

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



Leticia de Freitas Pereira

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS EM RESÍDUOS DE PILHA DE
Zn-C E ALCALINA UTILIZANDO ESQUEMA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL**

Rio de Janeiro

2019

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



Leticia de Freitas Pereira

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS EM RESÍDUOS DE PILHA DE
Zn-C E ALCALINA UTILIZANDO ESQUEMA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL**

Trabalho de conclusão do curso
Química com atribuições tecnológicas do
instituto de Química, Centro de Ciências
Matemáticas e da Natureza, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos para a conclusão da graduação em
Química.

Orientadoras: Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Jéssica Frontino Paulino

Rio de Janeiro

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe por ter me ensinado o valor do conhecimento. Te amo incondicionalmente.

Ao meu namorado Marcius Yago por ser meu amigo e me dar apoio nos momentos que eu preciso mesmo com toda a distância que nos separa.

As minhas queridas orientadoras Fernanda Veronesi e Jéssica Paulino pelo conhecimento compartilhado e por terem me dado apoio no momento mais importante da minha vida. Foi um privilégio poder aprender com vocês. Sem dúvida vocês foram a minha melhor escolha na graduação. Serei eternamente grata por tudo.

As minhas amadas amigas Ariana Liporace e Daniela Ramos com as quais eu compartilhei os melhores e piores momentos dessa jornada. Vocês transformaram dias de angústia em dias de esperança, dias de tristeza em dias de alegria. Sou muito grata pela amizade de vocês. O caminho até aqui não seria o mesmo sem a presença de vocês na minha vida. Amo vocês.

À Júlia Concordido, aluna de iniciação científica deste trabalho, que ao longo desse projeto se tornou uma verdadeira amiga. Muito obrigada por ter compartilhado seus conhecimentos comigo e me dado apoio sempre que eu precisei. Você me proporcionou muitas alegrias e risadas. Confie em você porque você é uma aluna brilhante e tenho certeza que terá muito sucesso.

À Vanessa Sena, mais uma grande amiga que ganhei ao longo deste trabalho. Muito obrigada pelas risadas e consolos, por me ouvir e tentar me acalmar sempre que eu achava que estava dando tudo errado. Conte comigo sempre que precisar!

À Fernanda Prazeres por me fazer companhia e dar alegria nos dias em que estava no laboratório. Obrigada por toda torcida por minhas conquistas e sua sincera amizade. Sentirei muita falta de compartilhar meus dias com você.

Ao professor João Cajaíba do Pólo de Xistoquímica por ter cedido seu laboratório para que as análises pudessem ser feitas e ao Fabrício e Aline por terem ensinado e auxiliado durante todo o período das análises.

E a todos que lutam, em todo o Brasil, por uma educação pública de qualidade, gratuita, laica e emancipatória para todos, a minha sincera e eterna admiração e gratidão.

RESUMO

Pereira, Leticia de Freitas. Avaliação de metais em resíduos de pilhas utilizando esquema de extração sequencial. Trabalho de conclusão de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019

As pilhas são um dispositivo portátil capaz de converter energia química em energia elétrica. No Brasil são comercializadas anualmente cerca de 800 milhões de unidades. As pilhas possuem diversos metais em sua composição que são potencialmente tóxicos ao meio ambiente. Diante disso, o CONAMA estabeleceu limites máximo para Hg, Pb e Cd através da Resolução 401, porém existem outros metais presentes na composição das pilhas que podem ser considerados potencialmente tóxicos e seus teores não estão limitados por nenhuma legislação. Caso estas pilhas sejam descartadas de forma inadequada a presença desses outros metais também pode causar danos ao meio ambiente. Os esquemas de extração sequencial (SES) permitem avaliar o risco de contaminação para o meio ambiente pois fornecem informações sobre a disponibilidade e mobilidade dos elementos em diferentes condições ambientais. Este trabalho tem como objetivo estudar a disponibilidade dos metais potencialmente tóxicos em resíduos de pilhas através do emprego do esquema de extração sequencial proposto originalmente pela *Community Bureau of Reference* (BCR) e quantificá-los através da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* - ICP OES). O estudo foi realizado utilizando dois tipos de pilhas: Alcalina e de Zn-C de formato cilíndrico e de tamanho AA, por serem as mais consumidas. Os componentes analisados foram a pasta eletrolítica e o anodo para as pilhas alcalinas e a pasta eletrolítica para as pilhas de Zn-C. Após um tratamento prévio, as amostras foram submetidas a um procedimento de digestão ácida, para determinação da concentração total dos elementos, e ao esquema de

extração sequencial BCR. No esquema de extração sequencial as concentrações de chumbo foram abaixo do limite inferior da curva de calibração utilizada ($= 0,001 \text{ mg. L}^{-1}$). As concentrações de cádmio estavam abaixo do limite inferior da curva de calibração ($= 0,001 \text{ mg. L}^{-1}$) na etapa de digestão total e em todas as etapas do método de extração sequencial. O zinco, o níquel e o manganês foram extraídos de forma significativa nas frações potencialmente disponíveis para o meio ambiente (Etapas 1, 2 e 3), que pode ser considerado um resultado com um impacto negativo, pois uma vez que esses metais são liberados dos resíduos de pilha para o meio ambiente estes podem ser lixiviados para água, lençol freático e ao serem retidos no solo podem ser introduzidos na cadeia alimentar através da absorção pelas plantas. As pilhas de Zn-C após receberem tratamento térmico resultaram em uma menor disponibilidade dos metais, com exceção do cobre. Nas pilhas alcalinas o tratamento o térmico não foi suficiente para uma redução na liberação dos metais. O estudo reforça a importância do descarte adequado de pilhas que na maioria das vezes são descartadas no lixo comum, não recebendo o tratamento ambientalmente apropriado

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico do descarte de pilhas (adaptado de KEMERICH <i>et al.</i> , 2012)	13
Figura 2: Procedimento da extração sequencial.....	37
Figura 3: Fração dos metais extraídos na etapa 1 (%).....	44
Figura 4: Fração dos metais extraídos na etapa 2 (%).....	44
Figura 5 : Fração dos metais extraídos na etapa 3 (%).....	44
Figura 6: Fração dos metais extraídos na etapa 4 (%).....	44
Figura 7: Porcentagem de metais extraídos na etapa 1 nas pilhas alcalina calcinada e não calcinada	51
Figura 8: Porcentagem de metais extraídos na etapa 2 nas pilhas alcalina calcinada e não calcinada	51
Figura 9: Porcentagem de metais extraídos na etapa 3 nas pilhas alcalina calcinada e não calcinada	51
Figura 10: Porcentagem de metais extraídos na etapa 4 nas pilhas alcalina calcinada e não calcinada	51
Figura 11: Porcentagem de metais extraídos na etapa 1 nas pilhas Zn-C calcinada e não calcinada	52
Figura 12: Porcentagem de metais extraídos na etapa 2 nas pilhas Zn-C calcinada e não calcinada	52
Figura 13: Porcentagem de metais extraídos na etapa 3 nas pilhas Zn-C calcinada e não calcinada	52
Figura 14: Porcentagem de metais extraídos na etapa 4 nas pilhas Zn-C calcinada e não calcinada	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição Média (% m/m) dos Componentes Eletroativos das pilhas Zn-C (Leclanché) (base seca) e alcalina (Adaptado de Quintanilha <i>et al</i> , 2014).....	14
Tabela 2: Composição Média (% m/m) de Zn e Mn na pasta eletrolítica das pilhas Zn-C e alcalina (adaptado de AFONSO <i>et al</i> , 2003).....	16
Tabela 3: Composição aproximada de pilhas de Zn-C e alcalina em (%m/m) (adaptado de AFONSO <i>et al</i> , 2003)	16
Tabela 4: Limite máximo de extrato obtido no ensaio de lixiviação (adaptado do anexo F da ABNT-NBR 10004/2004.....	20
Tabela 5: Localização do chumbo, cádmio e mercúrio nas pilhas alcalinas e de Zn-C (Adaptado de SILVA <i>et al</i> , 2011).....	22
Tabela 6: Toxicidade de metais (McBride apud AGOURAKIS <i>et al</i> , 2006).....	24
Tabela 7: Valores máximo para solo e água subterrânea (adaptado da resolução CONAMA nº 420)	25
Tabela 8: Valores máximos permitidos para os usos preponderantes da água (adaptado da resolução CONAMA nº 396).....	25
Tabela 9: Etapas do protocolo BCR.....	29
Tabela 10: Condições operacionais do equipamento de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente da Perkin Elmer modelo Optima 7000	32
Tabela 11: Reagentes utilizados no preparo das soluções extratoras de cada fase..	33
Tabela 12: Massa e tempo de calcinação correspondente a cada pilha.....	34
Tabela 13: Condições de extração de cada etapa do protocolo BCR modificado.....	36
Tabela 14: Parâmetros analíticos obtidos para digestão total	39
Tabela 15: Parâmetros analíticos obtidos para os elementos presentes em pilhas em análise por ICP OES na Etapa 1 – Chuva Ácida.....	40
Tabela 16: Parâmetros analíticos obtidos para os elementos presentes em pilhas em análise por ICP OES na Etapa 2 – Ambiente Redutor.....	40
Tabela 17: Parâmetros analíticos obtidos para os elementos presentes em pilhas em análise por ICP OES na Etapa 3 – Ambiente Oxidante.....	41

Tabela 18: Parâmetros analíticos obtidos para os elementos presentes em pilhas em análise por ICP OES na Etapa 4 –Residual.....	41
Tabela 19: Resultado da caracterização química das Pilhas 1 e 2 por FRX (% m/m) e perda por calcinação (PPC).....	42
Tabela 20: Concentrações extraídas de Cu, Ni, Zn e Mn em cada fase do esquema de extração sequencial e na digestão, determinada por ICP OES, com seus respectivos desvios padrões para pilha alcalina	42
Tabela 21: Concentrações extraídas de Cu, Ni, Zn e Mn em cada fase do esquema de extração sequencial e na digestão, com seus respectivos desvios padrão para pilha Zn-C	43
Tabela 22: Ordem das concentrações de cada elemento em cada fração extraída na pilha alcalina.....	47
Tabela 23: Ordem das concentrações de cada elemento em cada fração extraída na pilha de Zn-C.....	47
Tabela 24: Valores de recuperação obtidos para Cu, Ni, Zn e Mn na pilha alcalina e seus respectivos IC	48
Tabela 25: Valores de recuperação obtidos para Cu, Ni, Zn e Mn na pilha de Zn-C e seus respectivos IC	48
Tabela 26: Resultados da análise por FRX	48
Tabela 27: Porcentagem de perda de massa após a calcinação.....	49
Tabela 28: Concentrações extraídas de Cu, Ni, Zn e Mn em cada fase do esquema de extração sequencial e na digestão total, com seus respectivos desvios padrão para pilha alcalina calcinada	50
Tabela 29: Concentrações extraídas de Cu, Ni, Zn e Mn em cada fase do esquema de extração sequencial e na digestão, com seus respectivos desvios padrão para pilha Zn-C calcinada	50
Tabela 30: Valores de recuperação obtidos para Cu, Ni, Zn e Mn na pilha alcalina calcinada e seus respectivos IC.....	54
Tabela 31: Valores de recuperação obtidos para Cu, Ni, Zn e Mn na pilha de Zn-C calcinada e seus respectivos IC	54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS- Espectrometria de Absorção atômica

ABINEE- Associação Brasileira de indústria elétrica e eletrônica

ABNT- Agência Brasileira de Normas Técnicas

BCR - *Community Bureau of Reference*

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Eh- Potencial Redox

FRX – Fluorescência de Raio-X

ICP- MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LD - Limite de detecção

NBR-Norma Brasileira

P.A- Para Análise

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

SES - *Sequential extractions schemes*

USEPA- Agência de Proteção Ambiental nos EUA

RSD – Desvio padrão relativo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Pilhas.....	15
2.1.1 Pilhas de Zinco-Carbono	17
2.1.2 Pilhas Alcalinas	18
2.1.3 Pilhas Irregulares	19
2.2 Classificação de resíduos sólidos	19
2.3 Resolução do CONAMA nº 401 para teores máximos de metais nas pilhas.....	21
2.4 Política Nacional de Resíduos Sólidos	22
2.5 Resolução CONAMA para solo e água subterrânea	23
2.6 Reciclagem de pilhas	26
2.6. Extração sequencial	26
2.7. Espectrometria de emissão atômica	30
3.OBJETIVO GERAL	31
3.1 Objetivos específicos	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 Instrumental.....	32
4.2 Reagentes e soluções	33
4.3 Procedimentos	33
4.3.1 Descrição das pilhas	33
4.3.2 Abertura mecânica das pilhas	33
4.3.3 Pré tratamento da amostra.....	34
4.3.3.1 Secagem e homogeneização da amostra	34
4.3.3.2 Calcinação da amostra.....	34
4.3.4 Digestão Total das amostras.....	34
4.3.5 Extração Sequencial BCR modificado.....	35
4.3.6 Caracterização química das amostras de pilha por Fluorescência de Raios X	37
4.3.7 Determinação da concentração dos elementos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	38
5. Resultados e discussão.....	42
6. Conclusão	55
7. PERSPECTIVAS.....	56
8. REFERÊNCIAS.....	56

1.INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia fez crescer o consumo de aparelhos eletrônicos e conseqüentemente o uso de pilhas e baterias. De acordo com os dados de 2012 Associação Brasileira de indústria elétrica e eletrônica (ABINEE) no Brasil são comercializados anualmente 1,2 bilhões de pilhas e baterias, sendo o consumo de pilhas cerca de 800 milhões de unidades, o que representa aproximadamente 70% desse mercado. Esses produtos contêm metais como: mercúrio, chumbo, cádmio, manganês, zinco, entre outros, que podem provocar danos irreversíveis ao meio ambiente, contaminando o solo, a água, o ar e colocando em risco a saúde humana caso a cadeia alimentar seja contaminada, o que pode ocorrer se forem descartados em lugar inapropriado como o lixo comum.

