

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



Vanessa Senna Lisboa

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE AMBIENTAL DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM PILHAS IRREGULARES GASTAS ATRAVÉS
DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL**

Rio de Janeiro

2020

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



Vanessa Senna Lisboa

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE AMBIENTAL DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM PILHAS IRREGULARES GASTAS ATRAVÉS
DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL**

Trabalho de conclusão do curso de Bacharelado em Química 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.

Orientadoras: Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Jéssica Frontino Paulino

Rio de Janeiro

2020

AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE AMBIENTAL DE METAIS POTENCIALMENTE
TÓXICOS EM PILHAS IRREGULARES GASTAS ATRAVÉS DO PROCEDIMENTO
DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Química da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em
Química.

Rio de Janeiro, 22 de janeiro de 2020.

Prof. Dr. Fernanda Veronesi Marinho Pontes
Orientador (a)

Prof. Dr. Jéssica Frontino Paulino
Orientador (a)

Prof. Dr. Márcia Nogueira da Silva de la Cruz
Membro interno

Prof. Dr. Roberto Salgado Amado
Membro interno

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Enio e Silvia, e
ao meu marido, Leonardo, por
sempre me incentivarem a não
desistir dos meus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar todas as minhas escolhas.

Aos meus amados pais, por se dedicarem a me ensinar princípios importantes para a formação da pessoa que sou hoje e por me incentivarem a buscar meus objetivos, possíveis devido a minha educação por eles investida.

Ao meu amado marido, por me dar forças para recomeçar a cada dia em que tudo parece impossível e por ser compreensivo e amoroso comigo, enquanto trilhei esse caminho.

Às professoras orientadoras, Fernanda Veronesi e Jéssica Paulino, por todo conhecimento a mim transmitidos e por sempre serem amigas, além de excepcionais educadoras. Obrigada por todo apoio, ensinamento e carinho.

Às minhas amigas Letícia Freitas e Júlia Concordido, que foram essenciais para que este trabalho fosse concluído. Agradeço por todo apoio e trabalho em equipe realizado durante meses de pesquisa, em meio a momentos de desespero e sobretudo, momentos de celebração. Sem vocês este trabalho não seria possível, vocês são incríveis!

À Camila Vicente por ser extremamente prestativa quando precisei de socorro. Você é um amor!

Aos colegas do Pólo de Xistoquímica, em especial ao professor João Cajaíba, por me permitirem a utilização de seu laboratório e por me auxiliarem a desenvolver minha pesquisa, contribuindo para meu crescimento profissional.

À professora Fernanda Arruda por emprestar equipamentos necessários para a execução deste trabalho.

A todos os meus colegas e amigos que compartilharam seu conhecimento e experiências comigo e que fizeram parte do meu convívio durante esses anos de graduação.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, que se tornou minha segunda casa e uma fonte inesgotável de aprendizado.

*“A inteligência é o único meio que possuímos para dominar os nossos
instintos.” (Sigmund Freud)*

LISBOA, Vanessa Senna. Avaliação da disponibilidade ambiental de metais potencialmente tóxicos em pilhas irregulares gastas através do procedimento de extração sequencial. Trabalho de conclusão de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020.

RESUMO

A dinâmica socioeconômica mundial tem levado ao avanço da tecnologia e o conseqüente aumento da produção de aparelhos eletrônicos. Como resultado, o uso das pilhas e seu descarte indevido tornou-se uma ameaça ao meio ambiente e um risco à saúde humana. Um fator agravante é a pirataria ou a falsificação de produtos, dentre eles a utilização de pilhas irregulares. Tais pilhas contêm metais como: mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, manganês e zinco. A concentração total de um elemento não é o bastante quando se deseja obter informações a respeito da disponibilidade e toxicidade de tal elemento no meio ambiente, pois tal avaliação sofre interferência da forma química do metal na matriz. Os esquemas de extrações sequenciais, do inglês *Sequential Extractions Schemes* (SES), possibilitam que as formas extraíveis dos metais em determinadas condições sejam quantificadas, sendo uma excelente ferramenta para prever a longo prazo a distribuição, disponibilidade desses elementos e os riscos de contaminação ao meio ambiente. O presente trabalho apresenta um estudo sobre a disponibilidade de metais potencialmente tóxicos em pilhas irregulares gastas através do procedimento de extração sequencial reconhecido internacionalmente como *Community Bureau of Reference* (BCR). Duas marcas diferentes de pilhas foram analisadas. As amostras de pilha foram submetidas a um procedimento de digestão ácida para a determinação da concentração total dos elementos.

O somatório das frações extraídas de cada etapa foi comparado com a digestão total. Recuperações na faixa de 75% a 125% foram consideradas como satisfatórias. Seis metais foram avaliados: cádmio, chumbo, cobre, níquel, zinco e manganês. Não foi possível a quantificação de cádmio em todas as amostras. Dos demais metais avaliados, todos obtiveram um percentual de recuperação dentro da faixa satisfatória para uma marca de pilha. Apenas o cobre e o manganês em uma das amostras ficaram fora da faixa considerada satisfatória; no caso do cobre, a recuperação foi em torno de 59% e no caso do manganês, recuperação igual a 138%. Os metais como zinco e níquel foram extraídos com mais facilidade em extratores brandos, simulando situações facilmente encontradas na natureza. Enquanto metais como manganês, cobre e chumbo necessitaram de extratores mais fortes, simulando situações drásticas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Porcentagem de destinação das pilhas (Adaptado de KEMERICH <i>et al.</i> , 2012).....	16
Figura 2. Estrutura interna de uma pilha (Autoria própria).....	18
Figura 3. Proporção de participantes (%) segundo sua opinião sobre acesso à informação (Adaptado de GIARETTA <i>et al.</i> , 2010).....	21
Figura 4. Relação entre a mobilidade do metal em diferentes fases operacionalmente definidas e força dos extratores comumente usados como reagentes nas extrações sequenciais (Adaptado de FILGUEIRAS <i>et al.</i> , 2002).....	23
Figura 5. Pilhas 1 e 2 após desmonte.....	28
Figura 6. Esquema Extrações Sequenciais BCR modificado.....	31
Figura 7. Equipamento de ICP OES utilizado para determinação da concentração dos elementos estudados em cada etapa da extração sequencial e na digestão total.....	32
Figura 8. Comportamento dos metais ao longo das extrações sequenciais referente à Pilha 1	45
Figura 9. Comportamento dos metais ao longo das extrações sequenciais referente à Pilha 2.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição média (porcentagem em massa) dos componentes eletroativos de pilhas comuns e alcalinas (Adaptado de QUINTANILHA <i>et al.</i> , 2014).....	18
Tabela 2. Extratores usados na extração sequencial e respectivas fases sedimentares dissolvidas em cada etapa (Adaptado de MARIN <i>et al.</i> , 1997).....	25
Tabela 3. Reagentes utilizados no preparo das soluções extratoras de cada etapa.....	29
Tabela 4. Parâmetros de operação do ICP OES.....	33
Tabela 5. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisadas por ICP OES na Etapa 1 – Íons Trocáveis.....	34
Tabela 6. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisadas por ICP OES na Etapa 2 – Redutora.....	35
Tabela 7. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisadas por ICP OES na Etapa 3 – Oxidante.....	36
Tabela 8. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisadas por ICP OES na Etapa 4 – Residual.....	37
Tabela 9. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisadas por ICP OES para a Digestão Total.....	38
Tabela 10. Resultado da caracterização química das Pilhas 1 e 2 por FRX (% m/m) e perda por calcinação (ppc).....	39
Tabela 11. Concentrações extraídas de cada elemento em cada fase do esquema de extração sequencial referentes à Pilha 1.....	41
Tabela 12. Concentrações extraídas de cada elemento em cada fase do esquema de extração sequencial referentes à Pilha 2.....	42
Tabela 13. Valores de recuperação obtidos para cada elemento referentes à Pilha 1.....	50

Tabela 14. Valores de recuperação obtidos para cada elemento referentes à Pilha	
2.....	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABINNE – Associação Brasileira de Indústria Eletroeletrônica

ABNT – Agência Brasileira de Normas Técnicas

BCR – *Community Bureau of Reference*

COMLURB – Companhia Municipal de Limpeza Urbana

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

FRX – Fluorescência de Raios X

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
(*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

LDs – Limites de Detecção

NBR – Norma Brasileira

P.A. – Para Análise

PNSB – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico

PPC – Perda Por Calcinação

SES – *Sequential Extractions Schemes*

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Pilhas comuns e alcalinas	17
2.2	Classificação de resíduos sólidos	19
2.3	Resolução CONAMA 401/2008	19
2.4	Descarte e tratamentos dos resíduos de pilhas comum e alcalina	20
2.5	Extrações Sequenciais e protocolo <i>Community Bureau of Reference</i> (BCR)	22
2.6	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado	25
2.7	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	26
3	OBJETIVO GERAL	27
3.1	Objetivos específicos	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Preparação das amostras de pilhas irregulares	28
4.2	Caracterização química das amostras de pilha por Fluorescência de Raios X	28
4.3	Extração Sequencial BCR modificado	29
4.3.1	Instrumental, reagentes e soluções	29
4.3.2	Procedimentos	30
4.4	Digestão total das amostras de pilhas irregulares gastas	32
4.5	Determinação da concentração total dos elementos por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Preparação das amostras de pilhas	39
5.2	Caracterização química das amostras por Fluorescência de Raios X	39

5.3	Determinação dos metais por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado após os procedimentos de extração sequencial e digestão total	40
6	CONCLUSÃO.....	51
7	PERSPECTIVAS	52
8	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A dinâmica socioeconômica mundial tem levado ao avanço da tecnologia e ao conseqüente aumento da produção de aparelhos eletrônicos, dentre estes as pilhas e baterias. As pilhas são dispositivos portáteis com capacidade de converter energia química em energia elétrica por meio de uma reação de oxirredução ocasionada de forma espontânea. O consumo de pilhas é da ordem de 12 bilhões de pilhas por ano, considerando-se a população mundial (SILVA *et al.*; 2011). Segundo a Associação Brasileira de Indústria Eletroeletrônica (ABINEE) (2019), a produção de pilhas e baterias cresceu mais de 2,8% no período de um ano.

