

CARACTERIZAÇÃO DE DOIS TIPOS DE PILHAS: ALCALINA E ZINCO-MANGANÊS, DE ACORDO COM AS RESOLUÇÕES CONAMA N° 401/2008 E N° 430/2011**CHARACTERIZATION OF TWO TYPES OF BATTERIES: ALKALINE AND ZINC-MANGANES, IN ACCORDANCE WITH CONAMA RESOLUTIONS N ° 401/2008 AND N ° 430/2011**

BERETTA, Bruno Martins^{1*}; MELO, Aline Resmini²; CAMPOS, Débora De Pellegrin³; MORONA, Jefferson⁴; BROLESI, Tatiani Malgarise⁵

^{1,2,3} Faculdade SATC, Departamento de Engenharia Química, Criciúma – SC, Brasil.

^{4,5} LabSATC, Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQUA), Criciúma – SC, Brasil.

* Autor correspondente

e-mail: bruno_beretta1@hotmail.com

Received 15 April 2019; received in revised form 21 July 2019; accepted 27 July 2019

RESUMO

As pilhas convertem energia química em elétrica sendo responsáveis pelo funcionamento de computadores portáteis, relógios, telefones, calculadoras, rádios e marca-passos cardíacos. As pilhas alcalinas, conhecidas assim por apresentarem em sua composição uma base inorgânica, são compostas de um ânodo de zinco poroso imerso em uma solução alcalina de hidróxido de potássio ou de hidróxido de sódio, e de um cátodo de dióxido de manganês compactado. O artigo objetivou a realização de análises físico-químicas (pH, condutividade, cor real e turbidez) em três diferentes tipos de pilhas, (uma alcalina e duas zinco-manganês) além de identificar a presença de determinados metais como cádmio, chumbo, ferro, manganês, zinco e potássio através de um ensaio de lixiviação. Também foram quantificadas e qualificadas a composição das pilhas por meio de análises instrumentais empregando Difração de Raios-X (DRX) e a técnica de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Os valores encontrados foram comparados com as legislações vigentes (CONAMA, Resolução 401/2008, resolução 430/2011) onde se constatou que os parâmetros pH, turbidez, cor real, ferro, manganês e zinco excederam os limites legais ao passo que os valores dos metais cádmio e chumbo atenderam os limites propostos pela legislação. Dessa forma, é fundamental que haja conscientização da sociedade e monitoramento dos órgãos responsáveis a respeito do descarte correto das pilhas, evitando problemas futuros, pois as mesmas em contato com um curso de água, podem acarretar em complicações ao meio ambiente.

Palavras-chave: *Lixiviação, Análises instrumentais, DRX, MEV.*

ABSTRACT

The batteries convert chemical energy into electrical energy and are responsible for the operation of laptops, watches, telephones, calculators, radios and cardiac pacemakers. Alkaline cells, which are known in the art as having an inorganic base, are composed of a porous zinc anode immersed in an alkaline solution of potassium hydroxide or sodium hydroxide, and of a cathode of compacted manganese dioxide. The objective of this study was to perform physical-chemical analyzes (pH, conductivity, real color and turbidity) in three different types of batteries (alkaline and two zinc manganese) and to identify the presence of certain metals such as cadmium, lead, iron, manganese, zinc and potassium through a leaching test. The composition of the cells was also quantified and qualified by means of instrumental analyzes using X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) technique. The values found were compared with the current legislation (CONAMA, Resolution 401/2008, resolution 430/2011) where it was found that the pH, turbidity, real color, iron, manganese and zinc parameters exceeded the legal limits while the values of metals cadmium and lead have met the limits proposed by the legislation. In this way, it is fundamental that there is awareness of the society and monitoring of the responsible bodies regarding the correct disposal of the batteries, avoiding future problems, since the same ones in contact with a water course, can entail in complications to the environment.

Keywords: *Leaching, Instrumental analyzes, DRX, MEV.*

1. INTRODUÇÃO

As pilhas são dispositivos eletroquímicos, que possuem eletrodos arranjados de maneira a produzir energia elétrica. Estão presentes no dia a dia dos seres humanos e podem ser encontradas nos controles remotos, eletrônicos, relógios, entre outros. Existe uma grande variedade de pilhas no mercado atual, essa diferença entre elas aplica-se também à suas composições (Caribé *et al.*, 2011).

Com o objetivo de atender as normas e legislações pertinentes, alterações foram feitas na composição das mesmas, no decorrer dos tempos. Porém, mesmo dentro dos padrões estabelecidos para metais pesados, conforme a Resolução nº 401/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), existem outros componentes nas pilhas que podem causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente (Wolff; Conceição, 2000).

Devido isso, certos cuidados são essenciais para o despejo correto desses materiais. O principal método de descarte seria a devolução para os fornecedores, mas não é isso que acontece. Grande parte da população brasileira não conhece a forma correta a se proceder e acabam descartando as pilhas juntamente com o lixo comum, em terrenos baldios, incinerando ou jogando em corpos hídricos, de forma que venham a acarretar sérios problemas ao meio ambiente (Wolff; Conceição, 2000).

Por se tratar de uma questão ambiental, normas foram feitas, como as estabelecidas pelo CONAMA na Resolução nº 257/1999, que disciplina o descarte e gerenciamento ambiental adequado de pilhas e baterias usadas, e na Resolução nº 401/2008, que estabelece os limites dos metais pesados: chumbo, cádmio e mercúrio (CONAMA, 2008).

Desta forma, através de ensaios de caracterização, utilizando o processo de lixiviação, pode-se analisar os efluentes obtidos, a fim de saber se obedecem às condições e padrões previstos para o lançamento de fontes poluidoras em corpos hídricos receptores, de acordo com a Resolução nº 430/2011 (CONAMA, 2011).

A metodologia de análises instrumentais, busca analisar quantitativamente e qualitativamente a composição de pilhas utilizando um equipamento de Difração de Raios-X (DRX) e um de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Obtém-se assim, uma

avaliação dos metais pesados conforme os padrões estabelecidos pela Resolução nº 401/2008 (CONAMA, 2008).

Este estudo buscou identificar quais os potenciais impactos ambientais e riscos à saúde humana gerados pelo descarte incorreto destas pilhas. Através das Resoluções do CONAMA, que dispõe das condições e padrões de lançamento de efluentes e também a análise dos metais, conforme os limites máximos permitidos.

1.1. Pilhas

As pilhas surgiram no ano de 1745, e desde então muitos são os avanços tecnológicos que as levaram ao que são hoje. O grande responsável por esse avanço foi Alessandro Volta, que inventou a primeira pilha elétrica, juntando um conjunto de placas de zinco e de cobre, empilhadas e separadas por algodão embebido numa solução de ácido sulfúrico (Caribé *et al.*, 2011).

