo. Ele pode ser absorvido por inalação e ingestão. Quando ingressa no corpo, ele rapidamente é destruído, mas afeta processos vitais e órgãos, a ponto de provocar colapso nos sistemas respiratório e cardíacos e danos cerebrais graves, podendo levar o indivíduo afetado a óbito.^{12;13}

A ONU prevê que o bem mais precioso do século XXI vai ser a água. Um dos principais agentes poluidores dos recursos hídricos é o cianeto. Entre os principais processos produtivos geradores de poluição dessa espécie estão a mineração, a indústria química. E entre os principais processos de eliminação de resíduos sólidos e líquidos, as estações de tratamento de água e queima de lixo nos aterros sanitários.¹³

Dada a sua lesividade, é fundamental que se tomem medidas efetivas para o seu controle, sob pena de causar graves e irreparáveis prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana. Eis o motivo pelo qual este trabalho pode contribuir positivamente tanto para o debate sobre essa forma de poluição, quanto para o seu combate efetivo por meio de um método de reciclagem em que se adotam procedimentos químicos.

O CN⁻ é utilizado nas soluções deplacantes para a extração de metais em PCI, principalmente nas atividades informais. Em seguida, é diretamente despejado nos esgotos e, por conseguinte, contaminam fontes de recursos hídricos.

2.3 Métodos para Tratamento de Resíduos de Cianeto

Os resíduos líquidos contendo CN^- devem ser tratados antes de serem descartados afim de não contaminar o meio ambiente bem como atender as legislações vigentes.¹⁴

Tabela 3. Concentração de cianeto nas legislações

Legislação	Concentração Máxima de CN^- livre (mgL^{-1})
CONAMA 430/2011 ¹⁵	0,2
Decreto nº 8.468/1976 ¹⁶	0,2
FEEMA NT-202.R10 ¹⁷	0,2

Alguns parâmetros devem ser observados para a escolha da técnica a ser utilizada no tratamento do cianeto, por exemplo:¹⁴

- Concentração e composição do efluente;
- Características físicas e químicas do efluente;
- Qualidade final desejada e limites impostos pelas legislações;
- Custo;

Com base nesses critérios, mostra-se necessário o conhecimento de que métodos se adéquem a cada caso.

A seguir são citados os métodos empregados no tratamento do cianeto.

2.3.1 Carvão Ativado

O carvão ativado apresenta-se de duas maneiras em solução cianídricas, a saber: 1) provedor de um sítio ativo para a adsorção; e 2) catalisador da oxidação.¹⁴

Com o carvão ativo, é possível adsorver até 5 mg de CN^- /g de carvão em solução. Com a presença de um catalisador, por exemplo, como o cobre, a quantidade pode aumentar cinco vezes, ou seja, 25 mg de CN^- /g de carvão. A recuperação do cianeto é em solução com força iônica baixa e altas temperaturas. Para uma remoção mais eficiente, o cianeto deve estar presente em complexos metálicos tais como zinco, cobre e níquel.¹⁴

2.3.2 Acidificação, Volatilização e Reneutralização

Um processo desenvolvido entre 1930 e 1945 utilizado para a redução do consumo de cianeto, mas se tornou um método de detoxificação.¹⁴

Inicialmente, o pH da solução de cianeto deve ser reduzido para valores abaixo de 2,0. Nesse momento, quase 100% do cianeto está na forma de cianeto de hidrogênio (HCN). Devido ao deslocamento para formação do HCN, os complexos ciano-metálicos presentes na solução se dissociam, liberando cianeto livre e íons metálicos. A solução resultante passa através de um sistema de aeração fornecendo uma área superficial para promover a volatilização. Posteriormente, o pH da solução de cianeto é ajustado entre 9,0-10,5. Por filtração, podem ser removidas as espécies metálicas. A fase gasosa é arrastada por um fluxo de ar e passa por colunas por meio das quais o HCN é absorvido por uma solução cáustica gerando íons cianeto, que são reciclados no processo.¹⁴

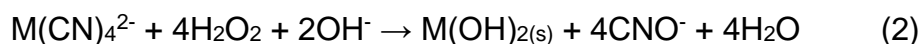
A eficiência varia por volta de 50 a 85%. A concentração encontrada é menos que 150 mgL⁻¹. Ainda assim, esse processo apresenta concentrações maiores que as permitidas em lei.¹⁴