O uso das pilhas e seu descarte indevido tornou-se uma ameaça ao meio ambiente e um risco à saúde humana. Isto porque tais produtos contêm metais como: mercúrio, chumbo, cádmio, cobre, níquel, manganês e zinco, que sofrem intemperismo natural e estão sujeitos a agentes lixiviantes como a água da chuva que, dependendo de sua acidez, pode ser caracterizada como chuva ácida - em virtude de poluentes locais tais quais óxidos de nitrogênio e de enxofre na presença de radiação solar, gerando ácidos nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4) (CÂMARA *et al.*, 2012). A disseminação destes metais pode levar à contaminação de lençóis freáticos, por exemplo, e causar danos à saúde humana e de outros animais (KEMERICH *et al.*, 2012).

Deste modo, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio pela Resolução 401/2008. Todavia, metais como zinco e manganês não são contemplados pela legislação vigente. Em um estudo realizado por Agourakis e colaboradores (2006), verificou-se um aumento da acidez do solo e um aumento das concentrações de zinco e manganês provenientes de pilhas quando submetidas a condições que se assemelham à ação de chuva ácida (solução de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ com $\text{pH} = 4$).

Considerando a necessidade de minimizar os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado de pilhas e baterias, deve ser considerado como fator agravante a pirataria ou a falsificação de produtos, dentre eles as pilhas irregulares. De acordo com a ABINEE (2012), cerca de 40% das pilhas que circulam no mercado é ilegal. Em 2011, uma avaliação realizada pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) revelou que, das quatro marcas de

pilhas irregulares analisadas, quatro foram classificadas como “Não Conforme”, ou seja, desaprovadas no ensaio de duração mínima/descarga especificada pela norma ISO/IEC 60.086-2/2006 e também que três marcas foram classificadas como “Não Conforme” no ensaio químico com objetivo de determinar a quantidade de cádmio, chumbo e mercúrio especificadas pela Resolução 401/2008 do CONAMA, demonstrando que o uso de tais produtos, além de ineficaz, é inseguro tanto para o meio ambiente como para os usuários.

Tendo em vista os componentes metálicos de uma pilha, seu descarte no lixo doméstico é um fator de séria preocupação. Em uma pesquisa realizada no município Frederico Westphalen no Rio Grande do Sul, cerca de 82% dos entrevistados afirmaram descartar pilhas e baterias em lixo comum após inutilização destas, enquanto 18% as guardava em caixas, queimava ou as destinava a pontos de coleta (Figura 1) (KEMERICH *et al.*, 2012).

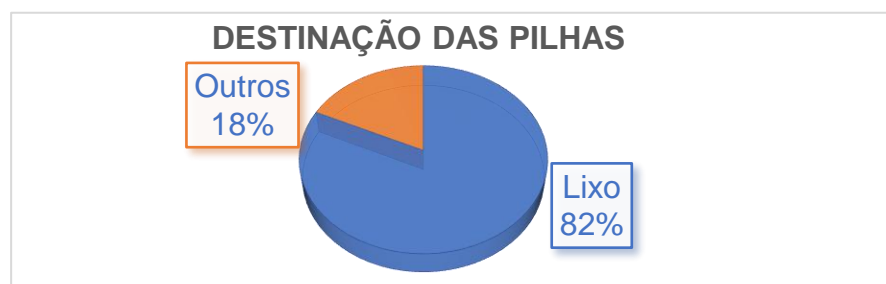


Figura 1. Porcentagem de destinação das pilhas (Adaptado de KEMERICH *et al.*, 2012).

De acordo com o estudo realizado por Kemerich e colaboradores (2012), a toxicidade proveniente dos metais presentes liberados no ambiente pode gerar danos ao organismo humano e de outros animais, devido à propriedade de bioacumulação por meio da cadeia alimentar. Para uma avaliação eficiente, além da concentração total de um metal, é necessário também conhecer a forma de associação na matriz em que os metais estão vinculados e analisar as condições químicas e físicas do ambiente que podem acelerar a liberação desses metais tóxicos, causando a contaminação do meio (FILGUEIRAS *et al.*, 2002).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a disponibilidade de metais potencialmente tóxicos em resíduos de pilhas irregulares gastas utilizando o método de extração sequencial *Community Bureau of Reference* (BCR) e quantificação utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* - ICP OES).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada a seguir traz informações sobre a composição das pilhas comuns e alcalinas, a classificação de resíduos sólidos, a Resolução CONAMA 401/2008, o descarte e os tratamentos de resíduos de pilhas comuns e alcalina, as extrações sequenciais e protocolo BCR, e a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry - ICP OES*).

2.1 Pilhas comuns e alcalinas

O surgimento das pilhas ocorreu há cerca de 200 anos com o físico italiano Alessandro Volta (1745-1827) e posteriormente com o químico John Daniell (1790-1845). Neste período o mecanismo das pilhas tem evoluído. As pilhas são classificadas como comum (Zn-C) ou alcalina. A pilha comum foi desenvolvida por George Leclanché (1839-1882) em 1866, e ficou conhecida também como pilha Leclanché. A pilha alcalina foi desenvolvida em 1950 por Lewis Urry (1927-2004) (apud SILVA *et al.*, 2011, p.812). As pilhas alcalinas possuem em sua composição material ativo com maior grau de pureza, quando comparadas às pilhas comuns. Outras vantagens das pilhas alcalinas são a resistência a altas temperaturas, segurança contra vazamento e durabilidade de cerca de quatro a dez vezes maior em relação às pilhas comuns (SILVA *et al.*, 2011).

Os principais componentes constituintes de uma pilha são: invólucro metálico externo, lacre do polo positivo, lacre do polo negativo, arruelas isolantes, pasta eletrolítica, anodo, catodo e separador anodo/ catodo (SILVA *et al.*, 2011). Nas pilhas comuns, o anodo é constituído por um recipiente de zinco metálico. As pilhas comuns possuem em sua composição um bastão de grafite coberto por uma mistura em pó de MnO_2 e carbono pulverizado, atuando como catodo, imerso numa pasta úmida (pasta eletrolítica) contendo NH_4Cl e/ou $ZnCl_2$ e um pouco de MnO_2 com função despolarizante (BERNARDES *et al.*, 2004). Já nas pilhas alcalinas, o catodo é constituído por um bastão metálico coletor de corrente em aço, em contato com uma mistura de grafite e MnO_2 . O anodo é constituído por um recipiente de zinco em pó. A pasta eletrolítica é uma solução de caráter alcalino (KOH em $pH \approx 14$) (BERNARDES *et al.*, 2004). A Figura 2 apresenta a estrutura interna de uma pilha.

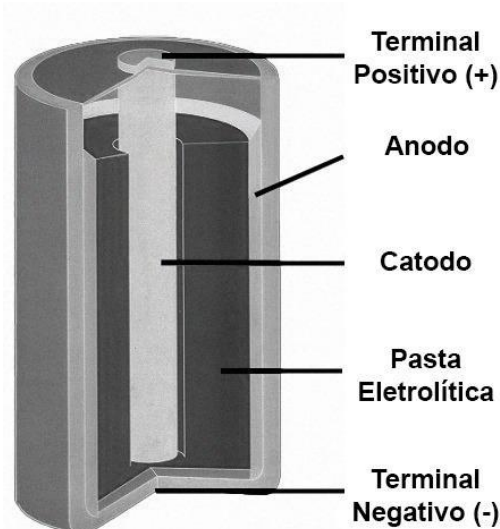


Figura 2. Estrutura interna de uma pilha (Autoria própria).

Quintanilha e colaboradores (2014) analisaram os componentes eletroativos de pilhas comuns e alcalinas (composta pelo catodo, anodo e pasta eletrolítica), e obtiveram como resultado a composição média em porcentagem em massa de diversos metais (Tabela 1).

Tabela 1. Composição média (porcentagem em massa) dos componentes eletroativos de pilhas comuns e alcalinas (Adaptado de QUINTANILHA *et al.*, 2014).

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

*ND = Não Detectável.

2.2 Classificação de resíduos sólidos

Os resíduos sólidos são classificados de acordo com os riscos que oferecem à saúde humana e ao meio ambiente. A Norma Brasileira (NBR) 10004/04 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) classifica os resíduos sólidos como: Classe I – Perigosos e Classe II – Não Perigosos. Os resíduos de classe I apresentam características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Os resíduos de classe II que apresentam propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água podem ser subclassificados em não-inertes (classe II A) e os que não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água podem ser subclassificados em inertes (classe II B).

Para um resíduo ser considerado tóxico, uma das exigências é que possua em sua composição uma ou mais substâncias listadas no Anexo C da NBR 10.004. O Anexo C lista as substâncias que conferem periculosidade aos resíduos. Dentre elas, em geral estão presentes nas pilhas, cádmio, chumbo níquel e mercúrio.

Deste modo, as pilhas podem ser classificadas como resíduos perigosos (classe I), de acordo com a norma NBR 10.004, pois apresentam características de corrosividade, reatividade e toxicidade (KEMERICH *et al.*, 2012).

2.3 Resolução CONAMA 401/2008

Considerando a necessidade de minimizar os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado de pilhas e baterias, a ampla disseminação do uso destas no território brasileiro e a consequente necessidade de conscientizar o consumidor desses produtos sobre os riscos à saúde e ao meio ambiente do seu descarte inadequado, a Resolução CONAMA 401/2008 estabeleceu os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado.

Os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio em pilhas e baterias, de acordo com a Resolução CONAMA 401/2008, são:

- i. até 0,0005% em massa de mercúrio quando for do tipo pilha ou acumulador portátil, listados no inciso III do art. 2º da Resolução (CONAMA 401/2008).
- ii. até 0,002% em massa de cádmio quando for do tipo pilha ou acumulador portátil, listados no inciso III do art. 2º da Resolução (CONAMA 401/2008).
- iii. até 2,0% em massa de mercúrio quando for do tipo pilha-botão, bateria de pilha botão ou pilha miniatura, listados nos incisos V, VI e VII do art. 2º da Resolução (CONAMA 401/2008).
- iv. traços de até 0,1% em massa de chumbo.

O capítulo V da Resolução CONAMA 401/2008 estabelece que os fabricantes das pilhas são responsáveis por informar aos consumidores sobre como proceder quanto à remoção destas pilhas e baterias após a sua utilização e devem constar nas embalagens dos produtos a simbologia indicativa da destinação adequada e as advertências sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente. De acordo com o artigo 2º capítulo I da Resolução CONAMA 401/2008, considera-se local de destinação ambientalmente adequado aquele que minimiza os riscos ao meio ambiente e adota procedimentos técnicos de coleta, recebimento, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final de acordo com a legislação ambiental vigente.

