

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



Karoline Silva dos Santos

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS
EM COLUNAS DE SOLO CONTAMINADO COM RESÍDUOS DE PILHAS**

Rio de Janeiro
2023

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



Karoline Silva dos Santos

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS
EM COLUNAS DE SOLO CONTAMINADO COM RESÍDUOS DE PILHAS**

Trabalho de conclusão do curso de
Química - 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 – Atribuições Tecnológicas.

Orientadoras: Jéssica Frontino Paulino
Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Rio de Janeiro
2023

CIP - Catalogação na Publicação

Santos, Karoline Silva dos
8722a Avaliação da disponibilidade de metais
potencialmente tóxicos em colunas de solo
contaminado com resíduos de pilhas / Karoline Silva
dos Santos. -- Rio de Janeiro, 2023.
57 f.

Orientadora: Jéssica Frontino Paulino.
Coorientadora: Fernanda Veronesi Marinho Pontes.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto
de Química, Bacharel em Química, 2023.

1. Resíduos de pilhas. 2. Metais potencialmente
tóxicos. 3. Disponibilidade de metais. 4. Colunas de
solo. 5. Solo contaminado. I. Frontino Paulino,
Jéssica , orient. II. Veronesi Marinho Pontes,
Fernanda , coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus por me escolher e capacitar para alcançar todos os objetivos que me são propostos. Em segundo lugar, aos meus pais, Rejane e Anderson, que sempre lutaram e investiram em minha educação, só gratidão por tudo que fizeram e fazem por mim. O conhecimento é a melhor herança que puderam me deixar.

Aos meus avôs maternos, Hilton e Marlene, responsáveis pela minha educação e crescimento enquanto meus pais trabalhavam. À minha madrinha, Rosane, irmão, Vinícius primo, Diego, e tio, Ricardo, por serem meus maiores incentivadores ao longo da minha jornada, a vida é muita mais divertida com vocês ao meu lado. Em resumo, gostaria de agradecer a todos os componentes da minha família, afinal cada um tem sua parcela especial nesse desafio.

Às minhas melhores amigas, Allanis e Lorena, e ao meu namorado, Danillo, por toda motivação e crença no meu potencial nos dias mais difíceis, vocês nunca deixaram que eu desistisse!

Às minhas melhores duplas da graduação, Laizi Neife e João Mário, foi muito bom compartilhar experiências e aprendizados com vocês. São amigos que levo para vida e que espero manter sempre contato. Tenho grande carinho e admiração por vocês.

Aos diversos professores, Viviane, Mauro Carvalho, Gabriela, Renata, Sérgio, Marta, que pude ter o prazer de desfrutar da companhia e obter muitos conhecimentos,

Às minhas queridas orientadoras, Fernanda Veronesi e Jéssica Paulino, que são inspirações para mim. Gratidão pela paciência, experiência e pelos inúmeros aprendizados comigo compartilhados. Espero um dia, ser um terço das profissionais que são, saiba que sou superfã de vocês e espero que continuem a mudar a vida de muitos outros alunos.

Ao IFRJ – Nilópolis pela parceria que viabilizou as análises instrumentais realizadas nesse trabalho. Em especial, ao técnico Alex que gentilmente, nos auxiliou e transmitiu inúmeros conhecimentos a respeito do manuseio e das informações do espectrofotômetro.

Por fim, a todos os meus amigos da graduação, Luan, Lucas Raggio, Hiasmin, Isabela, João Rogério, Gustavo, Bernardo e Hylana, por tornarem essa jornada menos complicada e repleta de experiências bacanas, não há dúvida do quanto contribuíram para a minha formação. Vocês são incríveis, continuem a brilhar!

SANTOS, Karoline Silva dos. Avaliação da disponibilidade de metais potencialmente tóxicos em colunas de solo contaminado com resíduos de pilhas. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

RESUMO

A evolução tecnológica traz consigo o aumento da demanda energética e consequentemente o aumento do consumo de pilhas, sendo as irregulares as mais utilizadas. O presente trabalho buscou avaliar a disponibilidade dos metais zinco, manganês e ferro em colunas de solo contaminadas com pilhas irregulares gastas de Zn-C. A fim de simular as condições ambientais mais comuns, as quais esses dispositivos podem ser sujeitos, quando descartados de maneira incorreta, utilizou-se uma solução de ácido acético ($0,11 \text{ mol L}^{-1}$), como uma simulação da chuva ácida que poderia acometer esse material. Seis colunas de solo foram montadas em tubos cônicos de polipropileno de 50 mL ($h = 11,6 \text{ cm}$; $d = 2,7 \text{ cm}$) preenchidos com terra vegetal e com a inserção de uma pilha exaurida. Outras seis colunas foram montadas da mesma forma, sem a inserção do dispositivo. A cada 15 dias um par de colunas (contaminada e controle) era desmontado e uma alíquota do solo submetida a extração com a solução de ácido acético. No extrato, os metais foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama. Assim, ao longo do tempo, avaliou-se a disponibilidade desses metais nesse cenário simulado de solo contaminado. O perfil de mobilidade encontrado, para a fração biodisponível, nesse estudo foi de $\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Fe}$. O estudo durou 90 dias e ao longo deste tempo a variação da concentração desses metais na fração extraída variou de 12665 a 20854 mg kg^{-1} para Zn, de 119 a 603 mg kg^{-1} para Mn e de $15,7$ a $70,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para Fe. Essa mobilidade é uma questão multifatorial, sendo influenciada pela forma como o metal está presente na matriz e por parâmetros como pH da fase extratora, pH do solo, além de características do solo como a capacidade de troca catiônica e matéria orgânica, além de outros fatores que juntos colaboraram para a maior disponibilidade encontrada, principalmente, para Zn e Mn. Para o Fe, não houve aumento apreciável da mobilidade, visto que não apresentou variação significativa de suas concentrações decorrentes da contaminação do solo pelos resíduos. Por fim, notou-se a possível influência da presença de um metal na disponibilidade do outro, como no caso do Mn, que pode ter contribuído, juntamente com outros fatores, com a baixa disponibilidade do Fe.

Palavras-chave: resíduos de pilhas; metais potencialmente tóxicos; disponibilidade de metais; coluna de solo; solo contaminado.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Constituição básica de uma pilha: a) de zinco/dióxido de manganês (Leclanché) e b) alcalina. (Adaptado de BOCCHI <i>et al.</i> , 2000).....	15
Figura 2: Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica (Adaptado de KRUG; NOBREGA; OLIVEIRA, 2004).....	28
Figura 3: Pilhas utilizadas no experimento, em 3.a) com o lacre plástico e, em 3.b) já sem ele, possibilitando a verificação das condições do invólucro de metal (Autoria própria).	29
Figura 4: Cortes das pilhas simulando a condição de rompimento (Autoria própria).....	29
Figura 5: Terra vegetal comercial utilizada na montagem das colunas de solo (Autoria própria).	31
Figura 6: Arranjo das colunas e parâmetros definidos conforme os protocolos adotados (Autoria própria).....	32
Figura 7: Resumo experimental da primeira etapa do protocolo BCR utilizando como extrator o ácido acético a $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ (Autoria própria).	33
Figura 8: Esquema representativo do procedimento de medição do pH da terra vegetal (Autoria Própria).	35
Figura 9: Resumo do procedimento experimental para determinação da CTC da terra vegetal (Autoria Própria).	36
Figura 10: Gráfico representativo da comparação entre a coluna controle e a coluna com simulação de rompimento para o manganês (Autoria própria).	39
Figura 11: Gráfico representativo da comparação entre a coluna controle e a coluna com simulação de rompimento para o zinco (Autoria própria).....	39
Figura 12: Gráfico representativo da comparação entre a coluna controle e a coluna com simulação de rompimento para o ferro (Autoria própria).	40
Figura 13: Condição de degradação das pilhas após a desmontagem das colunas (Autoria Própria).	41
Figura 14 : Gráfico representativo da possível influência do metal Mn na disponibilidade do Fe.	47
Figura 15: Curva de calibração para o Zn.	57
Figura 16: Curva de calibração para o Mn.	57
Figura 17: Curva de calibração para o Fe.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição média (% m/m) de alguns dos principais componentes eletroativos de pilhas comuns (Leclanché) e alcalinas (Adaptado de QUINTANILHA <i>et al.</i> , 2014).....	12
Tabela 2: Valores orientadores para solos e águas subterrâneas de acordo com a Resolução Conama 420 (Adaptado de BRASIL, 2009).....	21
Tabela 3: Efeitos adversos para as plantas gerados pelo aumento da disponibilidade de ferro e manganês no solo.	22
Tabela 4: Extratores usados na extração sequencial, as frações e as características sedimentares de cada etapa do protocolo BCR. (Adaptado de MARIN <i>et al.</i> , 1997).....	24
Tabela 5: Composição percentual da massa da fração inorgânica da terra vegetal, calculados como óxidos normalizados a 100%. (Adaptado de NETO, 2019).	30
Tabela 6: Condições operacionais para os analitos em estudo.....	34
Tabela 7: Concentrações extraídas, na fase trocável, para o Zn em colunas controle (sem a pilha) e as colunas com rompimento desmontadas em diferentes períodos, com desvio padrão.	37
Tabela 8: Concentrações extraídas, na fase trocável, para o Mn em colunas controle (sem a pilha) e as colunas com rompimento desmontadas em diferentes períodos, com desvio padrão.	37
Tabela 9: Concentrações extraídas, na fase trocável, para o Fe, em colunas controle (sem a pilha) e as colunas com rompimento desmontadas em diferentes períodos, com desvio padrão.	38
Tabela 10: Valores de pH do solo para diferentes colunas desmontadas ao longo do tempo.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*

ABINEE- Associação Brasileira de indústria elétrica e eletrônica

ABNT- Agência Brasileira de Normas Técnicas

BCR - *Community Bureau of Reference*

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ETAAS - *Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectroscopy* (Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica)

FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectroscopy* (Espectrometria de absorção atômica com chama)

XRF – *X-ray Fluorescence* (Fluorescência de Raios-X)

ICP- MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente)

ICP OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente)

CTC - Capacidade de troca catiônica

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

Ki – Relação molecular sílica/alumínio

NBR - Norma Brasileira

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

RSD - Desvio padrão relativo

SES - *Sequential Extraction Schemes*

SIBCS - Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Pilhas Comuns (Zn-Carbono) e alcalinas.....	14
2.2 Pilhas irregulares.....	15
2.3 Periculosidade dos resíduos	16
2.4 A legislação brasileira sobre pilhas e baterias	17
2.5 O solo e suas características básicas	19
2.6 Resolução CONAMA 420/2009	20
2.7 Avaliação da mobilidade ambiental de metais no solo.....	23
2.8 Espectrometria de absorção atômica em chama	25
3 OBJETIVO	28
4 METODOLOGIA.....	28
4.1 Amostras de trabalho	28
4.2 Simulação da contaminação das amostras em colunas de solo com os resíduos de pilhas.....	31
4.3 Estudo de disponibilidade dos metais potencialmente tóxicos utilizando ácido acético 0,11 mol L⁻¹ como solução extratora	32
4.4 Determinação da concentração dos elementos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)	33
4.5 Determinação direta do pH das colunas de solo	34
4.6 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) da terra.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Avaliação da disponibilidade dos metais nas colunas de solo.....	36
5.2 Influência do pH na disponibilidade dos metais	45
5.3 Avaliação da possível influência entre Mn e Fe nas colunas de solo.....	47
6 CONCLUSÃO.....	48
7 REFERÊNCIAS	50

APÊNDICE A - CURVAS DE CALIBRAÇÃO 57

1 INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica traz consigo o aumento da demanda energética por parte de diferentes aparelhos eletroeletrônicos e nesse contexto, as pilhas e baterias possuem um papel de destaque, já que são comumente utilizadas para possibilitar o funcionamento deles. A problemática dessa alta demanda está associada à disposição incorreta desses dispositivos ao fim de sua vida útil. Segundo o The Global E-Waste Monitor 2020, anualmente, mais de 53 milhões de toneladas de equipamentos eletroeletrônicos e pilhas são descartadas incorretamente em todo o mundo, sendo o Brasil líder no ranking da América Latina e ocupante da quinta posição no cenário mundial (FORTI *et al.*, 2020).

Dentre as pilhas de uso doméstico, as mais comuns são as de Leclanché ou pilhas comuns (Zn-C) e as alcalinas, o que as diferencia é a constituição do eletrólito. Esses dispositivos podem possuir em sua composição metais como zinco (Zn), manganês (Mn), chumbo (Pb), cádmio (Cd), ferro (Fe), mercúrio (Hg), níquel (Ni), cobre (Cu) e cromo (Cr) (AGOURAKIS *et al.*, 2006). Estudos de quantificação dos componentes desses dispositivos, englobando anodo, catodo e a pasta eletrolítica, informaram uma composição média de porcentagem em massa para os metais mencionados (QUINTANILHA *et al.*, 2014), presentes na Tabela 1.

Tabela 1: Composição média (% m/m) de alguns dos principais componentes eletroativos de pilhas comuns (Leclanché) e alcalinas (Adaptado de QUINTANILHA *et al.*, 2014).

Metal	Leclanché	Alcalina
Mn	38,0	48,0
Zn	31,0	20,0
Pb	2×10^{-2}	ND
Fe	0,5	0,4
Ni	2×10^{-3}	6×10^{-2}
Cr	3×10^{-3}	2×10^{-2}
Cu	5×10^{-3}	5×10^{-2}

*Hg e Cd estão presentes em quantidades abaixo de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ em células secas de zinco-MnO.

*ND= não detectável

Por isso, quando dispostos em aterros sanitários, a depender do trinômio composição, concentração dos metais e condições ambientais a que estão expostos, causam impactos negativos. De acordo com Miranda (2021), em estudos de avaliação de risco à saúde humana por contaminação de solos a partir de descarte inadequado de pilhas, os metais que apresentaram maior perigo foram zinco, seguido pelo manganês, além disso, metais como cobre e níquel também foram avaliados, mas não apresentaram perigo.

Outros metais em concentrações significativas são o ferro , que na pilha alcalina do tipo AA pode apresentar até 22% desse elemento em sua massa (ENERGIZER, 2007), estando presente nos componentes internos da pilha e no invólucro externo de aço (SILVA *et al.*, 2014) e o cromo que juntamente com chumbo, cádmio e mercúrio, devido ao desempenho de funções diversas, como o melhoramento das propriedades mecânicas e como aditivos para reduzir a corrosão do anodo, podem também contribuir de forma apreciável para esse contexto de contaminação.