São fontes de energia portátil, resultante de reações químicas que transformam em energia elétrica. Elas são compostas por eletrodos (um ânodo e um cátodo – polo negativo e positivo, respectivamente) e o eletrólito, onde se encontra a solução condutora entre os eletrodos. É nos polos que se pode encontrar uma variedade de metais, podendo ser: chumbo, cádmio, mercúrio, cobre e zinco (Caribé *et al.*, 2011; Wolff; Conceição, 2000).

As pilhas possuem características tóxicas, devido a presença de metais pesados, corrosividade e reatividade provida dos eletrólitos. A Norma Brasileira Regulamentadora (NBR) 10.004/2004 classifica as pilhas como resíduos perigosos de classe I, levando-se assim, a uma averiguação do local em que se vai descartar esses objetos eletroquímicos (Câmara *et al.*, 2012).

Atualmente, existe no mercado uma infinidade de pilhas com o objetivo de melhor atender o cliente, tanto na escolha de uma marca, quanto na durabilidade, preço ou até mesmo o tipo a se escolher (Bocchi; Ferracin; Biaggio, 2000).

Uma das classes de pilhas oferecidas é a alcalina, que proporciona maior segurança, por ser mais resistente à altas temperaturas e proteção contra vazamentos, devido ao seu recipiente externo que é uma chapa de aço, conforme pode-se analisar na Figura 1 (a). Pode durar de quatro até dez vezes mais que uma pilha de zinco-manganês, dependendo do uso.

São aconselhadas para equipamentos que exigem descargas de energia rápidas e fortes (Caribé *et al.*, 2011; Sadeghi *et al.*, 2016).

Outra variedade comum no comércio é a zinco-manganês, Figura 1 (b), indicada para equipamentos que requerem descargas de energia leves e contínuas, isso porque essa classe de pilha está sujeita à alguns problemas, decorrentes de aplicações e da temperatura, sendo a faixa adequada de uso 20 a 40 °C. Recomenda-se a retirada da pilha do equipamento que estiver sem uso durante um longo período, devido aos possíveis vazamentos que podem ocorrer (Caribé *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2011).

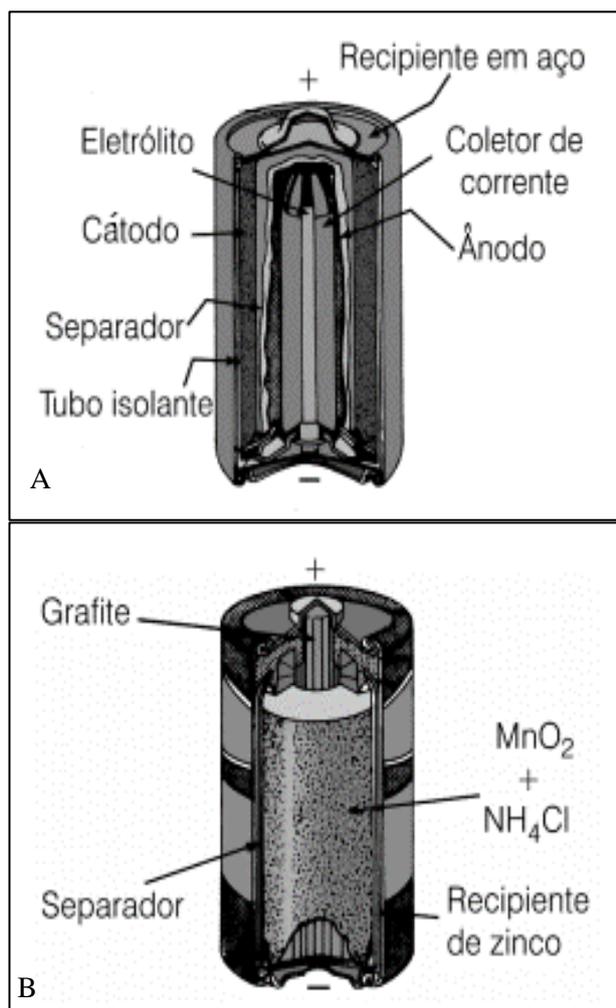


Figura 1. Variedade de pilhas: (a) alcalina e (b) zinco-manganês

Fonte: Bocchi, Ferracin e Biaggio (2000, p. 5 e 6).

Segundo a ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (2012), no Brasil são comercializadas mais de 1,2 bilhão de unidades de pilhas e baterias de uso doméstico, considerando todas as importações e as produções nacionais.

1.2. Questões Ambientais

O Brasil foi o pioneiro na América Latina a legislar as pilhas e baterias usadas, inserindo a Resolução nº 401/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que revoga a Resolução nº 257/1999 e que atualmente é a legislação vigente (Silva *et al.*, 2011). Estabelecendo assim os limites máximos permitidos de 0,0005% em peso de mercúrio (Hg), 0,002% em peso de cádmio (Cd) e 0,1% do peso em chumbo (Pb), e os critérios de gerenciamento ambiental adequados (CONAMA, 2008; CONAMA, 2010).

Porém essa legislação contempla apenas esses metais, deixando em aberto as quantidades de outros metais pesados que podem causar danos ao meio ambiente, como por exemplo o zinco e o manganês (Câmara *et al.*, 2012).

Esses elementos são considerados metais pesados, justamente pelo fato de serem tóxicos, mesmo em concentrações baixas. Nos ecossistemas, essas substâncias são capazes de se acumular no ambiente e por não serem biodegradáveis e bem resistentes, causam problemas de degradação ambiental e à saúde humana, conforme Tabela 1 (Carolin *et al.*, 2017; Xará *et al.*, 2009).

Tabela 1. Consequências de alguns metais para a saúde humana

Metais	Efeitos tóxicos
Cádmio	Insuficiência renal, carcinogênico, enfraquece os ossos, doenças respiratórias e gastrointestinais, anemia e malformações congênitas.
Chumbo	Danifica o cérebro infantil em desenvolvimento, insuficiência renal, afeta o sistema respiratório e perda da função muscular.
Ferro	Causa cirrose, manifestações cardíacas e dores articulares.
Potássio	Cansaço, fraqueza, diminuição da frequência cardíaca e infarto.
Manganês	Afeta a função pancreática, provoca sintomas do tipo Parkinson e fraqueza muscular.
Zinco	Cria tonturas.