2.4 Descarte e tratamentos dos resíduos de pilhas comum e alcalina

As medidas legais através da Resolução CONAMA 401/2008, bem como através da Resolução CONAMA 257/99 que estabelece a obrigatoriedade de procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada para pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, não têm se mostrado eficientes na prática ao solucionar o problema do descarte indevido de resíduos de pilhas. Um estudo realizado em São Paulo no ano de 2009 revelou que, apesar de os participantes possuírem elevado grau de escolaridade, 59% dos entrevistados desconhecem locais de coleta enquanto 38% conhecem locais de coleta, porém acham que a informação é divulgada de maneira inadequada (Figura 3) (GIARETTA *et al.*, 2010).

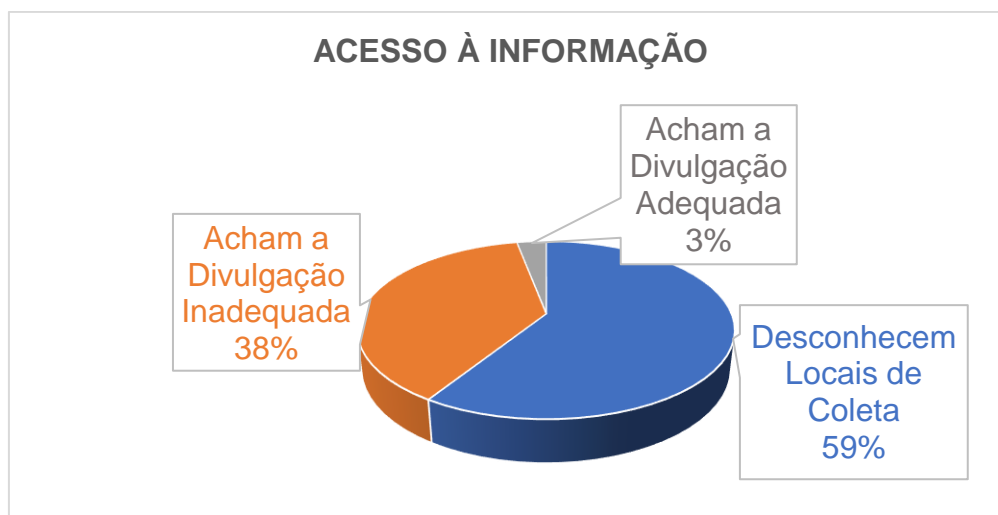


Figura 3. Proporção de participantes (%) segundo sua opinião sobre acesso à informação (Adaptado de GIARETTA *et al.*, 2010).

Por ano, a quantidade de pilhas utilizadas por uma pessoa é, em média, de 19,5 pilhas (KEMERICH *et al.*, 2012). Embora o Brasil tenha sido o primeiro país da América Latina a ter uma legislação para regulamentar o descarte de pilhas e baterias (apud CABRAL *et al.*, 2004, p.2) 60% das empresas fabricantes de pilhas entrevistadas em um município de Espírito Santo não recebem lixo eletrônico por não saber para onde enviar após o recebimento do mesmo ou por não haver procura dos clientes para devolução (CABRAL *et al.*, 2014).

No município do Rio de Janeiro, onde foi realizado o presente estudo, os postos de coleta em sua maioria não são de conhecimento público, entretanto, é possível encontrar uma lista de postos de coleta para descarte de produtos que não são recolhidos pela coleta seletiva da empresa responsável pelo recolhimento de lixo no município do Rio de Janeiro. As informações são divulgadas pela Companhia Municipal de Limpeza Urbana (COMLURB) e podem ser obtidas no endereço eletrônico da prefeitura do Rio de Janeiro. Outras instituições como a ABINEE e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) possuem campanhas de incentivo à reciclagem, com postos de coleta, respectivamente intitulados “ABINEE Recolhe Pilhas” e “Recicla CT”.

O descarte indevido de pilhas no lixo urbano tem como consequência danos às estações de tratamento de lixo, poluição das águas subterrâneas e superficiais e bioacumulação de substâncias tóxicas na cadeia alimentar (AGOURAKIS *et al.*, 2006). Em virtude desta problemática, uma das soluções é a reciclagem das pilhas. Alguns

processos de reciclagem envolvem a recuperação de seus componentes. Todavia, além da ineficiência de campanhas de conscientização e da falta de pontos de coleta, os tratamentos propostos para reciclagem das pilhas demandam muita energia, apresentam condições corrosivas e são de extrema dificuldade devido à natureza dos multicomponentes das pilhas (AFONSO *et al.*, 2003).

Por este motivo, surgem discussões acerca de metodologias que possibilitem a recuperação de parte da composição da pilha disponível em concentrações mais elevadas (QUINTANILHA *et al.*, 2014). Fica evidente, portanto, a importância de estudos que proponham o reaproveitamento das pilhas, desde que corretamente descartadas.

2.5 Extrações Sequenciais e protocolo *Community Bureau of Reference* (BCR)

De acordo com Filgueiras e colaboradores (2002), para uma avaliação da potencial disponibilidade de um metal ao meio ambiente é necessário, além de conhecer a concentração deste, conhecer também a matriz à qual o metal está vinculado. É possível traçar seu perfil comportamental através dos esquemas de extração sequencial, do inglês *Sequential Extractions Schemes* (SES). No esquema de extração sequencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes, denominados extratores, com objetivo de simular condições ambientais cada vez mais drásticas, prevendo a longo prazo a distribuição dos componentes da amostra (FILGUEIRAS *et al.*, 2002). Os extratores são aplicados em ordem crescente de reatividade, como consequência, as frações sucessivas correspondem a formas de associação de metais com menor mobilidade (Figura 4).

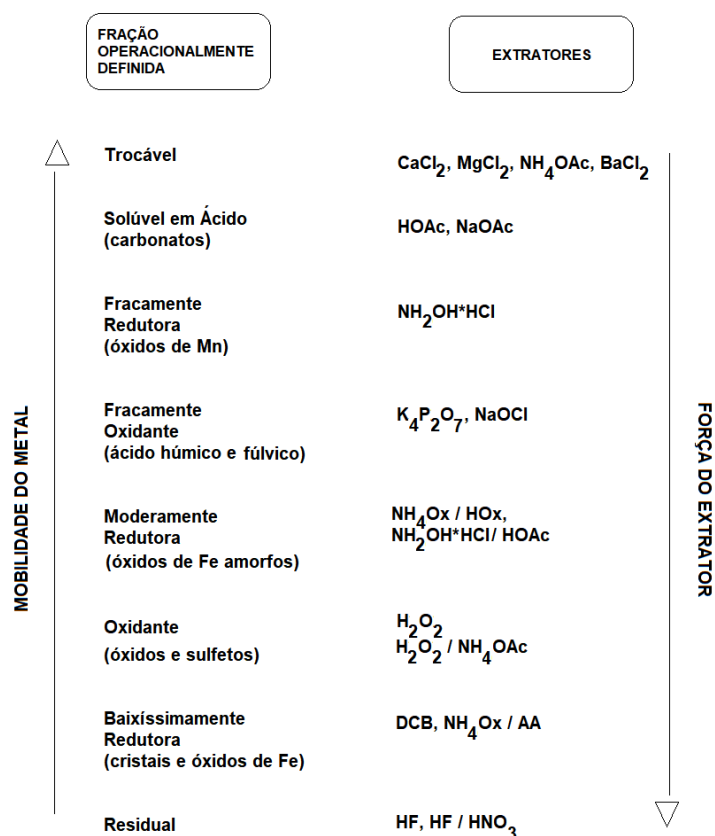


Figura 4. Relação entre a mobilidade do metal em diferentes fases operacionalmente definidas e força dos extratores comumente usados como reagentes nas extrações sequenciais (Adaptado de FILGUEIRAS *et al.*, 2002).

Houve certa unanimidade no passado com relação aos reagentes utilizados, bem como sua ordem de aplicação. Todavia, alguns protocolos de extração foram propostos, sendo a maioria uma variação dos desenvolvidos por Chester e Hughes (1967) e Tessier e colaboradores (1979). Mediante a falta de acordo quanto à lixiviação das frações metálicas menos mobilizáveis, não existe um protocolo específico para todos os objetivos. A escolha do protocolo a ser seguido depende do objetivo definido e da natureza da amostra (FILGUEIRAS *et al.*, 2002).

Nos últimos anos, há uma tendência pelo emprego de protocolos como o proposto por Tessier e colaboradores (1979) e também pelo protocolo conhecido internacionalmente como *Community Bureau of Reference* (BCR). Um estudo concluiu que a capacidade de extração em algumas condições para amostras de solo pode ser maior empregando-se o protocolo proposto por Tessier e colaboradores (1979), em contrapartida, efeitos de matriz podem ser minimizados quando emprega-se o

protocolo BCR (FILGUEIRAS *et al.*, 2002). Neste estudo, utilizou-se o protocolo BCR de modo a minimizar tais efeitos devido à natureza multielementar das pilhas. Neste protocolo, a amostra é submetida a um esquema contendo quatro etapas sequenciais descritas abaixo (MARIN *et al.*, 1997).

Etapa 1 - Fração trocável: Consiste na utilização de ácido acético ($0,11 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 5,5$) como extrator, assemelhando-se às características de chuva ácida. Nesta etapa são extraídos os metais que são trocáveis e a fração solúvel em ácido. Isso inclui metais fracamente absorvidos e retidos na superfície do sedimento por interação eletrostática considerada fraca, metais liberados por processos de troca iônica e metais co-precipitados com carbonatos presentes em sedimentos (MARIN *et al.*, 1997).

Etapa 2 - Fração ligada a óxidos de ferro e manganês: Consiste na utilização de cloreto de hidroxilamônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$) como extrator, adicionado ao resíduo proveniente da Etapa 1, atuando como agente redutor. Nesta etapa são extraídos os metais instáveis sob condições redutoras, potencialmente ligados a óxidos de ferro e manganês. Alterações no potencial redox podem induzir a dissolução desses óxidos e liberar metais adsorvidos (MARIN *et al.*, 1997).

Etapa 3 - Fração ligada à matéria orgânica: Consiste na utilização de peróxido de hidrogênio (30% v/v) e posterior adição de acetato de amônio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$) como extratores, adicionados ao resíduo proveniente da Etapa 2, atuando como agentes oxidantes. Nesta etapa são extraídos metais solúveis ligados à matéria orgânica, potencialmente liberados sob condições oxidantes. Metais ligados a sulfetos também podem ser extraídos nesta etapa (MARIN *et al.*, 1997).