Em razão da ampla disseminação do uso de pilhas e baterias, e da necessidade de minimizar os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado de pilhas, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no uso de suas atribuições e competência publicou a resolução 401/2008 que estabelece limites máximo de: chumbo, cádmio e mercúrio, para pilhas e baterias comercializadas no território nacional, além de estabelecer critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado e outras providências. Conforme art. 3º da resolução, os fabricantes e os importadores de pilhas e baterias “devem apresentar ao órgão ambiental competente plano de gerenciamento de pilhas e baterias, que contemple a destinação ambientalmente adequada, de acordo com esta resolução”. Ainda, de acordo com o art. 4º, os estabelecimentos que comercializam esses produtos devem “receber dos usuários as pilhas e baterias usadas, respeitando o mesmo princípio ativo, sendo facultativa a recepção de outras marcas, para repasse aos respectivos fabricantes ou importadores”.

Mesmo que a concentração dos metais esteja em conformidade com a resolução isso não é suficiente, pois ainda existem outros metais presentes nas pilhas como o zinco e o manganês que não foram contemplados pela legislação e ainda que estejam dentro dos limites estabelecidos, seu descarte inadequado pode causar riscos ao meio ambiente. Diante desse problema, a Lei 12.305/2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que estabelece a política de logística reversa

para diversos objetos, sendo um deles as pilhas e baterias. A nova legislação consagrou o princípio da “responsabilidade compartilhada”, segundo o qual a responsabilidade pelo recolhimento e a destinação adequada dos produtos cujo ciclo de vida já está encerrado cabe a todos os participantes da cadeia produtiva: consumidores, distribuidores/comerciantes, fabricantes/importadores e poder público (ABINEE, 2012). Apesar dessa lei, uma pesquisa realizada no município Frederico Westphalen no Rio grande do Sul mostrou que das 100 pessoas entrevistadas, 82% declarou descartar as pilhas que não tinham mais utilidade no lixo comum, enquanto 18% afirmou que guardava em caixas ou queimava, ou ainda, as destinava a pontos de coleta (KEMERICH, *et al.*, 2012)



Figura 1: Gráfico do descarte de pilhas (adaptado de KEMERICH *et al.*, 2012).

A disponibilidade dos metais presentes nas pilhas no meio ambiente varia de acordo com as condições ambientais dos aterros, do invólucro externo usado na fabricação das pilhas e da forma que foram descartadas. Com o passar do tempo é natural que ocorra vazamentos devido a corrosão da blindagem (AFONSO *et al.*, 2003).

Quintanilha e colaboradores (2014) realizaram a caracterização dos componentes eletroativos (eletrólito, anodo e catodo) das pilhas alcalinas e Leclanché (Zn-C) ambas do formato AA que é o mais utilizado no Brasil, utilizando a técnica de fluorescência de raios X, conforme consta na Tabela 1.

Tabela 1: Composição Média (% m/m) dos Componentes Eletroativos das pilhas Zn-C (Leclanché) (base seca) e alcalina (Adaptado de Quintanilha *et al.*, 2014)

Metal*	Leclanché	Alcalina
Mn	38,0	48,0
Zn	31,0	20,0
Si	0,9	0,3
Fe	0,5	0,4
K	0,5	4,5
Pb	2×10^{-2}	n.d.
Ca	5×10^{-2}	8×10^{-2}
Al	7×10^{-2}	1×10^{-2}
Ni	2×10^{-3}	6×10^{-2}
Cu	5×10^{-3}	5×10^{-2}
Cr	3×10^{-3}	1×10^{-2}
Ti	7×10^{-3}	2×10^{-2}
C	27,0	25,5

Nota-se pela Tabela 1 que os componentes eletroativos das pilhas apresentam em sua composição diversos metais com potencial toxicidade ao meio ambiente. Entre os mais abundantes estão o zinco e o manganês. Embora ambos sejam micronutrientes essenciais para o organismo, em elevadas concentrações esses metais podem ser tóxicos e causar impactos no organismo humano, como por exemplo, o manganês pode causar danos no sistema nervoso central enquanto o zinco pode provocar anemia e aumentar os riscos cardíacos. Além disso, o zinco em altas concentrações nas plantas pode diminuir tanto a produção de matéria seca da parte aérea quanto da biomassa radícula, além de inibir o crescimento vegetal (CARNEIRO *et al.*, 2002).

A maioria dos tratamentos para pilhas relatados na literatura envolve tratamento térmico e lixiviação ácida, onde os metais são recuperados por meio de diferentes métodos de precipitação. Em geral, os tratamentos são complexos e de alto custo, o que dificulta a disseminação do processo de reciclagem de pilhas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a disponibilidade de metais em resíduos de pilhas alcalinas e de Zn-C, coletadas pelo programa desenvolvido pelo Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Recicla CT, utilizando o método de extração sequencial BCR e quantificar os metais extraídos em cada etapa através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada a seguir traz informações sobre a composição das pilhas, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a classificação de resíduos sólidos, a resolução CONAMA para águas e solo, os tratamentos dos resíduos de pilhas e o estado da arte sobre as extrações sequenciais em diferentes matrizes.

2.1. Pilhas

A pilha é um dispositivo eletroquímico portátil que transforma energia química em energia elétrica por meio de uma reação de oxirredução, que envolve a transferência de elétrons do anodo (oxidado) para o catodo (reduzido). As pilhas são formadas basicamente por um eletrodo negativo (anodo), um eletrodo positivo (catodo) e um eletrólito (pasta eletrolítica), onde ocorrem as reações químicas que geram a corrente elétrica (AFONSO *et al.*, 2003).

As pilhas têm forma, tamanho e voltagem diferentes que variam conforme a finalidade. As formas mais comuns são as cilíndricas, retangulares, botões e moedas. Quanto ao tamanho, as pilhas cilíndricas podem ser palito (AAA), pequena (AA), média (C) e grande (D) (BERNARDES *et al.*, 2004). A forma cilíndrica é a mais comum devido a uma maior facilidade de produção quando em relação as outras (BOCCHI *et al.*, 2000).

As pilhas ainda podem ser classificadas como primárias que significa que não possuem utilidade após serem descarregadas, pois as reações químicas são irreversíveis. E secundárias as quais suas reações são reversíveis possibilitando a sua reutilização (BOCCHI *et al.*, 2000).

Afonso e colaboradores (2003) determinaram a concentração dos metais zinco e manganês presente na pasta eletrolítica nas pilhas cilíndricas de Zn-C e alcalina de tamanho AA e de quatro diferentes fabricantes, a partir da média das massas de ZnO e MnO₂, obtidas após a fusão da pasta eletrolítica com NaOH e KHSO₄. Os resultados encontram-se na Tabela 2. Constatou-se, também, que a pasta eletrolítica representa, em média, cerca da metade do peso total para as pilhas de Zn-C, o mesmo não ocorre para as pilhas alcalinas devido ao fato delas possuírem uma maior quantidade de invólucro externo, conforme consta na Tabela 3.

Tabela 2: Composição Média (% m/m) de Zn e Mn na pasta eletrolítica das pilhas Zn-C e alcalina (adaptado de AFONSO *et al.*, 2003).

Tipo de Pilha	% m/m de Mn na P.E	% m/m de Zn na P.E
Zn-C I	42,2	14,9
Zn-C II	46,1	14,8
Alcalina III	54,4	16,0
Alcalina IV	44,4	13,8

*P. E- Pasta Eletrolítica

Tabela 3: Composição aproximada de pilhas de Zn-C e alcalina em (% m/m) (adaptado de AFONSO *et al.*, 2003).

Tipos de pilha	Invólucro	Pasta eletrolítica	Catodo	Perda de abertura
Zn-C I	44,2	49,1	5,6	1,1
Zn-C II	40,6	50,9	5,9	2,6
Alcalina III	52,2	45,3	2,5	≈ 0
Alcalina IV	54,9	42,7	2,4	≈ 0

2.1.1 Pilhas de Zinco-Carbono

As pilhas de Zn-C do tipo primária foram desenvolvidas pelo francês George Leclanché em 1866. Elas são formadas por um bastão de grafite coberto por uma mistura em pó de MnO_2 e carbono pulverizado, que atua como catodo, imerso numa pasta úmida (pasta eletrolítica) contendo NH_4Cl e/ou $ZnCl_2$ e um pouco de MnO_2 que atua como agente despolarizante. O anodo é um recipiente cilíndrico de zinco metálico o qual contém todos os demais componentes, funcionando também como sustentador dos componentes interno. Entre o anodo e o catodo é colocado um separador poroso que pode ser de papelão ou plástico com o objetivo de evitar o contato elétrico entre eles (BERNARDES *et al.*, 2004).

Um grande problema observado neste tipo de pilha são os possíveis vazamentos que podem ocorrer. Os vazamentos são causados devido a reações paralelas, também chamadas de reações de prateleira. Essas reações podem ocorrer antes das pilhas serem usadas e durante o período em que permanecem em repouso entre uma descarga e outra. Diante desse problema, a maioria dos fabricantes adiciona pequenas quantidades de sais de mercúrio solúveis ao eletrólito da pilha para minimizar os riscos de ocorrência dessas reações. Esses aditivos diminuem a taxa de corrosão do zinco metálico e, conseqüentemente, o desprendimento de gás hidrogênio no interior da pilha. Dessa forma é possível diminuir a pressão interna das pilhas evitando os vazamentos (BOCCHI *et al.*, 2000). A concentração de mercúrio em pilhas alcalinas fabricadas a partir de 2006 e de Zn-C a partir de 2007 foi considerada insignificante (SILVA *et al.*, 2011).

Em uma simulação do intemperismo natural de pilhas de Zn-C e alcalina, a pilha de Zn-C foi a que teve a maior concentração de metais lixiviados, devido a menor proteção dos componentes internos da pilha como a pasta eletrolítica, por conta de uma menor espessura do invólucro externo, o que deixa os metais mais suscetíveis de serem mobilizados e assim contaminar o meio ambiente (CAMARA; AFONSO, 2012).

2.1.2 Pilhas Alcalinas

As pilhas alcalinas foram desenvolvidas na década de 1950 por Lewis Urry. Elas possuem um bastão metálico, que funciona como um coletor de corrente em aço, em contato com uma mistura de grafite e MnO_2 , que funciona como catodo. O eletrólito é uma pasta eletrolítica contendo uma solução KOH ($pH \approx 14$) e o anodo é um recipiente cilíndrico de zinco em pó (BERNARDES *et al.*, 2004). Uma vantagem nas pilhas alcalinas é o recipiente confeccionado em chapa de aço que garante uma maior vedação contra vazamentos (BOCCHI *et al.*, 2000).

O uso das pilhas alcalinas é mais vantajoso, uma vez que seu desempenho é maior quando comparado com a pilha de Zn-C. A capacidade de descarga (corrente elétrica gerada num dado tempo) é cerca de quatro vezes maior em aplicações que requerem altas correntes elétricas, em regime de descarga contínua. Além disso, as pilhas alcalinas possuem menos chance de vazamentos, já que não apresentam as reações paralelas e seu recipiente externo é confeccionado em chapa de aço. Por isso, conseguem manter mais do que 80% da sua capacidade inicial mesmo estando armazenada por um grande período. Outra vantagem no uso de pilhas alcalinas se refere a sua composição. As pilhas alcalinas não contêm metais como mercúrio, chumbo e cádmio, que são uma grande preocupação sob o ponto de vista ambiental (BOCCHI *et al.*, 2000).

