

SIMULAÇÃO DO INTEMPERISMO NATURAL DE PILHAS ZINCO-CARBONO E ALCALINAS

Sílvia Carrielo Câmara e Júlio Carlos Afonso*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bl. A, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Lilian Irene Dias da Silva, Nelma Nogueira Domingues e Arnaldo Alcover Neto

Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, 21941-908 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 8/2/11; aceito em 14/6/11; publicado na web em 5/8/11

SIMULATION OF NATURAL WEATHERING OF ZINC-CARBON AND ALKALINE BATTERIES. Spent alkaline and Zn-C batteries were placed in seawater, rainwater or landfill leachate at room temperature for up to 30 days in order to simulate natural weathering. After the experiments pH and electrical conductivity of the liquid were measured. The precipitate formed and the filtrate were submitted to metal analysis by ICP-OES. Seawater is the most corrosive medium, followed by landfill leachate. Pb, Cd and Hg were mainly in the filtrate. Fe, Mn and Zn were generally dominant in the precipitate. Na and K account for the electrical conductivity and are good indicators of the corrosion stage of the batteries.

Keywords: spent batteries; weathering; heavy metals.

INTRODUÇÃO

Intemperismo é um conjunto de processos naturais de origem física (desagregação), química (decomposição) e biológica que causa a alteração dos materiais na superfície da Terra ao longo do tempo.^{1,2} O produto desta deterioração é uma mistura de novos materiais que são estáveis no ambiente em que se deu a transformação.¹ Esses processos são aplicáveis ao estudo de degradação e/ou decomposição de qualquer material disposto em condições naturais de superfície.

A lixiviação é o processo onde constituintes de um material sólido são liberados para o meio ambiente durante o contato com um fluxo de líquido por percolação ou difusão.^{3,4} A água, seja como reagente ou como solvente, é o principal agente do intemperismo.⁴ A solução contendo constituintes dissolvidos da fase sólida é chamada lixiviado.³ A capacidade de transferência dos constituintes da fase sólida para o lixiviado (lixiviabilidade) é determinada expondo-se o material a uma solução com características conhecidas e determinando-se o grau de dissolução dos contaminantes.⁴ A lixiviabilidade dos componentes depende de diversos fatores: tamanho de partícula (área superficial exposta); temperatura (solubilidade dos solutos na água); tempo de contato (estabelecimento ou não do equilíbrio de lixiviação);^{3,4} agitação; relação líquido/sólido; pH (um dos fatores dominantes da mobilidade, solubilidade, complexação e retenção de metais pesados em solos, sedimentos e resíduos);^{5,6} condições redox (importante quando os compostos formados na presença de oxigênio têm diferença significativa na solubilidade em relação àqueles formados sob condições redutoras); presença de agentes complexantes, CO₂ e O₂; presença de matéria orgânica dissolvida e em suspensão (ela influencia a biodisponibilidade e a mobilidade de metais pesados);^{7,8} presença de micro-organismos (intemperismo biológico).^{1-3,9}

A extensão da liberação de constituintes de um resíduo sólido em ensaios de lixiviação é fundamental para definir:^{9,10} o potencial de impacto ambiental através do transporte pela água, incluindo solo, lençol freático e contaminação de água de superfície; os riscos ecológicos e para a saúde humana a partir da disposição inadequada

no ambiente; a eficácia de processos de tratamento de resíduos para disposição final; projetos e critérios de aceitação para instalação de programas de gerenciamento de resíduos; o controle de qualidade e classificação dos produtos e resíduos; o modo de degradação dos materiais dispostos no meio ambiente.

Água da chuva

Praticamente todos os materiais podem sofrer degradação pela ação da água da chuva, dependendo da sua acidez, composição e intensidade.¹¹ O clima úmido é o ambiente mais propício para a decomposição dos materiais, especialmente nas condições de umidade e calor existentes no Brasil, onde a velocidade das reações é acelerada pela temperatura e pela disponibilidade de CO₂ e de ácidos orgânicos gerados pela vegetação.^{12,13}

A composição química da água da chuva varia de região para região, devido às influências das emissões locais e das diferentes condições climáticas desses ambientes.^{12,13} O pH natural da água da chuva, considerando exclusivamente o equilíbrio com o CO₂ atmosférico, é em torno de 5,6.^{10,14} A presença de poluentes, tais como óxidos de nitrogênio (NO_x (NO₂, NO) e de enxofre (SO₂, SO₃)) na presença de radiação solar, desencadeia reações gerando ácido nítrico (HNO₃) e sulfúrico (H₂SO₄), provocando uma redução do pH da água da chuva, constituindo a chamada chuva ácida.^{15,16} Os metais mais suscetíveis à corrosão induzida pela poluição, com especial destaque para o SO₂, incluem Fe, Cu, Zn e ligas de Al.¹⁷

Água do mar

A água do mar é composta por cerca de 96,5% m/m de água, 2,5% m/m de sais e quantidades menores de outras substâncias inorgânicas e orgânicas dissolvidas, material particulado e gases dissolvidos.^{18,19} O pH da água do mar varia entre 7,4 e 8,4, devido principalmente ao efeito tampão do equilíbrio do sistema H₂CO₃/HCO₃⁻/CO₃²⁻.^{20,21} Outra propriedade importante é a elevada condutividade devido aos sais dissolvidos. A presença de grandes quantidades de sais dissolvidos na água do mar confere a ela a classificação de eletrólito forte, tornando-a um agente intemperico natural extremamente agressivo aos materiais expostos à atmosfera

*e-mail: julio@iq.ufrj.br

marinha ou em contato direto com ela.²⁰ Além disso, a presença de grandes quantidades de compostos orgânicos, gases dissolvidos (especialmente O₂ e CO₂) e a existência de vidas biológicas distintas, contribuiu para o aumento de sua ação corrosiva e da intensificação do intemperismo.²⁰

Chorume

O chorume é o efluente líquido gerado como consequência da percolação da água da chuva através de camadas de resíduos depositados em um aterro.²²⁻²⁴ Possui coloração escura e elevadas cargas orgânica e inorgânica, produzidas pela decomposição física, química e biológica dos resíduos. É uma matriz extremamente complexa e sua composição depende da idade do aterro.^{22,23,25}

Interação de pilhas e baterias com o meio ambiente

Nas últimas décadas, houve um extraordinário desenvolvimento tecnológico no setor da indústria eletroeletrônica, o que vem provocando preocupações ambientais devido à geração de grandes quantidades de resíduos eletroeletrônicos, incluindo pilhas e baterias.

No Brasil, a maioria das pilhas e baterias depois de utilizada ainda é descartada junto com o lixo domiciliar.^{3,26} A grande maioria dos municípios brasileiros não possui formas adequadas de tratamento e disposição final de resíduos, os quais podem ser depositados a céu aberto (lixões), ou em aterros controlados. Essas formas inadequadas de disposição podem provocar vazamento dos metais pesados presentes em pilhas e baterias.³ Além disso, a queima em incineradores também gera problemas ambientais, pois os resíduos tóxicos permanecem nas cinzas e parte deles pode volatilizar, contaminando a atmosfera.²⁷

Segundo a norma brasileira NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT),²⁸ pilhas e baterias apresentam características de toxicidade (devida a metais pesados), corrosividade e reatividade (devidas ao eletrólito), classificando-as como resíduos perigosos (classe I). Esses produtos precisam receber uma destinação final diferente de aterros sanitários, aterros controlados e muito menos lixões.