Fonte: Adaptada de Carolin *et al.* (2017, p. 2783)

A pilha, quando depositada em recursos hídricos, por ser um material de fácil oxidação e que apresenta alguns metais considerados danosos ao ambiente, acarretará em sérios problemas, alterando as condições de vida do meio. A Resolução nº 430/2011, dispõe sobre

essas condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2011).

As condições devem ser favoráveis e o efluente não pode conferir ao corpo hídrico características de qualidade em discordância com os padrões obrigatórios, sendo eles estabelecidos por parâmetros específicos para cada corpo receptor. (CONAMA, 2005). O efluente somente poderá ser descartado após o devido tratamento e desde que, obedeça às exigências dessa Resolução (CONAMA, 2011).

Os fabricantes devem informar nos rótulos, de forma clara, visível e em língua portuguesa, avisos a respeito dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente, e a necessidade de após o uso as pilhas serem devolvidas aos revendedores ou a uma assistência autorizada (Wolff; Conceição, 2000).

Para que essa “decisão” seja realmente aplicada, torna-se necessário alavancar meios de sensibilizar o consumidor final a não descartar no meio ambiente esses produtos, e a implementação de uma logística de coleta e reciclagem de pilhas e baterias (Wolff; Conceição, 2000). A reciclagem e recuperação pode ser uma maneira alternativa para resolver os problemas de descarte, diminuindo a quantidade de resíduos que possivelmente seriam dispostos em um aterro (Souza; Oliveira; Tenório, 2001).

Nos últimos anos, o interesse na reciclagem de pilhas vem crescendo mundialmente. No contexto da indústria de pilhas, conceitos da produção de novos produtos à base de material reciclado é o foco e a estratégia mais eficiente a ser tomada em questão da reutilização e reciclagem dos materiais (Sadeghi *et al.*, 2016).

Algumas técnicas vêm sendo desenvolvidas para a reciclagem desse tipo de resíduo, trazendo vantagens econômicas na recuperação de metais e protegendo o meio ambiente. Porém não há garantia de que os materiais reciclados, a partir de pilhas, são obtidos com elevada pureza e podem ser reutilizados para a produção de baterias (Sadeghi *et al.*, 2016; Souza; Oliveira; Tenório, 2001).

1.3. Estudos Laboratoriais

A lixiviação é um processo onde os compostos presentes em um material sólido são liberados e transferidos para o meio ambiente, durante o contato com um fluxo de líquido,

solvente ou solução extratora. Neste caso, por exemplo, a pilha seria o material sólido e um rio a solução extratora. Os metais presentes na pilha, em decorrência do contato prolongado com o líquido, acabam sendo transferidos para o meio ambiente, causando assim a poluição da água e do solo (Câmara *et al.*, 2012).

No ensaio de lixiviação seleciona-se o sólido a ser analisado e insere-se esse material no meio de extração, podendo ser uma solução ácida, básica ou um simulador de intemperismo, com resultados de análises já conhecidas. Deixa-se em agitação durante um período, horas ou dias, para que devido ao contato, o meio extrator remova o máximo possível do material (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 2012; Câmara *et al.*, 2012).

O tempo de contato é um tópico essencial a ser estudado no ensaio de lixiviação, pois a taxa de lixiviação e a concentração do produto aumentam, diminuindo assim a concentração dos reagentes (Souza; Oliveira; Tenório, 2001).

Analisa-se então a solução extratora e verifica-se os resultados de análises e as mudanças que foram obtidas. O potencial hidrogeniônico (pH) e a condutividade são analisados com um pHmetro e condutivímetro, respectivamente. O primeiro é uma escala que mede o grau de acidez, neutralidade e alcalinidade de determinado meio ou solução, por meio da avaliação da presença de íons hidrogênio H^+ . Para adequada sustentação da vida aquática e de acordo com a Resolução CONAMA adotada, o pH deve-se situar na faixa de seis a nove (Câmara *et al.*, 2012; Souza Oliveira; Tenório, 2001; CONAMA, 2011; Santos *et al.*, 2000).

Já a condutividade é a habilidade de uma solução aquosa em conduzir corrente elétrica, quanto mais puro o corpo hídrico, maior será a resistência à corrente elétrica, apresentando então uma condutividade baixa. Nas legislações do Brasil, esse parâmetro não é monitorado, por isso não há um limite máximo aceitável, porém a condutividade da água pode indicar uma contaminação do meio aquático, devido ao grande número de íons e suas concentrações, acarretando em danos ao ser humano (Nogueira; Costa; Pereira, 2015; Santos *et al.*, 2000).

Outros dois parâmetros importantes, são a turbidez e a cor real ou verdadeira, que monitoram e qualificam o aspecto visual do efluente. Essas análises podem ser realizadas com o auxílio de um turbidímetro e um fotômetro,

respectivamente (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 2012).

A turbidez é uma propriedade física dos fluidos, que tem como objetivo quantificar a transparência devido à presença ou não de materiais em suspensão, a presença destas partículas provoca a dispersão e a absorção da luz, deixando a água com aparência turva e esteticamente indesejável. O CONAMA estabelece que o valor máximo permitido para turbidez é 40 uT (unidade de turbidez) (CONAMA, 2005; Nogueira; Costa; Pereira, 2015).

A cor real é a determinação da cor em amostras submetidas ao processo de filtração, no intuito de retirar o material em suspensão. Legislações brasileiras admitem que a cor real deve estar ao nível de cor natural do corpo de água receptor (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 2012; CONAMA, 2005).

Para analisar os metais presentes utiliza-se um equipamento, podendo ser um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS) ou Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) (Câmara *et al.*, 2012; Souza; Oliveira; Tenório, 2001).

O ICP-OES e o AAS são equipamentos capazes de determinar quantitativamente a presença de determinados elementos, principalmente metais, em amostras líquidas. Utilizam uma amostra padrão que determina a curva para cada elemento e assim que a amostra injetada é ionizada no plasma, ela emite luzes de diferentes extensões que são medidas pelo equipamento, calculando-se assim o teor preciso de cada metal analisado (Ebin *et al.*, 2016; Ferela; Michelis; Vegliò, 2008).

De acordo com Ebin *et al.* (2016, p. 334), a análise da composição química de pilhas alcalinas foi feita através do método de lixiviação e em seguida fez-se a leitura elementar por ICP-OES e o resultado encontrado está disposto na Tabela 2.

Pode-se perceber que os elementos mais abundantes foram o manganês e zinco, e pequenas quantidades de chumbo e cádmio também foram encontradas (Ebin *et al.*, 2016).