2.3.3 Oxidação com Peróxido de Hidrogênio

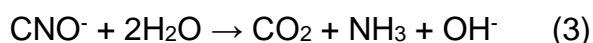
O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é utilizado para o tratamento de resíduos de cianeto, gerando o íon cianato (CNO⁻), segundo a reação de oxidação a seguir:¹⁴



O pH da reação é aproximadamente 10 e não é necessário um controle rigoroso. Os complexos são oxidados e liberam metais para a precipitação.¹⁴



O CNO⁻, por ser 1000 vezes menos tóxico em comparação ao cianeto, pode ser descartado ou pode-se fazer uma hidrólise a fim de eliminá-lo.¹⁴



A reação de oxidação é lenta.¹² Uma vantagem a ser considerada é por apresentar uma operação simples.

3. Objetivos

O projeto tem como objetivo simular, em laboratório, o processo de extração de metais resultantes da atividade de reciclagem de lixo eletrônico utilizando solução deplacante, à base de cianeto, e propor possíveis tratamentos com o objetivo deliberado de reduzir a toxicidade do efluente para o adequado descarte.

4. Materiais e Métodos

4.1 Produtos Utilizados

A seguir serão descritos os equipamentos, reagentes e produtos utilizados para a confecção deste trabalho. A tabela 4 dispõe os materiais utilizados.

Tabela 4. Matérias e equipamentos utilizados

Materiais / Equipamentos	Registro
Água destilada	-
Hidróxido de sódio (NaOH)	Vetec
Ácido clorídrico (HCl)	Vetec
Ácido nítrico (HNO ₃)	Vetec
Cianeto de potássio (KCN)	Reagen
Nitrato de prata (AgNO ₃)	P. A. Synth
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	Dinâmica
Deplacante AU GL	GLGA
Placa de circuito impresso (PCI)	Várias marcas
Agitador magnético	Thermolyne
Espectrofotômetro de Absorção atômica	PerkinElmerAnalyst 200
Pipetas volumétricas de 3 mL	-
Pipetas de pistão	-
Bureta	-
pHmento	HannaInstruments – HI 4521
Eletrodo seletivo para íons CN ⁻¹	HannaInstruments – HI 4109

4.2 Tratamento PCI

4.2.1 Etapa 1: Fragmentação das placas

Ao receber as PCI, foram retirados os capacitores e alumínio de forma manual. Após a sua retirada,, com o auxílio de um alicate, foram fragmentados. As placas foram fornecidas pela empresa DIOXIL – Indústria de Manufatura Reversa Ltda. A massa utilizada de PCI foi 97,432g.



Figura 2. Placas fragmentadas

4.2.2 Etapa 2: Tratamento com NaOH 6 molL⁻¹

As placas foram colocadas em béqueres, dentro dos quais se adicionou 1 litro da solução de NaOH, até as placas ficarem submersas. Após a submersão, as placas foram submetidas à agitação magnética a 60°C por 4 horas. Após esse intervalo, as placas foram lavadas com água corrente e depois secadas naturalmente. A solução foi filtrada.

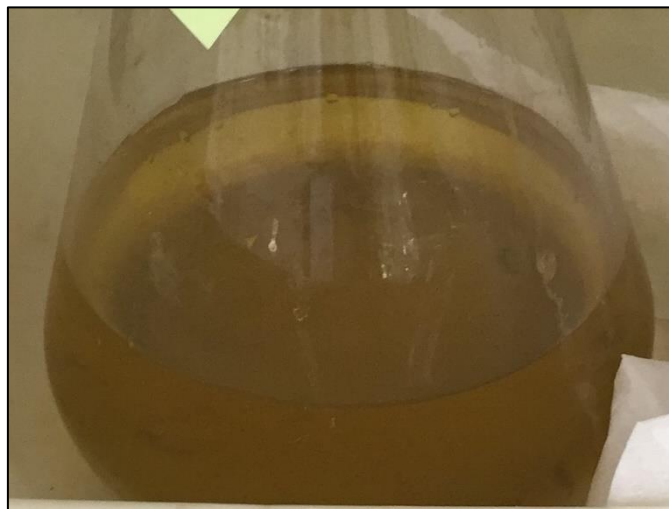


Figura 3. Filtrado de NaOH

4.2.3 Etapa 3: Tratamento com HCl 6 molL⁻¹

Em um béquer, foram adicionadas as placas secas, provenientes do item 4.2.2 e 500 mL da solução. A seguir, foram colocadas sob agitação por 4 horas a 60°C. Em seguida, as placas foram lavadas com água corrente e deixadas para secar. A solução foi filtrada.