Embora as pilhas alcalinas possuam a vantagem da durabilidade, seu consumo é inferior aos das pilhas de Zn-C. No Brasil, o seu consumo gira em torno de 30%, enquanto o das pilhas de Zn-C está em aproximadamente 70% (BACCHI *et al.*, 2000). Conforme uma pesquisa realizada no município de Frederico Westphalen no Rio Grande do Sul, constatou-se que isso ocorre devido à falta de conhecimento sobre a durabilidade das pilhas associado ao preço mais elevado das alcalinas fazendo com que a maioria dos consumidores prefira a pilha de Zn-C na hora de comprar (KEMERICH *et al.*, 2012).

2.1.3 Pilhas Irregulares

De acordo com a ABINEE (2012), 40% do mercado de pilhas e baterias é ilegal. A durabilidade e resistência dessas pilhas são de 10 a 30 vezes inferiores às de origem legal o que resulta em um uso mais intenso e um volume maior de resíduo descartado.

Ao comparar a qualidade das pilhas nacionais com asiáticas, constatou-se a baixa eficiência destas pilhas, devido a baixos teores de elementos essenciais na realização das reações químicas responsáveis pela geração de energia. Além disso, foi verificado a presença de teores acima do permitido pelo o CONAMA para cádmio e mercúrio. O chumbo embora tivesse dentro dos limites permitidos estava presente em quantidade 30 vezes maior do que as pilhas nacionais (VIEIRA *et al.*, 2013).

Por ser produto de atividades ilícitas existe uma maior dificuldade em identificar os responsáveis a quem imputar penalidades decorrentes do agravamento do risco à saúde e do desrespeito às normas legais do país. As pilhas asiáticas, não trazem na embalagem a indicação do fabricante e do importador, nem orientações para o descarte do produto. As poucas informações sobre o produto estão em idioma estrangeiro (INMETRO, 2019).

2.2 Classificação de resíduos sólidos

A norma em vigor ABNT NBR 10004/2004 desvincula o processo de classificação em relação apenas à disposição final de resíduos sólidos. A classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

De acordo com ABNT NBR 10004/2004 os resíduos de classe I são classificados como perigosos. Esses resíduos apresentam risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices e/ou riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada. Também são considerados resíduos perigosos que apresentam característica de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

As pilhas de Zn-C e alcalinas apresentam características de corrosividade, reatividade e toxicidade e por isso são classificadas como resíduos perigosos (classe I). A corrosividade e reatividade estão relacionadas ao eletrólito de ambas as pilhas e a toxicidade à presença de Cd, Pb e Hg (VIEIRA *et al.*, 2013).

Um resíduo é caracterizado como tóxico se uma amostra representativa dele, obtida segundo a ABNT NBR 10007, apresentar uma das seguintes propriedades:

a) quando o extrato obtido desta amostra, segundo a NBR 10005, contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo F desta norma. Dentre os parâmetros presentes no anexo F, destacam-se alguns metais presentes na composição da pilha (Tabela 4).

Tabela 4: Limite máximo de extrato obtido no ensaio de lixiviação (adaptado do anexo F da ABNT-NBR 10004/2004)

Parâmetro	Limite máximo no lixiviado mg.L⁻¹
Cd	0,5
Pb	1
Hg	0,1

b) possuir uma ou mais substâncias constantes no anexo C e apresentar toxicidade. Para avaliação dessa toxicidade, devem ser considerados os seguintes fatores: natureza da toxicidade apresentada pelo resíduo; concentração do constituinte no resíduo; potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para migrar do resíduo para o ambiente sob condições impróprias de manuseio; extensão em que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, é capaz de bioacumulação nos ecossistemas entre outros. Entre as substâncias que conferem periculosidade aos resíduos contidas no anexo C, estão presentes nas pilhas o cádmio, mercúrio, chumbo e níquel.

Um resíduo é caracterizado como reativo se uma amostra representativa dele, obtida segundo a ABNT NBR 10007, apresentar uma das seguintes propriedades: ser normalmente instável e reagir de forma violenta e imediata, sem detonar; reagir violentamente com a água; formar misturas potencialmente explosivas com a água;

gerar gases, vapores e fumos tóxicos em quantidades suficientes para provocar danos à saúde pública ou ao meio ambiente, quando misturados com a água, entre outras.

Já a corrosividade de um resíduo é definida se uma amostra representativa dele, obtida segundo a ABNT NBR 10007 tiver as seguintes propriedades: ser aquosa e apresentar pH inferior ou igual a 2, ou, superior ou igual a 12,5, ou sua mistura com água, na proporção de 1:1 em massa, produzir uma solução que apresente pH inferior a 2 ou superior ou igual a 12,5; ser líquida ou, quando misturada em peso equivalente de água, produzir um líquido e corroer o aço (COPANT 1020) a uma razão maior que 6,35 mm ao ano, a uma temperatura de 55°C, de acordo com USEPA SW 846 ou equivalente.

2.3 Resolução do CONAMA nº 401 para teores máximos de metais nas pilhas

Em novembro de 2008 foi publicado uma nova resolução do CONAMA. A resolução nº 401/08, em vigor até o momento, revogou a resolução nº 257 e estabeleceu limites mais rigorosos para chumbo, cádmio e mercúrio nas pilhas: 0,0005% em massa de mercúrio e 0,002% em massa de cádmio para pilha ou acumulador portátil, 2,0% em massa de mercúrio para pilha ou acumulador portátil, pilha-botão, bateria de pilha botão e pilha miniatura, e conter traços de até 0,1% em massa de chumbo.

Esses metais tiveram suas concentrações limitadas por apresentarem maior risco ambiental. Toxicidade elevada, resistência a degradação, além de se acumularem onde se manifestem a sua toxicidade são algumas das características que faz com que esses metais sejam motivos de preocupação ambiental caso sejam lançados em lugares inadequados. O descarte inapropriado de resíduos que contém esses metais expõe ao risco de contaminação a água, o solo, o ar e toda cadeia alimentar caso entrem em contato com vegetais e animais (PAGANINI *et al.*, 2015). Na Tabela 5 encontra-se a localização preferencial desses elementos em pilhas alcalinas e em pilhas de Zn-C (SILVA *et al.*, 2011).

Tabela 5: Localização do chumbo, cádmio e mercúrio nas pilhas alcalinas e de Zn-C (Adaptado de SILVA *et al.*, 2011)

Pilha	Pb	Cd	Hg
Alcalina	95% (anodo) 4% (pasta eletrolítica) 1% (separador anodo-catodo)	99% (anodo) 1% (pasta eletrolítica) <1% (separador anodo-catodo)	92% (separador anodo-catodo) 5% (pasta eletrolítica) 3%(anodo)
Zn-C I	98% (pasta eletrolítica+anodo) 2% (separador anodo-catodo)	>99.9% (pasta eletrolítica+anodo) <0,1% (separador anodo-catodo)	>99% (separador anodo-catodo) <1% (pasta eletrolítica+anodo)

Ainda, a atual resolução proíbe expressamente formas inadequadas de disposição ou destinação final de pilhas e baterias usadas, de quaisquer tipos ou características, tais como: lançamento a céu aberto em aterro não licenciado e queima a céu aberto. E determina que nas embalagens de pilhas e baterias deverão constar a simbologia indicativa da destinação adequada e advertências sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

2.4 Política Nacional de Resíduos Sólidos

Os produtos eletrônicos têm vida útil limitada. Em algum momento, encerra-se o ciclo de vida de cada produto. O país produz cerca de 2,6 kg por ano de resíduos eletroeletrônicos (como pilhas e baterias gastas) por habitante (ABINEE, 2012). A lei 12.305/10 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos que dispõe sobre a gestão e gerenciamento de resíduos sólidos e que deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

A PNRS sugere a logística reversa como instrumento para viabilizar seus objetivos, que conforme definido no artigo 3 alíneas XII, a logística reversa é caracterizada por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada.

A legislação determinou que a responsabilidade adequada cabe a todos os participantes da cadeia produtiva: consumidores, distribuidores/comerciantes, fabricantes/importadores e poder público. Porém, um dos pontos importantes que dificulta a eficiência dessa política se refere ao mercado ilegal eletrônico. Milhares de aparelhos eletrônicos entram de forma clandestina no país de modo que ninguém assume a responsabilidade pelo seu recolhimento e destino final. Estima-se que 40% do mercado seja dominado pelos produtos irregulares (ABINEE, 2012).

A maximização e abrangência do sistema de logística reversa depende de uma maior conscientização dos consumidores que são os responsáveis por levar as pilhas e baterias aos lugares destinados a coletas. Um entrave à logística reversa é o baixo número de recicladoras capacitadas a processar eletroeletrônicos no país (ABINEE, 2012).

2.5 Resolução CONAMA para solo e água subterrânea

Os lixões são áreas na qual os resíduos são depositados sem nenhum tipo de controle ambiental. A falta de tratamento dos lixões, faz com que essa área assim como toda região ao redor esteja vulnerável a diversos problemas ambientais, tais como a poluição, contaminação do ar e mudanças nas características químicas, físicas e biológicas do solo. Essas mudanças podem causar a contaminação pelos resíduos, que contém grande quantidade de substâncias químicas, potencialmente tóxicas, em águas, plantas, além de perda de características essenciais do solo (SOUZA, 2004).

McBride (apud AGOURAKIS *et al.*, 2006) classificou o nível de toxicidade de diferentes metais em solos contaminados como alta, média e baixa (Tabela 6). De

acordo com McBride o Hg, Pb, Cd e Ni apresentam nível de toxicidade mais elevado que Zn e Mn que estão presentes em maior concentração nas pilhas.

Tabela 6: Toxicidade de metais (McBride apud AGOURAKIS *et al.*, 2006).

Componentes	Fitotoxicidade	Toxicidade
Cd	M A(5-30)	A (acumulativo)
Hg	A (1-3)	A (acumulativo)
Mn	M B (300-500)	M
Ni	M A (10-100)	M
Pb	M (30-300)	A (acumulativo)
Zn	M B(100-400)	M B

Nível de toxicidade: A (alta), M (média) e B (baixa). Valor entre parênteses representa a concentração tóxica para plantas ($\mu\text{g. g}^{-1}$ de folha seca).

Devido a existência de áreas contaminadas que podem configurar sério risco à saúde pública e ao meio ambiente e visando o desenvolvimento ambientalmente sustentável, o CONAMA no uso de suas atribuições publicou em 2009 a resolução nº 420. A resolução dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas.

Os valores presentes na Tabela 7 se referem a concentração máxima de alguns dos metais, presentes nas pilhas Zn-C e alcalina, que podem estar no solo ou na água subterrânea. Acima desses teores podem existir riscos potenciais, diretos ou indiretos e à saúde humana.

Tabela 7: Valores máximo para solo e água subterrânea (adaptado da resolução CONAMA nº 420).

Substância	Solo (mg.kg ⁻¹) de massa seca				Água
	Valor de investigação				subterrânea
	VP	Agrícola	Residencial	Industrial	µg.L ⁻¹
cádmio	1,3	3	8	20	5
chumbo	72	180	300	900	10
cobre	60	200	400	600	2000
manganês	-	-	-	-	400
mercúrio	0,5	12	36	70	1
níquel	30	70	100	130	20
zinco	300	450	1000	2000	1050

*VP- Valor de Prevenção - Limite máximo da concentração de uma substância sem alterar a qualidade do solo e da água subterrânea

Já a Resolução nº 396 de 2008 dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para enquadramento, prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas e estabelece valores máximos permitido de substâncias, entre elas os metais presentes nas pilhas para cada um dos usos da água considerados como preponderantes.

Tabela 8: Valores máximos permitidos para os usos preponderantes da água (adaptado da Resolução CONAMA nº 396).

Substância	Uso preponderante da água			
	Consumo humano (µg.L ⁻¹)	Dessedentação de animais (µg.L ⁻¹)	Irrigação (µg.L ⁻¹)	Recreação (µg.L ⁻¹)
cádmio	5	50	10	5
chumbo	10	100	5000	50
cobre	2000	500	200	1000
manganês	100	50	200	100
mercúrio	1	10	2	1
níquel	20	1000	200	100
zinco	5000	24000	2000	5000

2.6 Reciclagem de pilhas

O processo de reciclagem de pilhas e baterias podem seguir três linhas distintas: mineralúrgica, hidrometalúrgica e pirometalúrgica. As pilhas podem ser recicladas juntamente com outros materiais ou em processos exclusivos para fins de recuperação dos metais presentes nas pilhas (AFONSO *et.al*, 2003).

A rota mineralúrgica separa os componentes das pilhas baseado nas diferenças de propriedade entre eles como: densidade, comportamento magnético, condutividade entre outros. A rota pirometalúrgica utiliza altas temperaturas para volatilizar os metais (aproximadamente 1000°C) e recuperá-los por meio da condensação. Já a rota hidrometalúrgica solubiliza os metais contidos nas sucatas de pilhas e baterias através da lixiviação ácida ou básica e os recuperam através de diferentes processos de precipitação (BERNARDES *et al.*, 2004).