O CONAMA 430/2011 estipula os valores máximos permitidos para lançamento de efluente dos metais: 1,0 mg/L de manganês, 5,0 mg/L de zinco, 15,0 mg/L de ferro, 0,5 mg/L de chumbo e 0,2 mg/L de cádmio (CONAMA, 2011). O

potássio não é um parâmetro controlado pelo órgão, porém deve se preocupar caso esse metal estiver em excesso no organismo. Devido ao hidróxido de potássio (KOH) ser uma das principais substâncias que compõe a pilha alcalina, o controle dele também necessita ser monitorado (Ebin *et al.*, 2016).

Tabela 2. Análise elementar dos resíduos de pilhas

Elementos	Resíduos (%)
Manganês	32,8 ± 2,6
Zinco	29,1 ± 2,8
Potássio	1,0 ± 0,5
Ferro	0,8 ± 0,1
Chumbo	0,02 ± 0,004
Cádmio	0,01 ± 0,004

Fonte: Ebin *et al.* (2016, p. 334).

Outra forma de determinar os metais pesados é utilizando os equipamentos Difração de Raios-X (DRX) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), ambos analisam a amostra no estado sólido, porém o DRX expressa seus resultados de forma qualitativa, apresentando apenas as substâncias presentes na amostras e não as quantidades (Ebin *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2011).

Segundo Souza, Oliveira e Tenório (2001, p. 123), o DRX é utilizado para fazer a leitura e identificação das substâncias presentes em uma pilha alcalina e como resultado desse procedimento obteve-se a Figura. 2.

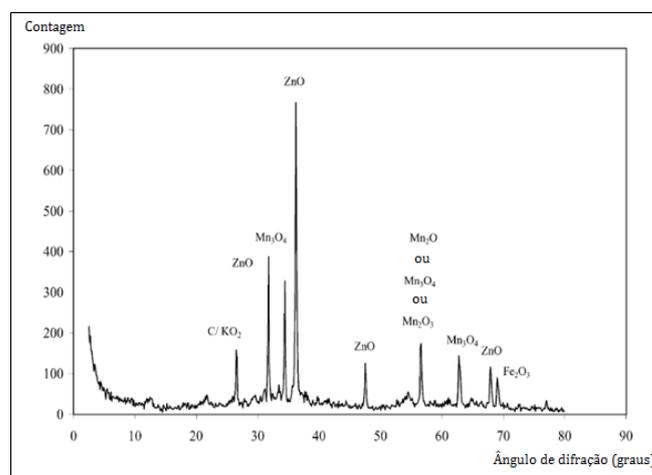


Figura 2. Espectros do pó seco de uma pilha alcalina

Fonte: Adaptada de Souza, Oliveira e Tenório (2001, p. 123).

Os resultados obtidos detectaram a presença, principalmente, do elemento zinco, seguido do manganês. Este resultado também foi obtido na leitura em ICP-OES, conforme Tabela 2, porém outros elementos também foram

identificados, como é o caso do ferro e potássio (Silva *et al.*, 2011; Souza; Oliveira; Tenório, 2001).

Silva *et al.* (2011, p. 817) realizou uma pesquisa no MEV, com o intuito de identificar a presença dos metais que são legislados pelo CONAMA.

A Figura 3 é uma imagem registrada por esse equipamento. Na área clara, observa-se a presença de chumbo e cádmio. Esses metais localizam-se preferencialmente no ânodo. Nota-se então, que há presença dos metais que são regulados conforme a Resolução nº 401/2008 (Serebrennikova *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2011).

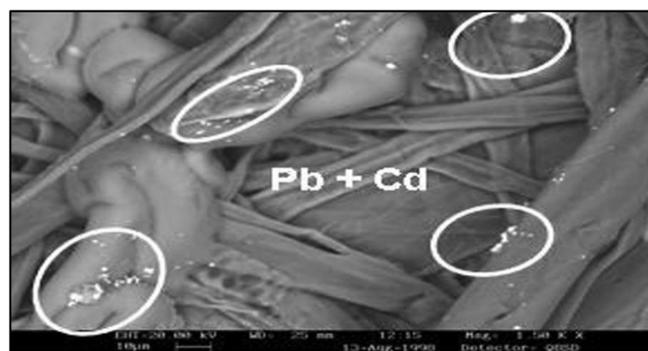


Figura 3. Imagem de MEV do ânodo de zinco de uma pilha alcalina
Fonte: Silva *et al.* (2011, p. 817)

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Coleta dos Materiais

Os materiais utilizados foram pilhas alcalinas e zinco-manganês obtidas em coletores de pilhas, localizados na Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), em Criciúma/SC, e também da Escola de Educação Básica Francisco Hoepers, situada no município de Forquilha/SC.

Em ambas as instituições, alunos, pais e visitantes podem trazer pilhas e baterias usadas para depositarem em coletores de descarte apropriados, a fim de recolher esses materiais para que possam ser descartados de maneira correta e sem degradar o meio ambiente.

Fez-se a seleção e divisão dos materiais, divididos por suas respectivas classes: alcalinas e zinco-manganês (Figura 4).

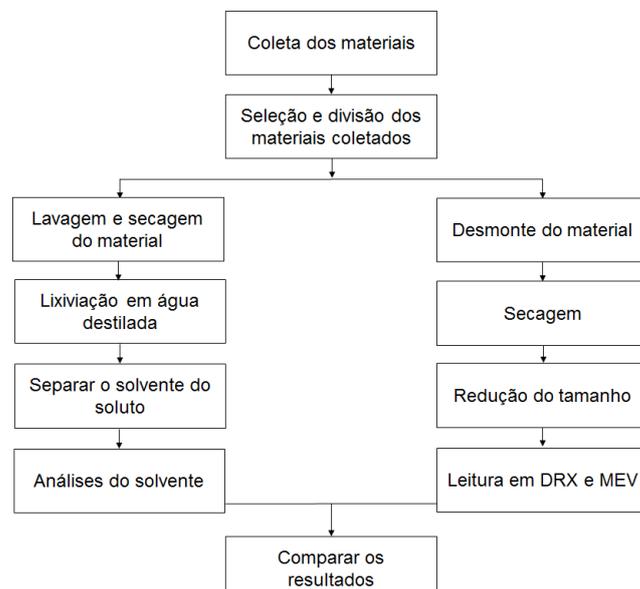


Figura 4. Fluxograma dos procedimentos experimentais

2.2. Preparo do Material

Selecionou-se uma marca de pilha alcalina e duas do tipo zinco-manganês. Elas foram identificadas como A, B e C, respectivamente. Observou-se que na amostra B estava escrito “Sem adição Pb Hg Cd” e na amostra C “0% mercúrio”, afirmando que estas pilhas estão livres de alguns metais considerados perigosos conforme a Resolução do CONAMA nº 401/2008.