4.2.4 Etapa 4: Tratamento com água régia HCl + HNO₃ concentrados 3:1 v/v

As placas da etapa 4.2.3 foram tratadas com 500 mL de água régia, ficando sob agitação por 4 horas a 60°C. Em seguida, as placas foram lavadas e secas. A solução foi filtrada.

4.2.5 Etapa 5: Leitura no absorção atômica

Durante as etapas 3, e 4, foi reservada uma alíquota da amostra líquida, depois de filtrada, para determinar o teor de metais por espectroscopia de absorção atômica. Durante o processo de filtração, ficou um pouco de sólido suspenso do próprio papel utilizado para a filtração. Como no equipamento não pode haver nenhum tipo de material sólido, fez-se a centrifugação a fim de fazer as análises.

4.3 Determinação de Cianeto

A determinação do teor de cianeto foi realizada por dois métodos: titulação com nitrato de prata e por potenciometria usando eletrodo de íon seletivo para CN^- .

4.3.1 Titulação com AgNO_3 1 molL⁻¹

Amostras das soluções deplacante original e da usada foram tituladas com AgNO_3 , para determinar o teor inicial e final de CN^- .

4.3.2 Determinação potenciometria usando eletrodo de íon seletivo.

As determinações de cianeto foram realizadas por meio de curva de calibração. A partir de uma solução estoque de KCN de 0,1 molL⁻¹, foram preparadas as soluções de 0,0005 molL⁻¹, 0,001 molL⁻¹, 0,0015 molL⁻¹, 0,002 molL⁻¹ e 0,0025 molL⁻¹. As soluções foram lidas no pHmetro com um eletrodo de íon seletivo para cianeto.



Figura 4. Eletrodo de íon seletivo

4.4 Tratamento com H_2O_2

Como citado na secção 2.3.3, é necessário um tratamento para a redução de cianeto livre em solução. Então, é feito um tratamento com peróxido de hidrogênio.

5. Resultado e Discussão

5.1 Tratamento com a solução de NaOH

Após as PCI serem retiradas do erlenmeyer contendo a solução de NaOH, elas apresentavam uma coloração marrom turva. Nessa etapa, foram removidos os retardantes de chama e a resina que recobre toda a placa. Tornaram-se bem visíveis na solução os pedaços da resina. A placa sem resina apresentava um aspecto fosco, e as partes de sua superfície onde havia cobre ficaram com um brilho característico do metal.

A retirada da resina que recobre toda a PCI é importante no processo de extração dos metais já que a resina dificulta o contato dos metais com a solução deplacante.

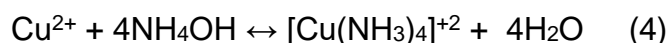
5.2 Lixiviação com HCl

Após o termino da lixiviação a solução apresentava-se turva e com uma coloração marrom clara. Apresentado sólidos em suspensão, provavelmente resíduos provenientes de capacitores que não foram retirados da placa.



Figura 5. Placa com todos os seus componentes

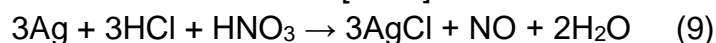
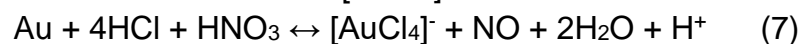
Nessa etapa podem ser recuperados metais, como, cobre e níquel. Para a recuperação a solução ácida é convertida em hidróxido de amônio 15 molL^{-1} .



O cobre pode ser isolado com a adição de sulfeto de sódio, mas é um reagente tóxico. Entretanto, o cobre poderá ser extraído na lixiviação com água régia. O níquel é precipitado com a adição de NaOH.

5.3 Lixiviação com Água Régia

Nessa etapa a água régia dissolve o cobre, ouro, platina e prata:³



A solução resultante da lixiviação com água régia possui uma coloração verde.



Figura 6. Lixiviação com água régia

5.4 Resultados do Absorção Atômica

As amostras foram lidas na absorção atômica e só foi possível, por limitações instrumentais, obter os teores para cobre, ferro e zinco.