Além da falta de conscientização dos consumidores existe ainda o alto custo do processo de tratamento de reciclagem. De acordo com a SUZAQUIM Indústrias Químicas LTDA, uma empresa responsável por reciclagem de pilhas e baterias, a reciclagem desse tipo de resíduo é um processo com custo elevado.

2.6. Extração sequencial

A poluição nas camadas do solo é uma grande preocupação ambiental. A poluição do solo está diretamente relacionada com a capacidade de mobilidade dos metais no perfil do solo e a capacidade do solo de reter esses metais (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

A concentração total de um elemento no solo pode ser usada como indicativo do nível de contaminação, porém apenas isso não é suficiente. É necessário avaliar a disponibilidade e a mobilidade desses metais para meios aquáticos assim como a sua absorção pelas plantas, incluindo-os na cadeia alimentar. Os métodos de extração sequencial são indicados para se fazer esse estudo (FERNÁNDEZ *et al.*, 2000).

Conforme ocorrem variações dos fatores ambientais como pH, potencial redox e presença de matéria orgânica, a capacidade de retenção ou disponibilidade dos metais é modificada (LOUREIRO *et al.*, 2012). A extração sequencial tem como

objetivo simular essas variações. O método ocorre em diversas etapas. Em cada etapa a amostra é tratada com um reagente químico diferente denominado extrator. Cada etapa simula um ambiente químico, cuja condição é mais drástica que a anterior (LIMA *et al.*, 2001). Os processos químicos envolvidos em cada etapa da extração estão relacionados aos processos químicos que podem ocorrer no solo, que deixam os metais vulneráveis a serem liberados da matriz (BACON *et al.*, 2005).

Os esquemas de extração sequencial são muitas vezes retratados na literatura como sinônimo de especiação. Entretanto, de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) a especiação química é a determinação da distribuição de diferentes espécies químicas de um elemento em uma amostra considerando as espécies complexadas e não complexadas, além dos diferentes estados de oxidação do elemento (LADEIRA *et al.*, 2014). O método de extração sequencial não permite fazer a distinção dos estados de oxidação de um elemento, por isso não é correto usá-lo como sinônimo de especiação. O método de extração sequencial permite conhecer espécies lixiviadas em diferentes condições ambientais, que são simuladas em cada etapa da extração através dos reagentes extratores (QUEVAUVILLER, 2002).

A extração sequencial é um método mais demorado de executar, porém é mais vantajoso do que as extrações que ocorrem em uma única etapa. A dificuldade de se encontrar um único reagente que seja efetivo na dissolução quantitativa dos metais sem destruir a matriz, torna esse método pouco vantajoso apesar de ser mais rápido. Já as extrações sequenciais possuem a vantagem de prover informações mais detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade e mobilidade dos metais (TESSIER *et al.*, 1979).

Existem na literatura diferentes protocolos de extrações sequenciais para determinação de metais em amostras, estes protocolos em sua maioria são variações daqueles propostos por Chester e Hughes (1967) e Tessier e colaboradores (1979) (MARIN *et al.*, 1997). O protocolo proposto originalmente pela *Community Bureau of Reference* (BCR), baseado no esquema de Salomons e Forstner (1984), visa a uniformização e harmonização de diferentes esquemas de extração propostos. O método de extração BCR é composto em três etapas sequenciais, sendo a quarta etapa chamada de residual. O método BCR utiliza baixos valores de pH e alta

proporção líquido/sólido como forma de evitar a readsorção e co-precipitação dos elementos solubilizados entre as diferentes fases da extração. Já foi relatado na literatura o uso do método para determinação de cobre, cádmio, cromo, chumbo, níquel e zinco em amostras de solos, sedimentos, lodo de esgoto e resíduos industriais contaminados (FILGUEIRAS *et al.*, 2002).

A primeira etapa do método BCR, consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido acético 0,11 mol. L⁻¹. O objetivo é determinar metais solúveis em ácido fraco e ligados a carbonato, que estão pouco retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca (MARIN *et al.*, 1997). De acordo com Raposo 2001, o ácido acético é ideal para simular as condições ambientais mais comuns nos lixões, onde os resíduos são descartados. Essa etapa estuda o comportamento dos metais em amostras de solo, quando expostas a chuva ácida.

Na segunda etapa do método a amostra é tratada com cloreto de hidroxilamônio com pH=2. O objetivo é determinar os metais ligados aos óxidos de manganês e de ferro instáveis em condições redutoras. A dissolução dos óxidos pode ocorrer devido alterações do potencial redox (E_h) e assim os metais ligados a esses óxidos podem ser extraídos. Essa etapa simula a disponibilidade dos metais no solo em um ambiente redutor (MARIN *et al.*, 1997).

Na terceira etapa do método a amostra é tratada com peróxido de hidrogênio 8,8 mol. L⁻¹ seguido de acetato de amônio 1 mol. L⁻¹, pH=2. Nessa etapa é possível determinar os metais que estão ligados a matéria orgânica que é degradada nessas condições oxidantes. O acetato de amônio é usado para evitar que haja a re-adsorção dos metais extraídos (FILGUEIRAS *et al.*, 2002).

A quarta e última etapa é denominada como etapa residual. Essa etapa tem como objetivo determinar os metais mais fortemente ligados a matriz, que estão dentro da sua estrutura cristalina. Após a todas as extrações anteriores, os metais presentes nessa fração são geralmente estáveis, não sendo disponibilizados no ambiente (VELIMIROVIC *et al.*, 2011). Essa etapa dificilmente ocorre em uma condição normal do meio ambiente por ser muito drástica. A escolha do reagente extrator varia de acordo com a matriz estudada e deve ser o mesmo que o utilizado na digestão total da amostra. Na literatura foi encontrado métodos de digestão total para pilhas alcalinas e pilhas de Zn-C utilizando água régia (mistura de HCl e HNO₃ concentrados

na proporção de 3:1) (SILVA, *et al.*, 2011). Portanto, na última etapa do método de extração sequencial deste trabalho, a amostra foi tratada com água régia, diferenciando do reagente originalmente proposto para o método BCR (mistura ácida de HF e HNO₃).

A Tabela 9 resume os extratores utilizados em cada etapa do protocolo BCR e sua principal função e o ambiente químico simulado/ tipo de metal extraído em cada fase.

Tabela 9. Etapas do protocolo BCR.

Etapas	Denominação	Fase extraível do metal no sedimento	Ambiente simulado
1ª Etapa	Fração Trocável (F1) Prontamente disponível	Metais fracamente retidos na superfície	Chuva Ácida
2ª Etapa	Fração redutível (F2) Disponível em ambiente redutor	Metais ligados a óxidos de Fe-Mn	Ambiente redutor
3ª Etapa	Fração oxidável (F3) Relativamente disponível	Metais ligados a matéria orgânica	Ambiente oxidante
4ª Etapa	Fração Residual (F4) Indisponível	metais presentes dentro da estrutura cristalina dos minerais	Condições extremas que não ocorrem naturalmente no meio ambiente

2.7. Espectrometria de emissão atômica

Existem diversas técnicas analíticas para quantificação de elementos em diferentes matrizes. A escolha da técnica analítica mais adequada para ser usada em uma determinada análise deve ser muito bem estudada pois, depende de vários fatores como o preparo de amostra, limite de detecção das técnicas, precisão, exatidão, interferências, tempo e custo. Entre as técnicas mais usadas estão a espectrometria de absorção atômica (AAS), a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* - ICP OES) e a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* - ICP-MS) (CADORE *et al.*, 2008).

A técnica de ICP OES baseia-se na propriedade fundamental dos átomos em emitir radiações de comprimentos de onda característicos. A radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados é detectada nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. A excitação dos átomos é feita pelo plasma indutivo de argônio. O plasma pode ter a temperatura variando entre 7000K e 10000K, o que permite com que ele tenha energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos existentes. Além disso, a técnica permite a detecção de níveis extremamente baixos de radiação emitidos pelos átomos na faixa do visível e ultravioleta. Essas características tornam o ICP OES uma técnica adequada para determinação de elementos cujas concentrações sejam na ordem de ppm e ppb em diferentes tipos de matrizes como rochas, terras raras, ligas metálicas, entre outras. Além disso, o ICP OES possui câmara de nebulização ciclônica, que proporciona maior sensibilidade na análise (PETRY, 2005).

Com o ICP OES é possível analisar vários elementos simultaneamente além com boa precisão, exatidão e rapidez de análise. A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado ICP-MS é mais propício a sofrer interferências matricial, porém possui maior sensibilidade quando comparado com ICP-OES (limites de detecção são de ordem de mg.g^{-1} e $\mu\text{g.g}^{-1}$) (PETRY, 2005).

As técnicas de ICP-MS e ICP OES são recorrentes na determinação de elementos traços em amostras ambientais (PETRY, 2005). Como as pilhas são matrizes bastante complexas, considerando os recursos disponíveis para a realização deste trabalho e os relatos na literatura de determinação de metais presentes nas pilhas, a técnica utilizada para determinação dos metais tanto na digestão quanto em cada extrato da extração sequencial foi o ICP OES.

3.OBJETIVO GERAL

Avaliar a disponibilidade do cobre, chumbo, cádmio, manganês, níquel e zinco presentes em resíduos de pilhas alcalinas e de Zn-C *in natura* e calcinadas utilizando o método de extração sequencial.

3.1 Objetivos específicos

- Caracterização química da amostra;
- Aplicar um método de digestão total às amostras para comparação com os resultados obtidos em cada etapa estudada na extração sequencial;
- Aplicar o método de extração sequencial BCR para avaliar a disponibilidade dos metais no meio ambiente;
- Quantificar os metais lixiviados cobre, chumbo, cádmio, manganês, níquel e zinco em cada etapa após o procedimento de extração sequencial através da técnica de Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES);
- Avaliar a disponibilidade dos metais nas pilhas após um processo de tratamento térmico;
- Indicar a relevância de tratamento e descarte adequado do resíduo se este apresentar periculosidade.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumental

Uma mesa agitadora/incubadora shaker foi utilizada para realização das extrações sequenciais. A temperatura utilizada foi igual a 25°C e rotação aproximada de 238 rpm. Uma centrífuga GLC-1 Sorvall foi utilizada para separar o sobrenadante nas extrações sequenciais na velocidade máxima de 5000 rpm. Um banho maria para Sorologia 60/105 Quimis foi utilizado nas etapas das extrações sequenciais com controle da temperatura.

Os metais (em todas as etapas) foram quantificados no espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado da Perkin Elmer modelo Optima 7000 DV. A Tabela 10 a seguir apresenta condições de operação do ICP OES utilizada nas análises dos elementos.

Tabela 10: Condições operacionais do equipamento de espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado da Perkin Elmer modelo Optima 7000.

Gerador de Força (W)	1300
Câmara de spray	Ciclônica
Fluxo de gás no plasma (L.min⁻¹)	15
Fluxo do gás de nebulização (mL.min⁻¹)	1,5
Pressão de nebulização (psi)	80-120
Vidro de nebulização	Concêntrico
Modo de análise	Gaussiano
Linhas de emissão (nm)	Cu (327,393), Ni (231,604), Zn (206,200), Mn (257,610), Pb (220,323), Cd (228,802)

4.2 Reagentes e soluções

A Tabela 11 apresenta os reagentes utilizados para a preparação das soluções extratoras utilizadas.

Tabela 11: Reagentes utilizados no preparo das soluções extratoras de cada fase.

Etapa	Reagente	Solução extratora
1	Ácido acético glacial P.A Tedia	HOAc 0,11 mol.L ⁻¹
2	Cloridrato de hidroxilamina P.A vetec	NH ₂ OH.HCl 0,1 mol.L ⁻¹
3	Peróxido de hidrogênio 30% P.A isofar	H ₂ O ₂ 3%
	Acetato de amônia P.A Quimex	NH ₄ OAc 1 mol.L ⁻¹
4	Ácido Clorídrico P.A isofar	HCl P.A
	Ácido Nítrico P.A isofar	HNO ₃ P.A

4.3 Procedimentos

4.3.1 Descrição das pilhas

Foram analisadas pilhas de Zn-C e alcalinas ambas do tamanho AA, coletadas no Recicla CT e oriundas de fabricantes nacionais filiados a ABINEE. A validade das pilhas de Zn-C era até 2018 e para as pilhas alcalinas era até 2021.

4.3.2 Abertura mecânica das pilhas

Para composição da amostra foram desmontadas 3 pilhas de cada fabricante com um corte longitudinal, utilizando uma serra manual pequena com auxílio de um alicate. Os componentes analisados para a pilha alcalina foram a pasta eletrolítica e o anodo de Zn + ZnO e para de Zn-C a pasta eletrolítica. Os demais componentes da pilha alcalina que são o filme plástico (separador anodo-catodo), invólucro externo, arruelas e lacres não foram considerados para análise. Já para a pilha de Zn-C o bastão de grafite, separador anodo-catodo de papelão, assim como o invólucro externo, arruelas e lacres também não foram usados para análise. Os componentes analisados para cada tipo de pilha foram pesados e mantidos em temperatura ambiente em um frasco fechado.