Nos EUA, os produtores de pilhas e baterias e administradores de aterros licenciados são obrigados a realizar testes de percolação ou lixiviação para pilhas e baterias.²⁹ O teste adotado é o TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*),³⁰ baseado em quatro critérios de periculosidade: inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade, este último determinado pelas características de lixiviação ou percolação do sistema ambiental. Um resíduo é considerado perigoso se apresentar pelo menos uma dessas características.^{30,31}

Pilhas e baterias, mesmo dentro dos padrões de Pb, Cd e Hg estabelecidos pela Resolução 401/2008 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA),³² podem conter quantidades apreciáveis de Zn e Mn, metais pesados que não são contemplados pela legislação vigente.

As pilhas possuem aspectos favoráveis aos processos corrosivos, uma vez que representam uma célula de corrosão. Outro fato é que possuem junções de suas conexões (principalmente nos polos positivo e negativo e no invólucro externo), que podem proporcionar áreas críticas para desencadear processos corrosivos e, assim, provocar vazamentos, expondo a pasta eletrolítica, o catodo, o anodo e outros componentes ao meio ambiente.

Estudos recentes demonstram que a chuva ácida pode contribuir para a contaminação do solo por metais pesados, provenientes de pilhas e baterias. Em um desses estudos,³³ ao se avaliar o comportamento de pilhas alcalinas em colunas de solos frente à solução de

HNO₃ + H₂SO₄ 1:1 (pH = 4) durante 1 ano, verificou-se um aumento das concentrações de Zn e Mn e uma diminuição do pH do solo. Em outro trabalho,³⁴ após lixiviação de colunas de latossolo contendo pilhas Zn-C com solução de HNO₃ + H₂SO₄ (pH = 4), observou-se um aumento das concentrações desses metais tanto no lixiviado como no solo, na seguinte ordem: Zn > Mn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd.

Um controle ambiental apropriado somente é possível com uma coleta seletiva de pilhas e baterias usadas, seguida de inertização (para disposição em aterros industriais para materiais classe I) ou valorização como insumo em processos de reciclagem.^{26,35} A Lei 12.305 (Política Nacional de Resíduos Sólidos),³⁶ sancionada pelo Presidente da República em agosto de 2010, disciplina o manejo correto de produtos usados com alto potencial de impacto ambiental. O inciso II do artigo 33º da Lei 12.305 indica que pilhas e baterias devem possuir um sistema de logística reversa a partir do retorno do produto usado pelo consumidor, envolvendo fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes. Reforçando o disposto na Resolução 401/2008 do CONAMA,³² pilhas e baterias usadas não podem ser descartadas em corpos hídricos e lançadas ou queimadas a céu aberto, afora outras formas vedadas pelo poder público (como terrenos baldios e lixões).

O objetivo deste trabalho foi realizar testes de lixiviação de pilhas alcalinas e Zn-C em água da chuva, água do mar e chorume, simulando ambientes de intemperismo natural, verificando os parâmetros físico-químicos que aceleram esse processo, e verificar o potencial de risco de contaminação ambiental decorrente desses produtos. Os meios de lixiviação escolhidos representam grandemente a situação de degradação que as pilhas (e baterias) descartadas de forma inadequada poderão sofrer no meio ambiente.

PARTE EXPERIMENTAL

Pilhas utilizadas

Pilhas alcalinas (um fabricante) e Zn-C (dois fabricantes) novas, de tamanho AA (a mais consumida no mercado), foram adquiridas no comércio varejista. Todas as pilhas de uma mesma marca (por tipo) pertenciam a um mesmo lote, visando minimizar as variações de composição inerentes aos processos de fabricação. As pilhas foram descarregadas utilizando equipamentos elétricos (MP3, discman e lanterna). Em seguida, foram pesadas em balança analítica e guardadas separadamente, de acordo com a marca, em frascos plásticos para os ensaios.

Agentes lixiviantes

Água da chuva

A água da chuva foi coletada em março de 2008 na cidade do Rio de Janeiro, bairro de Santa Cruz, a 20 km da área industrial do referido bairro (aproximadamente 60 km do centro da cidade e 30 km das praias do Recreio e Barra da Tijuca). Foram utilizados quatro potes plásticos novos de 5,0 L suspensos em piquetes a aproximadamente 1 m da superfície do solo, para evitar a possível mistura da água da chuva com este. Desprezaram-se as primeiras amostras de água após 15 min para evitar concentrações mais elevadas dos constituintes característicos das primeiras águas de chuvas. As amostras foram mantidas sob refrigeração para posterior análise físico-química.

Água do mar

A água do mar foi coletada na praia de Grumari, zona oeste da cidade do Rio de Janeiro. É considerada uma praia não poluída, uma vez que é isolada por montanhas e não tem moradias e atividades

industriais ao longo de sua orla. Foi feita uma amostragem direta para recipiente de plástico de PVC de 20 L, a cerca de 15 m da areia. A amostra foi mantida sob refrigeração para posterior análise físico-química.

Chorume

A amostra de chorume foi coletada de uma lagoa de um aterro sanitário licenciado do Estado do Rio de Janeiro. A amostragem foi feita imergindo um frasco de PVC de 20 L aproximadamente no cento da lagoa. A análise físico-química da amostra foi feita pela própria empresa.

A condutividade dos três meios lixiviantes foi medida com um condutímetro digital com célula de condutividade de platina, previamente calibrado com soluções padrão de KCl. A temperatura e a umidade relativa do ambiente foram registradas para calibração do instrumento. O pH foi determinado por meio de um peagâmetro digital.

Ensaio de lixiviação

Foi utilizado ensaio de lixiviação estático, que consistiu na imersão total das pilhas no líquido de ensaio. Foram utilizados frascos de vidro novos (250 mL), providos com tampa rosqueada plástica. Alíquotas de 150 mL do lixivante, medidos em proveta graduada, foram transferidas para os frascos; em seguida, imergiu-se a pilha (os ensaios foram feitos em duplicata para cada teste). A tampa foi fechada e foram programadas retiradas após 1, 7 e 30 dias.

Após o ensaio determinaram-se o pH e a condutividade do lixiviado. Após as medidas, filtrou-se a solução em papel de filtro de filtração rápida, sendo o filtrado coletado em frasco plástico e conservado sob refrigeração para a análise química.

O precipitado obtido na filtração foi seco à temperatura ambiente, pesado em balança analítica e digerido com HCl concentrado para massas pequenas (< 1 g), ou água régia recém-preparada (para massas superiores a 1 g). Essa digestão foi realizada sob aquecimento brando (40 °C) e agitação manual por 30 min (1 mL solução ácida 100 mg⁻¹ sólido). O extrato foi transferido quantitativamente para frasco plástico novo e mantido sob refrigeração para a análise química.

Análise química

Uma alíquota de 25 mL de cada um dos filtrados ou de cada agente lixivante e 30 mL de água régia recém-preparada foram adicionados a um tubo digestor com dedo frio, em uma capela. No caso das soluções ácidas, após a digestão dos precipitados, a razão alíquota/água régia foi 1:2 v/v. A mistura foi aquecida durante 1 h a 80 °C. Os extratos digeridos foram filtrados em papel de filtro para um balão volumétrico (25-100 mL), avolumados com água Milli-Q, e mantidos sob refrigeração para a análise química.