Abriu-se a pilha com o auxílio de uma lâmina e separaram-se as partes que são ricas em zinco e manganês – ânodo e cátodo. A camada de plástico e película de papel que contornam a pilha foram descartadas, no intuito de não comprometer os resultados que serão obtidos, as mesmas encontram-se expostas na Figura 5.

O material que contém os compostos principais da pilha foi seco à temperatura de 105 °C na estufa de modelo 8035 da marca Jung, no intuito de retirar a umidade presente. Logo após, o material foi encaminhado para trituração com o auxílio de um pistilo e almofariz.

Em seguida, as três amostras foram analisadas pelo Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQUA), situado na SATC, para verificação de suas composições químicas e morfológicas nos equipamentos de quantificação e qualificação, DRX, modelo LabX XRD-6100 da marca Shimadzu, e MEV com EDS Quantax Bruker modelo MA10 da marca Carl Zeiss.



Figura 5. Material descartado das pilhas

2.3. Lixiviação

O ensaio de lixiviação foi realizado com os três tipos de amostras, utilizou-se vinte pilhas inteiras de cada marca e colocou-as em contato com a água deionizada, por ser considerada uma substância pura, como solvente, durante 45 e 60 dias, para verificar as alterações causadas nesta.

Realizou-se a pesagem de cada amostra, no intuito de realizar posteriormente os cálculos para os limites de metais em porcentagem por peso, e os valores obtidos para as pilhas A, B e C foram de 420,47g, 340,73g e 352,13g, respectivamente.

Durante duas vezes ao dia, submeteu-se as pilhas à agitação com um bastão de vidro, no intuito de deixar o sistema com uma homogeneização cabível ao ensaio de lixiviação.

A Figura 6 apresenta as amostras submetidas ao ensaio, sendo a ordem C, A e B, respectivamente.



Figura 6. Lixiviação das pilhas C, A e B, respectivamente

2.4. Análises do Lixiviado

As análises realizadas no solvente, antes e após a lixiviação, foram: pH, por meio do equipamento da marca OHAUS, cujo modelo é Starter 3100, condutividade com o equipamento da marca WTW, de modelo LF538, turbidez utilizando o turbidímetro modelo DM-C2 da

marca Digimed, cor real com o auxílio do fotômetro Spectroquant NOVA 60 da Merck e análise dos metais (Pb, Cd, Fe, Mn, Zn e K) com o equipamento ICP-OES, modelo Optima 8300 da marca PerkinElmer.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte, são avaliados os resultados encontrados nos testes de lixiviação e os de equipamentos, comparando-os com a norma estabelecida e com os dados obtidos pela literatura.

3.1. Análises Instrumentais

Na realização do ensaio de Difração de Raios-X, DRX, obteve-se os espectros das amostras, apresentados pela Figura 7.

Na Figura 7 (a), que representa o espectro da amostra A, deparou-se com valores qualitativos de substâncias com semelhança aos elementos, principalmente, de manganês e silício. Na Figura 7 (b) e (c), amostra B e C, respectivamente, foram encontradas substâncias similares, como é o caso dos compostos de zinco e de manganês. Porém na amostra B também foi descoberto certos focos dos elementos de ferro e silício.

Os resultados obtidos se assemelharam parcialmente aos encontrados pela literatura, Figura 2. O foco foi para o elemento de manganês. Não se encontrou nenhum sinal dos metais cádmio e chumbo, estabelecidos pela Resolução nº 401/2008.

Percebeu-se que foram encontrados picos dos mais variados compostos, isso se deve, ao equipamento detectar a presença de substâncias que se assemelham a esses compostos descobertos.

Outro ensaio instrumental realizado foi o de Microscopia Eletrônica de Varredura, o MEV. As Figuras 8, 9 e 10 retratam as imagens e composições mássicas de cada amostra analisada.

De acordo com a análise quantitativa do MEV, percebeu-se que a amostra A apresentou alto teor de potássio, enquanto que a B e C, foi detectado principalmente zinco e manganês, os dois elementos químicos que atribuem o nome para essas pilhas. Assim como nos espectros obtidos pelo DRX, não foi encontrado nenhum indício dos metais legislados pela Resolução nº

401/2008, diferentemente do encontrado pela literatura, conforme Figura 3.

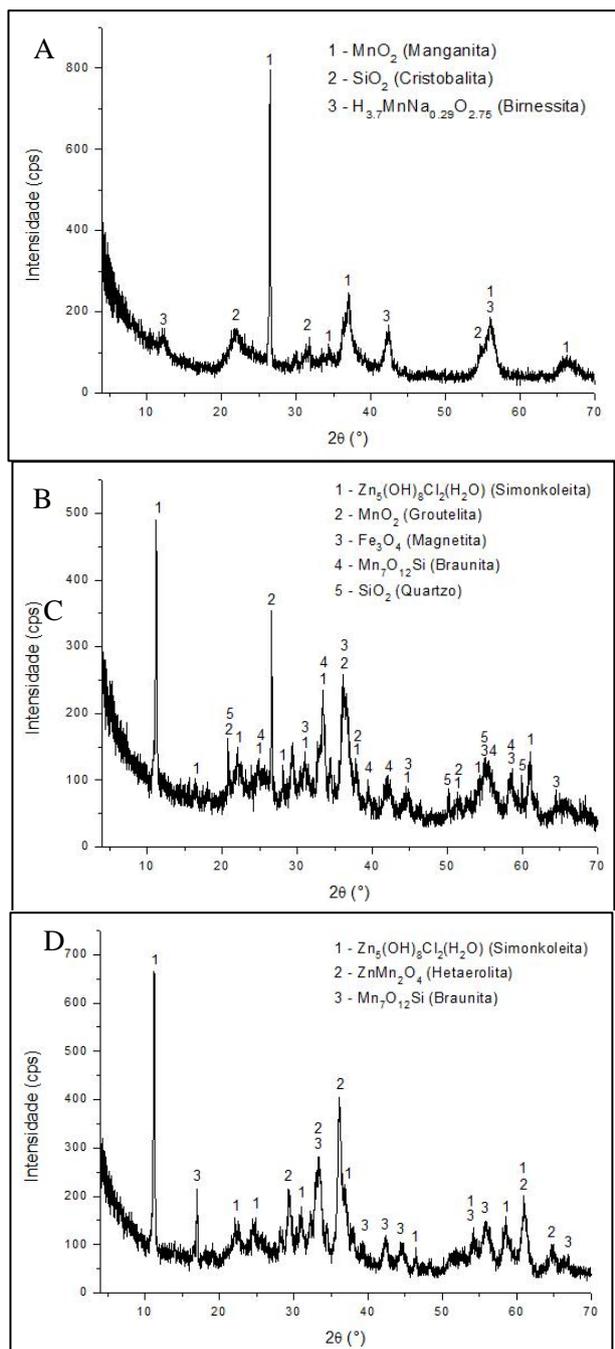


Figura 7. Imagem de espectro em DRX: (a) amostra A, (b) amostra B e (c) amostra C

3.2. Estudos de Bancada

As pilhas submetidas ao teste de lixiviação em água deionizada, obtiveram certas transformações, principalmente na coloração do solvente. A Figura 11 (a), (b), (c) e (d) retratam os dias: dois, quinze, quarenta e cinco e sessenta, respectivamente.