4.3.3 Pré tratamento da amostra

4.3.3.1 Secagem e homogeneização da amostra

Após o desmonte e a separação dos componentes da pilha, a massa eletroativa foi seca a 80°C na estufa durante 5 horas devido à natureza úmida e untuosa desses componentes. Após a secagem o conjunto de cada três pilhas separadas por tipo de pilha e fabricante foi misturado e homogeneizado utilizando um moinho com lâminas de corte.

4.3.3.2 Calcinação da amostra

Uma massa de 10 g de cada amostra foi tratada termicamente em forno mufla a 650 °C. O tempo de calcinação das amostras encontra-se na Tabela 12.

Tabela 12: Massa e tempo de calcinação correspondente a cada pilha.

Pilha	Massa(g)	Tempo de calcinação(h)
Alcalina	10	10
Zn-C	10	6

4.3.4 Digestão Total das amostras

A amostra foi digerida para caracterização quanto ao teor dos elementos a serem estudados nos ensaios de extração sequencial, e posterior comparação com os resultados obtidos em cada etapa. Em um béquer foi medido uma massa de aproximadamente 1,0 g de amostra, e em seguida foi adicionado 20 mL de água régia recém preparada em placa de aquecimento sob temperatura elevada e controlada até a secura total. Foram realizados ao todo três ataques ácidos com água régia. Nas amostras calcinadas, após os ataques adicionou-se 5 mL de HNO₃ P.A e a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e avolumado com água destilada. Nas amostras não calcinadas, após os ataques filtrou-se a solução com papel de filtro que foi calcinado a 650 °C, assim como a massa residual. No resíduo

remanescente foi feito mais um ataque com água régia e em seguida adicionou-se 5 mL de HNO₃ P.A e a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e avolumado com água destilada. As digestões foram realizadas em triplicata (n = 3).

4.3.5 Extração Sequencial BCR modificado

Para os ensaios de extração sequencial foram utilizados aproximadamente 1,0 g de amostra procedimento proposto por MARIN e colaboradores (1997) foi realizado com uma modificação no reagente da fase extratora 3 e 4. Na etapa 3 a solução H₂O₂ 30% v/v originalmente proposto foi substituído pela solução de H₂O₂ 3% v/v, devido ao caráter altamente oxidante do reagente original na matriz, que ocasionou uma reação violenta com projeção da mistura e perda da amostra. Na etapa 4 a mistura ácida de HNO₃ e HF foi substituída por água régia, que foi a mesma mistura ácida usada para a digestão total da amostra (item 4.3.4).

As extrações foram realizadas em tubos de polipropileno de fundo cônico com capacidade de 50 mL e a agitação foi realizada na incubadora Shaker. Para cada fase da extração sequencial, a separação do sobrenadante foi feita em uma centrífuga à 5000 rpm, durante 30 min. Em seguida o sobrenadante foi recolhido com uma pipeta Pasteur para um frasco e armazenado na geladeira até o momento da análise por ICP OES. Ao resíduo da amostra no tubo foi adicionado água destilada para lavagem e colocado novamente na centrífuga. Após o descarte da água de lavagem, o reagente da próxima etapa da extração (Tabela 13) era adicionado ao resíduo sólido e o processo descrito reiniciado. Na etapa 3 o aquecimento da temperatura foi controlado utilizando-se um banho maria para sorologia 60/105 da Quimis. A extração sequencial ocorreu em 4 etapas conforme a Figura 2.

Na última fase extratora (Etapa 4) realizou –se um ataque ácido no resíduo remanescente da fase anterior. Foi adicionado a este resíduo 20mL de água régia em chapa de aquecimento até a secura total. O procedimento foi realizado mais 2 vezes, totalizando 3 ataques ácidos. Em seguida realizou-se o mesmo procedimento da digestão (item 4.3.4) de acordo com cada amostra (calcinação e não calcinação). Todas

as etapas da extração foram feitas em triplicata ($n = 3$) e com controle (branco) da amostra.

Tabela 13: Condições de extração de cada etapa do protocolo BCR modificado.

Etapa	Solução extratora	Volume da solução	Condição operacional de extração
1	Ácido acético $0,11\text{mol.L}^{-1}$	40mL	Agitação mecânica por 16h
2	Cloridrato de hidroxilamina $0,1\text{mol.L}^{-1}$ acidificado com HNO_3 para pH 2	40 mL	Agitação mecânica por 16h
3	1. Peróxido de hidrogênio 3%v/v	10 mL	1) Digestão por 1h com agitação ocasional
	2. Acetato de amônia 1mol.L^{-1} ajustado em pH 2 com HNO_3	25 mL	2) Digestão por 1h a $85\text{ }^\circ\text{C}$ 3) Digestão por 1h a $85\text{ }^\circ\text{C}$
4	$\text{HCl}/\text{HNO}_3(3:1)$ (Água régia)	3 ataques de 20 mL	Digestão em placa de aquecimento

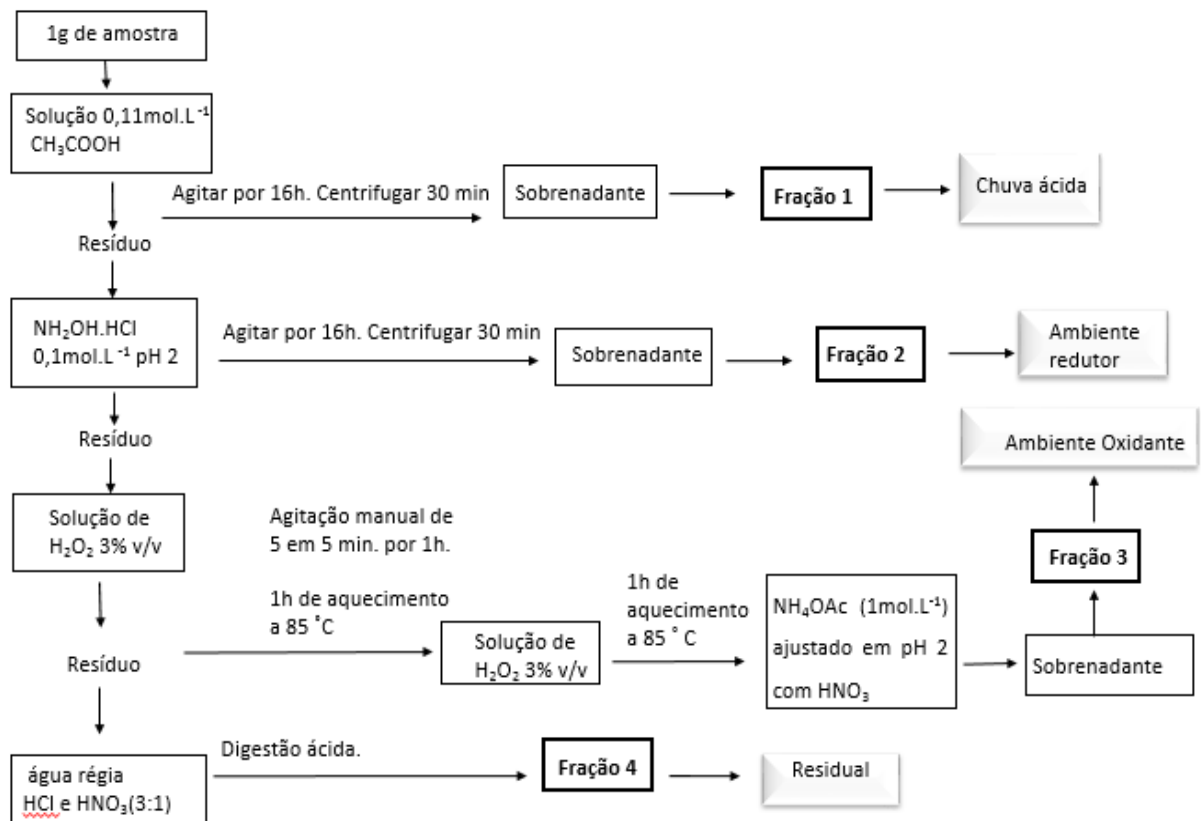


Figura 2: Procedimento da extração sequencial.

4.3.6 Caracterização química das amostras de pilha por Fluorescência de Raios X

A caracterização química envolveu a preparação das amostras em prensa automática VANEON utilizando como aglomerante ácido bórico (H_3BO_3), na proporção de 1:0,3 – (0,6 g do ácido 2 g de amostra seca à 105°C). A caracterização das amostras foi realizada por análise semiquantitativa (*standardless*) em Espectrômetro por Fluorescência de Raios X (FRX) (*wavelength dispersive spectrometer, WDS*), modelo AxiosMax (Panalytical). O limite de detecção foi igual a 0,1% (m/m). As alíquotas de cada amostra foram separadas, colocadas na mufla a 1000°C por 16 h e após resfriamento foram pesadas para verificar a perda por calcinação (ppc).

4.3.7 Determinação da concentração dos elementos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Para determinar a concentração total de cobre, cádmio, níquel, chumbo, manganês e zinco foi utilizado um padrão multielementar de 1000 mg.L⁻¹ da Merck para realização da curva de calibração. Todas as soluções analíticas de calibração foram preparadas em meio semelhante ao da solução a ser analisada, que varia de acordo com cada etapa da extração. Essa estratégia foi utilizada como forma de minimizar possíveis interferências de matriz.

As linhas de emissão foram escolhidas de acordo com a indicação do fabricante do ICP OES. Os parâmetros analíticos da quantificação dos metais por ICP OES para cada fase extratora e para cada elemento encontram se nas Tabelas 14 a 18.

Tabela 14: Parâmetros analíticos obtidos para digestão total.

Elemento	Pb	Cd	Cu
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,001 - 1	0,001 - 0,1	0,1 - 1
Sensibilidade (cps.mg⁻¹.L)	1,99 x 10 ⁶	1,99 x 10 ⁶	1,93 x 10 ⁶
Coefficiente de determinação (R²)	0,989	0,999	1,000
Elemento	Ni	Zn	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,1 - 1	1 - 10	1 - 10
Sensibilidade (cps.mg⁻¹.L)	8,81 x 10 ⁵	3,35 x 10 ⁵	3,85 x 10 ⁶
Coefficiente de determinação (R²)	1,000	0,999	0,970

Tabela 15: Parâmetros analíticos obtidos para os elementos presentes em pilhas em análise por ICP OES na Etapa 1 – Chuva Ácida.

Etapa 1 – Chuva ácida					
Elemento	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Faixa Linear (mg.L⁻¹)	0,001 - 0,1	0,001 - 0,1	0,001 - 0,1	1 - 10	1 - 10
Sensibilidade (cps.mg⁻¹.L)	10,8 x 10 ⁵	1,66 x 10 ⁶	5,5 x 10 ⁵	5,1 x 10 ⁵	3,18 x 10 ⁶
Coefficiente de determinação (R²)	0,995	0,999	0,999	0,998	0,999

Tabela 16: Parâmetros analíticos obtidos para os elementos presentes em pilhas em análise por ICP OES na Etapa 2 – Ambiente Redutor.

Etapa 2 – Ambiente Redutor					
Elemento	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,001 - 1	0,001 - 1	0,001 - 0,4	0,001 - 1	0,5 – 20
Sensibilidade (cps.mg⁻¹.L)	8,2 x 10 ⁴	-	6,4 x 10 ⁵	-	3,53 x 10 ⁶
Coefficiente de determinação (R²)	0,998	-	0,999	-	0,998

Tabela 17: Parâmetros analíticos obtidos para os elementos presentes em pilhas em análise por ICP OES na Etapa 3 – Ambiente Oxidante.

Etapa 3 - Ambiente Oxidante					
Elemento	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,001 - 1	0,025 - 2	0,025 - 2	0,25 - 20	0,25 - 20
Sensibilidade (cps.mg⁻¹.L)	3,81 x 10 ⁴	1,37 x 10 ⁶	3,09 x 10 ⁵	1,29 x 10 ⁵	4,45 x 10 ⁶
Coeficiente de determinação (R²)	0,986	0,999	0,998	0,995	0,995

Tabela 18: Parâmetros analíticos obtidos para os elementos presentes em pilhas em análise por ICP OES na Etapa 4 –Residual.