Nesse cenário de pilhas usualmente utilizadas, cabe destacar as que geram maior preocupação: as pilhas irregulares. Essas são, em geral, importadas de maneira ilícita e apresentam como características principais o não cumprimento às especificações adequadas e o baixo valor de mercado, fazendo com que a cada ano, seu consumo aumente. Segundo a

ABINEE (2006), cerca de quarenta por cento das pilhas vendidas no Brasil são ilegais. Esse produto paralelo representa um elevado risco à saúde e ao meio ambiente já que é fabricado com elevados teores de diferentes metais como Zn, Mn, Hg, Pb e Cd.

A presença de metais potencialmente tóxicos na constituição dessas pilhas associadas ao descarte incorreto, uma vez que existe grande possibilidade de vazamento do seu conteúdo no solo, tornou-se uma questão ambiental relevante, já que além da contaminação, há a problemática da disponibilidade dessas espécies que podem ser absorvidas pelas plantas, ou lixiviadas, acarretando a presença dos mesmos desde níveis tróficos da cadeia alimentar até em águas subterrâneas (ALLOWAY, 2012). O comportamento e a mobilidade desses metais no solo podem ser influenciados por alguns parâmetros, segundo alguns autores (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; DUBE *et al.*, 2001; FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002), como o pH, potencial redox, além da presença de substâncias orgânicas e inorgânicas formadoras de complexos, e também por óxidos de Fe, Al ou Mn que podem interferir diretamente na adsorção e dessorção do metal (AGOURAKIS *et al.*, 2006), afetando a disponibilidade dos mesmos.

Logo, o estudo a seguir propõe um método para avaliar a disponibilidade de metais potencialmente tóxicos, simulando um cenário de contaminação por resíduos de pilhas gastas em colunas de solo. Para tanto, foi utilizada a primeira etapa do método de extração sequencial (SES, do inglês *Sequential Extraction Schemes*), baseado no protocolo conhecido como *Community Bureau of Reference* (BCR) que permite a análise de diferentes frações a partir do uso de quatro extractores que simulam diferentes condições ambientais. Esses extractores são aplicados em ordem crescente de reatividade e a escolha dos mesmos está associada a parâmetros como a natureza e a forma química do metal, além da característica da amostra e a técnica a ser utilizada para quantificação (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002). De acordo com Filgueiras e colaboradores (2002), o SES pode ser dividido em etapas como fração trocável, fração redutora (ligada a óxidos de ferro e manganês), fração oxidante (ligada à matéria orgânica) e fração residual.

Diante do cenário exposto, fica evidente que somente a avaliação da concentração total desses analitos não é suficiente para avaliações de parâmetros como mobilidade e disponibilidade, havendo a necessidade de análise conjunta da forma como esses elementos estão dispostos na matriz atreladas a condições químicas e físicas (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002).

Para este estudo, os resíduos de pilhas foram expostos a um cenário no qual estavam em contato com o solo em estudo, compactados em uma coluna, simulando um ambiente contaminado. A fim de idealizar a condição ambiental mais usual, ao final de um período pré-determinado, as amostras de solo foram submetidas à primeira etapa do protocolo BCR, composta de uma solução diluída de ácido acético, simulando a variação de pH definida pela ação da chuva ácida. Por fim, através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) foram quantificados os analitos (Zn, Mn e Fe), e consequentemente, avaliada a disponibilidade deles no solo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pilhas Comuns (Zn-Carbono) e alcalinas

Pilhas são dispositivos eletroquímicos cuja função é a conversão de energia química, através de reações de oxirredução espontâneas, em energia elétrica. Esse dispositivo por ser particionado em diferentes seções, entre as quais estão o anodo (eletrodo negativo), catodo (eletrodo positivo), eletrólito, separador, eletrodos, coletor e invólucro externo (ENERGIZER, 2022). O destaque de uso doméstico são as pilhas primárias, ou seja, não recarregáveis (BOCCHI *et al.*, 2000), apresentando utilização restrita a um único uso, dentro dessa classificação, as de maior utilização são as pilhas comuns (Zn-C) e as alcalinas.

As pilhas comuns (Zn-C) ou de Leclanché, Figura 1.a), inventadas pelo químico George Leclanché, em 1860, apresentam catodo constituído por um bastão de grafite cilíndrico rodeado por uma mistura em pó de dióxido de manganês e carbono (em pó), imerso em uma pasta úmida contendo NH_4Cl e/ou ZnCl_2 , denominado eletrólito (BOCCHI *et al.*, 2000; SILVA *et al.*, 2011). Os componentes mencionados ficam contidos em um recipiente de zinco metálico, usualmente cilíndrico, cuja função é atuar como anodo (SILVA *et al.*, 2011), além desses, existe também um separador poroso para evitar contato elétrico direto entre anodo e catodo e por fim, um invólucro externo de aço inoxidável.

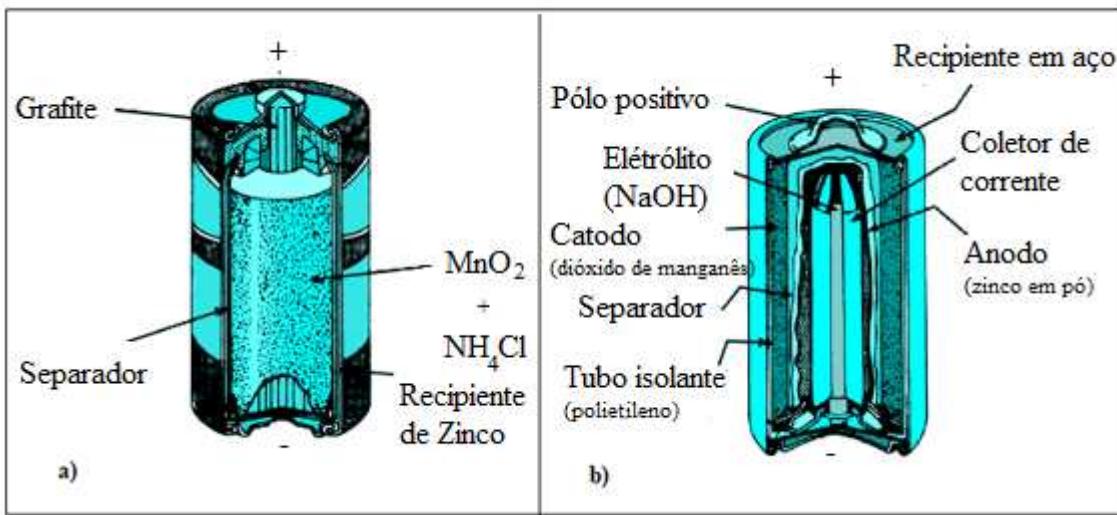


Figura 1: Constituição básica de uma pilha: a) de zinco/dióxido de manganês (Leclanché) e b) alcalina. (Adaptado de BOCCHI *et al.*, 2000).

As pilhas alcalinas, Figura 1.b), desenvolvidas por Lewis Urry, na década de 50, carregam certas similaridades com as comuns no que diz respeito a composição do anodo e catodo, com isso algumas das principais diferenças entre elas seria a composição do eletrólito que, nesse caso, é constituído de uma solução aquosa de hidróxido de potássio concentrada (~30% em massa) contendo uma dada quantidade de óxido de zinco (que retarda a corrosão do anodo) (SILVA *et al.*, 2011). A mudança na constituição do eletrólito e no arranjo traz algumas vantagens como o tempo de vida útil até dez vezes maior que as comuns (AFONSO *et al.*, 2003), minimização das reações paralelas (mais conhecidas como reações de prateleira) (BOCCHI *et al.*, 2000), mas acaba por encarecer o produto.

2.2 Pilhas irregulares

Esses produtos estão presentes no mercado brasileiro e corroboram de forma apreciável e negativa não apenas com a questão ambiental, mas também em termos econômicos, já que são fruto de diversos atos ilícitos como o contrabando, a sonegação e a desigualdade em termos de preço, gerando assim um enorme passivo ambiental.

A preocupação se dá devido a constituição desses dispositivos que contam com elevados teores de diferentes metais como Zn, Mn, Hg, Pb e Cd (SAYLGAN *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2011). Na maioria das vezes, essas concentrações estão fora dos limites máximos determinados pela RESOLUÇÃO CONAMA nº 401, para os casos do Hg, Cd e Pb, conforme apreciados em um estudo do Programa de Análise de Produtos (INMETRO, 2012) que demonstrou a não conformidade da maioria das pilhas irregulares para esses analitos testados. Além disso, apesar

de não estarem contemplados na legislação mencionada, Zn e Mn, também geram problemas, já que apresentam potencial de mudar as características do solo. Agourakis e colaboradores (2006), constataram que a presença de resíduos de pilhas submetidos a condições semelhantes a chuva ácida, devido a disponibilização de seu conteúdo interno, causou um aumento da concentração desses metais nessa matriz, o que consequentemente pode configurar um cenário de risco. Esse cenário é prejudicial, uma vez que apesar desses metais serem essenciais, em excesso, podem ser potencialmente tóxicos para plantas e para o ser humano.

Um outro fator negativo desses dispositivos se dá pelas características de seus invólucros, que em geral, são feitos de papelão e não de aço (GOMES; MELO, 2006), favorecendo assim o rompimento e a contaminação da matriz com diferentes constituintes, entre os quais estão os metais já mencionados.

2.3 Periculosidade dos resíduos

Para a compreensão do quanto prejudicial pode ser a disposição inadequada desse resíduo, primeiramente, é necessária a caracterização do mesmo frente a alguns parâmetros e para tanto, existe em vigor, uma norma regulamentadora denominada ABNT NBR 10004/2004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Esta Norma classifica os resíduos sólidos quanto aos potenciais riscos ao meio ambiente e à saúde, com a finalidade de promover um gerenciamento adequado (BRASIL, 2004). Uma parte essencial da mesma é a classificação que é resultante de um conjunto de ações que envolvem não só a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características, como também a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (BRASIL, 2004).

Dentro desta norma, os resíduos podem ser classificados como resíduos classe I – perigosos e resíduos classe II – não perigosos (desmembrados em classe II A – não inertes e classe II B – inertes). Os resíduos para receberem a classificação como perigosos devem apresentar periculosidade ou uma de um conjunto de características, entre as quais estão inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Enquanto os de classe II- não perigosos, são os que não contam com as características mencionadas, e sim, propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água para os não inertes (classe II A) e para os que não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados a

concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água são denominados inertes (classe II B) (BRASIL, 2004).

Conforme verificado na norma descrita, as pilhas podem ser classificadas perante algumas características, nesse estudo, os dispositivos utilizados apresentam características de corrosividade, reatividade e toxicidade (KEMERICH *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2013). As duas primeiras se devem, principalmente, a constituição de sua pasta eletrolítica, enquanto a toxicidade, pode ser potencializada pela presença de Pb, Cd e Hg, comportando-se como impurezas ou aditivos para melhora das propriedades mecânicas do dispositivo (SILVA *et al.*, 2011). O Hg era utilizado como um revestimento do eletrodo de zinco com a finalidade de reduzir a corrosão dele (BERNARDES *et al.*, 2004), além de evitar a geração de gases (H₂ essencialmente) (SILVA *et al.*, 2011) e consequentemente o rompimento do invólucro, e assim, melhorar o desempenho da pilha. Enquanto, o Pb era acrescentado na fase de produção do copo de zinco, em quantidades mínimas possíveis, a fim de evitar fissuras e vazamento do conteúdo desse dispositivo (ABINEE, 2008).

Atualmente, apesar de esforços para eliminação desses metais das composições dos dispositivos com as finalidades mencionadas (PANASONIC, 2022), estudos (INMETRO, 2012; VIEIRA *et al.*, 2013) indicam que, no caso das pilhas irregulares, as concentrações desses elementos, em geral, mantém-se acima dos limites ordenados pela resolução Conama 401. Sendo assim, diante das questões mencionadas, essas pilhas ao fim de sua vida útil, são classificadas como resíduos perigosos (classe I) de acordo com norma NBR 10004/2004.

2.4 A legislação brasileira sobre pilhas e baterias

Na América Latina, o Brasil foi um dos pioneiros a estabelecer uma legislação específica (FURTADO, 2004) que trata desde a questão da coleta, além do tratamento e da disposição final das pilhas e baterias. Em especial, podem ser citadas a Resolução 257/99 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), atualmente revisada e substituída pela Resolução 401/2008 e a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 que instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS).

A Resolução 401/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece limites máximos de metais como chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional, além de critérios e padrões para o gerenciamento ambientalmente adequado. O capítulo II trata das pilhas alcalinas e as de Zn-C, além dos limites máximos impostos, com teores de Hg, Cd e Pb esperados de, respectivamente, 0,0005% em

massa de mercúrio, 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 por fim, traços de até 0,1% em massa de chumbo. Esses metais ganharam destaque nessa resolução por apresentarem características de elevada reatividade e bioacumulação, ou seja, incapacidade de eliminação de forma rápida e eficaz desses metais por parte dos organismos vivos, levando ao aumento progressivo da concentração do metal à medida que se avança na cadeia alimentar (LIMA; MERÇON, 2011). Logo, nota-se o risco iminente à saúde humana e ao meio ambiente quando esses resíduos são incorretamente descartados, por isso essa resolução também traz no artigo 2, a definição do que seria uma destinação ambientalmente adequada, ou seja, uma destinação que minimize os riscos ao meio ambiente e adote procedimentos técnicos de coleta, recebimento, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final de acordo com a legislação ambiental vigente.

Em paralelo a resolução mencionada, existe a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, criada para auxiliar toda a cadeia produtiva dos resíduos sólidos a destinar de forma adequada os mesmos, deixando clara também a responsabilidade de cada elo, no pós-consumo. Essa política traz entre alguns dos principais objetivos: a não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Além disso, conta também com um poderoso instrumento para alcançar tais objetivos que é a logística reversa, definida como um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e o retorno dos resíduos sólidos aos fabricantes, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

Essas legislações esperam reduzir o descarte incorreto e dar uma destinação final adequada a esses resíduos. Entretanto, elas são insuficientes para causar o efeito esperado sem a efetiva participação coletiva. Um relatório sobre os Resíduos Eletrônicos no Brasil mostra que das 2075 pessoas entrevistas em diferentes estados, 50% dos informantes descartam com alguma frequência os eletrônicos e pilhas usados junto com o lixo comum (lixo do banheiro/cozinha), que acabam por parar em lixões e aterros a céu aberto (GREEN ELETRON, 2021), além disso, cerca de 36% achavam trabalhoso o descarte correto. Logo, fica evidente que a atuação conjunta é essencial para o alcance dos objetivos propostos, cabendo às empresas ações de conscientização e a geração de maior quantidade de pontos de coleta.