Fe, Mn, Zn (elementos principais constituintes das pilhas³⁷) e Pb, Cd, Hg (elementos citados na Resolução 401/2008 do CONAMA³²) foram determinados por ICP-OES. Na e K (presentes nos eletrólitos das pilhas³) foram analisados por espectrometria de absorção atômica. As análises foram feitas em duplicata com dois brancos para controle (meio lixivante e água régia + água Milli-Q ou HCl concentrado + água Milli-Q), conforme a origem da amostra em análise. Foram preparadas soluções padrão mistas dos metais a serem analisados em HNO₃ 3% v/v, a partir de soluções padrão individuais para a construção das curvas de calibração na faixa 0,5-500 µg L⁻¹ (Mn, Zn, Fe, Hg, Cd, Pb) e 0,1-50 mg L⁻¹ (Na, K).

Amostras das pilhas descarregadas foram analisadas segundo procedimento descrito na literatura³⁷ para determinação da quantidade média (% m/m) dos metais pesados supracitados nas pilhas inteiras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Condutividade e pH dos lixiviados

O valor final de pH, levemente ácido (6,5, Tabela 1), obtido nos ensaios com água da chuva foi o mesmo para todas as pilhas. Esse resultado está de acordo com a literatura,³⁸ a qual relata que a lixiviação (em curtos períodos) de pilhas alcalinas e Zn-C e baterias Ni-Cd e Ni-MH em aterros simulados produziu um lixiviado com pH médio de 5,85. Esse fato sugere que a água da chuva, durante o período dos ensaios, não foi agressiva a ponto de provocar vazamento significativo de componentes internos. Caso isso acontecesse, por exemplo, o pH

Tabela 1. Valores médios de pH e condutividade (25 °C) dos lixiviados após ensaios estáticos de lixiviação de pilhas por imersão

Pilha	Lixivante	Parâmetro	Tempo (dias)			
			0*	1	7	30
Alcalina	Água da chuva	pH	5,5	6,5	6,5	6,5
		Cond.(µS cm ⁻¹)	2,4 ± 0,1	6,1 ± 0,7	8,4 ± 1,6	12,8 ± 0,3
	Água do mar	pH	7,5	7,5	8,5	11,0
		Cond.(mS cm ⁻¹)	74,5 ± 0,4	51,6 ± 0,8	53,9 ± 0,1	64,2 ± 1,5
	Chorume	pH	7,6	8,5	8,5	10,0
		Cond.(mS cm ⁻¹)	16,7 ± 0,2	16,1 ± 0,1	15,4 ± 0,2	16,8 ± 0,2
Zn-C	Água da chuva	pH	5,5	6,5	6,5	6,5
		Cond.(µS cm ⁻¹)	2,4 ± 0,1	2,9 ± 0,4	20,8 ± 1,8	25,9 ± 5,3
	Água do mar	pH	7,5	6,5	5,8	6,0
		Cond.(mS cm ⁻¹)	74,5 ± 0,4	51,1 ± 0,1	50,9 ± 0,2	60,8 ± 1,1
	Chorume	pH	7,6	8,5	8,5	9,0
		Cond.(mS cm ⁻¹)	16,7 ± 0,2	16,4 ± 0,6	14,7 ± 0,5	15,6 ± 0,1
Zn-C II	Água da chuva	pH	5,5	6,5	6,5	6,5
		Cond.(µS cm ⁻¹)	2,4 ± 0,1	4,9 ± 0,2	13,0 ± 1,8	15,5 ± 1,9
	Água do mar	pH	7,5	5,5	5,0	5,0
		Cond.(mS cm ⁻¹)	74,5 ± 0,4	51,1 ± 0,9	50,5 ± 0,7	59,1 ± 0,1
	Chorume	pH	7,6	8,5	8,5	9,0
		Cond.(mS cm ⁻¹)	16,7 ± 0,2	16,4 ± 0,2	15,0 ± 0,4	15,3 ± 0,9

* 0 dias: lixivante *in natura*

do lixiviado da pilha alcalina seria básico devido à base forte (KOH) presente em sua pasta eletrolítica.

Nos ensaios com água do mar os dados da Tabela 1 indicam que o pH dos lixiviados apresentou maior variabilidade. Nos ensaios com as pilhas alcalinas, o pH atingiu 8,5 e 11,0 após 7 e 30 dias, respectivamente. Isso indica que houve vazamento da pasta eletrolítica. No caso das pilhas Zn-C houve uma diminuição gradativa do pH, estabilizando-se na faixa 5-6 ao final de 30 dias (Tabela 1). Isso também indica vazamento da pasta eletrolítica. A presença de NH_4Cl , que faz parte do eletrólito dessas pilhas, foi confirmada no lixiviado por testes qualitativos para NH_4^+ .³⁹

Nos ensaios com chorume, todos os lixiviados apresentaram o mesmo comportamento – um aumento gradual do valor de pH - de 7,6 para 9 (pilhas Zn-C) ou 10 (pilhas alcalinas) ao final de 30 dias. Se para a pilha alcalina esse fato é perfeitamente compatível com o pH de seu eletrólito, o comportamento visto para as pilhas Zn-C, cujo eletrólito possui pH ácido, pode ser explicado pelo efeito de tamponamento da matéria orgânica do chorume (ácidos húmicos, fúlvico, etc).^{22,25}

A condutividade dos lixiviados apresentou elevação com o tempo para a água de chuva (Tabela 1). Para as pilhas Zn-C verificaram-se elevações consideráveis na condutividade ao se passar de 1 para 7 dias de ensaio, e uma elevação mais branda ao se passar de 7 para 30 dias. Esse fato indica que, mesmo sem indicação visual, houve certa liberação de componentes internos das pilhas, alterando ligeiramente o pH original da água da chuva (5,5) e, principalmente, a condutividade. Os lixiviados das pilhas alcalinas tiveram um aumento menos acentuado da condutividade. Essa pilha possui uma blindagem externa mais espessa, devido à natureza corrosiva de sua pasta eletrolítica quando comparada às pilhas Zn-C.^{3,37} Isto sugere uma menor lixiviabilidade dessas pilhas na presença de um meio pouco agressivo como a água da chuva.

Nos ensaios com água do mar, os lixiviados de todas as pilhas apresentaram comportamento bastante semelhante (Tabela 1): diminuição do valor de condutividade após um dia, atingindo praticamente o mesmo valor (aproximadamente $51,0 \text{ mS cm}^{-1}$), seguido de elevação, principalmente para as pilhas alcalinas, nos períodos subsequentes. A diminuição significativa no valor de condutividade após um dia de imersão pode ser atribuída à formação de precipitados decorrentes da corrosão das pilhas. Sabe-se que os meta-hidróxidos FeOOH e MnOOH possuem elevada capacidade de adsorção e retenção de metais em solos e águas naturais, como a água do mar.⁴⁰⁻⁴² A literatura assinala ainda que produtos de corrosão de ferro e zinco em ambientes marinhos, como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH , $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, H_2O e $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, são um indicativo de diminuição das concentrações de sais dissolvidos devido a processos de retenção, tais como sorção e precipitação.⁴⁰⁻⁴⁴ De acordo com a literatura, a maioria dos metais pesados possui um mínimo de solubilidade em pH alcalino (8-11) e apresenta um aumento de solubilidade considerável em valores normalmente abaixo de 5 e acima de 11.^{11,45} O aumento de condutividade verificado nos períodos de 7 e 30 dias deve estar associado à presença de eletrólitos (NH_4Cl ou KOH) liberados das pastas eletrolíticas, como também sugerido pela variação do pH desses lixiviados.