Etapa 4 – Residual					
Elemento	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,001 - 1	0,1 - 1	0,1 - 1	1 - 10	1 - 10
Sensibilidade (cps.mg⁻¹.L)	1,03 x 10 ⁵	1,93 x 10 ⁶	6,36 x 10 ⁵	3,32 x 10 ⁵	3,85 x 10 ⁶
Coeficiente de determinação (R²)	0,996	0,999	0,999	0,989	0,997

5. Resultados e discussão

A caracterização química das amostras foi realizada conforme o item 4.3.4. Os teores apresentados na Tabela 19, expressos em % m/m, são médias de 3 leituras, calculados como óxidos e normalizados a 100%.

Tabela 19. Resultado da caracterização química das Pilhas 1 e 2 por FRX (% m/m) e perda por calcinação (PPC).

Pilha	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO	Cl	Ppc
Alcalina	43	0,16	<0,1	0,64	5,9	0,20	33	<0,1	17
Zn-C	36	0,90	0,74	0,28	0,29	0,81	26	6,2	28

As Tabelas 20 e 21 apresentam as concentrações obtidas dos elementos por ICP OES em cada fase da extração e na digestão.

Tabela 20: Concentrações extraídas de Cu, Ni, Zn e Mn em cada fase do esquema de extração sequencial e na digestão total, com seus respectivos desvios padrão para pilha alcalina.

Concentração extraída na pilha Alcalina				
Fase	Cu (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
Chuva ácida	0,444 ± 0,066	1,04 ± 0,05	12,8 ± 0,1	0,065 ± 0,006
Redutora	NQ	6,76 ± 0,03	NQ	10,8 ± 0,2
Oxidante	17,9 ± 1,3	18,8 ± 3,4	7,81 ± 1,40	1,32 ± 0,16
Residual	76,5 ± 4,6	0,500 ± 0,001	4,48 ± 0,43	20,4 ± 1,8
Digestão total	98,5 ± 0,6	43,1 ± 2,0	36,2 ± 1,9	35,3 ± 2,8

*NQ- Não quantificado < 0,001 mg.L⁻¹

Tabela 21: Concentrações extraídas de Cu, Ni, Zn e Mn em cada fase do esquema de extração sequencial e na digestão total, com seus respectivos desvios padrão para pilha Zn-C.

Concentração extraída na pilha Zn-C				
Fase	Cu (mg.kg⁻¹)	Ni (mg.kg⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
Chuva ácida	0,100 ± 0,028	14,9 ± 0,7	25,2 ± 3,7	1,34 ± 0,05
Redutora	NQ	2,88 ± 0,66	NQ	11,8 ± 0,6
Oxidante	6,75 ± 1,27	48,8 ± 3,6	2,20 ± 0,71	1,75 ± 0,55
Residual	47,9 ± 1,3	55,2 ± 0,1	2,70 ± 0,58	14,6 ± 2,7
Digestão total	65,0 ± 4,5	129 ± 1	29,4 ± 3,9	28,6 ± 8,2

*NQ- Não quantificado < 0,001 mg.L⁻¹

As Tabelas 20 e 21 apresentam os resultados obtidos para os elementos em cada etapa de extração e a concentração total na etapa de digestão. No esquema de extração sequencial as concentrações de chumbo e cádmio estavam abaixo do limite inferior da curva (0,001 mg.L⁻¹) utilizada para as análises no ICP OES. A concentração de cádmio na etapa de digestão total também foi abaixo do limite da curva. A quantificação total do chumbo na pilha alcalina foi 0,333 ± 0,058 mg.kg⁻¹ e na pilha de Zn-C foi 6,13 ± 0,15 mg.kg⁻¹.

É possível observar nas Figuras de 3 a 6, as porcentagens extraídas dos elementos em cada fase do esquema de extração sequencial para as amostras da pilha de Zn-C e Alcalina.

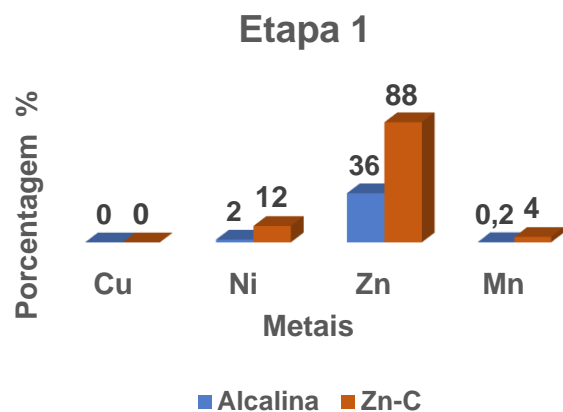


Figura 3: Fração dos metais extraídos na etapa 1 (%).

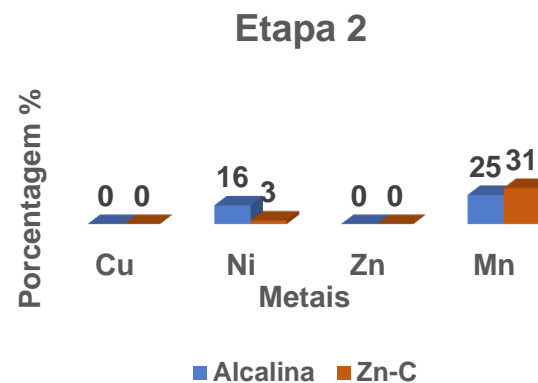


Figura 4: Fração dos metais extraídos na etapa 2 (%).

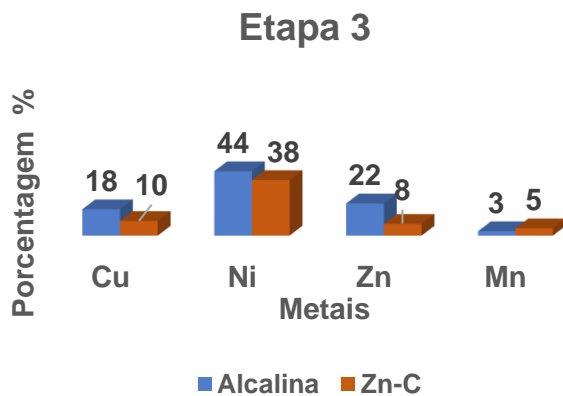


Figura 5: Fração dos metais extraídos na etapa 3 (%).

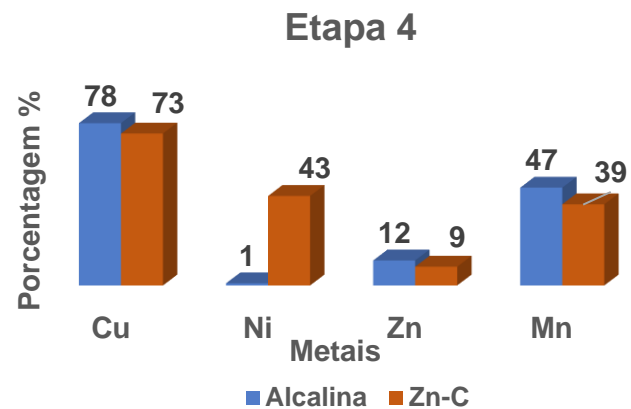


Figura 6: Fração dos metais extraídos na etapa 4 (%).

De acordo com os gráficos apresentados, na etapa 1 (Figura 3), que utiliza como extrator um ácido para simular uma condição na natureza de chuva ácida, verifica-se que a sequência de extração é Zn (36%) > Ni (2%) > Mn (0,2%) > Cu (NQ) para as pilhas alcalinas e Zn (88%) > Ni (12%) > Mn (4%) > Cu (NQ) para as pilhas de Zn-C. Isso indica que mesmo o extrator tendo uma baixa força é o suficiente para desprender e mobilizar o zinco de ambas as pilhas. Essa é a etapa de maior interesse ambiental, por caracterizar os metais mais móveis e prontamente disponíveis para meio por alteração de pH. Em condições ácidas a disponibilidade dos metais em solos aumenta, logo a probabilidade de contaminação do solo e lençóis aquáticos é maior nessas condições (CORINGA *et al.*, 2016). Portanto, o Zn possui uma alta probabilidade de contaminar o solo na condição de chuva ácida.

Na etapa 2, foi possível recuperar na pilha alcalina Mn (25%) > Ni (16%) > Cu e Zn (NQ) e Mn (31%) > Ni (3%) > Cu e Zn (NQ) na pilha de Zn-C. Nota-se uma maior extração do Mn para ambas as pilhas, provavelmente em função da sua maior solubilidade em meio redutor (CORINGA *et al.*, 2016). Nas pilhas o manganês (IV) está presente como MnO₂, que possui baixa solubilidade em água, e o meio redutor disponibiliza os íons Mn⁺² para o meio aquoso. Os metais extraídos nessa etapa estão disponíveis para o meio em um ambiente redutor.

Na etapa 3, o agente extrator simula um ambiente oxidante a ordem de extração foi Ni (44%) > Zn (22%) > Cu (18%) > Mn (3%) na pilha alcalina. Já na pilha de Zn-C extraiu-se Ni (38%) > Cu (10%) > Zn (8%) > Mn (5%). Os metais extraídos nessa etapa estão relativamente disponíveis no meio ambiente.

Na etapa 4, o agente extrator é uma mistura de ácidos fortes que simulam condições mais drásticas. Os metais extraídos nessa etapa estão indisponíveis no meio e apresentam baixo risco de contaminação para plantas e lençóis freáticos decorrentes do processo de lixiviação no solo. Na pilha alcalina extraiu-se Cu (78%) > Mn (47%) > Zn (12%) > Ni (1%). Na pilha de Zn-C extraiu-se Cu (73%) > Ni (43%) > Mn (39%) > Zn (9%). Esse resultado indica que a maioria dos metais, com exceção do cobre, são extraídos de forma significativa nas frações potencialmente disponíveis para o meio ambiente (Etapas 1, 2 e 3), que pode ser considerado um resultado com um impacto negativo, pois uma vez que esse metais são liberados dos resíduos de

pilha para o meio ambiente estes podem ser lixiviados para água, lençol freático e ao serem retidos no solo podem ser introduzidos na cadeia alimentar através da absorção pelas plantas (AGOURAKIS *et al.*,2006).

Milhome e colaboradores (2018) realizaram uma avaliação da área em torno do lixão do município de Iguatu no estado do Ceará, e verificou-se que o Zn foi o metal presente em maior nível de concentração em todas amostras. Em uma das amostras dos pontos coletados foi verificado que o Zn estava acima do valor de prevenção (300 mg.kg^{-1}) definido na resolução do CONAMA 420/09 (Tabela 7). O descarte inadequado de pilhas no lixão foi apontado como possível fonte de contaminação da área por zinco. Conforme os dados obtidos neste trabalho, o zinco além de ser um dos elementos presente em maior concentração nas pilhas, foi o elemento mais extraído na primeira fração da extração sequencial (36% do Zn na pilha alcalina e 88% na pilha de Zn-C), onde a amostra é tratada com uma solução de ácido acético, que de acordo com Raposo (2001) é o reagente ideal para simular a condição ambiental mais comum nos lixões, assim como a chuva ácida. Este trabalho mostra que o zinco é o metal que apresenta maior disponibilidade e mobilidade nas pilhas, sendo uma potencial fonte de contaminação deste metal, corroborando com a hipótese apontada por Milhome e colaboradores (2018).

Não foi possível quantificar o chumbo em nenhuma das etapas da extração sequencial, pois a concentração estava abaixo do limite inferior da curva utilizada ($0,001 \text{ mg.L}^{-1}$). A quantificação total deste elemento foi possível na pilha alcalina e na pilha de Zn-C, com concentrações iguais a $0,333 \pm 0,058$ e $6,13 \pm 0,15 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente. Os resultados estão de acordo com o reportado por SILVA e colaboradores (2011), que relatam teores baixos de chumbo para ambas as pilhas, sendo o teor presente na alcalina considerado impureza.

Embora não tenham sido analisados todos os componentes da pilha, o chumbo encontra-se localizado preferencialmente nos componentes analisados neste trabalho (Tabela 5), o mesmo ocorre para o cádmio que ficou abaixo do limite inferior da curva utilizada ($0,001 \text{ mg.L}^{-1}$) na etapa de digestão. Com esses resultados é possível concluir que o teor de chumbo para ambas as pilhas se encontra dentro dos limites estabelecidos na resolução nº 401/08 do CONAMA de 0,1% m/m para chumbo.

O Zn e o Mn são classificados com toxicidade média/baixa enquanto metais como Cd, Hg e Pb são considerados com toxicidade média/alta (Tabela 6). Porém, a toxicidade de um metal está relacionada não somente à periculosidade, mas também à quantidade capaz de interagir com o meio ambiente (CÂMARA e AFONSO, 2012). Em resíduos de pilhas, o Zn e Mn estão presentes em maior concentração e possuem alta disponibilidade o que reforça a necessidade e importância de um tratamento e descarte adequado desses resíduos.

Considerando as concentrações de cada elemento em cada fração sequencialmente extraída temos a seguinte ordem:

Tabela 22: Ordem das concentrações de cada elemento em cada fração extraída na pilha alcalina.