Uma outra problemática por trás dessas legislações, está o fato de dificilmente serem aplicadas às pilhas irregulares, como por exemplo as asiáticas, uma vez que devido a sua origem

clandestina, seus rótulos, muitas vezes, não contam com identificação dos responsáveis e nem orientações sobre descarte, sendo inviável a aplicação das penalidades existentes. Esse é um contexto bastante preocupante já que estudos realizados em 2006, já estimavam que cerca de 40% das pilhas vendidas em território nacional eram ilegais (ABINEE, 2006), essa alta demanda teria uma tendência em aumentar visto que esses dispositivos apesar de possuírem baixo custo, são de menor qualidade e durabilidade, gerando um passivo ambiental gigantesco.

2.5 O solo e suas características básicas

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SIBCS), o solo pode ser definido como uma coleção de corpos naturais, cuja constituição está atrelada a partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, formados por minerais e materiais orgânicos, ocupando uma parte significativa das extensões continentais do nosso planeta, contendo matéria viva e outros componentes que, eventualmente, podem sofrer modificações por ações antrópicas (SANTOS *et al.*, 2008). A classificação quanto aos tipos de solo requer a análise de parâmetros diagnósticos como material orgânico e mineral, capacidade de troca de cátions, relação sílico/alumínio, sílica/óxidos de ferro e alumínio, além de teor de argila, cor, teor de nutrientes, profundidade, tipo de estrutura, entre outros (EMBRAPA, 2018; BORGES, 2021).

Dada a condição de simulação apresentada nesse estudo, utilizou-se um tipo de terra vegetal como receptor dos resíduos de pilhas. Em estudos de Neto (2019), essa matriz foi previamente caracterizada em termos de constituição da sua fração inorgânica, de sua fração orgânica e com relação a distribuição de tamanhos dos poros. Na fração inorgânica foi verificada a presença, em termos percentuais, dos seguintes componentes: SiO_2 (43 % m/m), Al_2O_3 (32,5 % m/m), Fe_2O_3 (5,90 % m/m), TiO_2 (2,20 % m/m). Outra caracterização, foi com relação a fração orgânica que interfere diretamente na capacidade de formação de complexos insolúveis. Além disso, a análise da distribuição do tamanho dos poros foi realizada, tendo a matriz apresentado as 3 famílias de poros, com predominância de microporos ($<20 \mu\text{m}$), seguido pelos macroporos ($> 50 \mu\text{m}$). A presença dessa quantidade significativa de macroporos interfere de forma positiva na difusão, e consequentemente, pode favorecer a mobilidade dos metais nessa matriz.

A mobilidade desses metais também pode ser afetada por outros parâmetros do solo, além dos já mencionados, entre os quais estão pH, quantidade de água, presença de argila, presença de óxidos de Fe, Mn e Al, além de parâmetros como temperatura e potencial redox (DUBE *et al.*, 2001; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

2.6 Resolução CONAMA 420/2009

Com a finalidade de prevenção e manutenção das funcionalidades do solo, além da proteção das reservas de água subterrâneas e superficiais, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 28 de dezembro de 2009, estabeleceu a Resolução Conama 420. Essa resolução permite inferir sobre a qualidade dos solos mediante a análise de critérios e valores quanto à presença de substâncias químicas nessa matriz, além de trazer também diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias, fruto de atividades antrópicas (BRASIL, 2009).

A avaliação da qualidade dessa matriz deve ser efetuada com base em Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI). Diante disso, pode-se classificar o solo quanto à classe, conforme a avaliação das concentrações das substâncias químicas:

- I – Classe 1 – Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ;
- II – Classe 2 – Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;
- III – Classe 3 – Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI;
- IV – Classe 4 – Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI. (BRASIL, 2009).

A Tabela 2 contém alguns metais que podem possuir elevado potencial de contaminação do solo, que estão em presença significativa na constituição das pilhas e que em condições de pH ácido, podem apresentar maior mobilidade e com isso, a concentração dessas espécies no solo, pode sofrer um aumento. Isso implicaria em risco à saúde humana dada a presença deles, em determinadas concentrações, no solo e em água subterrânea.

Tabela 2: Valores orientadores para solos e águas subterrâneas de acordo com a Resolução Conama 420 (Adaptado de BRASIL, 2009).

Metal	Solo			Água	
	(mg kg ⁻¹ de peso seco)			Subter- rânea	
	Prevenção	Investigaçāo		Industrial	(μg L ⁻¹)
Agrícola	Residencial		Industrial		
Fe	-	-	-	-	2450
Mn	-	-	-	-	400
Zn	300	450	1000	2000	1050
Cr	75	150	300	400	50
Cd	1,3	3	8	20	5
Hg	0,2	12	36	70	1
Pb	72	180	300	900	10

Os solos são alguns dos principais sumidouros de metais potencialmente tóxicos lançados no meio ambiente pelas atividades antrópicas (WUANA; OKIEIMEN, 2011), como é o caso da questão do descarte inadequado de resíduos. A contaminação apresenta riscos não só para o ecossistema, mas também para o ser humano pela ingestão direta ou contato com essa matriz contaminada através da cadeia alimentar (dada a interação solo-planta-humano ou solo-planta-animal-humano) e também da ingestão de água subterrânea contaminada (WUANA; OKIEIMEN, 2011).

Com relação aos metais que participam da composição das pilhas e baterias, a Resolução Conama 401/2008 traz os limites máximos para Pb, Hg e Cd. Entretanto, metais como Zn, Mn e Fe não são contemplados nessa legislação, mas podem causar grandes malefícios, dependendo não só da concentração que se encontram nesse solo, mas também nas condições ambientais a que estão expostos.

A Tabela 3, traz os efeitos adversos para cada um deles. Apesar de serem micronutrientes essenciais, o excesso dessas espécies no solo pode afetar as plantas.

Tabela 3: Efeitos adversos para as plantas gerados pelo aumento da disponibilidade de ferro e manganês no solo.

Metal	Efeitos adversos
Mn	<p>. Pode resultar na degradação de lipídios, proteínas, carboidratos e ácidos nucléicos , prejudicando o metabolismo celular e causando a morte celular em alguns casos, devido ao estresse oxidativo (SANTOS <i>et al.</i>, 2017);</p> <p>. Alteração de vários processos, entre os quais estão a atividade enzimática, absorção, translocação e utilização de outros elementos minerais (Ca, Mg, Fe e P) (MILLALEO <i>et al.</i>, 2010);</p>
Fe	<p>. Indução da formação de espécies reativas de oxigênio, causando danos celulares (JUCOSKI <i>et al.</i>, 2013; SILVEIRA <i>et al.</i>, 2007);</p> <p>. Desbalanços nutricionais nas plantas induzindo deficiência de alguns minerais essenciais tais como P, Ca, K, Mg e Zn (JUCOSKI <i>et al.</i>, 2016), afetando o desenvolvimento da planta e seu metabolismo.</p>
Zn	<p>. Pode causar a deficiência de outros nutrientes essenciais devido aos raios iônicos semelhantes (NATASHA <i>et al.</i>, 2022), afetando o crescimento e a integridade estrutural;</p> <p>. Aumento de espécies reativas de oxigênio (ROS) que podem causar danos ao DNA, RNA, além da deterioração de lipídios, proteínas e outros (NATASHA <i>et al.</i>, 2022);</p>

2.7 Avaliação da mobilidade ambiental de metais no solo

Os protocolos de extração sequencial são ferramentas essenciais e bastante aplicadas para o fornecimento de informações a respeito do comportamento ambiental de elementos potencialmente tóxicos em solos, sedimentos e materiais relacionados. Um dos principais objetivos dos protocolos de extração sequencial (SES, do inglês *Sequential Extraction Schemes*) não é apenas determinar a concentração total dos metais presentes naquela matriz, mas particioná-los em diferentes frações a fim de avaliar parâmetros como o potencial de disponibilidade, mobilidade e risco (SUTHERLAND, 2010).

Na literatura, podem ser encontrados diferentes protocolos de extração sequencial que, em geral, são modificações dos esquemas pioneiros propostos por Chester e Hughes (1967) e Tessier e colaboradores (1979). A ideia central desses esquemas de extração sequencial consiste no tratamento da amostra, de maneira consecutiva com reagentes denominados extratores, que reagem com diferentes componentes da matriz, liberando os metais associados (MOSSOP; DAVIDSON, 2003) cujo intuito é simular condições ambientais cada vez mais drásticas, possibilitando a previsão da distribuição dos componentes da amostra (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002).

Por conta de questões associadas a natureza operacional de cada um desses protocolos, havia uma enorme dificuldade em comparação por diferentes laboratórios (MOSSOP; DAVIDSON, 2003) e para harmonizar esses diferentes esquemas, foi criado um protocolo proposto pelo *Community Bureau of Reference* (BCR). Esse protocolo é composto por três etapas de extração sequencial simples, e uma quarta etapa denominada residual.

A execução dos protocolos de extração sequencial permite a simulação de condições cada vez mais drásticas, à medida que as etapas são realizadas e com isso, é possível compreender a distribuição dos componentes da amostra e consequentemente, a disponibilidade dos metais naquele contexto. Os extratores são aplicados em ordem crescente de reatividade, obtendo-se as frações sucessivas correspondentes às formas de associação de metais com menor mobilidade (LISBOA, 2020). A Tabela 5 apresenta as características de cada etapa do protocolo BCR, assim como os reagentes empregados.

Tabela 4: Extratores usados na extração sequencial, as frações e as características sedimentares de cada etapa do protocolo BCR. (Adaptado de MARIN *et al.*, 1997).

Etapas	Extratores	Características	Ambiente simulado
1	CH_3COOH (0,11 mol L ⁻¹)	Solúvel em: água e meio ácido.	Chuva ácida
2	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (0,1 mol L ⁻¹)	Ligada a óxidos de Fe e Mn.	Ambiente redutor
3	H_2O_2 (8,8 mol L ⁻¹) e $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1,0 mol L ⁻¹)	Ligada a matéria orgânica e sulfetos.	Ambiente oxidante
4	$\text{HNO}_3 - \text{HF}$	Possivelmente presentes na estrutura cristalina.	Condições extremas que não ocorrem naturalmente

No caso do protocolo BCR, aqueles metais lixiviados na primeira etapa são considerados potencialmente biodisponíveis, pois estão fracamente ligados à matriz, ao contrário da fração que é disponibilizada apenas na última etapa, que requer condições mais extremas, não sendo mobilizados em condições ambientais naturais (FARIAS, 2020). Desta forma, com a aplicação do protocolo é possível identificar a fração dos metais mais facilmente disponíveis em condições mais próximas às naturais e a fração máxima que poderia ser disponibilizada. Essas frações representariam o maior risco ao meio ambiente e à saúde humana, visto a facilidade de assimilação do seu conteúdo por parte dos organismos. Farias (2020) definiu essas frações como potencialmente biodisponível e potencialmente móvel, respectivamente.

Além da aplicação dos protocolos, cabe ressaltar a forma como a disponibilidade dos metais na matriz solo foi avaliada. É recorrente na literatura (CAMOBRECO *et al.*, 1996; HARTLEY *et al.*, 2004; GAZANO, 2006;), a construção de colunas de solo para tal finalidade,

observando-se uma grande variação de tamanho, altura e diâmetro e diferentes tipos de arranjo dessas colunas, utilizando ou não soluções extratoras ou fonte contaminadoras. Os testes em colunas possuem algumas vantagens visto sua adequação às condições mais usuais encontradas em campo e possibilidade de avaliação da mobilidade dos analitos ao longo de um intervalo de tempo (NAKA *et al.*, 2016).

Na literatura, foram encontrados alguns estudos a respeito da avaliação da mobilidade de metais nessas colunas de solo, utilizando pilhas como contaminantes e que serviram de inspiração para o estudo exploratório em questão. Com destaque para Gazano (2006) que avaliou a contaminação do solo causada por pilhas com colunas de solos não deformadas, utilizando solução simuladora de água da chuva constituída nos períodos de 6 meses a 1 ano, verificando a contaminação da matriz por Cd, Pb, Mn e Zn. Além de Agourakis (2006) cujo estudo verificou o comportamento de Mn e Zn em colunas contaminadas também com pilhas sujeitas a chuva ácida e Silva (2012) que de forma análoga tratou da mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de solo. Cabe ressaltar que o arranjo das colunas dos estudos citados frente ao utilizado possui adaptações, visto que nesse estudo, a solução simuladora da chuva ácida não foi percolada pela coluna e sim, utilizada como um extrator após diferentes intervalos de tempo.

Com base no conceito de fração biodisponível, no presente estudo foi aplicada a primeira etapa do protocolo BCR para o cenário proposto. Nesta etapa, conhecida por fração trocável, são extraídos os metais fracamente adsorvidos que estão retidos na superfície do sedimento por interações eletrostáticas fracas, que podem ser liberados nos processos de troca-iônica e aqueles que podem ser co-precipitados com carbonatos (MARIN *et al.*, 1997). Para tanto, uma forma de causar a remobilização de metais é pela diminuição do pH, por isso nessa etapa, utiliza-se ácido acético (solução a 0,11 mol L⁻¹). Essa etapa devido a semelhança da chuva ácida, será utilizada para simular tal condição. Além disso, esse ácido também é geralmente utilizado para simulação das condições mais comuns de deposição desses resíduos, muitas vezes descartados em conjunto com os resíduos orgânicos, como por exemplo nos lixões a céu aberto (RAPOSO, 2001).

2.8 Espectrometria de absorção atômica em chama

A determinação de elementos-traço, ou seja, metais e oxiânioms normalmente encontrados em baixas concentrações no ambiente (SPARKS, 1995) pode envolver a aplicação de diferentes técnicas analíticas e para cada uma delas existem vantagens e desvantagens quando comparadas. Nesse contexto, algumas das mais difundidas são a espectrometria de

absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), a escolha da mais apropriada requer a análise de um conjunto de fatores entre os quais estão as características da amostra e identidade dos analitos, além de parâmetros de performance como sensibilidade, limite de quantificação, precisão, exatidão, velocidade requerida para análise, custos operacionais, interferentes e uma série de outros (CHARLES *et al.*, 1997).