Nos ensaios com chorume, a condutividade apresentou pouca variação. Um mínimo foi observado ao final de 7 dias, seguido de pequena elevação após 30 dias, lembrando o comportamento da água do mar. Um fato a considerar é a presença de matéria orgânica nessa matriz. De acordo com a literatura, ela possui elevada afinidade por metais, e estes podem ser retidos via complexação por essas substâncias.^{25,40,46} Processos de precipitação e sorção pelo material particulado presente no chorume podem também justificar os resultados de pH e condutividade observados na Tabela 1.^{25,47,48}

Precipitados obtidos após os ensaios de lixiviação

A Tabela 2 apresenta as massas obtidas dos precipitados em função dos tempos de lixiviação. Após 1 dia, não houve formação de precipitado nos ensaios com água da chuva, enquanto que houve formação de pequena quantidade no caso da água do mar e do chorume (em torno de 0,3 e 1,4 g, respectivamente, para todas as pilhas). A maior massa no caso do chorume deve ser atribuída à presença de material particulado e matéria orgânica pré-existent, característica desse meio (a amostra de chorume original possui $9,3 \pm 0,1 \text{ g L}^{-1}$ de sólidos totais em suspensão).^{22,25,48}

Tabela 2. Massas (em g) dos precipitados obtidos após ensaios estáticos de lixiviação das pilhas por imersão

Pilha	Lixivante	Tempo (dias)		
		1	7	30
Alcalina	Água da chuva	0	0,1	3,0
	Água do mar	0,3	5,2	2,0
	Chorume	1,4	1,6	3,0
Zn-C I	Água da chuva	0	0,1	1,6
	Água do mar	0,2	0,9	0,3
	Chorume	1,3	2,1	2,7
Zn-C II	Água da chuva	0	0,1	1,3
	Água do mar	0,3	1,0	0,4
	Chorume	1,4	1,8	2,8

As massas dos precipitados aumentaram progressivamente com o aumento do tempo de lixiviação para a água da chuva e o chorume, especialmente de 7 para 30 dias. A faixa de pH desses lixiviados favorece a precipitação de metais pesados liberados de pilhas.^{11,45,49,50} Isso sugere liberação de componentes internos das mesmas após um tempo de ensaio suficientemente longo. As massas maiores verificadas com o chorume podem ser, em parte, devidas à pré-existência de matéria orgânica e material particulado nessa matriz.

A água do mar apresentou um comportamento diferente. Houve um aumento muito significativo da massa de precipitado de 1 para 7 dias, com destaque para a pilha alcalina. O efeito visual da água do mar sobre as pilhas é notável. Em todas elas, já ao final de 1 dia, observou-se uma massa marrom-alaranjada, contendo ferro e manganês.³⁹ A partir de 7 dias, observou-se uma tonalidade opalescente/translúcida do filtrado, de cor alaranjada, característica de compostos de ferro em estado coloidal. A diminuição da massa ao final de 30 dias deve ser atribuída a esse fenômeno (material sólido não filtrável). Uma massa gelatinosa de cor branca também apareceu após 7 dias de imersão, suspeitando ser devida a compostos de zinco.

No caso da água da chuva, somente após 30 dias houve um início de corrosão nos polos das pilhas. O chorume mostrou indicativo visual de corrosão após 7 dias. Assim, nos critérios visual e de formação de precipitados, a água da chuva se mostrou o meio menos agressivo. Essa matriz, quando comparada às outras duas, é a menos complexa química e biologicamente.

Liberação de metais das pilhas

Pb, Cd e Hg

As Figuras 1 e 2 apresentam a quantidade (% m/m) de Pb, Cd e Hg liberada das pilhas imersas em água da chuva e água do mar. No caso do chorume, as quantidades liberadas desses elementos, tanto no lixiviado como no precipitado, ficaram abaixo do limite de detecção do método analítico. As quantidades liberadas são muito

pequenas (inferiores a 3,5% m/m do total). Os metais sob discussão predominam largamente (>90%) nos lixiviados, independentemente do tipo de pilha e do pH (Tabela 1). Apesar disso, as concentrações em todos os lixiviados são extremamente baixas (Pb < 10 µg L⁻¹; Cd < 2 µg L⁻¹; Hg < 1 µg L⁻¹), sendo inclusive inferiores aos limites prescritos pela norma NBR 10004 (Anexo G)²⁸ para os ensaios de solubilização segundo a norma NBR 10005 (Pb – 10 µg L⁻¹; Cd – 5 µg L⁻¹; Hg – 1 µg L⁻¹).²⁸ Embora o pH dos lixiviados seja favorável (Tabela 1) à precipitação desses elementos, a baixa concentração dos mesmos se sobrepõe ao fator pH. O fato de o mercúrio ser o elemento em menor concentração está de acordo com o baixo teor encontrado para esse elemento nas pilhas do presente estudo (Tabela 3).³⁷ Outros estudos recentes indicam que as concentrações de Pb, Cd e Hg em pilhas alcalinas e Zn-C estão dentro ou mesmo muito abaixo dos limites estabelecidos pelas resoluções atuais de diversos países.^{51,52}

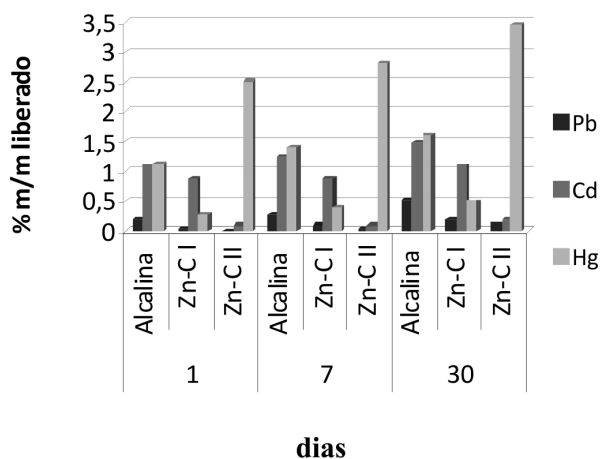


Figura 1. Percentual (m/m) de Pb, Cd e Hg liberados das pilhas em relação à quantidade total presente nas mesmas nos ensaios com água da chuva