Etapa 4 - Fração residual: Consiste na utilização de ácido nítrico e ácido fluorídrico como extratores. O resíduo proveniente da Etapa 3 é submetido ao processo de digestão com uma mistura destes ácidos. Nesta etapa são extraídos metais que estão mais fortemente presos à matriz, contidos dentro da estrutura cristalina de minerais naturais potencialmente presentes. As condições drásticas desta etapa permitem a extração de metais que em condições normais não são facilmente extraídos (MARIN *et al.*, 1997). A escolha do extrator desta etapa é específica visando atender às necessidades de cada matriz.

As etapas e os respectivos reagentes propostos pelo protocolo BCR, bem como a descrição das frações extraídas podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Extratores usados na extração sequencial e respectivas fases sedimentares dissolvidas em cada etapa (Adaptado de MARIN *et al.*, 1997).

Etapa	Reagentes	Etapas
1	CH ₃ COOH (0,11 mol L ⁻¹) em pH ≈ 5,5	Trocável, solúvel em água e em meio ácido
2	NH ₂ OH.HCl (0,1 mol L ⁻¹) em pH = 2	Redutora, ligada a óxidos de ferro e manganês
3	H ₂ O ₂ (8,8 mol L ⁻¹) seguido de CH ₃ COONH ₄ (1,0 mol L ⁻¹) em pH = 2	Oxidante, ligada à matéria orgânica e sulfetos
4	HNO ₃ – HF	Residual

2.6 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

A determinação de elementos traço em amostras com multicomponentes requer técnicas sensíveis e de caráter multielementar (capacidade de determinação simultânea de um grande número de elementos). De modo a atender tais requisitos, duas técnicas são amplamente utilizadas: a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* - ICP OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* – ICP-MS). Quando comparadas, a técnica de ICP-MS é mais seletiva em relação às interferências espectrais e tem maior sensibilidade. Todavia, a técnica de ICP OES é menos passível a interferências de matriz. Visto que a matriz das pilhas é complexa e sua composição é de natureza multielementar, a técnica de ICP OES pode ser considerada apropriada para avaliação da composição da matriz estudada (MOMBACH, 2010).

A técnica de ICP OES é empregada no Brasil desde a década de 70. É capaz de determinar cerca de 70 elementos diferentes em uma variedade de amostras, possui boa sensibilidade e permite, deste modo, baixos limites de detecção (LDs). A escolha de configuração de seus componentes ópticos proporciona melhores LDs, no

caso do emprego da vista axial do plasma, e redução de interferências, no caso do emprego da vista radial do plasma (PETRY, 2005).

No caso da técnica de ICP OES, inicialmente deve-se pensar no elemento na sua forma gasosa e em seu estado fundamental, ou seja, seu estado de menor energia. De acordo com a mecânica quântica, é necessário fornecer uma quantidade de energia (ΔE) para promover um elétron do estado fundamental (E_0) para um estado de energia superior a este (E_1), obedecendo à Equação 1 abaixo.

$$\Delta E = E_1 - E_0 \quad (\text{Equação 1})$$

Ao ser promovido para um estado excitado, o átomo absorve energia. Entretanto, tende a retornar a um estado mais estável, ou seja, o estado fundamental. É chamado de emissão atômica o processo em que o átomo retorna do estado excitado, liberando energia na forma de radiação com comprimento de onda correspondente à transação ocorrida. Tal comprimento de onda é característico do elemento emissor e, juntamente com a intensidade de sua radiação, permite identificar e determinar a concentração deste na amostra (PETRY, 2005).

2.7 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

Na técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) radiações eletromagnéticas de energia são aplicadas à matéria, que podem ser do tipo raios X ou raios gama, de modo a induzir transições eletrônicas nos orbitais mais internos do átomo. Após excitação, o átomo retorna ao seu estado fundamental e, como resultado, ocorre liberação de energia na forma de fótons que, caso se encontrem na faixa de energia de raios X, são denominados raios X característicos. Estes permitem a identificação da espécie atômica envolvida, enquanto a intensidade em que ocorre esta liberação de energia permite determinar sua concentração (FERRETTI, 2009).

Devido à baixa penetração de raios X de fluorescência na matéria em algumas situações, a técnica é considerada semi-quantitativa, de modo que a informação analítica aos extratos superficiais da amostra é limitada (FERRETTI, 2009). Por este motivo a técnica é amplamente utilizada (às vezes a nível qualitativo), permitindo a caracterização da composição de uma amostra.

3 OBJETIVO GERAL

Avaliar a disponibilidade ambiental de metais potencialmente tóxicos como cádmio, chumbo, cobre, níquel, zinco e manganês presentes em resíduos de pilhas irregulares gastas utilizando o esquema de extração sequencial baseado no protocolo BCR.

3.1 Objetivos específicos

- Caracterização química inicial da amostra através da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X;
- Aplicar o método de extração sequencial baseado no protocolo BCR (MARIN *et al.*, 1997) no material em estudo;
- Quantificar os metais selecionados para estudo: cádmio, chumbo, cobre, níquel, zinco e manganês provenientes dos procedimentos de extração sequencial através da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado;
- Interpretar os resultados e avaliar a disponibilidade desses metais contidos nos resíduos de pilhas irregulares no meio ambiente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação das amostras de pilhas irregulares

Para a realização deste estudo foram adquiridas pilhas irregulares de dois fabricantes diferentes, constituindo duas amostras que foram chamadas de Pilha 1 e Pilha 2. A Pilha 1 foi obtida no comércio popular na cidade do Rio de Janeiro e a Pilha 2 em uma loja virtual.

As pilhas foram descarregadas em um equipamento eletrônico (cerca de 4 horas) e posteriormente foi realizada a abertura mecânica de seu invólucro metálico externo. A Figura 5 apresenta as pilhas utilizadas, após seu desmonte. Apenas a pasta eletrolítica foi utilizada para composição das amostras. Para secar a pasta eletrolítica, as amostras foram submetidas à temperatura de 100°C em uma estufa Nova Ética 08E469 por 2 h e posteriormente trituradas com o auxílio de um moinho IKA A11 Basic com lâminas de corte.



Figura 5. Pilhas 1 e 2 após desmonte.

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

Para a caracterização química por Fluorescência de Raios X, o protocolo de rotina do laboratório de Espectrometria por Fluorescência de Raios X foi aplicado. As amostras foram preparadas por fusão à 1050°C na Máquina VULCAN, na diluição 1:10 - (0,5 g de amostra seca à 105°C e 5 g de fundente), utilizando como fundente o tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 100%). 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 Extração Sequencial BCR modificado

4.3.1 Instrumental, reagentes e soluções

Uma mesa agitadora/incubadora Shaker foi utilizada para realização das extrações sequenciais. A temperatura utilizada foi igual a 25° C e a rotação aproximada de 230 rpm. Uma centrífuga GLC-1 SORVALL foi utilizada para separar o sobrenadante nas extrações sequenciais. A rotação máxima utilizada foi de 5000 rpm. Um banho-maria para Sorologia 60/105- Quimis foi utilizado com controle de temperatura.

Na Tabela 3 encontram-se listados os reagentes utilizados no preparo das soluções utilizadas em cada etapa da extração.

Tabela 3. Reagentes utilizados no preparo das soluções extratoras de cada etapa.

Etapa	Reagente	Solução Extratora
1	Ácido acético glacial P.A. Tedia	HOAc 0,11 mol L ⁻¹
2	Cloreto de hidroxilamônio P.A. Vetec	NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹
3	Peróxido de hidrogênio P.A.; Isofar	H ₂ O ₂ 3%
	Acetato de amônio P.A. Quimex	NH ₄ OAc 1,0 mol L ⁻¹
4	Ácido clorídrico 37,5% m/m P.A.; Quimex	HCl 37,5%
	Ácido nítrico 65% m/m P.A. Quimex.	HNO ₃ 65% (3:1)

4.3.2 Procedimentos

Os procedimentos da Figura 6 foram realizados com aproximadamente 1,0 g (precisão de 0,1 mg) de massa da amostra previamente tratada.

As extrações sequenciais foram realizadas em tubos de polipropileno de fundo cônico de 50,0 mL e a agitação foi realizada na Incubadora Shaker. Para as etapas 1, 2 e 3 da extração sequencial, a separação do sobrenadante foi feita em uma centrífuga à 5000 rpm, durante 30 min. O sobrenadante de cada etapa foi retirado com pipeta Pasteur e encaminhado para análise por ICP OES. Ao resíduo foram adicionados cerca de 20,0 mL de água destilada para remover eventuais resíduos do extrator, e depois da centrifugação por 30 min, a água de lavagem foi descartada e o resíduo encaminhado para a etapa seguinte. Todas as etapas da extração foram feitas em triplicatas ($n = 3$) e com um controle (branco) das amostras. Na etapa de aquecimento, a temperatura foi controlada no banho-maria com auxílio de um termômetro.

Na Etapa 1 foram adicionados 40,00 mL de HOAc 0,11 mol L⁻¹ ao tubo de polipropileno contendo cerca de 1,0 g de amostra. As amostras foram submetidas à agitação por 16 h e posteriormente centrifugadas por 30 min.

Na Etapa 2 foram adicionados 40,00 mL de NH₂OH.HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2 ajustado com HNO₃) ao resíduo proveniente da Etapa 1 e seguiu-se com o mesmo procedimento de agitação e centrifugação da Etapa 1.

Na Etapa 3 foram adicionados 10,00 mL de H₂O₂ 3% (v/v) ao resíduo proveniente da Etapa 2. O tubo fechado foi agitado manualmente em um intervalo de 5 min durante 1 h. As amostras foram aquecidas por 1 h a 85° C. Posteriormente foram adicionados novamente 10,00 mL de H₂O₂ 3% (v/v) e as amostras submetidas a aquecimento por mais 1 h a 85° C. Ao final do aquecimento, 25,00 mL de NH₄OAc 1,0 mol L⁻¹ (pH = 2 ajustado com HNO₃) foram adicionados e seguiu-se com o mesmo procedimento de centrifugação das Etapas 1 e 2.

Na Etapa 4 foi realizada uma digestão ácida. Inicialmente adicionou-se 15,0 mL de água régia ao resíduo proveniente da Etapa 3 que fora transferido para um béquer. A solução foi aquecida em chapa de aquecimento à temperatura de 260°C até quase seca. Três ataques ácidos foram realizados. Posteriormente as amostras foram filtradas para balão de 50,00 mL e o resíduo presente no papel foi levado para a mufla sob aquecimento a 850°C por cerca de 3 h para eliminação do carbono presente na composição das pilhas. Finalmente, o resíduo calcinado foi digerido novamente,

retomado em ácido nítrico 5% (v/v) e transferido para o balão volumétrico. A Figura 6 representa o esquema das extrações sequenciais realizadas.