Considerando a problemática desse estudo, a técnica de absorção atômica com chama mostrou-se adequada por cumprir requisitos como a determinação dos analitos em uma amostra complexa, facilidade de operação, menor custo operacional quando comparada às técnicas que utilizam plasma indutivamente acoplado, limites de quantificação de diferentes metais, na faixa de (ng L^{-1} – $\mu\text{g L}^{-1}$), a depender do analito (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002), nível de sensibilidade conveniente, além do reduzido número de linhas espectrais, que acarreta uma possibilidade bem menor de interferência por sobreposição de linhas (AMORIN *et al.*, 2008). Em contrapartida, não se deve desprezar alguns empecilhos dessa técnica, que são as interferências que podem ser divididas em três grupos: espectrais, não espectrais e as químicas. As espectrais são provenientes da absorção concomitante de outros constituintes da amostra e do analito, em um dado comprimento de onda, causando assim uma leitura superestimada. Além disso, tem-se as não espectrais que são causadas por modificações nas propriedades físicas das soluções (KRUG; NOBREGA; OLIVEIRA, 2004), produzindo uma variação na quantidade de solução nebulizada na chama, visto que o solvente e as substâncias constituintes da amostra podem alterar propriedades como a viscosidade. Por fim, ainda há a possibilidade das interferências químicas que geralmente são específicas para cada analito e compreendidas como todos os efeitos causados por reações físico-químicas que afetam a atomização (KRUG; NOBREGA; OLIVEIRA, 2004). A consciência da existência desses tipos de interferências permite a adoção de estratégias como a escolha de comprimentos de ondas adequados para cada analito, preparação de brancos semelhantes a matriz e o preparo adequado das amostras tudo para minimizar tais efeitos e providenciar precisão e exatidão ideais (BUTCHER, 2005).

Cabe ressaltar ainda que com relação às outras técnicas mencionadas, apesar das vantagens como capacidade de determinação multielementar, menores tempos de análise, maior faixa linear de trabalho e melhor sensibilidade, seria justamente por esse último ponto, devido à complexidade da amostra, já que o solo possui uma constituição rica em elementos traços, as

técnicas como ICP OES e ICP-MS estariam mais sujeitas às interferências de matriz (CHARLES *et al.*, 1997) e portanto, optou-se pela absorção atômica em chama.

A espectroscopia de absorção atômica com chama, na qual os elementos presentes na amostra são convertidos a átomos ou íons no estado gasoso, a partir da atomização propiciada pela chama (SKOOG *et al.*, 2014), traz a determinação dos mesmos a partir de medidas de absorção da radiação visível ou ultravioleta dessas espécies.

Em um meio gasoso, em elevadas temperaturas (2000 – 3000 K) (HARRIS, 2012) essas espécies passam de um estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia), durante esse processo há a absorção de energia em um comprimento de onda que é característico para cada elemento químico, isso decorre dos diferentes níveis energéticos existentes para cada um deles, sendo possível mensurar essa quantidade de energia e consequentemente identificar e quantificar a espécie requerida através da aplicação da Lei de Lambert-Beer, na qual a absorção é diretamente proporcional a concentração dos analitos que se queira determinar.

De maneira resumida, a essência da técnica de absorção atômica em chama consiste no seguinte passo a passo: a fonte de radiação (as mais comuns são as lâmpadas de catodo oco) emite um comprimento de onda específico que é absorvido pelos átomos em seu estado fundamental, em seguida, a radiação atenuada da fonte segue para o monocromador, responsável por isolar a linha de interesse e por fim, a potência radiante da fonte, atenuada pela absorção, é convertida em um sinal elétrico pelo tubo fotomultiplicador (SKOOG *et al.*, 2014) e então, o sinal é processado gerando uma medida que será convertida em uma unidade passível de interpretação e consequentemente, de quantificação.

Os principais componentes envolvidos no processo de absorção atômica em chama são:

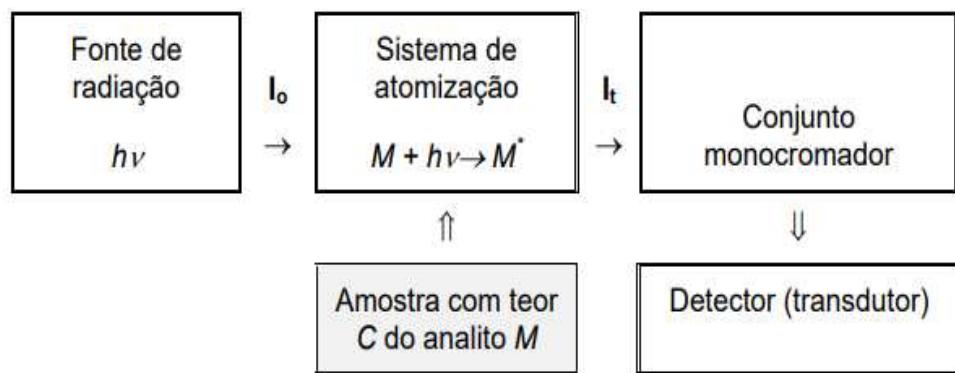


Figura 2: Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica (Adaptado de KRUG; NOBREGA; OLIVEIRA, 2004).

3 OBJETIVO

Esse estudo tem como objetivo avaliar a disponibilidade de metais potencialmente tóxicos, tais como Mn, Zn e Fe, presentes em resíduos de pilhas comuns irregulares, em um cenário simulado de solo contaminado com esse tipo de resíduo utilizando-se colunas de solo em escala de bancada.

4 METODOLOGIA

4.1 Amostras de trabalho

Para esse estudo foram utilizadas pilhas comuns irregulares do tipo AA, obtidas em comércio eletrônico, com elas sendo previamente descarregadas antes do uso. Os invólucros plásticos foram removidos e realizou-se uma simulação de rompimento do invólucro metálico externo. Durante o manuseio das amostras, notou-se que já havia oxidação e até vazamento de algumas dessas pilhas, indicando a fragilidade do seu invólucro metálico.



Figura 3: Pilhas utilizadas no experimento, em 3.a) com o lacre plástico e, em 3.b) já sem ele, possibilitando a verificação das condições do invólucro de metal (Autoria própria).

O corte para simulação do rompimento, com tamanho de cerca de 2,25 cm (até o meio da pilha, foi feito em seis das pilhas descarregadas com o auxílio de uma serra de aço carbono,), com cuidado para evitar a exposição do conteúdo interno da pilha, conforme verificado na imagem abaixo. Desta forma, para o estudo foram considerados um conjunto de seis pilhas, conforme a Figura 4.



Figura 4: Cortes das pilhas simulando a condição de rompimento (Autoria própria).

Para a amostra de solo, foi empregado também um produto comercial, a terra vegetal (Figura 5). A caracterização química desta amostra foi realizada, em trabalhos anteriores do grupo, utilizando técnicas como a fluorescência de raios X e a análise termogravimétrica. (NETO, 2019).

Com relação à fluorescência de raios X (FRX), uma amostra foi preparada em prensa automática VANEON (molde de 20 mm, pressão = 20 ton e tempo = 30 s), utilizando como aglomerante ácido bórico (H_3BO_3) na proporção de 1:0,3 (2,0 g da amostra seca à 105 °C por 12 horas e 0,6 g do ácido bórico). A partir das análises de Neto (2019), a terra vegetal utilizada apresenta os seguintes resultados obtidos por FRX, calculados como óxidos e normalizados a 100 %, na Tabela 5.

Tabela 5: Composição percentual da massa da fração inorgânica da terra vegetal, calculados como óxidos normalizados a 100%. (Adaptado de NETO, 2019).

Óxido	Concentração (% m/m)
SiO ₂	43,0
Al ₂ O ₃	32,5
Fe ₂ O ₃	5,90
TiO ₂	2,20
K ₂ O	0,50
P ₂ O ₅	0,22
MgO	0,20
CaO	0,16
Na ₂ O	0,12
SO ₃	0,10
ZrO ₂	0,10

Já a análise termogravimétrica (TGA) teve a finalidade de determinar o teor de água e estudar a fração orgânica dessa terra vegetal. Para tanto, uma massa de 0,3 g de amostra foi submetida ao aquecimento em atmosfera inerte (N₂) a 10°C/min de 25°C a 700°C (NETO, 2019).

Os resultados obtidos por Neto (2019), resultaram em uma curva com três estágios, o primeiro (1,55%) associado a perda de água, o segundo (3,39%) referente a degradação de compostos fenólicos e carboxílicos de ácidos húmicos e fúlvicos da fração orgânica e o terceiro referente a perda de pela degradação de compostos orgânicos recalcitrantes (halogenados, policíclicos aromáticos, dioxinas, furanos e estrogênios) e a desidroxilação dos hidróxidos metálicos. Além disso, foi possível a determinação de carbono total que foi de 2,53%. Além de parâmetros como pH e umidade que foram determinados.



Figura 5: Terra vegetal comercial utilizada na montagem das colunas de solo (Autoria própria).

4.2 Simulação da contaminação das amostras em colunas de solo com os resíduos de pilhas

A simulação de contaminação foi realizada a partir da compactação do solo e das pilhas (resíduos) em colunas. Seis colunas foram preparadas, em tubos cônicos de polipropileno de 50 mL ($h = 11,6$ cm; $d = 2,7$ cm), cada uma contendo uma pilha de mesmo fabricante, e mesmo lote, além de outras seis sem as pilhas (colunas controle).

Para a construção da coluna, preencheu-se até a marca de 10 mL do tubo de polipropileno com uma massa do solo vegetal, previamente peneirado, em uma peneira de análise granulométrica com abertura de 2,00 mm (10 mesh), seguida da inserção da pilha gasta, Figura 6, e preenchimento com mais amostra de solo até a marca de 45 mL. Considerando o volume do tubo e do resíduo, verificou-se que esse arranjo seria o mais adequado para a condução experimental, posicionando-se a pilha no centro da coluna, de forma que houvesse uma quantidade média igual da massa de solo acima e abaixo da mesma.

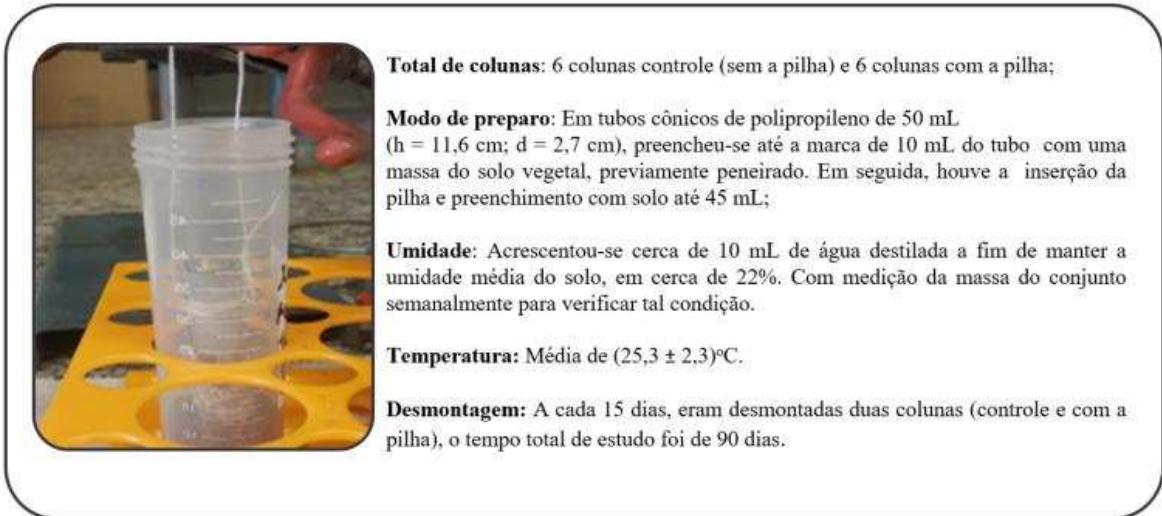


Figura 6: Arranjo das colunas e parâmetros definidos conforme os protocolos adotados (Autoria própria).

Em todas as colunas, acrescentou-se cerca de 10 mL de água destilada a fim de manter a umidade média do solo, em cerca de 22%, em um sistema fechado (TAVARES *et al.*, 2008). A massa do conjunto (amostra de solo + resíduo + tubo) foi medida antes e posteriormente após a adição da água, e, semanalmente, a fim de manter a umidade constante.

As seis colunas controle foram preparadas de forma análoga, com exceção da introdução da pilha. Para esses casos, acrescentou-se massa do solo vegetal até a marca de 45 mL do tubo.

O tempo total dos ensaios foi de 90 dias com controle diário de temperatura ambiente, cuja média foi de $(25,3 \pm 2,3)^\circ\text{C}$. A cada quinze dias, uma coluna era desmontada, juntamente com uma coluna controle, e avaliada visualmente quanto a degradação física da pilha e quanto a disponibilidade dos metais potencialmente tóxicos no solo naquele dado período.

4.3 Estudo de disponibilidade dos metais potencialmente tóxicos utilizando ácido acético 0,11 mol L⁻¹ como solução extratora

O solo contido na coluna foi homogeneizado manualmente, seco à temperatura de 100°C, em uma estufa Nova Ética 08E469, até massa constante. Em seguida, macerado com auxílio de gral e pistilo e posteriormente, tomadas alíquotas de cerca de 1,0 g, sendo transferidas para um tubo côncico de polipropileno de 50 mL. Esse procedimento foi realizado em triplicata para as colunas com simulação de rompimento, e com única réplica, no caso das colunas controle.

A etapa de extração consistiu no tratamento dessas alíquotas com 40 mL de uma solução de 0,11 mol L⁻¹ de ácido acético, com a agitação realizada em um agitador orbital por 16 h, em

temperatura ambiente. O extrato do resíduo sólido foi separado com o auxílio de centrífuga, com rotação de 4000 rpm por 30 min. Em seguida, o sobrenadante foi vertido para um outro recipiente de polipropileno de 50 mL e armazenado a 4°C até a quantificação. Esse passo a passo seguiu o protocolo determinado por MARIN e colaboradores (1997).