Pilha Alcalina	
Elemento	
Cu	Residual > Oxidante >Trocável ≈ Redutor
Ni	Oxidante>Redutor>Trocável>Residual
Zn	Trocável>>Oxidante>Residual>Redutor
Mn	Residual>Redutor>Oxidante>Trocável

Tabela 23: Ordem das concentrações de cada elemento em cada fração extraída na pilha de Zn-C.

Pilha Zn-C	
Elemento	
Cu	Residual >Oxidante> Trocável ≈ Redutor
Ni	Residual >Oxidante>Trocável>Redutor
Zn	Trocável>>Residual>Oxidante>Redutor
Mn	Residual>Redutor>Oxidante>Trocável

A massa dos elementos extraídos na digestão total (Dt) foi comparada com a massa obtida no somatório das frações individuais e calculou-se a porcentagem de recuperação obtida, de acordo com a Equação 1:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\sum \text{frações individuais}}{Dt} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

2. O desvio padrão (s) da soma das frações foi calculado utilizando a Equação 2.

$$s_{\text{somatório}} = \sqrt{s_{\text{fração 1}}^2 + s_{\text{fração 2}}^2 + s_{\text{fração 3}}^2 + s_{\text{fração 4}}^2 + s_{\text{fração 5}}^2} \quad (\text{Equação 2})$$

O intervalo de confiança (IC) de 95 % foi calculado utilizando a Equação 3. Onde t = t-student tabelado (4,303), s = desvio padrão e/ou desvio padrão da soma das frações e n = número de determinações

$$\text{IC} = \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (\text{Equação 3})$$

Tabela 24: Valores de recuperação obtidos para Cu, Ni, Zn e Mn na pilha alcalina e seus respectivos IC.

Pilha Alcalina				
Elemento	Cu (mg.Kg⁻¹)	Ni (mg.Kg⁻¹)	Zn (%m/m)	Mn (%m/m)
Digestão Total	98,5 ± 1,5	43,0 ± 5,7	35,3 ± 4,7	43,1 ± 7,0
∑ frações	94,7 ± 11,7	27,1 ± 8,4	25,0 ± 3,7	32,6 ± 3,0
Recuperação (%)	95,7	63,1	70,9	75,6

Tabela 25: Valores de recuperação obtidos para Cu, Ni, Zn e Mn na pilha de Zn-C e seus respectivos IC.

Pilha Zn-C				
Elemento	Cu (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Zn (%m/m)	Mn (%m/m)
Digestão Total	65,0 ± 11,2	129 ± 3	28,6 ± 9,7	37,6 ± 20,4
∑ frações	54,7 ± 4,7	123 ± 9,9	30,1 ± 9,4	29,5 ± 7,0
Recuperação (%)	84,0	95,2	105	78,5

Tabela 26: Resultados da análise por FRX

	Zn (%m/m)	Mn (%m/m)	ppc (%m/m)
Pilha alcalina	22,9	34,1	16,9
Pilha Zn-C	21,1	27,8	28,6

*ppc - perda por calcinação (1000°C por 16h)

De acordo com USEPA (1987) uma faixa de recuperação satisfatória é de 75% -125% para matrizes inorgânicas como as das pilhas. Todos os elementos na pilha de Zn-C encontram-se dentro dessa faixa. Já na pilha alcalina, o níquel e o zinco ficaram fora da faixa de recuperação recomendada. Os resultados obtidos na digestão total e no somatório das frações foram comparados estatisticamente utilizando o intervalo de confiança de 95%, onde o $t_{\text{tabelado}} = 4,303$ e $n=3$. Todos os elementos foram considerados estatisticamente semelhantes com exceção no níquel e zinco da pilha alcalina. Essa diferença estatística para o níquel provavelmente é proveniente do trabalho laborioso do esquema de extração sequencial, onde devido as sucessivas etapas do procedimento pode ocasionar perdas que refletem na porcentagem de recuperação obtido. Como o níquel da pilha alcalina está presente em menor concentração, as perdas decorrentes do processo de extração ficam mais evidentes. O zinco, embora presente em grande concentração, não foi possível quantificá-lo na segunda etapa do método extração, uma vez que sua concentração estava abaixo do limite de quantificação, o que pode ter contribuído para a recuperação 5% abaixo do limite mínimo de recuperação recomendado.

As amostras das pilhas calcinadas e os resultados da perda de massa por calcinação após o tratamento térmico em mufla a 650°C, assim como as concentrações obtidas dos elementos analisados em cada fase utilizando o ICP OES encontram-se nas Tabelas de 27 a 29.

Tabela 27: Porcentagem de perda de massa após a calcinação.

Tipo de Pilha	ppc (%m/m)
Alcalina	13
Zn-C	31

*ppc- Perda por calcinação (650 °C)

Tabela 28: Concentrações extraídas de Cu, Ni, Zn e Mn em cada fase do esquema de extração sequencial e na digestão total, com seus respectivos desvios padrão para pilha alcalina calcinada.

Concentração extraída na pilha alcalina calcinada				
Fase	Cu (mg.kg⁻¹)	Ni (mg.kg⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
Chuva ácida	1,32 ± 0,02	0,440 ± 0,113	14,3 ± 0,6	0,197 ± 0,002
Redutora	NQ	1,79 ± 0,05	NQ	9,40 ± 0,23
Oxidante	13,2 ± 0,4	7,08 ± 0,81	2,51 ± 0,35	1,24 ± 0,18
Residual	89,1 ± 2,6	25,6 ± 3,3	19,1 ± 2,7	27,5 ± 2,6
Digestão total	101 ± 3	41,6 ± 6,7	45,5 ± 5,8	44,9 ± 6,5

*NQ- Não quantificado < 0,001 mg.L⁻¹

Tabela 29: Concentrações extraídas de Cu, Ni, Zn e Mn em cada fase do esquema de extração sequencial e na digestão total, com seus respectivos desvios padrão para pilha Zn-C calcinada.

Concentração extraída na pilha Zn-C calcinada				
Fase	Cu (mg.kg⁻¹)	Ni (mg.kg⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
Chuva ácida	2,85 ± 0,16	3,23 ± 0,41	12,0 ± 0,2	0,479 ± 0,060
Redutora	11,0 ± 0,9	26,8 ± 1,3	5,22 ± 0,01	4,53 ± 0,25
Oxidante	19,2 ± 2,3	11,8 ± 0,5	1,90 ± 0,36	1,42 ± 0,04
Residual	40,7 ± 1,5	108 ± 6	32,5 ± 4,9	35,6 ± 5,5
Digestão total	69,5 ± 3,4	188 ± 4	64,1 ± 2,7	45,7 ± 0,3

As Tabelas 28 e 29 apresentam os resultados obtidos para todos os elementos estudados nas etapas de digestão total e no esquema de extração sequencial.

É possível observar nos gráficos a seguir as porcentagens extraídas dos elementos em estudo em cada fase do esquema de extração sequencial para as amostras da pilha de Zn-C e alcalina calcinadas.

Etapa 1 - Pilha Alcalina

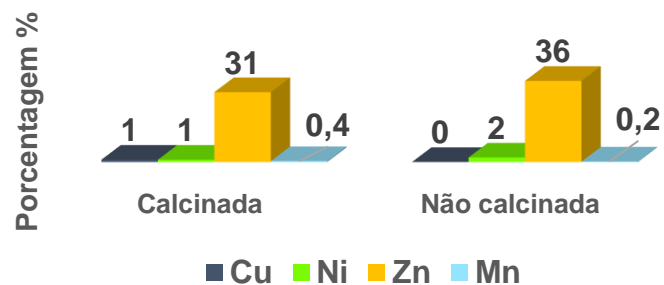


Figura 7: Porcentagem de metais extraídos na etapa 1 nas pilhas alcalina calcinada e não calcinada.

Etapa 2 - Pilha Alcalina

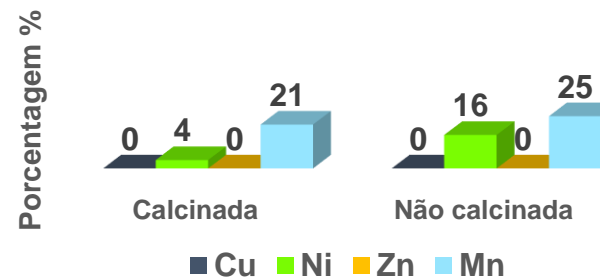


Figura 8: Porcentagem de metais extraídos na etapa 2 nas pilhas alcalina calcinada e não calcinada.

Etapa 3 - Pilha Alcalina

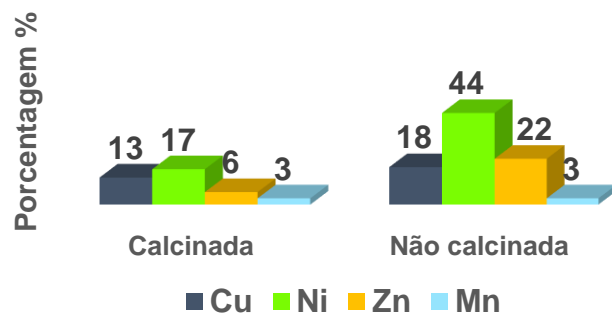


Figura 9: Porcentagem de metais extraídos na etapa 3 nas pilhas alcalina calcinada e não calcinada.

Etapa 4 - Pilha Alcalina

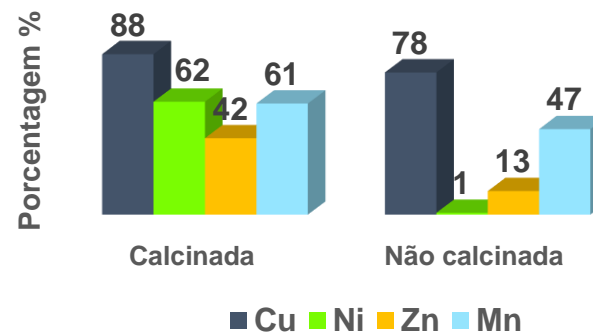


Figura 10: Porcentagem de metais extraídos na etapa 4 nas pilhas alcalina calcinada e não calcinada.

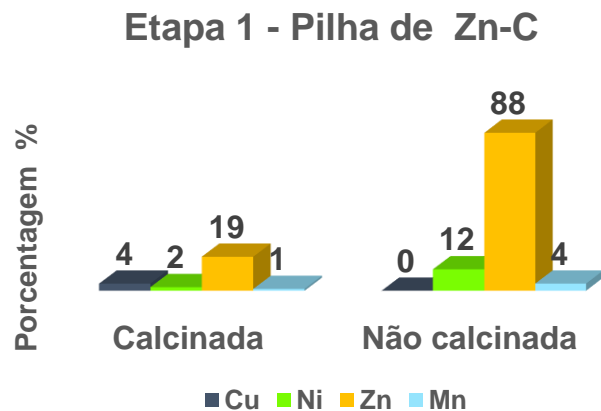


Figura 11: Porcentagem de metais extraídos na etapa 1 nas pilhas Zn-C calcinada e não calcinada.

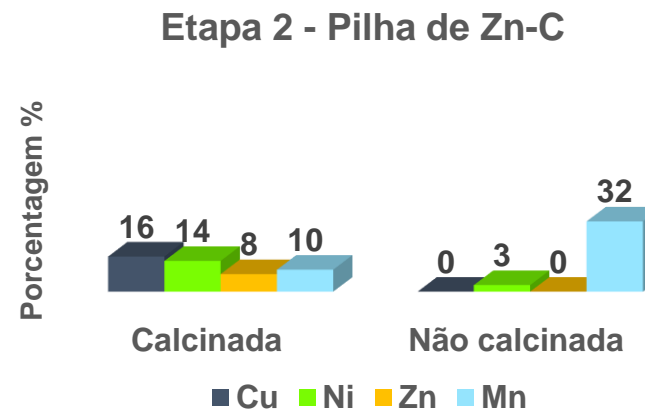


Figura 12: Porcentagem de metais extraídos na etapa 2 nas pilhas Zn-C calcinada e não calcinada.

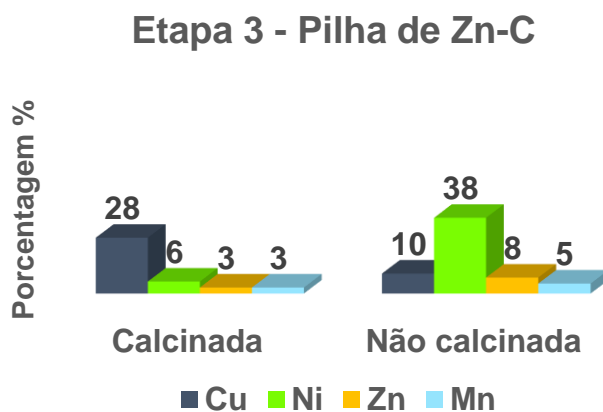


Figura 13: Porcentagem de metais extraídos na etapa 3 nas pilhas Zn-C calcinada e não calcinada.