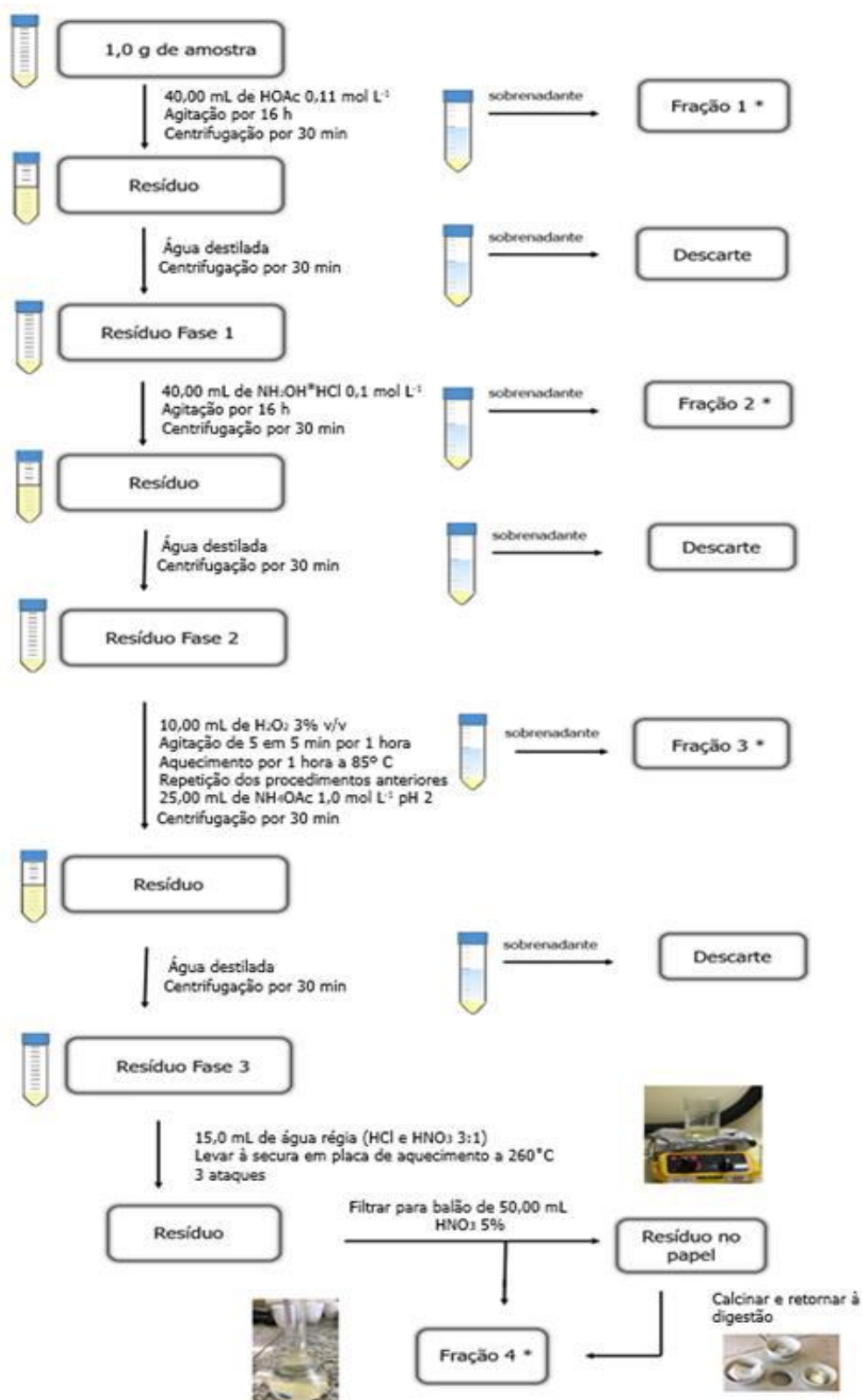


Figura 6. Esquema Extrações Sequenciais BCR modificado. As frações 1, 2, 3 e 4 foram posteriormente analisadas em ICP OES.

4.4 Digestão total das amostras de pilhas irregulares gastas

Os resultados obtidos no processo de digestão total das amostras foram comparados com os resultados obtidos a partir do somatório das frações 1, 2, 3 e 4 dos procedimentos de extração sequencial. Considerou-se 100% da composição da amostra o valor obtido como resultado da digestão total.

Em um bécher foi medida uma massa de aproximadamente 1,0 g de amostra, e em seguida foi realizado o mesmo procedimento da Etapa 4 – Fração Residual (item 4.3.2). As digestões foram realizadas em triplicatas ($n = 3$) e o branco também foi analisado através da técnica de ICP OES.

4.5 Determinação da concentração total dos elementos por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

4.5.1 Condições operacionais

O equipamento de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado Perking Elmer modelo Optima 7000 DV foi utilizado para quantificar os metais no processo de digestão total e em cada etapa do procedimento de extração sequencial. A Figura 7 apresenta o equipamento de ICP OES utilizado durante as análises. A Tabela 4 apresenta as condições de operação do ICP OES utilizado para a determinação da concentração total dos elementos.

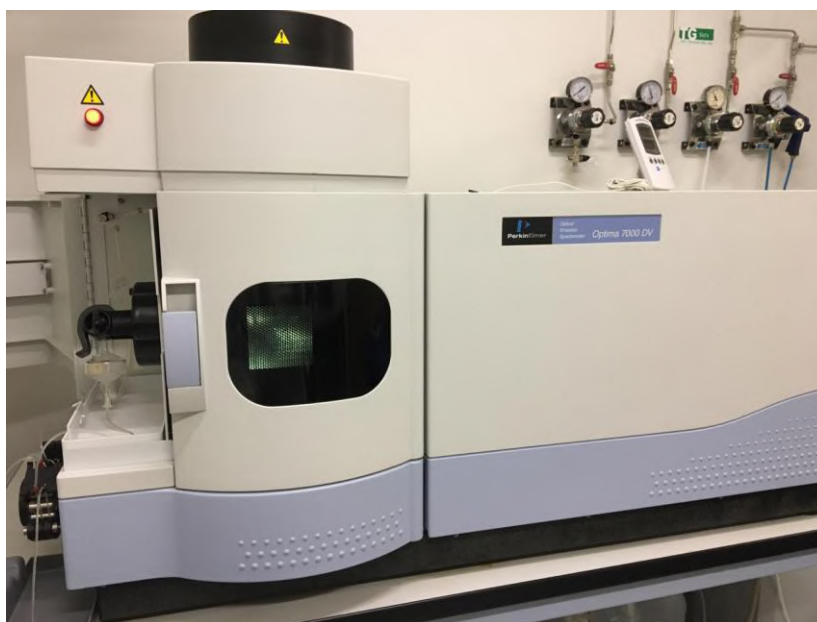


Figura 7. Equipamento de ICP OES utilizado para determinação da concentração dos elementos estudados em cada etapa da extração sequencial e na digestão total.

Tabela 4. Parâmetros de operação do ICP OES.

Gerador de Força (W)	1300
Câmara de Spray	Ciclônica
Fluxo do Gás do Plasma (L min⁻¹)	15
Fluxo do Gás de Nebulização (mL min⁻¹)	1,5
Pressão da Nebulização (Psi)	80-120
Vidro de Nebulização	Concêntrico
Modo de Análise	Gaussiano
Linhas de Emissão (nm)	Cu (327,393), Pb (220,353) Cd (228,804), Ni (231,604) Zn (206,200), Mn (257,610)

4.5.2 Parâmetros Analíticos

Para determinação da concentração total dos metais cádmio, chumbo, cobre, níquel, zinco e manganês foi utilizada uma solução padrão mista de concentração igual a 1000 mg L⁻¹ da Merck.

A partir desta solução foram feitas diversas diluições para construção da curva analítica para cada elemento. O fator de diluição escolhido variou conforme a necessidade de adequação da curva analítica à concentração de cada metal nas soluções. Para todas as diluições foi utilizada água purificada (resistividade de 18,2 MΩ.cm), obtida por equipamento da MILLIPORE. Os padrões e o branco foram preparados na mesma matriz das amostras respeitando as diluições utilizadas. Não foi possível a utilização de uma única curva analítica e um único fator de diluição para leitura das amostras devido à variabilidade da faixa de concentração dos componentes em cada etapa. As Tabelas 5 a 9 mostram os parâmetros das curvas utilizadas para leitura de cada metal extraído durante as etapas de extração e do processo de digestão total.

Tabela 5. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisadas por ICP OES na Etapa 1 - Íons Trocáveis.

Etapa 1 – Íons Trocáveis					
Elemento	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Faixa linear (mg L⁻¹)	0,001 – 0,10	0,10 – 1,00	0,10 – 1,00	1,00 – 7,50	1,00 - 10,0
Sensibilidade (cps L mg⁻¹)	1,09 x 10 ⁵	1,66 x 10 ⁶	5,49 x 10 ⁵	5,14 x 10 ⁵	3,18 x 10 ⁶
Coefficiente de Determinação	0,9951	0,9997	0,9999	0,9547	0,9616

Tabela 6. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisadas por ICP OES na Etapa 2 – Redutora.

Etapa 2 – Redutora					
Elemento	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Faixa linear (mg L⁻¹)	0,001 – 2,00	0,001 – 0,40	0,001 – 0,40	0,01 – 2,00	0,50 - 20,0
Sensibilidade (cps L mg⁻¹)	8,29 x 10 ⁴	1,94 x 10 ⁶	6,45 x 10 ⁵	5,50 x 10 ⁵	3,53 x 10 ⁶
Coefficiente de Determinação	0,9983	0,9994	0,9999	0,9932	0,9998

Tabela 7. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisada por ICP OES na Etapa 3 – Oxidante.

Etapa 3 – Oxidante					
Elemento	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Faixa linear (mg L⁻¹)	0,001 – 2,00	0,001 – 2,00	0,001 – 2,00	0,025 – 1,00	0,05 - 1,00
Sensibilidade (cps L mg⁻¹)	3,80 x 10 ⁴	1,37 x 10 ⁶	3,09 x10 ⁵	4,41 x 10 ⁵	4,45 x 10 ⁶
Coefficiente de Determinação	0,9857	0,9993	0,9988	0,9832	0,9944

Tabela 8. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisadas por ICP OES na Etapa 4 – Residual.