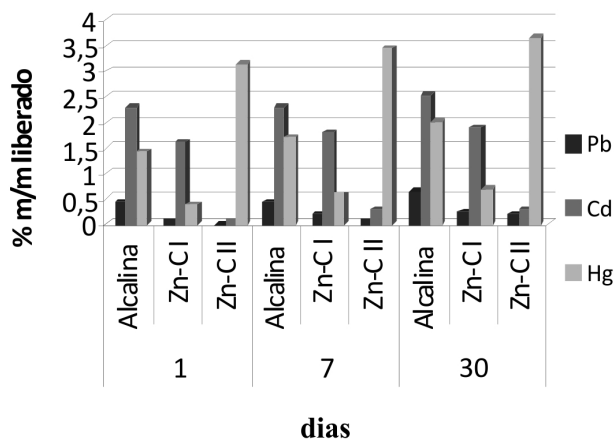


Figura 2. Percentual (m/m) de Pb, Cd e Hg liberados das pilhas em relação à quantidade total presente nas mesmas nos ensaios com água do mar

Tabela 3. Quantidade total média (mg kg⁻¹) de metais presentes nas pilhas

Metal	Pilha alcalina	Pilha Zn-C I	Pilha Zn-C II
Pb	1,8 x 10 ¹	9,0 x 10 ¹	6,1 x 10 ²
Cd	3,5 x 10 ⁻¹	4,8 x 10 ⁻¹	3,8 x 10 ¹
Hg	7,0 x 10 ⁻²	3,0 x 10 ⁻²	2,5 x 10 ¹
Fe	2,4 x 10 ²	1,2 x 10 ³	3,1 x 10 ⁴
Mn	4,4 x 10 ⁵	1,3 x 10 ⁵	1,6 x 10 ⁵
Zn	2,1 x 10 ⁵	1,5 x 10 ⁵	9,6 x 10 ⁴

Na água do mar (Figura 2) observa-se um aumento da quantidade de Pb, Cd e Hg removidos das pilhas em relação à água da chuva (Figura 1). O tempo de imersão teve relativamente pouca influência para cada pilha considerada em ambos os meios.

Fe, Mn e Zn

As Figuras 3 e 4 indicam as quantidades de Fe liberadas das pilhas após os ensaios de imersão total em água da chuva/chorume e em água do mar, respectivamente, enquanto que os dados para Zn e Mn se encontram nas Figuras 5 a 7. A Tabela 4 mostra os percentuais de cada um desses metais liberados presentes nos precipitados que se formaram ao longo dos experimentos.

É notável a quantidade de ferro liberada nos ensaios com a água do mar (Figura 4), muito maior do que nos outros meios (Figura 3), particularmente na pilha alcalina. Deve-se esclarecer que o ferro analisado das pilhas (Tabela 2) se refere ao elemento presente em seus componentes internos, excluindo o invólucro externo (feito de aço).³⁷ Por isso, o percentual ultrapassa 100% na pilha alcalina na água do mar.

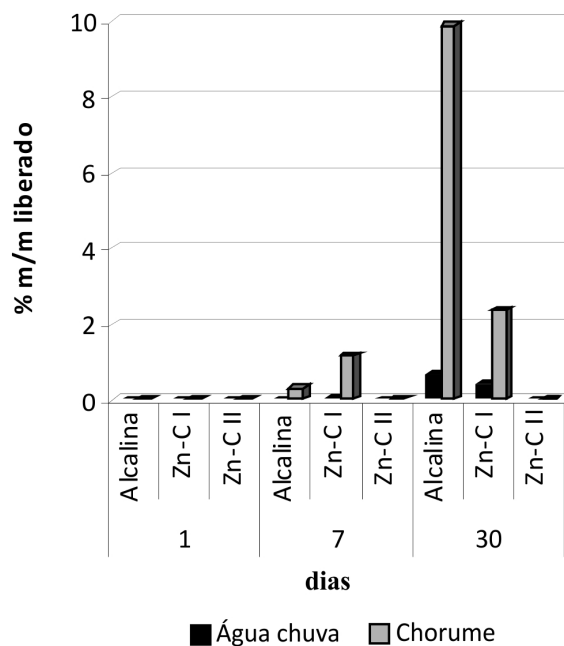


Figura 3. Percentual (m/m) de Fe liberado das pilhas em relação à quantidade total presente nas mesmas nos ensaios com água da chuva e do chorume

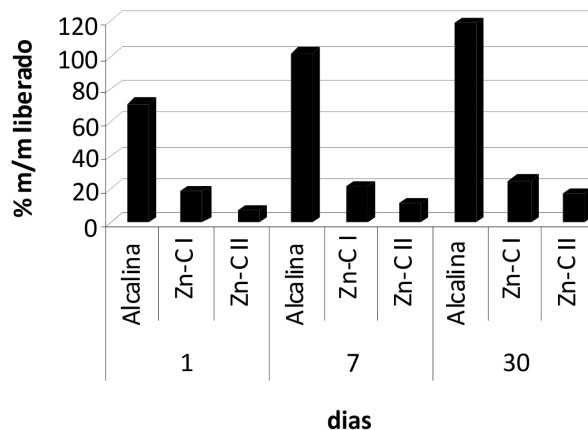


Figura 4. Percentual (m/m) de Fe liberado das pilhas em relação à quantidade total presente nas mesmas nos ensaios com água do mar

A quantidade de ferro liberada superou em muito a de manganês e zinco. Desse modo, esse elemento é um bom indicador do início do processo corrosivo das pilhas, atestado pelo ataque do meio lixi-

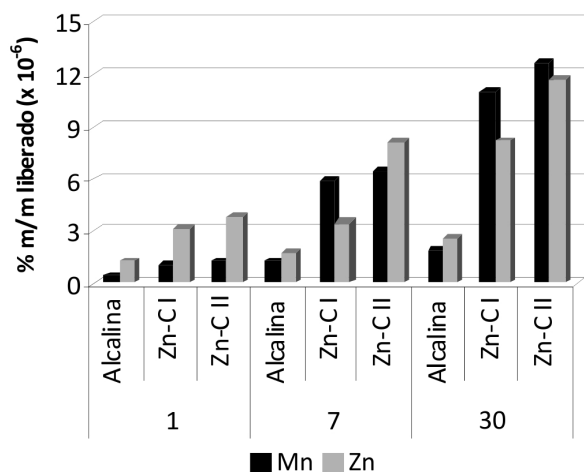


Figura 5. Percentual (m/m) de Mn e Zn liberados das pilhas em relação à quantidade total presente nas mesmas nos ensaios com água da chuva

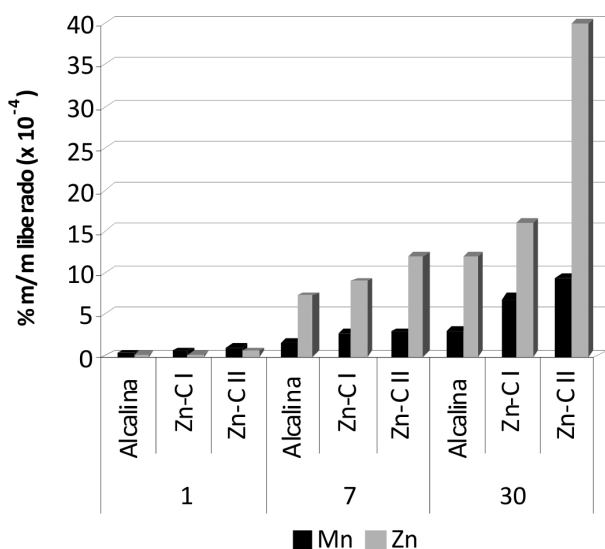


Figura 6. Percentual (m/m) de Mn e Zn liberados das pilhas em relação à quantidade total presente nas mesmas nos ensaios com água do mar