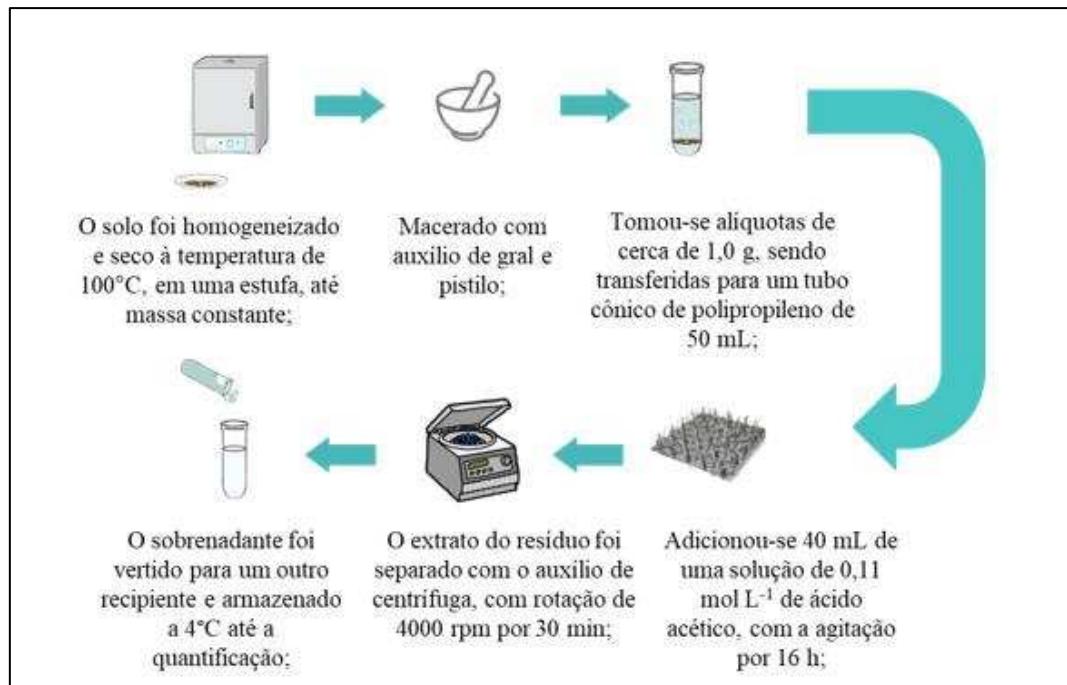


Figura 7: Resumo experimental da primeira etapa do protocolo BCR utilizando como extrator o ácido acético a 0,11 mol L⁻¹ (Autoria própria).

A quantificação dos metais em estudo no extrato foi realizada empregando a técnica de espectrometria de absorção com chama, e posteriormente, todos resultados avaliados com o auxílio de ferramentas estatísticas.

4.4 Determinação da concentração dos elementos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)

Os metais foram quantificados no espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) denominado PerkinElmer Modelo PinAAcle 900T. As condições operacionais do equipamento podem ser observadas na Tabela 7 e variaram dependendo do analito. Tais analitos foram determinados utilizando chama de Ar/Acetileno.

Tabela 6: Condições operacionais para os analitos em estudo.

Parâmetros	Analitos
Comprimento de onda (nm)	Mn (279,48); Zn (213,86); Fe (248,33)
Largura da fenda (nm)	Mn (0,2); Zn (0,7); Fe (0,2)
Tempo de Leitura (segundos)	Mn (3); Zn (3); Fe (3)
Fluxo do oxidante (L min⁻¹)	Mn (10); Zn (10); Fe (10)
Fluxo de Acetileno (L min⁻¹)	Mn (2,50); Zn (2,50); Fe (2,50)

A fim de determinar esses elementos, foram construídas curvas analíticas em meio de HNO_3 a 5% v/v (Apêndice A). Para o Mn utilizou-se as seguintes concentrações: 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 mg L^{-1} , enquanto para o Zn, 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 7,0 mg L^{-1} . Já para o Fe, as concentrações foram 1,0; 2,0; 3,0; 6,0 e 10,0 mg L^{-1} .

As leituras para cada um dos analitos mencionados foram feitas tanto para as colunas controle quanto para as colunas com simulação de rompimento, ambas nas mesmas condições de análise. Tais condições, apresentadas na Tabela 6, foram adequadas para as quantificações de acordo com o fabricante.

4.5 Determinação direta do pH das colunas de solo

O potencial hidrogeniônico do solo após a simulação de contaminação foi obtido com o auxílio de potenciômetro com eletrodo combinado de vidro, marca Metrohm 827 pH lab, previamente calibrado com soluções tampão de pH iguais a 4,00; 7,00 e 9,00. Essas medidas foram realizadas com o eletrodo imerso em uma suspensão solo:líquido, na proporção 1:2,5 (em volume), conforme protocolo da Teixeira *et al* (2007). Inicialmente, em um tubo de prolipropileno e fundo cônicos de 50 mL, transferiu-se um volume de 3,0 mL de solo e 7,5 mL de solução de cloreto de potássio a 1 mol L^{-1} , seguida de homogeneização e repouso por 1 h. Após esse intervalo de tempo, o eletrodo foi imerso em cada um dos sobrenadantes e realizou-se a leitura das medidas de pH.

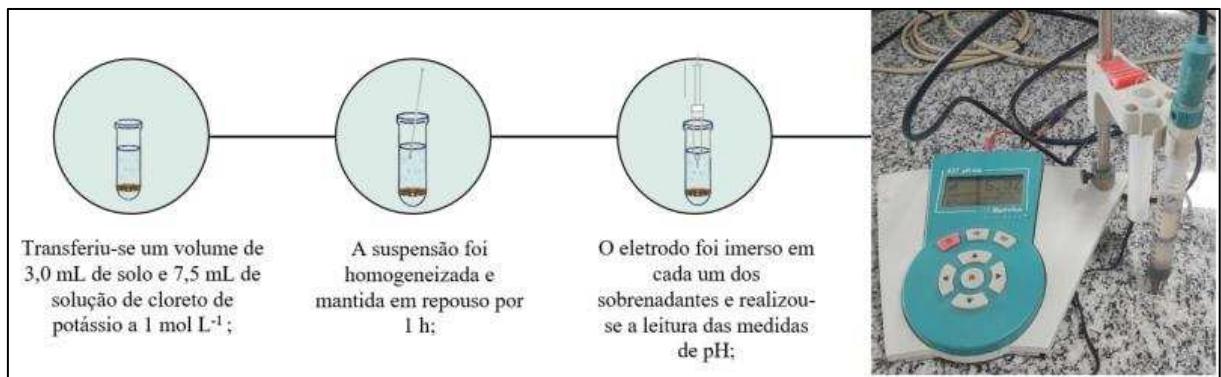


Figura 8: Esquema representativo do procedimento de medição do pH da terra vegetal (Autoria Própria).

4.6 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) da terra

Para essa determinação, utilizou-se um protocolo adaptado (ASTM C837-09,2014), para o índice de azul de metileno de argila, no qual foram pesadas 2,03 g de massa seca da terra vegetal, sendo a mesma transferida para um béquer, juntamente com 30,0 mL de água destilada. Em seguida, mediu-se o pH com auxílio de tiras de pH universal, ajustando-se esse parâmetro até 3, com uma solução de ácido sulfúrico a 0,05 mol L⁻¹, mantida em agitação por 15 min após a última adição de ácido.

A etapa posterior consistiu na adição de incrementos de 0,50 mL de uma solução de azul de metileno a 0,01 mol L⁻¹, na suspensão, e após agitação por 1 min, uma gota era retirada e colocada, em um papel de filtro, para verificação da formação de um halo azul ao redor da gota, configurando assim o ponto final. Esse passo a passo foi repetido até a visualização da formação desse halo.

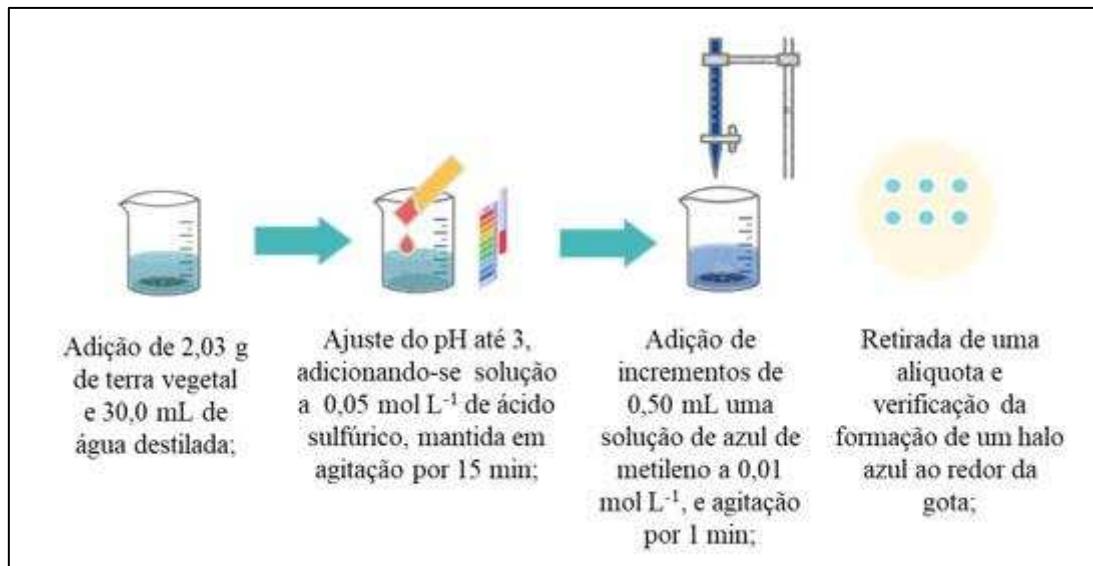


Figura 9: Resumo do procedimento experimental para determinação da CTC da terra vegetal (Autoria Própria).

O cálculo do índice de azul de metileno (MBI) é obtido através da seguinte equação (1):

$$MBI = \frac{E*V}{W} * 100 \quad (1)$$

Na qual, E consiste na concentração de miliequivalentes de azul de metileno, V é o volume em mililitro da solução de azul de metileno utilizada durante a titulação, enquanto, W é a massa de solo seca. Após a obtenção desse valor, é possível a atribuição da capacidade de troca catiônica desse material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da disponibilidade dos metais nas colunas de solo

As concentrações dos analitos foram obtidas via aplicação da técnica de FAAS, na qual utilizou-se a fração proveniente da primeira etapa do protocolo BCR, cuja finalidade era avaliar a mobilidade desses metais, simulando as condições de chuva ácida. Para cada um dos elementos, nos casos das colunas com simulação de rompimento, foram disponibilizadas as concentrações médias ($n = 3$) e os desvios padrão. Já com relação às colunas controle, ou seja, aquelas constituídas apenas de solo sem a pilha, sob mesmas condições experimentais, não foram realizadas réplicas da extração sequencial.

Tabela 7: Concentrações extraídas, na fase trocável, para o Zn em colunas controle (sem a pilha) e as colunas com rompimento desmontadas em diferentes períodos, com desvio padrão.

Colunas	Tempo (dias)	Concentração extraída de Zn (mg kg⁻¹)	
		Coluna Controle	Coluna com rompimento
1	15	ND	12665 ± 33
2	30	ND	15233 ± 1
3	45	ND	18138 ± 5
4	60	ND	13368 ± 6
5	75	ND	20854 ± 8
6	90	ND	14203 ± 6

* ND- não determinado

Tabela 8: Concentrações extraídas, na fase trocável, para o Mn em colunas controle (sem a pilha) e as colunas com rompimento desmontadas em diferentes períodos, com desvio padrão.

Colunas	Tempo (dias)	Concentração extraída de Mn (mg kg⁻¹)	
		Coluna Controle	Coluna com rompimento
1	15	9,49	123 ± 3
2	30	6,95	603 ± 69
3	45	7,75	378 ± 5
4	60	7,47	126 ± 3
5	75	6,98	309 ± 15
6	90	7,13	119 ± 10

Tabela 9: Concentrações extraídas, na fase trocável, para o Fe, em colunas controle (sem a pilha) e as colunas com rompimento desmontadas em diferentes períodos, com desvio padrão.

Colunas	Tempo (dias)	Concentração extraída de Fe (mg kg⁻¹)	
		Coluna Controle	Coluna com rompimento
1	15	60,5	70,7 ± 1,2
2	30	44,4	15,7 ± 0,3
3	45	47,9	35,6 ± 1,4
4	60	65,9	61,5 ± 2,3
5	75	60,0	51,1 ± 6,6
6	90	49,5	70,7 ± 4,9

A fase trocável desse método é de grande importância visto que representa as condições ambientais as quais o resíduo estará sujeito ao ser disposto de maneira inadequada. No Brasil, de acordo com dados do último relatório sobre o panorama de resíduos sólidos, 40% desses resíduos têm como destinação final, aterros controlados e lixões (ABRELPE, 2021), dessa forma é interessante compreender as características desses solos. Mota e colaboradores (2004) realizaram um estudo de avaliação de amostras de solo e chorume em um aterro desativado em Nova Iguaçu, determinando concentrações significativas de cloreto e amônio, a presença desse segundo íon tende a reduzir o pH desse meio, devido a sua hidrólise ácida. Além disso, outros estudos, determinaram pH do solo variando na faixa de 5,51-6,70 (BARBOSA; CORREA, 2005), já que durante a decomposição da matéria orgânica, há a formação de ácidos orgânicos e inorgânicos (OLIVEIRA, 2005). Cabe ainda, ressaltar que é considerado um pH ~5,6 como o de ‘fronteira natural’, visto que a caracterização de acidez da chuva é baseada no equilíbrio água pura e dióxido de carbono atmosférico (FORNARO, 2006), logo seria classificada como ácida apenas para valores de pH<5,0.

Sendo assim, de posse das características de pH do solo e da chuva ácida (pH<5,0) verificou-se que a primeira etapa do protocolo seria ideal para simular as condições ambientais mais comuns as quais esse resíduo estaria sujeito.

Cabe ressaltar que determinar apenas a concentração total de uma espécie nessa matriz não é um bom parâmetro para avaliar potenciais efeitos de contaminação, visto que é necessário a compreensão das formas as quais os metais podem existir para averiguar o impacto dos mesmos (TESSIER *et al.*, 1979). Por isso, utilizou-se uma fração específica a fim de avaliar a mobilidade e consequentemente a disponibilidade. Para o protocolo adotado, essa etapa escolhida de interesse ambiental, tem a finalidade de extrair os elementos ligados fracamente a matriz, logo mais disponíveis ambientalmente (MARIN *et al.*, 1997).