Etapa 4 – Residual					
Elemento	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Faixa linear (mg L⁻¹)	0,10 – 1,00	0,10 – 1,00	0,10 – 1,00	1,00 – 10,0	1,00 - 10,0
Sensibilidade (cps L mg⁻¹)	1,03 x 10 ⁵	1,93 x 10 ⁶	6,36 x 10 ⁵	3,34 x 10 ⁵	3,85 x 10 ⁶
Coeficiente de Determinação	0,9965	0,9998	0,9997	0,9986	0,9997

Tabela 9. Parâmetros para os elementos presentes em pilhas irregulares analisadas por ICP OES para a Digestão Total.

Digestão Total						
Elemento	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,001 – 0,10	0,001 – 0,10	0,10 – 1,00	0,10 – 1,00	1,00 – 10,0	1,00 - 10,0
Sensibilidade (cps L.mg⁻¹)	1,09 x 10 ⁵	1,09 x 10 ⁵	1,93 x 10 ⁶	6,36 x 10 ⁵	3,35 x 10 ⁵	3,85 x 10 ⁶
Coeficiente de Determinação	0,9951	0,9951	0,9998	0,9997	0,9986	0,9997

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparação das amostras de pilhas

Durante o processo de desmonte das pilhas, a fragilidade do material do invólucro externo ficou evidente, o que facilita a exposição da pasta eletrolítica ao meio ambiente. Deste modo, o uso de pilhas irregulares é inseguro e também ineficaz, quando aliado ao fato de que o tempo necessário para descarregar estas pilhas foi reduzido.

A amostra Pilha 1 foi composta por três unidades de pilhas, com massa igual a 24,0015 g. A amostra Pilha 2, por quatro unidades de pilhas, com massa igual a 24,6877 g (precisão de 0,1 mg). Após a secagem, a massa resultante da Pilha 1 foi igual a 20,3476 g e a massa resultante da Pilha 2 foi igual a 21,3722 g (precisão de 0,1 mg).

5.2 Caracterização química das amostras por Fluorescência de Raios X

A caracterização química das amostras foi realizada conforme o item 4.2. Os teores apresentados na Tabela 10, expressos em % m/m, são médias de 3 leituras, calculados como óxidos e normalizados a 100%.

Tabela 10. Resultado da caracterização química das Pilhas 1 e 2 por FRX (% m/m) e perda por calcinação (ppc).

Amostras	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	K₂O	CaO	TiO₂
Pilha 1	0,13	1,5	4,0	ND	0,38	0,24	ND
Pilha 2	0,26	5,2	22,2	020	0,20	0,39	014

Amostras	MnO	Fe₂O₃	ZnO	Cl	BaO	SO₃	ppc
Pilha 1	24,9	3,0	22,7	8,7	0,10	0,21	34,1
Pilha 2	14,3	4,8	7,3	10,6	ND	ND	34,2

*Valores menores que 0,1% não foram reportados. Elemento Não Detectável (ND).

Os resultados obtidos na Tabela 10 apresentam a composição total das amostras em termos qualitativos e semi-quantitativos. A caracterização inicial das amostras de trabalho direcionou as etapas subsequentes; foi possível verificar a presença de espécies de interesse e identificar as demais espécies presentes, avaliando possíveis interferências nos procedimentos de análise.

5.3 Determinação dos metais por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado após os procedimentos de extração sequencial e digestão total

Após a preparação das amostras descritas no item 4.1, estas foram submetidas aos procedimentos indicados nos itens 4.2 e 4.3. O método de extração sequencial segundo o protocolo BCR (MARIN *et al.*, 1997) foi utilizado com modificações. Durante a Etapa 3 houve grande desprendimento de gás devido à forte reação de oxidação observada e, a fim de se evitar perdas do meio reagente por projeção, a concentração de peróxido de hidrogênio foi diminuída. Assim, a solução de peróxido de hidrogênio empregada por BCR (MARIN *et al.*, 1997) de 30% (v/v) foi substituída por peróxido de hidrogênio 3% (v/v). Ademais, a mistura de HF e HNO₃ proposta por BCR (MARIN *et al.*, 1997) foi substituída pela digestão em água régia. Após a digestão total das amostras algumas partículas insolúveis foram observadas, provavelmente, devido à alta concentração de sílica na matriz, conforme observado na Tabela 10 (item 5.2). Uma alternativa de digestão seria a utilização de HF na tentativa de solubilização destas partículas insolúveis, o que pode ser feito em continuidade ao presente trabalho.

As frações resultantes dos procedimentos citados acima foram analisadas pelo equipamento de ICP OES. Os resultados nas Tabelas 11 e 12 obtidos para cada etapa de extração sequencial e para o procedimento de digestão total para cada elemento são médias de determinações (n = 3) e estão acompanhados de seus respectivos desvios padrão.

Tabela 11. Concentrações extraídas de cada elemento em cada fase do esquema de extração sequencial referentes à Pilha 1.

Etapa	Concentração extraída					
	Cd (mg.Kg ⁻¹)	Pb (mg.Kg ⁻¹)	Cu (mg.Kg ⁻¹)	Ni (mg.Kg ⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
Trocável	NR	NR	2,05 ± 0,17	90,1 ± 8,5	9,44 ± 0,39	2,72 ± 0,51
Redutor	NR	NR	4,56 ± 0,20	10,6 ± 2,0	0,440 ± 0,009	8,34 ± 0,17
Oxidante	NR	NR	26,6 ± 2,3	65,6 ± 6,3	4,05 ± 0,52	1,13 ± 0,10
Residual	NR	NR	17,5 ± 0,7	73,5 ± 0,0	9,31 ± 0,14	8,05 ± 0,07
Digestão Total	< 0,0500	0,0833 ± 0,0289	86,6 ± 9,1	207 ± 5	19,3 ± 0,1	14,7 ± 0,3

* NR = Não Realizada.

Tabela 12. Concentrações extraídas de cada elemento em cada fase do esquema de extração sequencial referentes à Pilha 2.

Etapa	Concentração extraída					
	Cd (mg.Kg ⁻¹)	Pb (mg.Kg ⁻¹)	Cu (mg.Kg ⁻¹)	Ni (mg.Kg ⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
Trocável	NR	< 0,0500	33,8 ± 2,0	90,1 ± 4,4	8,06 ± 0,73	1,71 ± 0,08
Redutor	NR	< 0,0500	11,93 ± 0,75	24,1 ± 7,2	0,0326 ± 0,0002	10,3 ± 0,1
Oxidante	NR	12,4 ± 0,2	31,6 ± 0,9	58,0 ± 1,8	5,93 ± 0,30	0,302 ± 0,015
Residual	NR	27,8 ± 2,4	106 ± 3	225 ± 12	1,85 ± 0,04	4,21 ± 0,24
Digestão Total	0,117 ± 0,029	37,2 ± 0,2	182 ± 2	421 ± 11	19,0 ± 0,1	16,8 ± 0,6

* NR = Não Realizada.

Conforme pode ser observado na Tabela 11, a concentração de cádmio no procedimento de digestão total estava abaixo da concentração do primeiro ponto da curva de trabalho, não sendo possível efetuar sua quantificação para a Pilha 1. Já para a Pilha 2, embora tenha sido possível quantificar o cádmio no procedimento de digestão total, sua concentração foi próxima à concentração do primeiro ponto da curva analítica utilizada, conforme observado na Tabela 12; por esta razão este elemento não foi avaliado nas etapas de extração sequencial, uma vez que não seria possível quantificar frações com concentrações menores que a concentração obtida na digestão total devido às condições da curva de trabalho. Pelo mesmo motivo, não foi realizada a avaliação do elemento chumbo durante as etapas de extração para a Pilha 1. Na Pilha 2 foi possível quantificar o chumbo na digestão total e nas Etapas 3 e 4 de extração sequencial.

Todas as pilhas apresentaram concentrações de cádmio e chumbo abaixo do permitido pela Resolução CONAMA 401/2008 citada no item 2.3. Para o elemento cádmio, considerando a digestão total, a concentração foi menor que $5,0 \times 10^{-6}\%$ m/m e igual a $1,2 \times 10^{-5}\%$ m/m para a Pilha 1 e Pilha 2, respectivamente. E para o elemento chumbo, considerando a digestão total, a concentração foi igual a $8,3 \times 10^{-6}\%$ m/m e de $4,0 \times 10^{-3}\%$ m/m para a Pilha 1 e Pilha 2, respectivamente.

As concentrações dos metais obtidas no procedimento de digestão total para as Pilhas 1 e 2 foram comparadas com as concentrações obtidas no estudo realizado por Quintanilha e colaboradores (2014), considerando uma pilha comum regular, conforme citado na Tabela 1 (item 2.1). O chumbo presente nas pilhas irregulares está 0,023% abaixo da concentração encontrada na literatura para a Pilha 1 e 0,016% também abaixo na Pilha 2. O cobre está 0,0040% e 0,015% acima da concentração encontrada na literatura para a Pilha 1 e Pilha 2, respectivamente. Para o níquel na Pilha 1 não foi encontrada nenhuma diferença entre a concentração da literatura e a obtida neste trabalho, já na Pilha 2 a concentração de níquel está 0,020% acima da concentração encontrada na literatura. A concentração de zinco na Pilha 1 está 11,7% abaixo da concentração encontrada na literatura e 12,0% também abaixo na Pilha 2. E finalmente, para o manganês a concentração encontrada foi de aproximadamente 23% abaixo da reportada na literatura para a Pilha 1 e aproximadamente 21% abaixo para a Pilha 2. Estes resultados comparativos demonstram a diferença na composição de uma pilha regular e pilhas irregulares, principalmente para as concentrações de zinco e manganês. Todavia, o estudo realizado por Quintanilha e colaboradores (2014) considerou todos os

componentes eletroativos da pilha e o presente estudo avaliou apenas o conteúdo da pasta eletrolítica, o que pode influenciar nas diferenças de concentração mencionadas acima.

Diferenças significativas entre as concentrações de metais disponíveis em pilhas regulares e pilhas irregulares, podem influenciar no desempenho destas. Segundo um estudo realizado pelo INMETRO (2011), foram necessárias cerca de 2 h para descarregar uma pilha irregular enquanto uma pilha regular foi descarregada em cerca de 20 h, considerando-se as pilhas com o melhor desempenho dentro de suas respectivas categorias e sendo aplicado o mesmo procedimento de descarga para ambas.

Considerando-se os impactos ambientais decorrentes da lixiviação dos metais presentes nas pilhas, uma avaliação acerca da disponibilidade de cada metal ao longo das extrações sequenciais foi realizada (Figuras 8 e 9). Os resultados obtidos no procedimento de digestão total foram considerados como referência de 100% para cada metal. O cádmio não foi representado para as Pilhas 1 e 2 visto que sua avaliação ao longo das etapas não foi realizada. Pelo mesmo motivo o chumbo não foi representado para a Pilha 1.