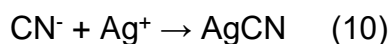
Tabela 5. Resultados da absorção atômica

	Cobre (ppm)	Ferro (ppm)	Zinco (ppm)
HCl	8,38	15,81	3,53
Água régia	9,39	15,74	3,57

5.5 Titulação

5.5.1 Deplacante Original

O teor de cianeto na solução deplacante original (sem uso) de coloração amarela clara (figura 7. a), determinado pela titulação com AgNO_3 , foi de $0,1 \text{ molL}^{-1}$. A figura 7. b, apresenta o precipitado branco de cianeto de prata proveniente da reação:



5.5.2 Deplacante Usado

A solução deplacante usada, apresentava uma coloração amarela escura. Na primeira gota do titulante ocorreu precipitação de precipitado preto, figura 7. c.

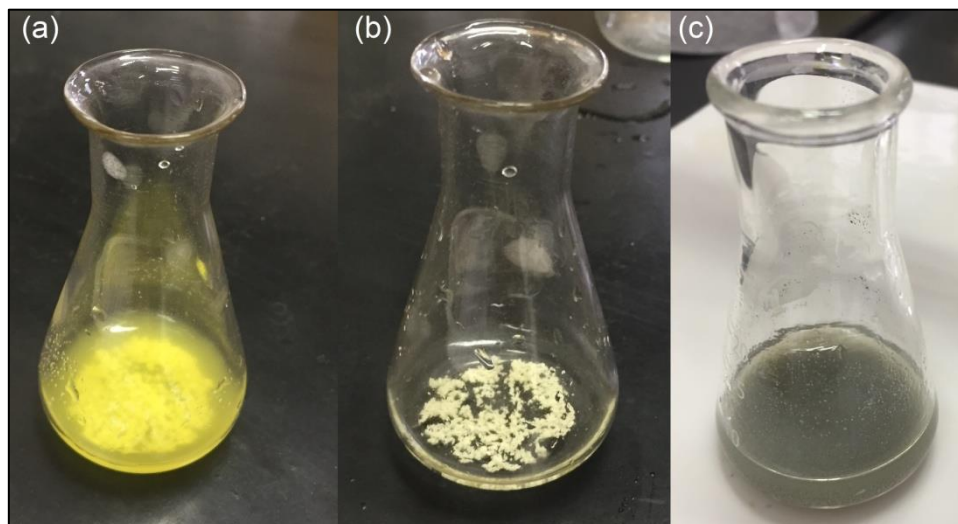


Figura 7. Produto resultante da titulação: a) Titulação da solução deplacante; b) Precipitado de AgCN; c) Titulação da solução deplacante usada;

5.6 Resultado com Eletrodo de Íon Seletivo

Os valores de potencial medidos, em milivolt (mv), com o eletrodo de íon seletivo. As medidas negativas possuem cianeto em solução enquanto o potencial positivo indica que a solução está livre de cianeto. Para linearizar a curva, segundo o método, utilizando eletrodo seletivo, as concentrações foram convertidas para $-\log [\text{CN}^-]$.¹⁸

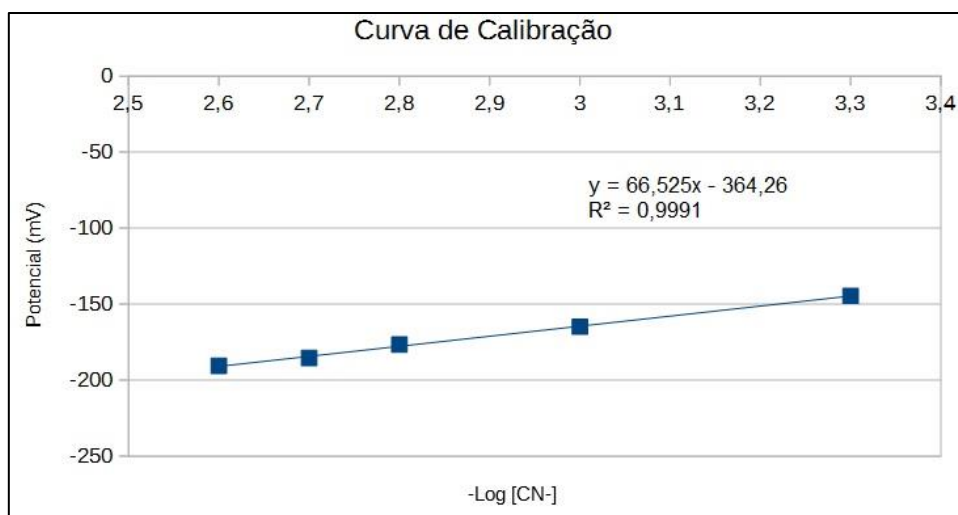


Figura 8. Curva de calibração

5.6.1 Deplacante Original

Como a concentração prévia de CN^- , determinada pela titulação, foi muito superior a concentração máxima permitida para a leitura com o eletrodo seletivo, foi realizada uma diluição de 100 vezes para possibilitar a leitura do valor de cianeto da amostra, por meio da potenciometria.