De posse dos resultados obtidos nas Tabelas 7, 8, 9, foi possível a construção de gráficos que possibilitaram a comparação entre as colunas controle e as colunas com simulação de rompimento.

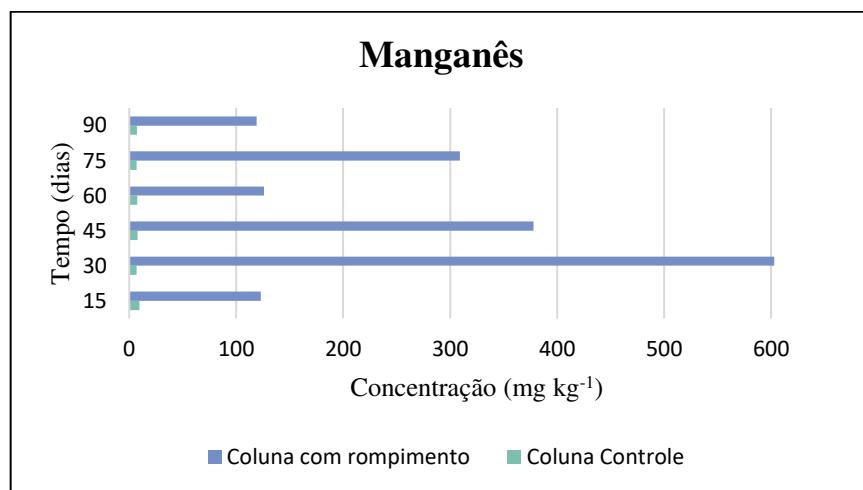


Figura 10: Gráfico representativo da comparação entre a coluna controle e a coluna com simulação de rompimento para o manganês (Autoria própria).

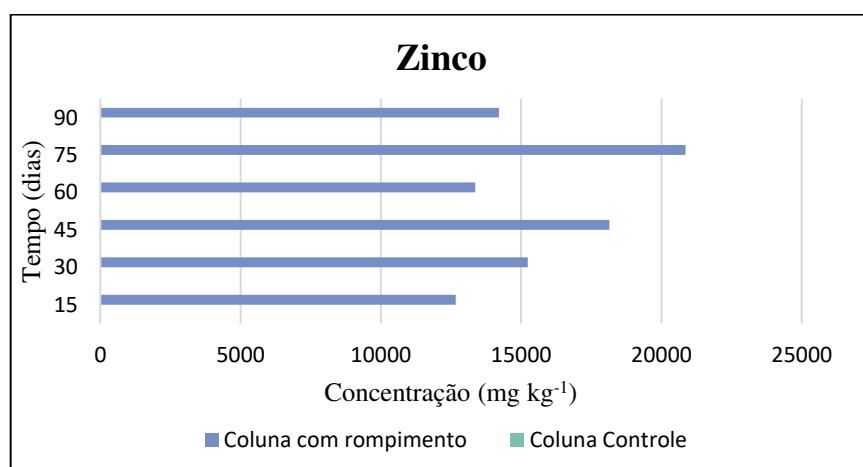


Figura 11: Gráfico representativo da comparação entre a coluna controle e a coluna com simulação de rompimento para o zinco (Autoria própria).

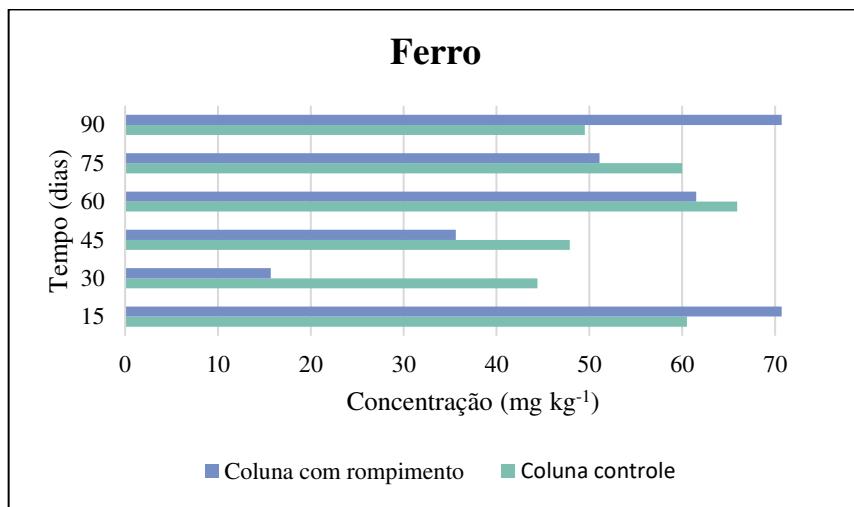


Figura 12: Gráfico representativo da comparação entre a coluna controle e a coluna com simulação de rompimento para o ferro (Autoria própria).

Para fins de comparação, conforme verificado nas Figuras 10, 11, 12, determinou-se a concentração nas colunas controle e nas colunas com contaminação, ou seja, o primeiro tipo de coluna reflete a concentração natural dos elementos daquela matriz, enquanto a segunda, representa a concentração gerada pela presença dos resíduos. Notou-se a contribuição da presença do resíduo para o aumento da concentração dos analitos no ambiente simulado, havendo aumento das concentrações do Mn e Zn, enquanto para o Fe, a modificação não foi expressiva. Para o Mn, as concentrações variaram de $6,95 \text{ mg kg}^{-1}$, no caso das colunas controles, para valores de até 603 mg kg^{-1} , para as colunas com rompimento. O mesmo comportamento foi verificado para o Zn, no qual, nem foi determinado nas colunas controle, enquanto nas com rompimento alcançou valores de até 20854 mg kg^{-1} .

Como era de se esperar, também foi verificado que as concentrações dos elementos na coluna controle não sofreu variação de forma significativa para os analitos estudados, fato esse corroborado pela aplicação do teste de Grubb's, com 95 % de confiança, $n = 6$, obtendo-se para o caso do ferro, $G_{\text{calculado}} < G_{\text{tabelado}}$, configurando assim a inexistência de valores *outliers*, enquanto para o manganês, após a exclusão do primeiro valor de $9,49 \text{ mg kg}^{-1}$, foi obtido $G_{\text{calculado}} < G_{\text{tabelado}}$, e novamente a confirmação da não existência de valores discrepantes.

A avaliação da disponibilidade depende de um conjunto de parâmetros, entre os quais estão: o tempo de exposição dos resíduos nas condições mencionadas, umidade, temperatura, influência de outros elementos, características do solo, pH do meio e da fase extratora. Nesse trabalho, as condições de umidade nas colunas foram mantidas constantes, em torno de 22%.

A disponibilidade dos elementos ao longo do tempo foi avaliada, esperava-se que houvesse uma tendência de aumento desse parâmetro, devido a degradação física das pilhas, conforme o resíduo ficasse mais tempo nas condições ambientais simuladas. Entretanto, observando os resultados para os diferentes elementos com colunas desmontadas em tempos distintos, verificou-se flutuação nas concentrações para os elementos estudados e isso pode ser justificado avaliando-se alguns aspectos abordados a seguir.

De maneira prévia a montagem das colunas, verificou-se a fragilidade do invólucro das pilhas irregulares, visto que após a descarga desses dispositivos, alguns deles já apresentavam vazamentos e até processos de oxidação visíveis. Sendo assim, ao fim dos tempos propostos para cada coluna (1.1- 15 dias; 2.1- 30 dias; 3.1- 45 dias; 4.1- 60 dias; 5.1 - 75 dias; 6.1 – 90 dias), após a desmontagem delas, avaliou-se de forma qualitativa os aspectos estruturais dessas pilhas, que podem ser verificados na Figura 7.



Figura 13: Condição de degradação das pilhas após a desmontagem das colunas (Autoria Própria).

Para as colunas com simulação de rompimento, nota-se que a evolução da degradação do invólucro e consequentemente da exposição do conteúdo eletrolítico ao solo, apresentou dependência da condição inicial desses dispositivos. Isso quer dizer que apesar de ser esperado um aumento gradual da degradação e desse vazamento com o passar do tempo, como por exemplo nas colunas 5.1 (75 dias) e 6.1 (90 dias), visto que seria maior a interação resíduo-solo

sob a influência de parâmetros como temperatura, pH, umidade do solo e outros, notou-se que essa tendência não foi seguida. A integridade do invólucro variou de forma não regular ao longo do tempo do estudo, isso pode ser decorrente da falta de um controle de qualidade rigoroso visto que essas são pilhas irregulares, logo esses invólucros podem sofrer com uma não homogeneidade estrutural e por isso apresentar tal variação na integridade. Além disso cabe destacar que apesar do cuidado ao simular o rompimento para cada uma das pilhas, não há garantia da reprodutibilidade perfeita dos cortes, podendo haver interferência na quantidade de vazamento do conteúdo desse resíduo, implicando assim na variação de resultados com respeito a concentração de analitos extraídos, conforme verificado na coluna 2, que apresentou resultados discrepantes, como a maior discrepância no caso do Mn, quando comparadas com as outras colunas. As concentrações encontradas para os analitos dessa coluna, podem ser fruto de uma degradação mais intensa e do consequente vazamento de uma quantidade maior do eletrólito da pilha. Cabe também destacar que outros fatores, como o fato de apesar das pilhas serem pertencentes a um mesmo lote, dadas suas características de irregularidade, não se pode inferir sobre a homogeneidade de suas composições.

Como pode ser observado nas Tabelas (7-9), independente do tempo de disposição da pilha no solo, há uma sequência de extração que reflete a disponibilidade de cada um dos metais nessa matriz, nesse caso verificou-se o seguinte perfil de extração na fase trocável: Zn > Mn > Fe. Uma vez que esse parâmetro pode ser afetado por diferentes fatores, principalmente aqueles associados às características físico-químicas do solo e da solução extratora, alguns autores (BUCHTER *et al.*, 1989; SOARES, 2004) verificaram que o pH é um daqueles que causam maior influência nesse processo. Diante disso, mesmo utilizando-se um extrator de baixa força, já foi suficiente para disponibilizar esses metais no solo analisado, aumentando assim a chance de contaminação de lençóis freáticos. Em geral, esse comportamento é observado, visto que em condições de maior acidez, há maior solubilidade e disponibilidade desses metais na fase trocável, conforme verificado em alguns estudos (SIMS; PATRICK, 1978; SIMS, 1986).

O comportamento encontrado para essa sequência pode ser justificado de maneira individualizada. Para os elementos determinados, a disponibilidade está associada a um conjunto de fatores que serão discutidos a seguir. No caso do Zn, durante o processo de descarga, mesmo após o dispositivo estar exaurido, a pilha pode conter ainda 30% de Zn⁰ em sua forma metálica, mostrando-se não haver a oxidação total dessa espécie (VATISTA *et al.*, 2001; AGOURAKIS *et al.*, 2006), com isso pode-se supor a presença das duas formas (oxidada e reduzida) desse metal, sendo assim conforme há o vazamento do eletrólito no solo, a solução

extratora promove a lixiviação dessas espécies em um pH ácido, favorecendo a forma mais lável, como Zn^{2+} , também mais suscetível à extração, tal resultado corrobora com outros estudos feitos pelo grupo de pesquisa (PEREIRA, 2019; LISBOA, 2020; GUIMARÃES, 2022).

O segundo elemento mais disponível nessa fase de simulação da chuva ácida foi o manganês. Nas pilhas essa espécie está, de forma majoritária, sob a forma de MnO_2 (Mn(IV)), mais susceptível a mudanças de potencial redox do meio, dada a elevada mobilidade determinada em estudos anteriores do grupo na fase redutora (GUIMARÃES, 2022), mas a solubilidade também sobre influência do pH, já que em pH mais baixo, espécies que possivelmente podem estar na forma de Mn(II) apresentam maior solubilidade (FACCO *et al.*, 2022). Por esta razão, devido ao vazamento do eletrólito da pilha, verificou-se o aumento de forma significativa dessa espécie no ambiente simulado.

No caso do ferro, comparando-se as concentrações entre as colunas controle e com rompimento, notou-se que nessa condição, a contaminação do solo proveniente do invólucro da pilha por esse metal não ocorreu de forma significativa, já que a quantidade determinada nessa fração era basicamente a presente na amostra do solo e desse modo, o ferro que é um constituinte majoritário do invólucro, em sua forma metálica, não foi lixiviado para a matriz. A concentração de Fe em suas formas mais solúveis (Fe^{3+} , $Fe(OH)_2^+$, $FeOH^{2+}$, Fe^{2+} , $Fe(OH)_3^-$, $Fe(OH)_4^{2-}$) é baixa com relação a concentração total do elemento e por mais que em solos mais ácidos, afetados por condições antrópicas como a chuva ácida, esperava-se o aumento da mobilidade do metal (KATA-PENDIAS, 2001), isso não foi o observado. Esse comportamento pode ser justificado, pois esse elemento possui disponibilidade afetada por diferentes processos como, principalmente, pela solubilidade de Fe^{3+} e Fe^{2+} em óxidos amorfos (LINDSAY, 1979), além de outros, como a hidrólise, complexação e oxi-redução que poderiam ser apreciados em outras fases do protocolo.

Um outro fator que pode ter colaborado para esse baixo potencial de contaminação nesse elemento está atrelado possivelmente a questões que envolvem os tamanhos dos poros e os processos de difusão, conforme verificado em estudo de Neto (2019), verificando a liberação de Fe(III) em microcolunas de solo, utilizando um extrator de maior força ácida (HCl). Tal estudo verificou um comportamento não linear para a liberação desse elemento na matriz, ou seja, durante as primeiras semanas, o metal tende a interagir de forma mais significativa com a água mais disponível presente nos macroporos, parecendo favorecer o processo de difusão desse elemento pelo solo, contudo, após intervalos maiores que 7 semanas, a água não é mais

determinada nesses poros, tendo migrado para microporos (raio < 20 µm) que dificultam o acesso do ferro a fração de água confinada nestes compartimentos. Esse comportamento, faz com que haja redução da disponibilidade da água e consequentemente, a redução das reações de oxidação para tal espécie, afetando a transposição do elemento do contaminante para o solo, e com isso, possibilitando a verificação de sua menor mobilidade.