Figura 11. Lixiviação das pilhas, nos dias: (a) dois, (b) quinze, (c) quarenta e cinco e (d) sessenta.

Percebeu-se que a amostra A, localizada no centro, foi a única que obteve pouca mudança na coloração da água, deixando-a levemente amarelada, enquanto que as outras, B e C, deixaram a água muito escura, impossibilitando de ver as pilhas que haviam dentro.

Isso se deve a camada de aço que encobre a pilha A, única alcalina entre as três amostras, dificultando a oxidação pelo acesso da água no seu interior. Os modelos do tipo zinco-manganês, por não possuírem um recipiente mais “protetor”, acabaram oxidando e alterando o aspecto visual da água deionizada.

No quadragésimo quinto dia de lixiviação, realizou-se a retirada de uma alíquota, para análise de alguns ensaios. Esses procedimentos foram realizados também com a água deionizada “pura”, para que servisse de parâmetro branco, a fim de observar as eventuais mudanças físicas e químicas ocorridas, conforme observado na Tabela 3.

Notou-se que alguns parâmetros analisados alteraram consideravelmente em relação à água deionizada. Muitos valores encontrados ficaram fora dos limites de valores máximos permitidos pela Resolução nº 430/2011 do CONAMA, ou seja, para poderem ser descartados em cursos d'água doces, necessita-se realizar o tratamento desse efluente.

No sexagésimo dia, realizou-se a retirada das pilhas. A Figura 12 retrata como ficou a água deionizada e as pilhas, ao final dos sessenta dias, sendo amostra A, B e C.



Figura 12. Retirada das pilhas do meio aquoso: (a) amostra A, (b) amostra B e (c) amostra C

Novamente realizou-se os ensaios segundo Tabela 4, mantendo os valores obtidos na Tabela 3 para a água deionizada.

Observando detalhadamente os resultados encontrados, juntamente com a

Tabela 3, percebe-se que o pH da pilha A aumentou relativamente, devido ao caráter alcalino da pilha, ficando fora da faixa permitida, enquanto que as amostras B e C apresentaram valores abaixo do permitido com quarenta e cinco dias de lixiviação, porém com sessenta esses valores aumentaram e se estabeleceram dentro do permitido. A condutividade elétrica apesar de ser uma análise não legislada no Brasil, apresentou altos valores no quadragésimo quinto dia e valores ainda maiores no sexagésimo.

Outras análises que tiveram os valores fora do permitido pela Resolução foi a turbidez e cor real, que obtiveram aumento com o passar dos dias, principalmente na amostra B, onde a turbidez alcançou o valor de 12.525,0 uT, sendo que o máximo permitido é apenas de 40 uT. Enquanto que a cor real foi de 246 Hz, e segundo a norma deve-se manter o nível de cor natural do corpo de água, que apresentou o valor de <1,0, ou seja, abaixo do mínimo detectável pelo equipamento.

Quanto aos metais legislados pela Resolução nº 401/2008, o cádmio não foi encontrado em nenhum lixiviado, enquanto que o chumbo, no sexagésimo dia, foi descoberto apenas nas amostras B e C, com valores de 0,026 mg/L e 0,021 mg/L, respectivamente. Porém, a norma legisla que o valor desse metal deve ser de 0,1% do peso da pilha, de acordo com o peso utilizado no ensaio de lixiviação, pode-se ter até 0,3407g e 0,3521g de Pb, na amostra B e C, respectivamente. Os valores encontrados então, estão dentro do permitido.

De acordo com a Resolução nº 430/2011, o valor do cádmio e chumbo estão dentro do aceitado, mas alguns dos outros metais avaliados, estão fora do estabelecido. Somente o manganês e zinco da pilha A ficaram dentro do legislado. Alguns dados analisados foram bem preocupantes, como é o caso do alto teor de ferro de 1.856,0 mg/L encontrado na pilha B e o demasiado valor de ferro e zinco da pilha C, 1.678,6 e 390,17 mg/L, respectivamente.

O elemento metálico potássio, apesar de não ser legislado, assim como a condutividade, apresentou valor alto para a amostra A. Esse valor se destacou na pilha alcalina, pois o hidróxido de potássio é uma substância essencial para o funcionamento dessa pilha.

Conforme se observou na Tabela 1 os metais são bastante preocupantes para o organismo humano e para o meio ambiente. Então, ao se realizar o descarte desses

materiais, é tão urgente a conscientização, mudança de hábitos e a colaboração por parte da população e dos fornecedores, a fim de destinarem o resíduo ao melhor lugar, que não vá ficar em contato com a natureza.

A norma existe para ser seguida, mas somente com o conhecimento dos consumidores finais e a sensibilização dos produtores quanto a implementação de uma logística de coleta e reciclagem de pilhas e baterias que esse problema poderá ser resolvido.

4. CONCLUSÕES

A realização desse estudo possibilitou o conhecimento a respeito do descarte correto das pilhas, a ciência de que existem normas que estabelecem e protegem quanto à composição desses materiais eletroquímicos e suas possíveis influências para o meio ambiente quando despejada de maneira incorreta, através de ensaios instrumentais e análises de bancada para verificar a real influência das pilhas, testada na prática.

Com os ensaios instrumentais DRX e MEV, pode-se averiguar que não houve discrepância com os metais legislados pela Resolução nº 401/2008 do CONAMA.

Porém, a análise de lixiviação permitiu verificar que, de maneira geral, grande parte dos resultados encontrados, para as três amostras, ficaram fora do estabelecido pela Resolução nº 430/2011, evidenciando que esses efluentes estão impróprios para o descarte em recursos hídricos, necessitando de tratamento antes do despejo no local. Mas de acordo com a Resolução nº 401/2008, os elementos cádmio e chumbo, estão dentro dos limites máximos permitidos.