O valor da concentração de cianeto encontrado foi de $0,08 \text{ molL}^{-1}$.

Tanto pela potenciometria, como pela titulação, os valores de cianeto na solução deplacante sem uso, foram bem acima da concentração permitida pela legislação, $0,2 \text{ mgL}^{-1}$ para ser descartado nas redes fluviais.

5.6.2 Deplacante Usado

A concentração de cianeto na solução deplacante usada é menor que na solução de deplacante original, pois com o uso da solução extratora (deplacante), os metais são complexados com o CN^- , diminuindo assim, a concentração de cianeto livre na solução.

Foi feita uma diluição de 50 vezes, e o valor da concentração de cianeto encontrado foi de $4,6 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$.

Tabela 6. Resultado final de concentração de CN^- livre

Método	Deplacante Original (em mgL^{-1})	Deplacante Usado (em mgL^{-1})
Titulação	2.601,7	-*
Eletrodo de Íon Seletivo	2.081,4	119,7

*não determinado.

5.7 Tratamento com Peróxido de Hidrogênio

A solução deplacante usada neste tipo de atividade, após extrair os metais, até a saturação de sua capacidade de complexar os metais, é submetida a uma etapa de liberação dos metais nos complexos com cianeto. A solução resultante é então descartada. Estas soluções contem concentrações de cianeto acima da permitida em lei.

Estes efluentes líquidos podem ser tratados com água oxigenada conforme a reação descrita em 1 (secção 2.3.3), transformando o cianeto para cianato e assim, atendendo a legislação.

Todos os resíduos líquidos dessa pesquisa foram coletados e tratados com H_2O_2 . A figura 8 mostra a reação do deplacante com a água oxigenada.

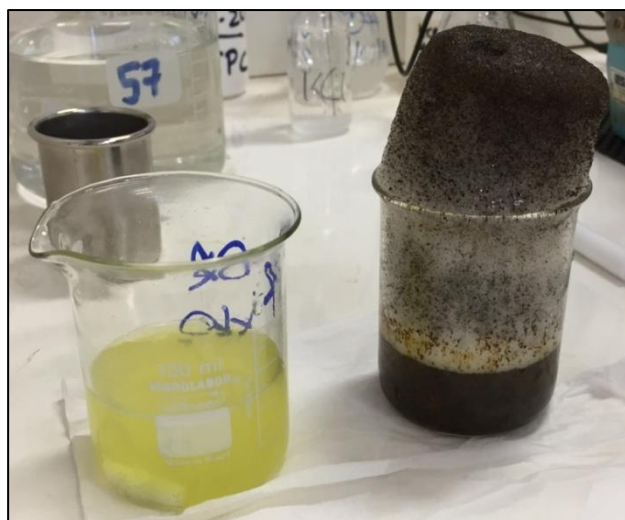


Figura 9. Tratamento dos resíduos líquidos do TCC com H_2O_2 . A esquerda, béquer com a solução deplacante original. A direita, béquer com a solução deplacante usada.

Foram realizadas leituras dos resíduos tratados com H_2O_2 em função do tempo. Após 10 minutos da adição do peróxido, os valores de potencial ficaram positivos. As amostras foram também lidas após 24 e 48 horas, mantendo os valores positivos de mV.

Com este tratamento, o cianeto foi eliminado dos resíduos líquidos gerados no laboratório nesta pesquisa.

Esse método de tratamento é simples e de baixo custo, podendo ser utilizado por empresas que geram esses resíduos visando o descarte ambientalmente correto.

6. Conclusão

Neste estudo, as PCIs foram submetidas ao processo de extração de metais, utilizando a solução deplacante amplamente adotada pelos recicladores, simulando a geração do efluente líquido resultante da atividade. Este tipo de solução contém cianeto para complexar/extrair os metais de interesse econômico e, após sua utilização, o efluente mantém elevados teores deste íon venenoso.