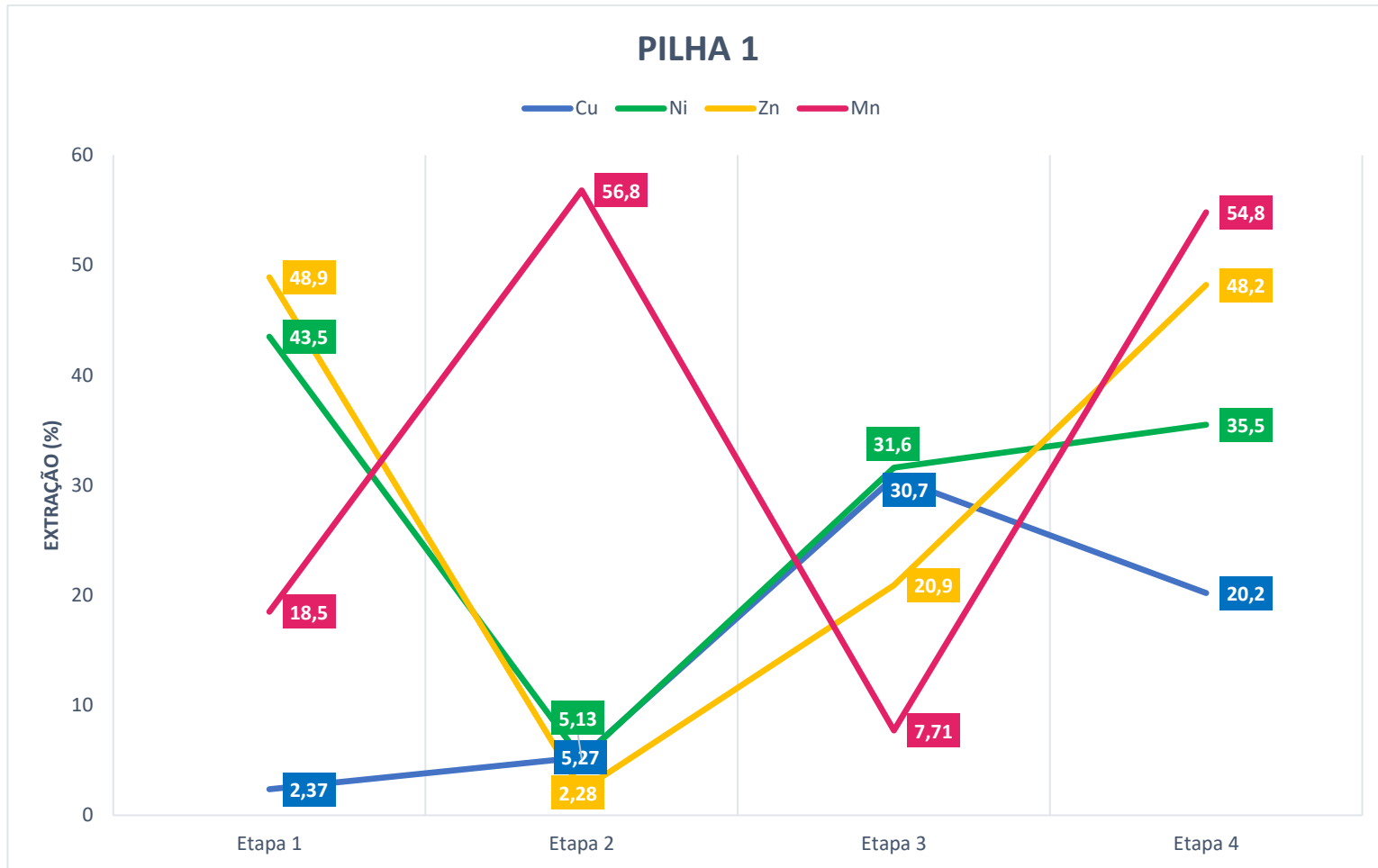


Figura 8. Comportamento dos metais ao longo das extrações sequenciais referente à Pilha 1.

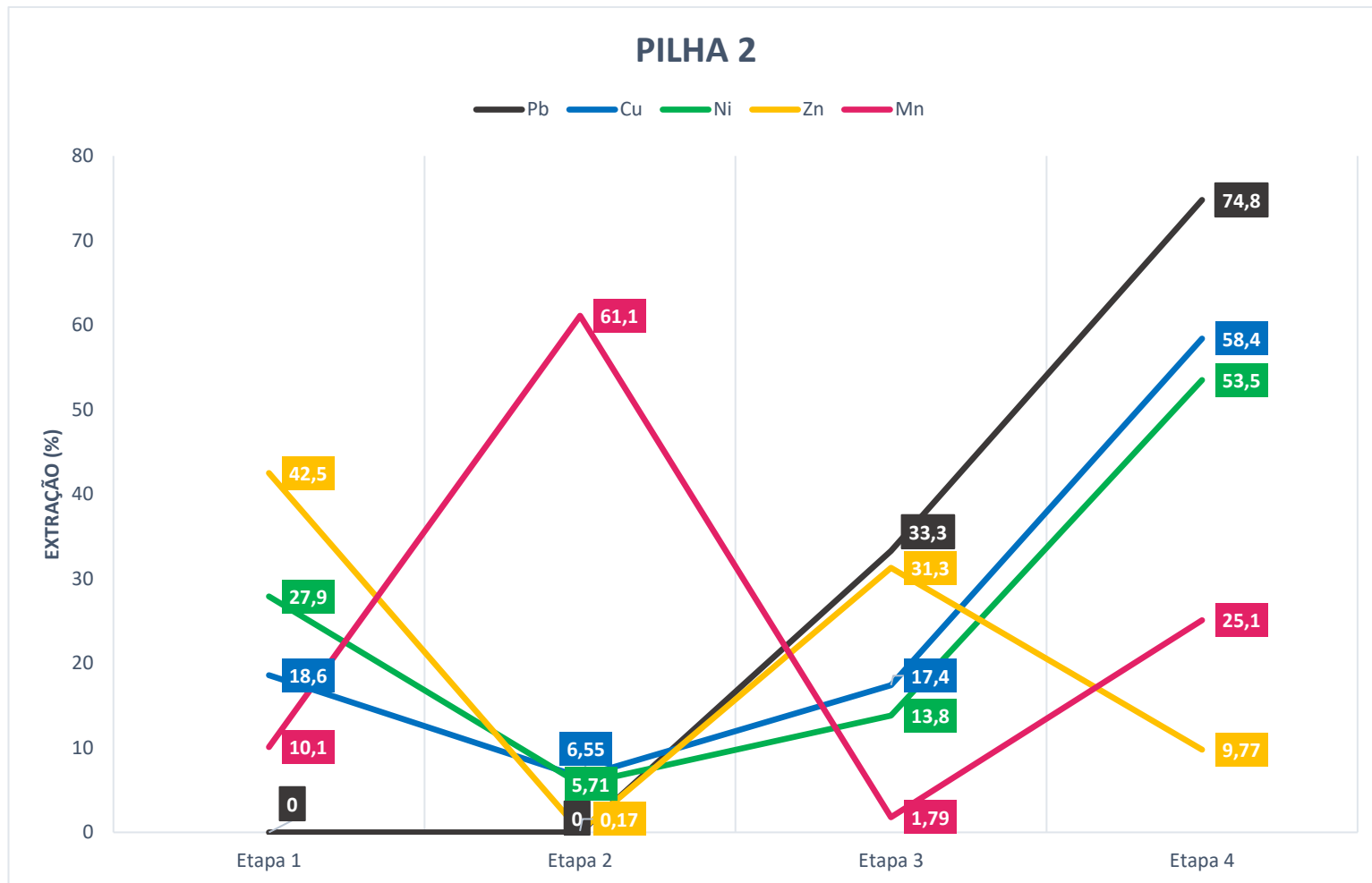


Figura 9. Comportamento dos metais ao longo das extrações sequenciais referente à Pilha 2.

Como pode ser observado nas Figuras 8 e 9, tanto na Pilha 1 quanto na Pilha 2, a força do extrator na Etapa 1 – Fração Trocável foi suficiente para extrair de forma expressiva apenas zinco e níquel, indicando que estes metais são solúveis em meio ácido. A baixa força do extrator não conseguiu disponibilizar os outros elementos.

Como esperado, a Etapa 2 – Ligado a óxidos de Fe e Mn extraiu significativamente manganês, com mais de 50% de recuperação nas Pilhas 1 e 2, evidenciando a solubilidade do manganês sob condições redutoras. Nas pilhas, o manganês está presente como MnO_2 , que é pouco solúvel em meio aquoso, com o meio redutor Mn (IV) é reduzido a Mn (II), que forma sais com maior solubilidade em água. Os demais metais apresentaram recuperação menor que 7%.

Em contrapartida, na Etapa 3 – Ligado à matéria orgânica, a condição oxidante desfavoreceu a extração de manganês, sendo o metal com menor percentual de recuperação nesta etapa, para as duas pilhas. Apesar de a matriz ser de natureza inorgânica, essa condição favorece a lixiviação de componentes que podem ser oxidados pelo peróxido de hidrogênio. Na Pilha 1 os metais extraídos com maior percentual de recuperação foram níquel e cobre e na Pilha 2, chumbo e zinco.

Na Etapa 4 – Residual o percentual de recuperação foi expressivo para todos os metais, principalmente para o chumbo que foi extraído em mais de 70%, indicando que a força de extração das demais etapas não foi suficiente para disponibilizá-lo. Foi necessária uma situação mais drástica para mobilização de chumbo para a Pilha 2, bem como de outros metais presentes na pilha em altas concentrações como manganês e zinco para a Pilha 1.

Deste modo, a força de extração em cada etapa para cada elemento pode ser ordenada por:

- Chumbo: residual > oxidante >> redutora ≈ trocável.
- Cobre: residual ≈ oxidante > trocável ≈ redutora.
- Níquel: residual ≈ trocável > oxidante > redutora.
- Zinco: trocável > residual > oxidante > redutora.
- Manganês: redutora >> residual >> trocável > oxidante.

Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), realizada em 2008 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 22,5% dos municípios

brasileiros possuem como destinação final de seus resíduos sólidos aterros controlados, 27,7% usam aterros sanitários e 50,8% usam os lixões, que são vazadouros a céu aberto, não fornecendo nenhum tratamento adequado para o lixo. Diante destas circunstâncias, é necessário entender as condições do solo de um lixão, de modo a compará-lo com as condições simuladas nas etapas de extração sequencial. Em uma avaliação realizada em amostras de solo e chorume provenientes de um lixão desativado no município de Nova Iguaçu, foram determinadas concentrações significativas de cloreto e amônio (MOTA *et al.*, 2004). A presença de cloreto e amônio podem indicar condições levemente ácidas e corrosivas. Outro trabalho avaliou amostras de solo contaminado com resíduos sólidos urbanos lançados diariamente pelos moradores de uma comunidade localizada em Jacarepaguá. O pH do solo variou entre 5,51 e 6,70 (BARBOSA; CORRÊA, 2015). A partir destes estudos concluiu-se que as condições mais comuns em solos contaminados por resíduos sólidos são de solos com características ácidas que podem se assemelhar ao pH de uma chuva ácida (cerca de 5,5). Desta forma, a Etapa 1 da sequência de extração realizada neste estudo pode ser associada à essa condição. Conforme discutido anteriormente, os metais cuja extração foi mais significativa nesta etapa foram zinco e níquel, sendo provavelmente os metais com maior disponibilidade nestas condições facilmente encontradas no meio ambiente.

As Tabelas 13 e 14 apresentam a recuperação obtida para cada metal, tendo em vista o somatório das frações extraídas em cada etapa. A porcentagem de recuperação obtida foi calculada de acordo com a Equação 2, onde \sum frações individuais representa o somatório das frações de 1 a 4 para cada elemento e D_t é a concentração para cada elemento obtido a partir da digestão total.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\sum \text{frações individuais}}{D_t} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

O desvio padrão (s) da soma das frações foi calculado utilizando a Equação 3.

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

A comparação entre o somatório das frações extraídas para cada elemento e a concentração total do elemento no processo de digestão foi realizada comparando-se também os intervalos de confiança (IC), calculado pela Equação 4, com um nível de confiança de 95%.

$$IC = \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde t = t-student tabelado (4,303), s = desvio padrão e/ou desvio padrão da soma das frações e n = número de determinações.

O intervalo de confiança foi utilizado como uma ferramenta estatística para avaliar se os resultados obtidos no somatório das quatro etapas da extração sequencial eram semelhantes aos obtidos no processo de digestão total. Para a Pilha 1 apenas os resultados do níquel foram estatisticamente semelhantes. Na Pilha 2, chumbo, cobre, níquel e manganês apresentaram semelhança estatística. Esta diferença estatística de alguns resultados pode estar associada ao método laborioso das extrações sequenciais, o que acarreta em erros inerentes à execução do processo, evidenciados principalmente em elementos disponíveis em concentrações menores, como é o caso do cobre na Pilha 1. Todavia, o intervalo de confiança foi calculado com base nos desvios padrão da digestão total e das etapas de extração sequencial (Equação 4) e, de acordo com as Tabelas 11 e 12, estes desvios apresentaram valores baixos (alta precisão), o que implica em intervalos de confiança estreitos, não permitindo a sobreposição de alguns resultados. Deste modo, a diferença estatística em alguns casos não invalida o método empregado, uma vez que a avaliação dos resultados tendo em vista o percentual de recuperação é mais adequada.

Recuperações na faixa de 75% a 125% foram consideradas satisfatórias, de acordo com USEPA (1987) para matrizes inorgânicas. Todos os metais avaliados para a Pilha 2 ficaram dentro desta faixa. Apenas cobre e manganês presentes na Pilha 1 ficaram fora da faixa, no caso do cobre, a recuperação foi de 58,6% e no caso do manganês, a recuperação foi igual a 138%. Os procedimentos aplicados neste trabalho serão submetidos a um protocolo de validação para a matriz estudada.

Tabela 13. Valores de recuperação obtidos para cada elemento referentes à Pilha 1.

Elemento	Cu (mg.Kg⁻¹)	Ni (mg.Kg⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
∑ frações	50,7 ± 6,0	239 ± 27	23,2 ± 1,7	20,2 ± 0,5
Digestão Total	182 ± 23	207 ± 13	19,3 ± 0,2	14,7 ± 0,7
Recuperação (%)	58,6	115	120	138

Tabela 14. Valores de recuperação obtidos para cada elemento referentes à Pilha 2.

Elemento	Pb (mg.Kg⁻¹)	Cu (mg.Kg⁻¹)	Ni (mg.Kg⁻¹)	Zn (% m/m)	Mn (% m/m)
∑ frações	40,2 ± 6,0	184 ± 10	426 ± 38	15,8 ± 2,0	16,5 ± 0,7
Digestão Total	37,2 ± 0,4	182 ± 6	422 ± 28	19,0 ± 0,2	16,8 ± 1,4
Recuperação (%)	108	101	101	83,6	98,3

6 CONCLUSÃO

A fragilidade do material do invólucro externo das pilhas irregulares ficou evidente durante o processo de desmonte das mesmas, onde foi observada a facilidade de rompimento do invólucro externo, o que facilita a exposição da pasta eletrolítica ao meio ambiente quando descartadas de forma indevida.

Dos seis elementos estudados, apenas o cádmio não foi quantificado em uma marca de pilha avaliada.

As pilhas estudadas atendem a Resolução CONAMA 401/2008 no que diz respeito às concentrações de cádmio e chumbo.

As concentrações determinadas de chumbo, cobre e níquel se assemelharam às concentrações encontradas na literatura para uma pilha comum regular. Entretanto, as concentrações de zinco e manganês diferiram significativamente, o que permite concluir uma possível influência no desempenho desses metais em uma pilha irregular quando associado ao fato de que o tempo de descarga desta é muito inferior ao tempo de descarga de uma pilha regular.

Em condições mais facilmente encontradas ambientalmente, tal como a acidez do solo de lixões, foi possível extrair de forma mais expressiva os metais zinco e níquel. Os demais metais necessitaram de extratores mais fortes para disponibilizá-los.

Todos os metais avaliados para uma marca de pilha ficaram dentro da faixa de recuperação definida como satisfatória (75 % a 125 %). Apenas cobre e manganês avaliados para a outra marca de pilha ficaram fora da faixa; no caso do cobre, abaixo da faixa com recuperação de 58,6% e no caso do manganês, acima da faixa com recuperação de 138%.

Os resultados obtidos demonstram que o uso de pilhas irregulares é ineficaz e representam uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana, quando descartadas de forma indevida. Algumas ações podem ser realizadas para minimizar o impacto negativo que estes resíduos podem ocasionar, tais como a implementação de campanhas que promovam a não utilização de pilhas irregulares através de estudos que comparem pilhas irregulares e pilhas regulares no que diz respeito à duração, preço e impacto ambiental e a implementação de mais locais de coleta adequados.

7 PERSPECTIVAS

Uma das perspectivas deste trabalho é aplicar um protocolo de validação para o método de digestão total e para o método de extração sequencial na matriz estudada.

Visto que a tecnologia tem procurado desenvolver produtos reutilizáveis, o uso das pilhas convencionais pode cair em desuso a medida em que é substituído por pilhas recarregáveis e baterias. Por este motivo, pretende-se aplicar o método de extração sequencial em pilhas recarregáveis e baterias para avaliação da disponibilidade ambiental de metais potencialmente tóxicos nestes produtos, quando descartados de forma indevida após o término de sua vida útil.

Almeja-se comparar o método empregado com situações realistas, utilizando-se pilhas sem tratamento mecânico prévio e inteiras com todos os seus componentes, como arruelas e invólucro metálico, em amostras de solo.

8 REFERÊNCIAS

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.

ABINEE. Programa ABINEE Recebe Pilhas. Disponível em:
<www.abinee.org.br/informac/arquivos/pilhas.pdf>Acesso em: 11 nov. 2019.

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

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.

AGOURAKIS, D. C.; CAMARGO, I. M. C., COTRIM, M. B.; FLUES, M.;
Comportamento de Zinco e Manganês de Pilhas Alcalinas em uma Coluna de Solo **Química Nova**, v. 29, p. 960, 2006.

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.

BARBOSA, A. A.; CORRÊA, S. M.; Caracterização Química de Solo Contaminado por Resíduos Sólidos Urbanos na Estrada Arroio Pavuna em Jacarepaguá no Município Rio de Janeiro. **Engevista**, v.17, n. 2, p. 1-7, 2015. Disponível em:<periodicos.uff.br/engevista/article/view/9024/6495 ≥ acessado em 07/01/2020.

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: 09 jan. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº. 257**, de 30 de junho de 1999 - In: Resoluções, 2008. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/estruturas/a3p/_arquivos/36_09102008040356.pdf>. Acesso em: 09 jan. 2020.

CABRAL, U. S.; SCALZER, B. L.; VASSOLER, J. V.; SANTOS, M. C. **Uso e Descarte Correto de Pilhas e Baterias: Uma Campanha Para Conscientização Ambiental**. Faculdades Integradas de Aracruz, 2014.

CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C. Simulação do Intemperismo Natural de Pilhas Zinco-Carbono e Alcalinas. **Química Nova**, v.35, n.1, 2012.

COMLURB. Onde descartar materiais que não são coletados pela coleta seletiva da COMLURB. Disponível em: <<http://www.rio.rj.gov.br/documents/91370/9fd753d0-5106-4f6f-970d-d0bfb2f78291>> Acesso em: 11 nov. 2019.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista Centro de Preservação Cultural**, São Paulo, n. 7, pp. 74-98, 2009.

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.

GIARETTA, J. B. Z.; TANIGUSHI, D. G.; SERGENT, M. T.; VASCONCELLOS, M. P.; GÜNTHER, W. M. R. Hábitos Relacionados ao Descarte Pós-Consumo de Aparelhos e Baterias de Telefones Celulares em uma Comunidade Acadêmica. **Revista Saúde Sociedade**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 674-684, 2010.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), de 2008. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**. Disponível

em:<<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv45351.pdf>> acessado em 07/01/2020.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), de 12/2011, **Programa de Análise de Produtos**. Relatório sobre Análise em Pilhas Alcalinas e Zinco - Manganês. Disponível em:

<www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/pilhas_sem_marcas.pdf> acessado em 07/01/2020.

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.

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.

MOMBACH, A. Determinação de Metais e Metalóides em Pilhas por ICP OES. 2010. Monografia (Graduação em Química) - Instituto Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

MOTA, M. F.; BORBA, S. M. P.; SILVA, S. D. D.; RITTER, E.; CAMPOS, J. C.; VENTURA, M. A.; MONTEIRO, T. G. R.; Caracterização e Contaminação do Solo do

Lixão da Marambaia, Nova Iguaçu, RJ. **Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável**, 2004.

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

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, 2011.

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.