Tabela 4. Percentual de Fe, Mn e Zn liberados das pilhas nos precipitados obtidos após ensaios estáticos de lixiviação de pilhas por imersão

Tempo	Pilha	Fe		Mn		Zn		Zn chorume*
		água da chuva	água do mar	água da chuva	água do mar	água da chuva	água do mar	
1 dia	Alcalina	0	92,3%	0	14,0%	0	4,4%	63,6%
	Zn-C I	0	55,4%	0	3,3%	0	9,4%	75,7%
	Zn-C II	0	86,2%	0	19,5%	0	4,9%	81,4%
7 dias	Alcalina	87,1%	99,9%	63,2%	98,9%	40,5%	99,7%	89,7%
	Zn-C I	76,0%	75,6%	72,2%	11,6%	56,6%	28,6%	88,8%
	Zn-C II	92,6%	93,1%	55,4%	26,0%	70,5%	30,3%	93,9%
30 dias	Alcalina	97,5%	89,0%	71,5%	99,7%	58,2%	99,7%	99,5%
	Zn-C I	98,9%	62,5%	85,2%	41,3%	82,9%	35,9%	93,3%
	Zn-C II	98,4%	74,5%	62,6%	54,0%	85,5%	68,5%	99,9%

*No chorume, mais de 99% do ferro se acha no precipitado, independente do tempo de ensaio. No caso do manganês, mais de 99% também está no precipitado nos ensaios de 7 e 30 dias, enquanto que após 1 dia o percentual insolúvel é 89% (pilha alcalina) e 93% (pilhas Zn-C I e II).

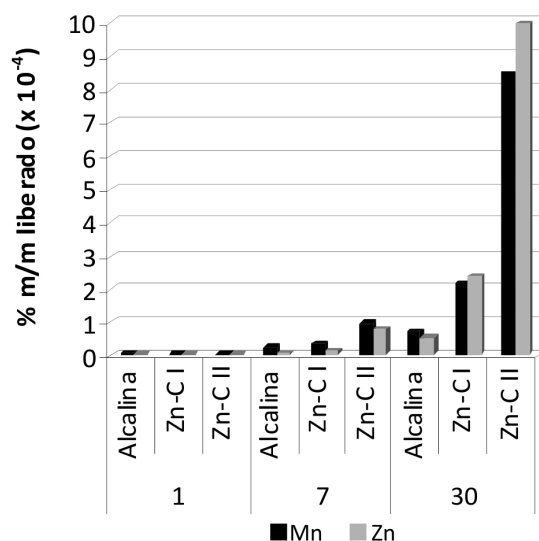


Figura 7. Percentual (m/m) de Mn e Zn liberados das pilhas em relação à quantidade total presente nas mesmas nos ensaios com chorume

viente ao invólucro externo. A quantidade de ferro liberada obedece à seguinte ordem: pilha alcalina > Zn-C > Zn-C II, coerente com a espessura do invólucro externo, que cai nessa mesma ordem. O ferro se concentra no precipitado, fato esse justificado pelo pH de todas as soluções, favorável à precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e pela quantidade do elemento liberada das pilhas. Ele é o elemento largamente dominante no precipitado (mais de 90% da massa). A redução da quantidade relativa desse metal nos precipitados com o aumento do tempo nos ensaios com a água do mar encontra paralelo com a redução da massa (Tabela 2), face à sua larga dominância nos mesmos, devendo ser atribuída à formação de coloides, conforme discussão anterior.

O comportamento do manganês e do zinco seguiu tendências parecidas, segundo o tipo de pilha e o meio considerado. Para a pilha alcalina, as quantidades relativas no precipitado aumentaram com o tempo de ensaio, especialmente no chorume e na água do mar, cujos pHs finais são alcalinos. O manganês precipita como hidróxido $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$, insolúvel em meio alcalino, e oxidável a MnO_2 (ou $\text{MnO}(\text{OH})_2$), também insolúvel, com o tempo. Isso é facilmente notado pelo escurecimento do precipitado, que adquiriu tonalidade marrom própria dos compostos de Mn^{IV} (esse processo é interrompido quando o oxigênio dissolvido presente no líquido se esgota).^{45,53} O zinco precipita como $\text{Zn}(\text{OH})_2$, branco, que se dissolve somente em pH bastante alcalino ($\text{pH} > 13$), vindo a acumular-se no precipitado

Tabela 5. Concentrações de Na e K (g L⁻¹) nos lixiviados após ensaios estáticos de lixiviação de pilhas por imersão

Pilha	Tempo de lixiviação	Na		K	
		Água da chuva	Água do mar	Água da chuva	Água do mar
-	0 dias*	< 1 x 10 ⁻⁴	9,8 ± 0,1	< 5 x 10 ⁻⁵	0,38 ± 0,03
Alcalina		0,07 ± 0,01	14,15 ± 0,35	0,02 ± 0,01	0,67 ± 0,03
Zn-C I	1 dia	1,04 ± 0,09	11,35 ± 0,35	0,01 ± 0,00	0,31 ± 0,01
Zn-C II		0,60 ± 0,14	10,47 ± 0,21	0,01 ± 0,00	0,38 ± 0,02
Alcalina		0,77 ± 0,03	15,70 ± 0,14	0,20 ± 0,09	4,60 ± 0,42
Zn-C I	7 dias	2,05 ± 0,49	12,95 ± 0,07	0,08 ± 0,07	0,44 ± 0,01
Zn-C II		0,66 ± 0,14	12,13 ± 0,21	0,08 ± 0,01	0,41 ± 0,03
Alcalina		0,90 ± 0,03	9,00 ± 0,14	0,80 ± 0,18	3,20 ± 0,71
Zn-C I	30 dias	3,35 ± 0,35	8,80 ± 0,14	0,18 ± 0,05	0,32 ± 0,05
Zn-C II		0,80 ± 0,11	8,93 ± 0,12	0,13 ± 0,04	0,36 ± 0,01

* 0 dias: lixiviante *in natura*

junto com o manganês. No caso do chorume, a presença de substâncias húmicas com alta capacidade de complexar e adsorver metais pesados propicia um meio para adsorção dos mesmos.^{22,54-57} Outra justificativa é a interação deles com material particulado presente no chorume, uma vez que, de acordo com a literatura,^{25,45,46} metais pesados podem apresentar elevadas afinidades por essas espécies.

No caso das pilhas Zn-C, nos ensaios com água do mar e água da chuva, cujo pH do lixiviado se desloca para valores levemente ácidos (Tabela 1), o percentual insolúvel aumentou regularmente, diferindo-se nesse aspecto em relação ao ferro (Tabela 4). Ainda assim, uma parte considerável desses elementos se manteve solúvel, particularmente na água do mar, face ao pH dos lixiviados. Quando do emprego do chorume (cujo pH é alcalino), Mn e Zn se concentraram fortemente no precipitado.^{39,45,50} Os percentuais em massa de Mn e Zn liberados em todos os meios após 30 dias obedecem à ordem: Zn-C II > Zn-C I > alcalina, exatamente a tendência oposta para o ferro, e isso reflete a diferente espessura das blindagens em cada produto considerado: quanto mais delgada, maior a facilidade do meio lixiviante chegar aos componentes internos.