Devido a esta periculosidade, este tipo de efluente requer um tratamento visando diminuir seu potencial tóxico/polvente bem como adequá-lo a legislação. Especificamente, a remoção do cianeto. Assim, o tratamento com peróxido de hidrogênio, que oxidou o cianeto para cianato, foi testado e a redução se mostrou eficiente. Os teores de cianeto nos resíduos/efluentes foram completamente eliminados, adequando-os à legislação.

O método por peróxido de hidrogênio mostrou-se muito eficaz, de simples utilização e, com baixo custo. Pode ser usado, tanto, por empresas de grande ou pequeno porte que produzem tais resíduos e por outros ainda que informais na atividade.

7. Referências Bibliográficas

1. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/onu-preve-que-mundo-tera-50-milhoes-de-toneladas-de-lixo-eletronico-em-2017/> Acessado 07/10/2017.
2. Almeida, M.A.; Papandrea, P.J.; Carnevali, M.; Andrade, A.X.; Correa, F.P.V.; Andrade, M,R,M.; Destinação do Lixo Eletrônico: Impactos Ambientais Causados Pelos Resíduos Tecnológicos. E-Locução/ Revista Científica da FAEX. Edição 07 – ano 4 – 2015.
3. Moraes, V.T.; Recuperação de Metais a Partir do Processamento Mecânico e Hidrometálico de Placas de Circuito Impresso de Celulares Obsoletos (Tese Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.
4. Júnior, S.S.H; Moura, F.P.; Correa, R.S.; Afonso, J.C.; Vianna, C.A.; Mantovano, J.L. Processamento de Placas de Circuito Impresso de Equipamentos Eletroeletrônicos de Pequeno Porte. Química Nova, Vol. 36, No 4, 570-576, 2013.
5. Ribeiro, F.D., Silve, S.S.; Lixo Eletrônico: Estudo Sobre a Atuação do Lixo Eletroeletrônico na Cidade de Uruaçu. Revista Fasem Ciências. Vol. 2 n.2, jul.-dez. P 61-81, 2012.
6. Silva, J.R.N.; Lixo Eletrônico: Um Estudo de Responsabilidade Ambiental no Contexto do Instituto de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas. I Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. 21 a 24 de novembro de 2010 – Buru/SP.
7. Bertoul, D.A.; Veit, H. e Bernardes, A.M.; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S. Resíduos Urbanos Tecnológicos – Desafios e Tendências. Revista Metalúrgicas e Metais. V. 61, n 554, p 167 - 170, 2005.
8. Rocha. A.C.; Ceretta, G.F.; Carvalho, A.P.; Lixo Eletrônico – Um Desafio Para a Gestão Ambiental. Revista Tecnoeng. 2ª Edição vol. I Jul – Dez, p 35 – 49, 2010.
9. Brasil, Lei Federal 12.305/2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos), 02/08/2010, Diário Oficial da União, 03/08/2010.
10. Brasil, Resolução CONAMA nº 257, de 30 de junho de 1999. Dispõe sobre o descarte e gerenciamento ambientalmente adequando de pilhas e baterias usadas que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos. Publicada no DOU de 22 de julho de 1999.
11. Del Grossi, A.C.; Destinação dos Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) em Londrina –PR. II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2011.
12. Souza, J.S.; Estudo da Viabilidade da Cromatográfica Iônica frente a Outros Métodos Para Determinação de Cianeto em Água Potável (Trabalho de Conclusão de Curso); Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2013.

13. Dutra, A.J.B.; Sobral. L.G.S.; Lemos, F.A.; Santos, F.H.S.; O Processo Eletroquímico Como Alternativas Para o Tratamento de Efluentes Cianídricos. Rem: Revista Escola de Minas, vol.55 n°4, p.267-271. Ouro Preto Oct./Dic. 2002.
14. Schneider, I.L.; Modi Alternativo de Tratamento de Efluentes com Presença de Cianeto (Trabalho de Conclusão de Curso); Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2009.
15. Brasil, Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Publicada no DOU n° 92, de 16 de maio de 2011.
16. Brasil, Decreto n° 8.468, de 8 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei n. 997, de 31 de maio de 1976, que dispões sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente.
17. Brasil, NT-202. R-10 – Critérios e Padrões Para Lançamento de Efluentes Líquidos. Aprovada pela Deliberação CECA n° 1007, de 04 de dezembro de 1986. Publicada do DOERJ de 12 de dezembro de 1986.
18. Hanna Instruments, Instructions Manual; HI 4009, HI 4109. Cyanide Ion Selective Electrode.