Além do pH e do tamanho dos poros, um outro fator que afeta a disponibilidade é a matéria orgânica (MO), Neto (2019) realizou um estudo e determinou o percentual de matéria orgânica da terra vegetal utilizada nesse trabalho, que foi de 2,53%. Isso significa que o baixo percentual encontrado pode ter contribuído de forma positiva para a disponibilidade dos analitos. Isso pode ser justificado a partir da análise da capacidade da MO formar complexos e quelatos com os metais, potencializada pela presença de grupos carboxílicos e fenólicos. Esse processo pode resultar na formação de espécies insolúveis, de acordo com alguns autores, (ELLIS; KNEZEK, 1977; BRADY; BUCKMANN, 1983), como os quelatos aos quais os metais vinculados aos anéis possuem pouca predisposição para participar de reações com os outros componentes do solo (PIRES, 2004), tendo suas disponibilidades reduzidas. Alguns estudos (RANDHAWA; BROADBENT, 1965) para o ácido húmico e para o ácido fúlvico (SCHNITZER; SKINNER, 1966), mostraram que eles têm papel importante na adsorção do zinco, que apresenta dependência com o pH do meio, refletindo a competição da espécie com o H⁺ (CAMARGO, 1991). Dada a concentração dos íons determinados em solução e as propriedades de adsorção da MO, o baixo percentual encontrado para esse parâmetro, é um dos fatores que auxilia a justificar a mobilidade significativa encontrada para o Zn e o Mn, associada ao aumento da concentração desses elementos nas colunas com a contaminação.

Cabe destacar que uma outra propriedade do solo que influencia a disponibilidade desses elementos é a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos. Esse é um fator que reflete a quantidade de cargas negativas desse solo e tal parâmetro pode ser atribuído aos argilominerais e em maior parte, à matéria orgânica constituintes desse material (SPARKS, 2003). Dessa forma, é verificada a importância desse parâmetro na retenção de cátions, visto que quanto maior essa CTC, menor será a disponibilidade desses metais, já que um número elevado para essa quantidade de cargas negativas, provocará aumento da ligação de moléculas com cargas positivas ou cátions a essas partículas de solo gerando maior retenção desses elementos. Para a terra utilizada nesse estudo, o MBI encontrado estava abaixo da precisão do método que é de 0,25 meq/100 g de solo (ASTM C837-09, 2004), isso significa uma baixíssima capacidade de troca catiônica, algo já esperado dada a baixa porcentagem de matéria orgânica determinada para essa matriz. Sendo assim, essa constatação também corrobora para a alta

disponibilidade dos metais avaliados na fração trocável, tanto do Zn como do Mn, comportamento esse verificado também em outros estudos do grupo para um solo de baixa CTC (GUIMARÃES, 2022).

5.2 Influência do pH na disponibilidade dos metais

Conforme já discutido anteriormente, o pH interfere diretamente na mobilidade dos metais no solo. Por isso foram realizados experimentos para a determinação desse parâmetro, para tanto utilizou-se o método disponibilizado pela Embrapa (2017), cujas medições foram feitas em cloreto de potássio, visto que por essa metodologia, utilizando a solução de KCl, há uma extração mais significativa dos íons H⁺ ligados aos ácidos orgânicos, já que quanto maior a força iônica de um meio, mais favorecida será a ionização dos ácidos fracos. Baixos valores desses parâmetros são decorrentes da presença de compostos orgânicos, ao hidrogênio e alumínio trocáveis do solo (PLIESKI, 2004).

Tabela 10: Valores de pH do solo para diferentes colunas desmontadas ao longo do tempo.

Colunas	Tempo (dias)	pH	
		Coluna Controle	Coluna com rompimento
Coluna 1	15	5,88	5,40
Coluna 2	30	5,22	5,75
Coluna 3	45	5,32	5,84
Coluna 4	60	5,24	5,78
Coluna 5	75	5,00	5,91
Coluna 6	90	4,84	5,96

Para todas as colunas, o pH encontrado para a matriz ficou abaixo de 7, sendo possível a classificação desse solo como ácido (DE OLIVEIRA *et al.*, 2005). Nas colunas controle, sem o resíduo, verificou-se a redução do pH ao longo do tempo, visto que durante a degradação da matéria orgânica há formação de ácidos orgânicos como o carbônico, além da presença de ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico e o nítrico (DE OLIVEIRA *et al.*, 2005), tendo contribuição também da hidrólise de alguns metais como o Al³⁺ (PLIESKI *et al.*, 2004).

Enquanto nas colunas com rompimento, observou-se o ligeiro aumento desse parâmetro, isto pode ser decorrente das reações que ocorrem durante o processo de descarga da pilha, na qual o pH da solução, próxima ao catodo, aumenta. Tal comportamento é proveniente da produção de hidroxilas devido a redução do MnO₂ formando a espécie MnOOH (KORDESCH; TAUCHER-MAUTNER, 2009).

Nas condições de pH encontradas nas colunas com rompimento, há o favorecimento da retenção dos metais no solo, principalmente para o zinco, já que em pH maior que 5,5 e do manganês, com pH acima de 6,0 (AGOURAKIS, 2006), formam compostos de menor solubilidade. Nesse cenário comprehende-se a importância da disponibilização adequada, já que quando esse resíduo é submetido às condições ambientais mais comuns, conforme as apreciadas pela chuva ácida, pode haver variação do pH e o consequente aumento da disponibilidade dos metais, causando problemas de contaminação dessa matriz.

A comparação entre as concentrações encontradas para cada um dos elementos avaliados nesse estudo com os valores determinados pela Resolução Conama 420, nos permite ter ideia da qualidade desse solo que sofreu contaminação. Conforme os valores apreciados, na Tabela 2 e nas Tabelas 7 a 9, verificou-se que para o Zn, os valores encontrados estão acima dos valores de investigação para todos os cenários (agrícola, residencial e industrial). Sendo assim, poderia ser compreendido como um solo de classe IV que apresenta concentrações de pelo menos uma substância química maior que o valor de investigação (VI) e que poderiam oferecer riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando os diferentes cenários.

Deve-se ressaltar que neste trabalho foi realizado um estudo exploratório com um cenário de solo contaminado com pilhas gastas, em um ambiente laboratorial, em colunas de solo com escala reduzida. Os efeitos de diluição não foram aqui considerados, porém, mesmo assim, visto que o teor médio do Zn no solo, é em geral, 300 mg kg⁻¹ de massa seca (CETESB, 2012), e que o teor médio encontrado nas colunas de solo foi de 15872 mg kg⁻¹, nas condições com rompimento. Conclui-se que o cenário estudado se configura como um possível cenário de perigo. Tal resultado corrobora com estudo anterior do grupo, no qual, os metais que mais contribuíram para os cenários de perigo à saúde humana foram o zinco, seguido do manganês (MIRANDA, 2021).

5.3 Avaliação da possível influência entre Mn e Fe nas colunas de solo

A análise dos resultados obtidos para o manganês e o ferro, evidenciou uma possível influência do primeiro na disponibilidade do segundo elemento. Esse comportamento pode ser apreciado na Figura 8, no qual nota-se a tendência de redução da disponibilidade do ferro em decorrência do aumento da disponibilidade do manganês nessa fração ambientalmente mais disponível.

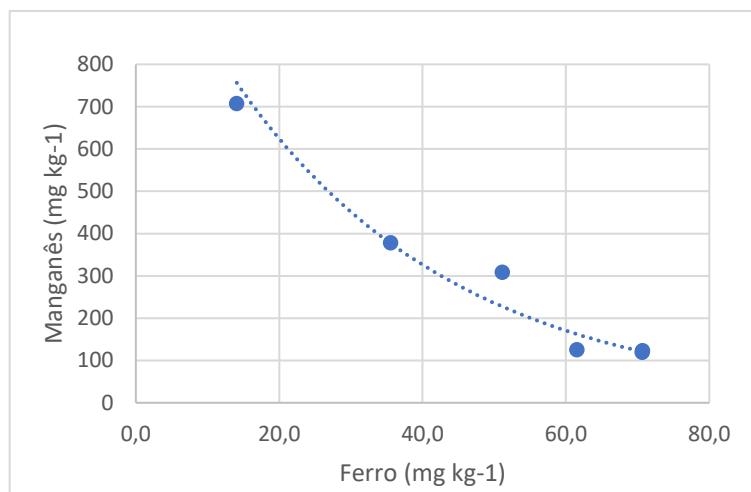


Figura 14 : Gráfico representativo da possível influência do metal Mn na disponibilidade do Fe.

Esse comportamento provavelmente pode ser proveniente de uma combinação complexa de mecanismos que afetam essas espécies no solo, sendo um dos mais importantes, a adsorção. Nesse caso, esse fenômeno pode ser resultado da criação de cargas na superfície dos óxidos de ferro, alumínio e manganês, constituintes do solo, a depender do pH ou da forma hidrolisada do cátion ter a preferência na superfície do adsorvente (CAMARGO, 1991). Isso poderia fazer com que a forma catiônica do ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), devido a maior afinidade aos sítios de adsorção, ficasse adsorvida na superfície desses óxidos, principalmente, nos óxidos de manganês. Isso seria decorrente da reatividade desses óxidos que seria proveniente de características, como por exemplo, tamanho pequeno, significando uma grande área superficial que acumula Fe e vários oligoelementos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), da possibilidade de existência do Mn em diferentes estados de oxidação, dos compostos formados serem não estequiométricos com estados de valência variáveis, além da possibilidade desses óxidos formarem coprecipitados e soluções com óxidos de ferro (CHAO; THEOBALD, 1976). Tal comportamento implicaria em sua disponibilidade no meio, já que mesmo em maior concentração no meio, a espécie Mn^{2+} , apresentaria menor afinidade, refletindo assim em sua

maior mobilidade. Chama atenção a tendência de formar coprecipitados, esse comportamento pode ser atribuído a semelhanças de propriedades químicas dos óxidos de Mn e Fe, incluindo a possibilidade de reações de oxirredução reversíveis, variação da carga superficial a depender do pH, além da proximidade dos raios iônicos de Mn^{2+} (0,80 Å) e Mn^{+3} (0,66 Å) com os de Fe^{2+} (0,76 Å) e Fe^{3+} (0,64 Å) (CHAO; THEOBALD, 1976).

Tratando-se da similaridade química do Fe e Mn, estudos apontam a influência do Mn^{2+} na formação de óxidos de ferro (KRISHNAMURTI; HUANG, 1989), por conta das propriedades da superfície dos óxidos de Mn já mencionadas. No sistema, durante a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , há a redução do Mn^{4+} e Mn^{3+} , manganês esse que na superfície dos óxidos é parcialmente reduzido a Mn^{2+} , essa espécie em solução pode influenciar significativamente a formação e transformação de óxidos de ferro (KRISHNAMURTI; HUANG, 1989). Sendo assim, nota-se a possibilidade desses processos de oxirredução, aumentarem a concentração na solução do solo e a consequente maior disponibilidade para o manganês, enquanto para o ferro, dada a formação de precipitados, uma menor mobilidade é verificada. Com isso, os dois mecanismos explicitados podem estar associados ao comportamento verificado nesse experimento, não descartando-se a presença de outros, visto, a complexidade e possibilidade de interação dos constituintes do solo com os metais estudados.

6 CONCLUSÃO

Um aumento gradual da concentração e disponibilidade dos elementos estudados ao longo do tempo era esperado, dada a interação resíduo-solo sob a influência de parâmetros como temperatura, pH, umidade do solo e outros, fato que não ocorreu. Sendo assim, notou-se que essa disponibilidade também depende das condições iniciais do invólucro, ou seja, quanto maior a fragilidade dele, maior será o parâmetro avaliado. Isso soa como um alerta para as pilhas irregulares que geralmente possuem invólucros não tão resistentes.

Sob condições de simulação de chuva ácida, representada pela primeira etapa do protocolo BCR, independente do intervalo de tempo, verificou-se o seguinte perfil de extração na fase trocável: $Zn > Mn > Fe$. A faixa de concentração verificada para cada elemento, oriunda da presença do contaminante, foi de 12665 a 20854 mg kg⁻¹ para Zn, de 119 a 603 mg kg⁻¹ para Mn e de 15,7 a 70,7 mg kg⁻¹ para Fe.

No caso do Zn, devido a solução extratora apresentar pH ~3,0, há o favorecimento de sua forma mais disponível, como Zn^{2+} . Assim como o Mn, que apesar de usualmente, ser mais

afetado pelas condições redox do meio, também é afetado pelo pH, visto que essa espécie também pode estar sob uma forma mais solúvel, como Mn^{2+} , por exemplo. Com relação ao Fe, a fração disponível era basicamente a presente no solo, não sendo observada aumento significativo na concentração devido à presença do dispositivo no ambiente.

Considerando as condições em que este estudo foi realizado, pôde-se classificar o cenário proposto, a respeito da qualidade do solo diante da presença dessas pilhas gastas, através da comparação da concentração encontrada com as permitidas pela resolução Conama 420. Desta forma, a matriz analisada poderia ser classificada como um solo de classe IV que apresenta concentrações de pelo menos uma substância química maior que o valor de intervenção, podendo assim oferecer riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando os diferentes cenários.

Logo, fica evidente que o descarte dessas pilhas irregulares sob as condições ambientais mais comuns pode ser nocivo à saúde humana, ao ecossistema e a qualidade de águas subterrâneas.

7 REFERÊNCIAS

ABINEE – Associação Brasileira de Indústria Elétrica e Eletrônica. Disponível:

<<http://www.abinee.org.br>>. Acesso em: 15 mar.2023.

ABINEE – Associação Brasileira de Indústria Elétrica e Eletrônica. **Justificativa para a Utilização do Chumbo na Fabricação de Pilhas, carta da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletroeletrônica (ABINEE) ao Grupo de Trabalho para Revisão da Resolução 257/99 do CONAMA**, São Paulo, 18 de agosto de 2008.Acesso em: 01 fev.2023.

ABRELPE. **Panorama de resíduos sólidos no Brasil 2021**. Disponível em:

<<https://abrelpe.org.br/panorama-2021/>>. Acesso em 03 jan.2023.

AFONSO, J. C. *et al*. Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 573 -577, 2003.

AGOURAKIS, D. C. *et al*. Behavior of zinc and manganese from alkaline batteries in a soil column. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 960-964, 2006.

AMORIM, F. A. C *et al*. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, p. 1784-1790, 2008.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. **Springer Science & Business Media**, v.22, 2012.