A quantidade total de Fe, Zn e de Mn liberada nos ensaios obedece à ordem água do mar >> chorume >> água da chuva. Esses três elementos permitem classificar os meios testados em ordem crescente de agressividade: água da chuva < chorume < água do mar. Com base nos dados das Figuras 3 a 7 e nas quantidades totais presentes nas pilhas analisadas (Tabela 3),³⁷ após 30 dias sob água do mar, a massa de Fe liberada variou de 35 a 290 mg, enquanto que para Mn e Zn a faixa verificada foi de 0,1 a 4 mg. Assim, os ensaios com água do mar até 30 dias, embora tenham efeito sobre o invólucro externo, tiveram pouco efeito sobre o catodo e o anodo.

Para as pilhas Zn-C, após 30 dias nos experimentos cujo pH final do lixiviado é levemente ácido, as concentrações de Fe (água da chuva e do mar) e Mn e Zn (água do mar) ultrapassaram os limites estabelecidos no Anexo G da norma NBR 10004²⁸ (Fe – 300 µg L⁻¹; Mn – 100 µg L⁻¹; Zn – 5000 µg L⁻¹) para ensaios de solubilização segundo a norma NBR 10005 (é de se notar que os ensaios com pilhas alcalinas e com chorume não se enquadram nessa situação).²⁸ Esse resultado indica que as pilhas podem causar impacto ambiental se descartadas de forma inadequada após um tempo suficientemente longo em condições favoráveis à corrosão.

Na e K

A dosagem desses metais alcalinos se constitui num indicativo da profundidade da corrosão da pilha, visto que esses elementos fazem parte da pasta eletrolítica, localizada na parte mais interna/central da

pilha. A Tabela 5 apresenta os valores médios das concentrações de Na e K presentes nos lixiviados.

Dada a baixa agressividade da água da chuva, somente se verificou um aumento perceptível da concentração de potássio no ensaio com a pilha alcalina após 30 dias. Mesmo assim, os metais alcalinos liberados pelas pilhas estão em concentração muito superior àquela dos demais metais e são os responsáveis por elevar a condutividade da água da chuva (Tabela 1).

Tendo em vista a maior agressividade da água do mar, o aumento da concentração do potássio é notável. O sódio também apresenta aumentos expressivos das quantidades liberadas pelas pilhas nesse meio. Apesar das quantidades maiores de Na e K liberadas nos ensaios com água do mar, a condutividade (Tabela 1) sofreu redução em relação à amostra original. Esse fato e a queda das concentrações após 30 dias devem estar ligadas a fenômenos de adsorção pelos precipitados formados durante os experimentos.

No caso do chorume, os metais alcalinos estão em concentração abaixo do limite de detecção; fenômenos de retenção (tais como adsorção em sólidos) explicam esse fato.^{22,53-56} A pouca variação da condutividade do chorume nos ensaios com todas as pilhas nesse meio (Tabela 1) pode ser explicada com base nesse resultado.

CONCLUSÕES

A ordem de hierarquia dos lixiviantes quanto à sua agressividade frente às pilhas é: água do mar > chorume > água da chuva, de conformidade com as características físico-químicas desses meios. Os testes estáticos indicaram que, após 30 dias, mesmo na água do mar (o meio mais agressivo), a quantidade de metais pesados liberada do interior das pilhas foi pequena. Dentre as pilhas analisadas a liberação de metais obedeceu à ordem: pilha Zn-C II > pilha Zn C I > pilha alcalina, exceto para o ferro, cuja ordem observada é a inversa. Ambos os resultados estão relacionados às diferentes espessuras dos invólucros externos de aço das pilhas.

Os metais objeto da Resolução 401/2008 do CONAMA³² (Pb, Cd e Hg) distribuíram-se preferencialmente no lixiviado, apesar do pH ser favorável à precipitação dos mesmos. Isso se deve à baixa quantidade desses metais nas pilhas, dificultando que os produtos de solubilidade de seus sais pouco solúveis sejam atingidos. Porém, é preciso lembrar que esses resultados se referem a testes com uma única pilha do tipo AA num volume de lixiviante pré-determinado (150 mL).

Após 30 dias, os principais elementos constituintes das pilhas (Fe, Mn e Zn) distribuem-se preferencialmente no precipitado, especialmente no caso da pilha alcalina e quando se emprega o chorume.

O pH levemente ácido do lixiviado das pilhas Zn-C nos ensaios com água do mar e água da chuva aumentou perceptivelmente o percentual desses elementos em solução. O ferro é um bom indicador de corrosão do invólucro externo das pilhas.

Os metais alcalinos Na e K se mostraram bons indicadores de corrosão das pilhas: como estão localizados nas pastas eletrolíticas das pilhas, a parte mais central das mesmas, a liberação desses elementos indica a acessibilidade do lixiviante à pilha como um todo. Eles respondem pelo aumento da condutividade da água da chuva; fenômenos de adsorção por precipitados e material insolúvel interferiram nessa tendência nos demais casos. A liberação de metais alcalinos é acompanhada pela de outros íons (H_3O^+ ou OH^-), modificando o pH do lixiviante. Assim, a pasta eletrolítica pode ser considerada como a que afeta diretamente a acidez do lixiviante e, eventualmente, a condutividade.

Muito se tem discutido sobre o real impacto ambiental decorrente do descarte de pilhas e baterias. Embora os teores de mercúrio, cádmio e chumbo tenham sofrido forte redução (ou mesmo eliminação) nos produtos atuais,³⁷ a preocupação ambiental persiste porque existem ainda quantidades importantes de chumbo nas pilhas Zn-C e as pilhas podem alterar propriedades físico-químicas da água (como o pH). Mesmo manganês e zinco, embora sejam menos tóxicos (por massa) do que mercúrio, cádmio e chumbo, estão presentes em quantidades muito maiores. A toxicidade não se manifesta apenas pela periculosidade em si, mas também, pela quantidade disponível para interagir com o ambiente. Portanto, pilhas e baterias devem ser consideradas um resíduo que merece um tratamento especial (segregação da fonte), evitando que sejam descartadas em locais como lixões, terrenos baldios, rios e similares. A disposição em aterros sanitários é preconizada pela Resolução 401/2008,³² mas apenas cerca de 11% dos municípios brasileiros dispõem desses aterros; que dizer das regiões onde tudo para diretamente no meio ambiente? O cidadão deve conscientizar-se de que pilhas e baterias devem ser coletadas seletivamente e destinadas preferencialmente à reciclagem, através da participação ativa na logística reversa desses produtos.³⁶ Quanto mais cedo se fizer esse trabalho de conscientização, melhores perspectivas teremos no futuro.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.s bq.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre, apresenta: análise química de metais nos meios lixiviantes empregados (Tabela 1S); caracterização físico-química do chorume (Tabela 2S); aspecto visual de pilhas alcalinas submetidas à ação da água do mar nos ensaios estáticos (Figura 1S); aspecto visual de pilhas Zn-C sob a ação da água da chuva (Figura 2S) e do chorume (Figura 3S).