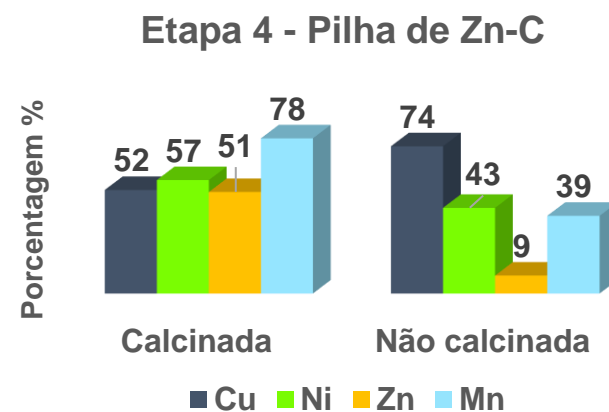


Figura 14: Porcentagem de metais extraídos na etapa 4 nas pilhas Zn-C calcinada e não calcinada.

De acordo com os gráficos, para a pilha alcalina não houve uma diferença significativa na disponibilidade dos metais quando comparado as amostras calcinadas (AC) e não calcinadas (ANC). Porém o mesmo não é observado nas amostras da pilha Zn-C.

Na etapa de maior importância ambiental, a etapa 1, o processo de calcinação na pilha de Zn-C resultou em uma menor disponibilidade dos metais. O Zn que originalmente havia sido extraído 88%, apresentou uma disponibilidade 4 vezes menor após a calcinação, com o percentual extraído equivalente a 19%. Os demais metais ficaram abaixo do 5% de extração. Esse comportamento não se manteve na etapa 2, com exceção do Mn que apresentou uma disponibilidade 3 vezes menor, 32% na (ANC) e 10% na (AC). Já na etapa 3, os metais também apresentaram uma menor disponibilidade após a calcinação exceto o Cu que foi extraído, aproximadamente, 3 vezes mais na AC (28%) quando comparado com a ANC (10%).

A calcinação é um tratamento térmico endotérmico, no qual o produto da calcinação tem suas propriedades de estrutura e morfologia modificadas de acordo com o tempo de duração e temperatura da calcinação, que pode tornar o calcinado um produto menos reativo (HECK, 2017). As pilhas alcalinas apresentaram uma perda por calcinação de 13% enquanto as pilhas de Zn-C apresentaram uma perda de 31%. Parece que a presença do carbono de forma mais significativa nas pilhas de Zn-C, colabora para uma maior disponibilidade e mobilidade dos metais, que não é possível verificar na pilha alcalina. Portanto, a disponibilidade dos metais diminui com o tratamento térmico e conseqüentemente o risco de contaminação do solo e de lençóis aquáticos é reduzido.

A concentração dos elementos extraídos na digestão total (Dt) foram comparadas com a concentração obtida no somatório das frações individuais e calculou-se a porcentagem de recuperação obtida, de acordo com a Equação 1. Os resultados encontram-se nas Tabelas 30 e 31.

Tabela 30: Valores de recuperação obtidos para Cu, Ni, Zn e Mn na pilha alcalina calcinada e seus respectivos IC.

Pilha alcalina calcinada				
Elemento	Cu (mg.Kg⁻¹)	Ni (mg.Kg⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
Digestão Total	101 ± 7	41,6 ± 16,6	45,5 ± 14,4	44,9 ± 16,1
∑ frações	103 ± 8	34,9 ± 8,7	35,9 ± 7,0	38,3 ± 6,4
Recuperação (%)	102	83,9	78,8	85,5

Tabela 31: Valores de recuperação obtidos para Cu, Ni, Zn e Mn na pilha de Zn-C calcinada e seus respectivos IC.

Pilha Zn-C calcinada				
Elemento	Cu (mg.Kg⁻¹)	Ni (mg.Kg⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
Digestão Total	69,5 ± 8,4	188 ± 10	64,1 ± 6,7	45,7 ± 0,7
∑ frações	69,1 ± 7,2	149 ± 14	51,6 ± 12,4	42,1 ± 13,6
Recuperação (%)	100	79,7	80,5	92,0

De acordo com USEPA (1987) uma faixa de recuperação satisfatória é de 75% -125% para matrizes inorgânicas como as das pilhas. Todos os elementos de ambas as pilhas se encontram dentro dessa faixa. Além disso, os resultados obtidos na digestão total e no somatório das frações foram comparados estatisticamente utilizando o intervalo de confiança de 95% (Equação 3), onde $t_{\text{tabelado}} = 4,303$ e $n = 3$. As concentrações totais obtidas foram consideradas estatisticamente semelhantes para todos os elementos.

6. Conclusão

No esquema de extração sequencial as concentrações encontradas de chumbo estavam abaixo do limite inferior da curva utilizada ($0,001 \text{ mg.L}^{-1}$). O chumbo foi quantificado apenas na etapa de digestão total e os valores obtidos estavam abaixo do permitido pela resolução CONAMA. As concentrações de cádmio também estavam abaixo do limite inferior da curva utilizada ($0,001 \text{ mg.L}^{-1}$) no método de digestão total e, conseqüentemente em todas as etapas das extrações sequenciais.

Dos quatro elementos estudados através do método de extração sequencial BCR, todos os presentes nas pilhas alcalinas e de Zn-C, com exceção do cobre, foram extraídos nas frações potencialmente disponíveis para o meio ambiente. O zinco e o manganês foram os metais que apresentaram maior mobilidade e disponibilidade em condições naturais do solo.

Ao comparar as amostras das pilhas *in natura* e as calcinadas verificou-se que para a pilha alcalina o processo de calcinação a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ não foi suficiente para alterar de forma significativa a disponibilidade dos metais. Nas pilhas de Zn-C, o processo de calcinação se apresentou como um tratamento satisfatório para resíduos de pilha devido a uma redução na liberação dos metais na condição ambiental mais favorável de ocorrer nos lixões.

Os resultados obtidos mostram a importância do tratamento e descarte adequado do resíduo de pilhas. Embora o CONAMA tenha limitado apenas os teores de Hg, Cd e Pb, existem outros metais potencialmente tóxicos ao solo, considerando sua disponibilidade para contaminação como o Zn e Mn, cujo teores não são regulamentados. Esses metais embora essenciais aos seres vivos se tornam tóxicos quando presentes em altas concentrações.

7. PERSPECTIVAS

Como perspectiva almeja-se realizar o esquema de extração sequencial em outras amostras de pilhas sem separação dos componentes e avaliar, através do método de extração sequencial, os efeitos da toxicidade dos elementos de interesse no crescimento e nutrição de plantas no solo receptor de resíduo de pilhas. Além disso, almeja-se estudar a influência do tratamento térmico sobre a disponibilidade dos metais em diferentes temperaturas.

8. REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. Resíduos sólidos - Classificação - NBR10.004. Rio de Janeiro: ABNT.

ABINEE. A indústria elétrica e eletrônica impulsionando a economia verde e a sustentabilidade Disponível em: <
<http://www.abinee.org.br/programas/imagens/abinee20.pdf> > Acesso em: 11 nov. 2019.

AFONSO, J.C.; BARANDAS, A.P.M.G; SILVA, G.A.P; FONSECA, S.G. Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas. **Química Nova**, v.26, n.4, p.573-577, 2003.

BACON, J. R.; HEWITT, I.J.; COOPER, P. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v.37.p.191-205, 2005.

BERNARDES, A. M.; ESPINOZA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S.; J. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**.v.130, p. 291-298, 2004.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L.C.; BIAGGIO, S.R. Pilhas e Baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, v.11, p. 03-09, 2000.

BRASIL. **Lei nº 12.305/10**, de 2 de agosto de 2010. Disponível em<
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº. 401**, de 4 de novembro de 2008 - In: Resoluções, 2008. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em: 15 out. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº. 396**, de 3 de abril de 2008 - In: Resoluções, 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº. 420**, de 28 de dezembro de 2009 - In: Resoluções, 2009. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>> Acesso em: 10 nov. 2019.

CÂMARA, S.C; AFONSO, J.C. Simulação do Intemperismo Natural de Pilhas de Zn-carbono e alcalinas. **Química Nova**, v.35, n.1, p.82-90, 2012.

CADORE, S; MATOSO, E; SANTOS, M.C.A. Espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v.31, n.6, p.1533-1542, 2008.

CARNEIRO, M.A.C, SIQUEIRA, J.O; MOREIRA, F.M.S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. **Pesquisa Agroecológica Brasileira**, v.37, n.11, p.1629-1638, 2002.

CORINGA, J.E.S; PEZZA, L.; CORINGA, E.A.O.; WEBER, O.L.S. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amaz**, v.46, n.2, 2016.

FERNÁNDEZ, A.A.; PÉREZ,C.B.; FERNÁNDEZ, G.E.; FALQUÉ, L.E.; Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. **The Analyst**, v.125, p.1353 – 1357, 2002.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, p. 823-857, 2002.

HECK, N.C. Metalurgia extrativa dos metais não ferrosos-IIA. Disponível em <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Calcinacao.pdf>> acessado em 4 dez. 2019.

INMETRO. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/pilha.asp> acessado em 23 de novembro de 2019.

KEMERICH, P. D. C; MENDES, S. A; VORPAGEL, T.H; PIOVESAN, M. Descarte indevido de Pilhas e Baterias: A percepção do problema no município de Frederico Westphalen. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, p. 1680-1688, 2012.

LADEIRA, A.C.Q.; PANIAGO, E. B.; DUARTE, H. A.; CALDEIRA, C. L. Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental. **Química Nova na Escola**, n.8, p. 18-23, 2014.

LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; & BARRERA, P. B. Especificação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

LOUREIRO, D.; Fernandez, M.; Herms, F.; Araújo, C.; Lacerda, L. D. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecologia Australis**, v.16, n.3, p.353-364, 2012.

MARIN, B.; VALLADON. M.; POLVE, M.; MONACO, A. Reproducibility testing of a sequential extration scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 342, p. 91-112, 1997.

MILHOME, M. A. L.; HOLANDA, J. W. B.; de ARAÚJO NETO, J. R.; DO NASCIMENTO, R. F. Diagnóstico da Contaminação do Solo por Metais Tóxicos Provenientes de Resíduos Sólidos Urbanos e a Influência da Matéria Orgânica. **Revista Virtual de Química**. v.10, n.1, 2018.

OLIVEIRA, D.; Oliveira, R. C. B.; Marins, R. V. Dinâmica de metais traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual de Química**, v.3, n.2, p.88-102, 2011.

PAGANINI, E.R; MANZINI, F.F; PLICAS, L.M. A. Comportamento da concentração do metal manganês no solo de acordo com a sazonalidade. **Fórum Ambiental da Alta paulista**, v.11, n.8, p.42-46, 2015.

PETRY, C.F. **Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP OES**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

QUINTANILHA, C.L; AFONSO, J.C; VIANNA, C.A; GANTE, V.; MANTOVANO, J.L; Recovery of manganese and zinc via sequential precipitation from spent zinc e MnO₂ dry cells after fusion with potassium hydrogensulfate. **Journal of Power Sources**. n.248, p.596-603, 2014.

RAPOSO, C. **Contaminação ambiental provocada pelo descarte não-controlado de lâmpadas de mercúrio no Brasil**. 2001. Tese (Doutorado em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2001.

QUEVAUVILLER, P. H. SM&T Activities in Support of Standardisation of operationally defined Extraction Procedures for Soil and Sediment Analysis. In: QUEVAUVILLER, P. H. **Methodologies in soil and sediment fractionation studies. Single and sequential extraction procedures**. Belgium and UK: European Commission, 2002.

SILVA, B. O; CÂMARA, S. C; AFONSO, J. C; NEUMANNE, R.; NETO, A. A. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, v.34, n.5, p.812-818, 2011.

SOUZA, M. N. **Degradação e recuperação ambiental e desenvolvimento**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, 1979.

USEPA. **U.S. EPA Contract Laboratory Program statement of work for inorganic analysis, multi-media, multi-concentration**. SOW No.788. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1987.

VIEIRA, L. H. C.; SILVA, R. G.; SILVA, B. O.; JUNIOR, S. S. H. J.; CAMARA, S. C.; AFONSO, J.C. Avaliação da qualidade de pilhas alcalinas e de Zn-C de diferentes procedências. **Eclética química**. V.38, p.9-24, 2013.

VELIMIROVIC, M. B.; PRICA, M. Dj.; DALMACIJA, B. D.; RONCEVIC, S.D.; DALMACIJA, M. B.; BECELIC, M. Dj.; TRICKOVIC, J. S. Characterization, Availability, and Risk Assessment of the Metals in Sediment after Aging. **Water, Air and Soil Pollution**, v.214, p.219-229, 2011.