No entanto, é importante evidenciar que apesar dos dois metais legislados estiverem com concentrações dentro do aceitado, existem outras substâncias consideradas perigosas dentro da pilha, podendo contribuir para alterações na qualidade das águas e também impactando no solo e vegetação.

O ensaio de lixiviação teve envolvimento de apenas vinte pilhas, porém o resultado será bem diferente se o descarte for em um rio e tiver cerca de cinquenta, cem, ou de acordo com o consumo anual de 1,2 bilhão de pilhas, que são descartadas nos mais variados lugares.

Por fim, sugere-se que para um resultado mais aprofundado das interferências que as

pilhas provocam no meio aquático, seria necessário a realização de mais estudos com um menor espaço de tempo, fazendo a retirada de alíquotas diárias ou semanais, no intuito de monitorar e compreender as possíveis influências desses materiais no meio.

5. REFERÊNCIAS

1. ABINEE. Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. A indústria elétrica e eletrônica impulsionando a economia verde e a sustentabilidade. Jun., 2012. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/programas/imagens/abinee20.pdf>>. Acesso em: 19 junho 2018.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22. ed. Washington, D.C: APHA, 2012.
3. Bocchi, N.; Ferracin, L. C.; Biaggio, S. R. Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental. Química Nova na Escola, n. 11, p. 3-9, mai. 2000.
4. Câmara, S. C.; Afonso, J. C.; Silva, L. I. D. da; Domingues, N. N.; Neto, A. A. Simulação do intemperismo natural de pilhas zinco-mangânês e alcalinas. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 82-90, 2012.
5. Caribé, J. A. de S.; Azevedo, R. M. M. C. de; Monteiro, L. C.; Lobo, A. Programa de análises de produtos: Relatório sobre análises em pilhas alcalinas e zinco-mangânês. Rio de Janeiro, dez. 2011.
6. Carolin, C. F.; Kumar, P. S.; Saravanan, A.; Joshiba, G. J.; Naushad, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017.
7. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

8. CONAMA. Resolução nº 401, de 4 de novembro de 2008. Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 05 nov. **2008**.
9. CONAMA. Resolução nº 424, de 22 de abril de 2010. Revoga o parágrafo único do art. 16 da Resolução CONAMA nº 401/2008. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 abr. **2010**.
10. CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 maio **2011**.
11. Ebin, B.; Petranikova, M.; Steenari, .; Ekberg, C. Effects of gas flow rate on zinc recovery rate and particle properties by pyrolysis of alkaline and zinc-carbon battery waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 121, p. 333-341, **2016**.
12. Ferella, F.; Michelis, I.; Vegliò, F. Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, v. 183, n. 2, p. 805-811, **2008**.
13. Nogueira, F. F.; Costa, I. A.; Pereira, U. A. Análise de parâmetros físico-químicos da água e do uso e ocupação do solo na sub-bacia do Córrego da Água Branca no município de Nerópolis – Goiás. 2015. 53f. Trabalho de conclusão de curso – Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, **2015**.
14. Sadeghi, S. M.; Vanpeteghem, G.; Neto, I.; Soares, H. M. V. M. Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. *Waste Management*, v. 60, p. 696-705, **2016**.
15. Santos, A. L. dos; Andrezza, A.; Schwarzbald, A. et. al. Carvão e Meio ambiente. 1. ed. Porto Alegre: Universidade/UFRGS, **2000**.
16. Serebrennikova, I.; Paramasivam, I.; Roy, P.; Wei, W.; Virtanen, S.; Schmuki, P. Steel corrosion in alkaline batteries. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 22, p. 5216-5222, **2009**.
17. Silva, B. O. da; Câmara, S. C.; Afonso, J. C.; Neumann, R.; Neto, A. A. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-mangânês fabricadas entre 1991 e 2009. *Química Nova*, v. 34, n. 5, p. 812-818, **2011**.
18. Souza, C. C. B. M. de; Oliveira, D. C. de; Tenório, J. A. S. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. *Journal of Power Sources*, v. 103, n. 1, p. 120-126, **2001**.
19. Wolff, E.; Conceição, S. V. Resíduos sólidos: A reciclagem de pilhas e baterias no Brasil. 2001. 7 f. Curso de Engenharia Sanitária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, **2001**.
20. XARÁ, S. M.; Delgado, J. N.; Almeida, M. F.; Costa, C. A. Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries. *Waste Management*, v. 29, n. 7, p. 2121-2131, **2009**.