ASTM C837-09. **Standard test method for methylene blue index of clay**. 2014.

BERNARDES, A.M. *et al*. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1-2, 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.

BORGES, A.L. Recomendações de calagem e adubação para abacaxi, acerola, banana, citros, mamão, mandioca, manga e maracujá. **Embrapa Mandioca e Fruticultura-Livro técnico (INFOTECA-E)**, cap.21, p. 15-25, 2021.

BRASIL. **Lei Nº 12.305/10**, de 2 de agosto de 2010. Disponível em <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> Acesso em: 30 fev.2023.

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://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2023.

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: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acas.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2023.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008** - In: Resoluções, 2008. Seção 1, p.108-109. Disponível em: <<http://conama.mma.gov.br/images/conteudo/LivroConama.pdf>> Acesso em: 10 jan. 2023.

BUTCHER, D. J. Atomic absorption spectrometry: interferences and background correction. **Encyclopedia of Analytical Science**, p.157–163, 2005.

BUCHTER, B. *et al.* Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. **Soil Sci**, v. 148, n. 5, p. 370-379, 1989.

CAMARGO, O. A. Reações e interações de micronutrientes no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. (Eds.) **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAPOS/ CNPq, p. 243-272, 1991.

CHAO, T. T.; THEOBALD, P. K. (1976). The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. **Economic Geology**, 71(8), 1560–1569, 1976.

CHAKRABORTY, S.; MISHRA, A. K. Mitigation of zinc toxicity through differential strategies in two species of the cyanobacterium Anabaena isolated from zinc polluted paddy field. **Environmental Pollution**, 263, 114375, 2020.

CHARLES, B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** Perkin Elmer Corporation, v. 3, p. 2, 1997.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Zinco.** São Paulo: CETESB, 2012. Disponível em:

<<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2021/05/Zinco.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2023.

DUBE, A. *et al.* Adsorption and migration of heavy metals in soil. **Polish journal of environmental studies**, v. 10, n. 1, p. 1-10, 2001.

DE OLIVEIRA, I. P. *et al.* Considerações sobre a acidez dos solos de cerrado. 2005.

ENERGIZER. Energizer - **Product Safety Data Sheet - Alkaline Batteries.** [S.l.], 2017. Disponível em: <<https://www.batteriesplus.com/image/sds-EnergizerAlkaline.pdf>>. Acesso em: 4 abr.2023.

ENERGIZER. **What's inside a battery?**. [S.l.], 2022. Disponível em:
<<https://www.energizer.com/about-batteries/what-is-in-a-battery#:~:text=The%20average%20alkaline%20AAA%2C%20AA,%E2%80%9Cingredients%E2%80%9D%20are%20conveniently%20recyclable>> . Acesso em: 4 abr.2023.

FACCO, D. B. *et al.* Chemical speciation of copper and manganese in soil solution and young grapevine growth in copper contaminated soil with amendment application. **Pedosphere**, v.32, 2022.

FARIAS, C. V. **Avaliação de risco à saúde humana de metais potencialmente tóxicos em resíduos de lâmpadas fluorescentes.** 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p 125, 2020.

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.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil?. **Revista USP**, n. 70, p. 78-87, 2006.

FORTI, V. *at el.* **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential.** 2020.

FURTADO, J.S. **Legislações & Gestão.** Relatório Produzido para o Ministério do Meio Ambiente do Brasil, Secretaria de Qualidade Ambiental nos Assentamentos Urbanos, Projeto de Redução de Riscos Ambientais. São Paulo, 2003.

GREEN ELETRON. Resíduos eletrônicos no Brasil - 2021. São Paulo, 2021. Disponível em: <https://greeneletron.org.br/download/RELATORIO_DE_DADOS.pdf>. Acesso em: 27 mar.2022.

GOMES, A. C. L.; MELO, S. R. Pilhas e efeitos nocivos. **Arquivos do Mudi**, v. 10, n. 3, p. 10-15, 2006.

GUIMARÃES, J.C. **Avaliação da mobilidade ambiental de metais a partir da simulação de um solo contaminado com resíduos de pilhas.** 56 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas) - Instituto de Química Rio de Janeiro, p 56, 2022.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Programa de análise de produtos: relatório sobre análise em pilhas alcalinas e zinco – manganês.** Jan. 2012. Rio de Janeiro: Inmetro, 2012. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/pilhas_sem_marcas.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2023.

JUCOSKI, G. O. *et al.* Excesso de ferro sobre o crescimento e a composição mineral em *Eugenia uniflora L.* **Revista Ciência Agronômica**, v. 47, p. 720-728, 2016.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton: **CRC Press**, p. 403, 2001.

KORDESCH, K., TAUCHER-MAUTNER, W. Chemistry, electrochemistry, and electrochemical application: Manganese. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, 784–795, 2009.

KRISHNAMURTI, G. S. R.; HUANG, P. M. Influence of Mn²⁺ and pH on the formation of iron oxides from ferrous chloride and ferrous sulfate solutions. **Clays and Clay Minerals**, v. 37, n. 5, p. 451-458, 1989.

KRUG, F.J.; NOBREGA, J.A.; OLIVEIRA, P.D. **Espectrometria de Absorção atômica**. São Paulo: USP, 2004.

LIMA, V.F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química nova na escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LINDSAY, W. L., Chemical Equilibria in Soils. **Wiley-Interscience**, New York, 1979, 449.

LISBOA, V.S. **Avaliação da disponibilidade ambiental de metais potencialmente tóxicos em pilhas irregulares gastas através do procedimento de extração sequencial**. 58 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química) – Instituto de Química, UFRJ. Rio de Janeiro, p.58, 2020.

MARIN, B. *et al.* Reproducibility testing of a sequential extraction 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.

MILLALEO, R. *et al.* Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 10, n. 4, p. 470-481, 2010.

MIRANDA, B.J.D. **Avaliação de risco à saúde humana por contaminação de solos a partir de descarte inadequado de pilhas**. 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Química com atribuições tecnológicas) – Instituto de Química, UFRJ. Rio de Janeiro, p.51, 2021.

MOSSOP, K.F.; DAVIDSON, C.M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 478, n. 1, p. 111-118, 2003.

NATASHA, N. *et al.* Zinc in soil-plant-human system: A data-analysis review. **Science of the Total Environment**, v. 808, 2022.

NETO, R.P.C. **Aplicação da técnica de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo para determinação de ferro (III) oriundo da degradação de pilhas alcalinas.** 67 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química) - Instituto de Química, UFRJ. Rio de Janeiro, p.67, 2019.

PENHA, J. G. **Determinação dos limites de detecção e de quantificação para análise de elementos-traço em amostras ambientais por espectrofotometria de absorção atômica.** 2017. 109 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

PEREIRA, L.F. **Avaliação da disponibilidade de metais em resíduos de pilha de Zn-C e alcalina utilizando esquema de extração sequencial.** 60 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química –Atribuições Tec.) – Instituto de Química, UFRJ. Rio de Janeiro, p. 60, 2019.

PLIESKI, G. D. A *et al.* Avaliação de métodos analíticos para determinar acidez em solos com alto teor de matéria orgânica. **Revista Universitária Rural-Ser Ci Vida**, v. 24, p. 15-21, 2004.

QUINTANILHA, C.L *et al.* 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.

RANDHAWA, N.S.; BROADBENT, F.E. Soil organic matter-metal complexes: 5. Reactions of zinc with model compounds and humic acid. **Soil Science**, Baltimore, p. 295-300, 1965.

RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio: uma re-visão crítica. **Química Nova**, v. 25, p. 396-405, 2002.

SANTOS, H. G. *et al.* Sistema brasileiro de classificação de solos. 5.ed., rev. e ampl. Brasília, DF: **Embrapa**, p. 356, 2018.

SANTOS, E.F. *et al.* Physiological highlights of manganese toxicity symptoms in soybean plants: Mn toxicity responses. **Plant physiology and biochemistry**, v. 113, p. 6-19, 2017.

SCHNITZER, M.; SKINNER, S.I.M. Organo metallic interactions in soils: 5. Stability constants of Cu⁺⁺, Fe⁺⁺, Zn⁺⁺ and fulvic acid complexes. **Soil Science**, Baltimore, 102:361-5, 1966.

SILVA, B. O. D. *et al.* 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.

SUTHERLAND, R. A. BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. **Analytica Chimica Acta**, v. 680, n. 1-2, p. 10-20, 2010.

TAVARES, M.H.F. *et al.* Uso do forno de microondas na determinação da umidade em diferentes tipos de solo. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 29, n. 3, p. 529-537, 2008.

TEIXEIRA, P. C *et al.* Manual de métodos de análise de solo. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, cap. 1, p. 199-202, 2017.

VATISTAS, N.; BARTOLOZZI, M.; ARRAS, S. The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material. **Journal of Power Sources**, v. 101, n. 2, p. 182-187, 2001.

VIEIRA, L.H.C *et al.* Avaliação da qualidade de pilhas alcalinas e zinco-carbono de diferentes procedências. **Eclética Química**, v. 38, p. 9-24, 2013.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **International Scholarly Research Notices**, v. 2011, 2011.

APÊNDICE A - CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Nas figuras abaixo, constam as curvas de calibração para cada um dos analitos, obtidas via aplicação da técnica de espectrometria de absorção atômica em chama.

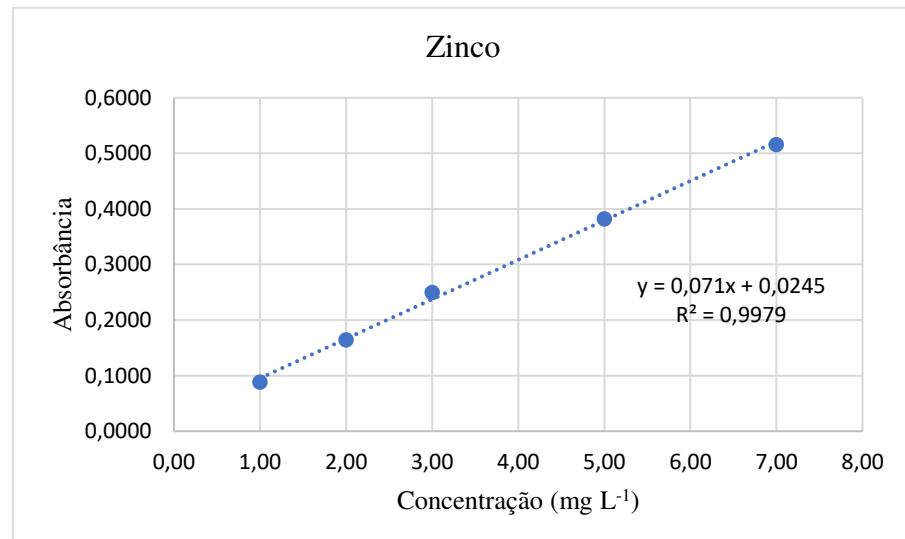


Figura 15: Curva de calibração para o Zn.

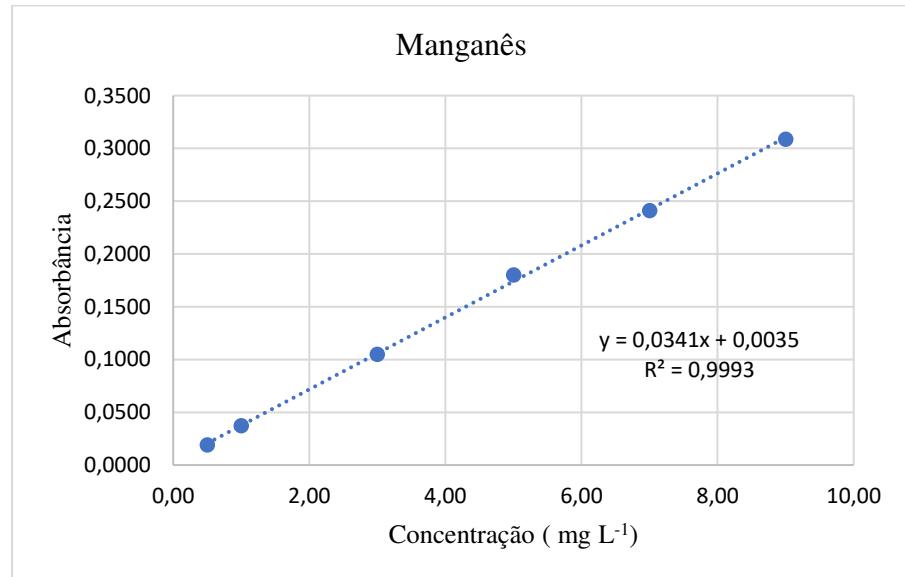


Figura 16: Curva de calibração para o Mn.

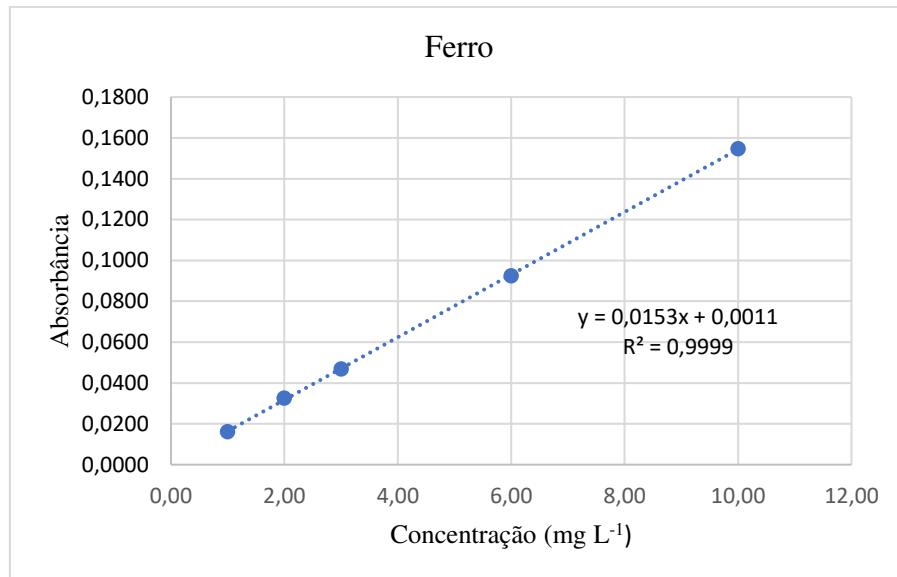


Figura 17: Curva de calibração para o Fe.