AGRADECIMENTOS

À Fundação José Bonifácio (FUJB), à Fundação de Apoio à Computação Científica e ao CNPq pelo auxílio financeiro. À Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (CTR-NI), que gentilmente cedeu a amostra de chorume para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Formoso, M. L. L.; *An. Acad. Bras. Cienc.* **2006**, *78*, 809.
- Rose, A. W.; Hawkes, H. E.; Webb, J. S.; *Geochemistry in Mineral Exploration*, 2nd ed., Academic Press: Londres, 1979, p. 129-148.
- Pendowski, J. J.; *An Assessment of Laboratory Leaching Tests for Predicting the Impacts of Fill Material on Ground Water and Surface Water Quality*, Report to the Washington State Department of Ecology: Olympia, Dec. 2003.
- Cauduro, F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2003.
- Cappuyns, V.; Swennen, R.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158*, 185.
- van Herreweghe, S.; Swennen, R.; Cappuyns, V.; Vandecasteele, C.; *J. Geochem. Explor.* **2006**, *76*, 113.
- Aquino, A. J. A.; Tunega, D.; Pasalic, H.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H.; Lischka, H.; *Chem. Phys.* **2008**, *349*, 69.
- Kaschl, A.; Römheld, V.; Chen, Y.; *J. Environ. Qual.* **2006**, *31*, 1885.
- Todorovic, J.; Ecke, H.; *Leaching Tests for Assessment of Mobility of Inorganic Contaminants from Solidified Incineration Residues – Literature Review*. Report N° 2004:01, Division of Waste Science and Technology: Lulea, April 2004.
- Júnior, V. N. C.; *Rev. Tecnol.* **2004**, *25*, 61.
- Souza, P. A.; Mello, W. Z.; Maldonado, J.; Evangelista, H.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 471.
- Migliavacca, D.; Teixeira, E. C.; Wiegand, F.; Machado, A. C. M.; Sanchez, J.; *Atmos. Environ.* **2006**, *39*, 1829.
- Leal, T. F. M.; Fontenele, A. P. G.; Pedrotti, J. J.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 855.
- Rocha, F. R.; Silva, J. A. F.; Lago, C. L.; Fornaro, A.; Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 105.
- Martins, C. R.; de Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 259.
- Mirlean, N.; Vanz, A.; Baisch, P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 590.
- Bricker, O. P.; Rice, K. C.; *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **1993**, *21*, 151.
- Hirose, K.; *Anal. Sci.* **2006**, *22*, 1055.
- Rahmi, D.; Zhu, Y.; Fujimori, E.; Umemura, T.; Haraguchi, H.; *Talanta* **2007**, *72*, 600.
- Gentil, V.; *Corrosão*, 3^a ed., LTC: Rio de Janeiro, 1996, p. 155-199.
- Byrne, R. H.; *Geochem. Trans.* **2002**, *3*, 11.
- Kjeldsen, P.; Barlaz, M. A.; Rooker, A. P.; Baun, A.; Ledin, A.; Christensen, T. H.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2002**, *32*, 297.
- Morais, J. L.; Sirtori, C.; Peralta-Zamora, P. G.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 20.
- Celere, M. S.; Oliveira, A. S.; Trevilato, T. M. B.; Segura-Muñoz, S. I.; *Cad. Saúde Pública* **2007**, *23*, 939.
- Christensen, T. H.; Kjeldsen, P.; Bjerg, P. L.; Jensen, D. L.; Christensen, J. B.; Baun, A.; Albrechtsen, H. J.; Heron, G.; *Appl. Geochem.* **2001**, *16*, 659.
- Furtado, J. S.; *Baterias Esgotadas: Legislações & Gestão*, Relatório elaborado para o Ministério do Meio Ambiente, São Paulo, Brasil, fevereiro 2004.
- Almeida, M. F.; Xará, S. M.; Delgado, J.; Costa, C. A.; *Waste Manage.* **2009**, *29*, 342.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas; *NBR 10004*, ABNT: Rio de Janeiro, 2004; *NBR 10005*, ABNT: Rio de Janeiro, 2004; *NBR 10006*, ABNT: Rio de Janeiro, 2004.
- Souza, C. C. B. M.; Oliveira, D. C.; Tenório, J. A. S.; *J. Power Sources* **2001**, *103*, 120.
- http://www.ehso.com/cssepa/TCLP_from%20EHSOcom_Method_1311.pdf, acessada em Dezembro 2010.
- Directiva 2006/66/CEE do Conselho, de 06/09/2006, *Jornal Oficial da União Européia*, 26/09/2006.
- Resolução N° 401 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 04/11/2008, *Diário Oficial da União*, 05/11/2008.
- Agourakis, D. C.; Camargo, I. M. C.; Cotrim, M. B.; Flues, M.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 960.
- Gazano, V. S. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2006.
- Panero, S.; Romoli, C.; Achilli, M.; Cardarelli, E.; Scrosati, B.; *J. Power Sources* **1995**, *57*, 9.
- Lei N° 12305 (Política Nacional de Resíduos Sólidos), de 02/08/2010, *Diário Oficial da União*, 03/08/2010.
- Silva, B. O.; Câmara, S. C.; Afonso, J. C.; Neumann, R.; Alcover Neto, A.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 812.

38. Karnchanawong, S.; Limpiteeprakan, P.; *Waste Manage.* **2009**, *29*, 550.
39. Feigl, F.; *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1958.
40. Adriano, D. C.; *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*, 2nd ed., Springer-Verlag: New York, 2001, p. 30-59.
41. Tripathy, S. S.; Kanungo, S. B.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 30.
42. Kanungo, S. B.; Tripathy, S. S.; Rajeev, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *269*, 1.
43. Mizoguchi, T.; Ishii, Y.; Okada, T.; Kimura, M.; Kihira, H.; *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 2477.
44. Chen, Y. Y.; Chung, S. C.; Shih, H. C.; *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 3547.
45. van der Sloot, H. A.; Meeussen, J. C. L.; van Zomeren, A.; Kosson, D. S.; *J. Geochem. Explor.* **2006**, *88*, 72.
46. Russo, M. A. T.; *Tese de Doutorado*, Universidade do Minho, Portugal, 2005.
47. Øygard, J. K.; Gjengedal, E.; Mobbs, H. J.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 751.
48. Baun, D. L.; Christensen, T. H.; *Waste Manage.* **2004**, *22*, 3.
49. Renou, S.; Givaudan, J. G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *150*, 468.
50. Kulikowska, D.; Klimiuk, E.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5981.
51. Almeida, M. F.; Xará, S. M.; Delgado, J.; Costa, C. A.; *Waste Manage.* **2006**, *26*, 466.
52. Recknagel, S.; Richter, A.; Richter, S.; *Waste Manage.* **2009**, *29*, 1213.
53. Afonso, J. C.; Barandas, A. P. M. G.; Silva, G. A. P.; Fonseca, S. G.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 573.
54. Karlsson, T.; Elgh-Dalgren, K.; Björn, E.; Skyllberg, U.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 604.
55. Dijkstra, J. J.; Meeussen, J. C. L.; van der Sloot, H. A.; Comans, R. N. J.; *Appl. Geochem.* **2008**, *23*, 1544.
56. van Zomeren, A.; Comans, R. N. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3927.
57. Garcia-Mina, J. M.; *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 1960.