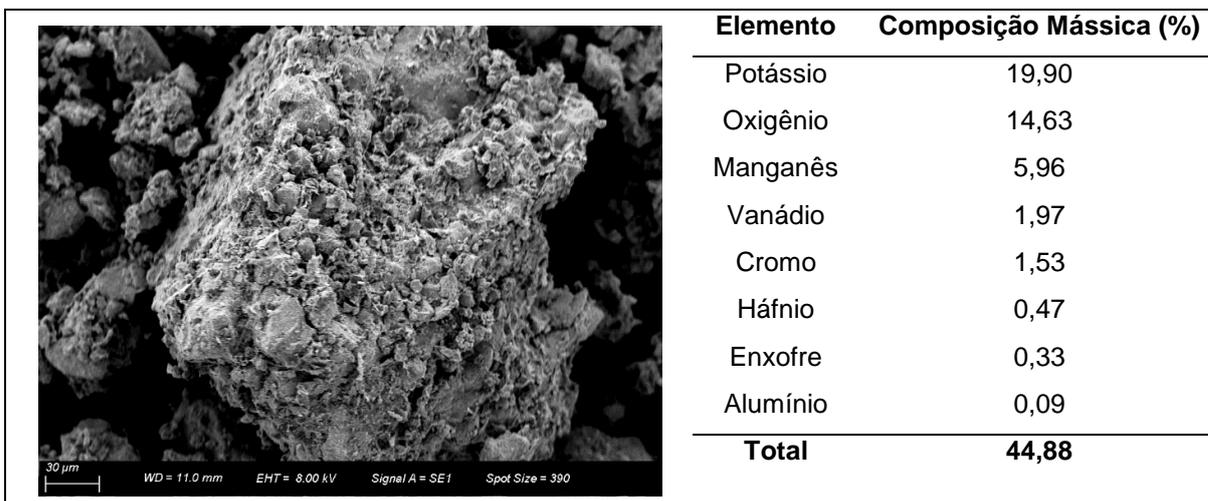


Figura 8. Imagem de MEV, ampliada em 800x e composição mássica da amostra A

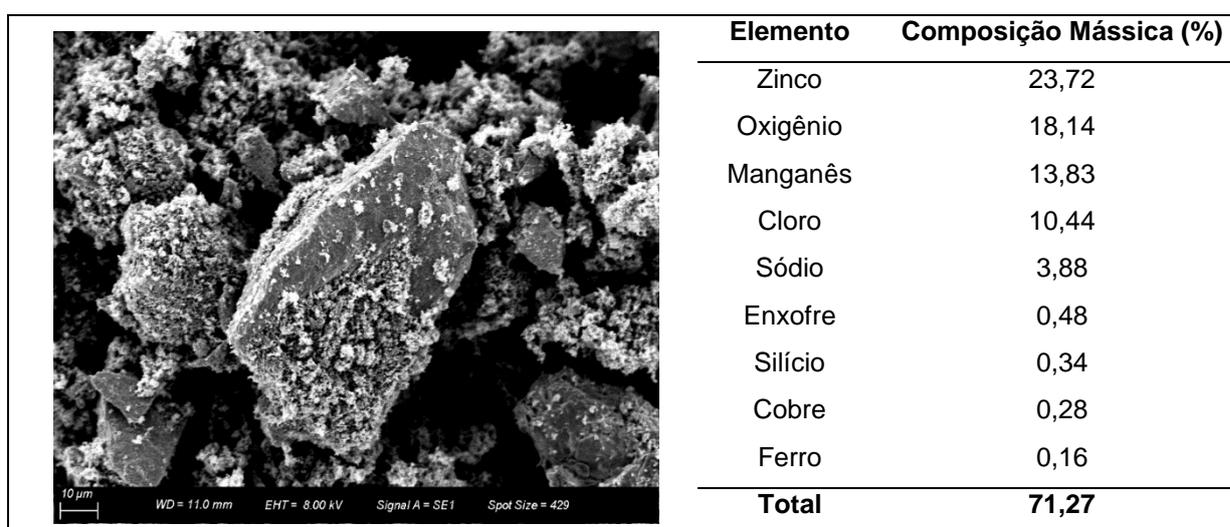


Figura 9. Imagem de MEV, ampliada em 1700x e composição mássica da amostra B

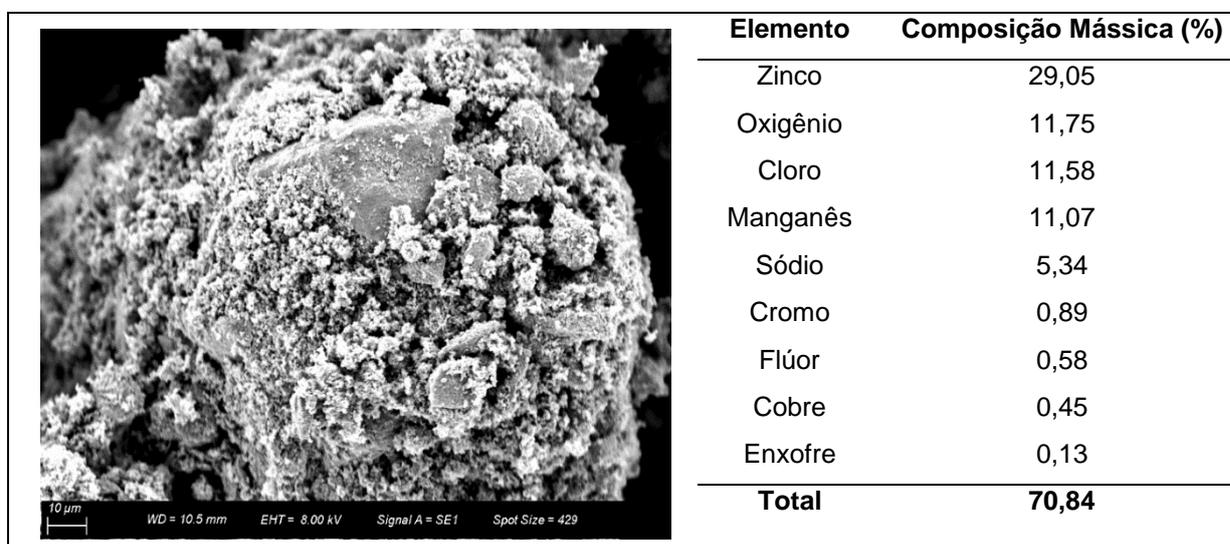


Figura 10. Imagem de MEV, ampliada em 1700x e composição mássica da amostra C

Tabela 3. Análises realizadas no extrato lixiviado, no quadragésimo quinto dia

Análises	Água Deionizada	Pilha A	Pilha B	Pilha C	VMP (**)
pH (23,8°C)	5,30	10,12	4,93	5,62	6,0-9,0
Condutividade (µS/cm)	5	544	483	1.571	–
Turbidez (uT)	0,10	5,53	2.685,0	1.482,5	40,0
Cor Real (Hz)	<1,0	25,8	79,5	14,2	<1,0
Cádmio (mg/L)	N.D.*	N.D.*	N.D.*	N.D.*	0,2
Chumbo (mg/L)	N.D.*	N.D.*	0,007	0,031	0,5
Ferro (mg/L)	1,014	1,900	792,400	1514,200	15,0
Manganês (mg/L)	N.D.	0,003	1,872	4,988	1,0
Potássio (mg/L)	0,238	102,640	10,210	43,610	–
Zinco (mg/L)	N.D.*	0,300	9,218	240,000	5,0

* N.D. – Valor não detectável pelo equipamento.

** VMP – Valor máximo permitido CONAMA.

Tabela 4. Análises realizadas no extrato lixiviado, no sexagésimo quinto dia

Análises	Água Deionizada	Pilha A	Pilha B	Pilha C	VMP (**)
pH (23,4°C)	5,30	10,34	7,61	6,30	6,0-9,0
Condutividade (µS/cm)	5	695	610	1915	–
Turbidez (uT)	0,10	118,0	12.525,0	7.300,0	40,0
Cor Real (Hz)	<1,0	67,4	246,0	33,7	<1,0
Cádmio (mg/L)	N.D.*	N.D.*	N.D.*	N.D.*	0,2
Chumbo (mg/L)	N.D.*	N.D.*	0,026	0,021	0,5
Ferro (mg/L)	1,014	24,200	1.856,000	1.678,600	15,0
Manganês (mg/L)	N.D.*	0,081	5,703	6,375	1,0
Potássio (mg/L)	0,238	122,500	17,230	72,640	–
Zinco (mg/L)	N.D.*	1,976	46,170	390,170	5,0

* N.D. – Valor não detectável pelo equipamento.

** VMP – Valor máximo permitido CONAMA.

Fonte: Do autor (2018)