



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

ARIANE MAZIERO SANTANA

**Análise química de elementos potencialmente tóxicos em baterias e pilhas por
FAAS e ICP OES**

Ilha Solteira

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Análise química de elementos potencialmente tóxicos em baterias e pilhas por
FAAS e ICP OES**

ARIANE MAZIERO SANTANA

Prof.^a Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS
Orientadora

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP, Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de Conhecimento: Química de Materiais.

Ilha Solteira

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S232a Santana, Ariane Maziero .
Análise química de elementos potencialmente tóxicos em baterias e pilhas por FAAS e ICP OES / Ariane Maziero Santana. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
104 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área do Conhecimento: Química dos Materiais, 2015

Orientador: Mirian Cristina dos Santos
Inclui bibliografia

1. Baterias. 2. Preparo de amostra. 3. Micro-ondas.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Análise química de elementos potencialmente tóxicos em baterias e pilhas por espectrometria de absorção atômica

AUTORA: ARIANE MAZIERO SANTANA

ORIENTADORA: Profa. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

Instituto de Química de Araraquara / Departamento de Química Analítica

Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. SILMARA ROSSANA BIANCHI

Embrapa Solos / Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Data da realização: 18 de julho de 2014.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus queridos pais João e Lúcia, e a minha querida irmã Lucimara, por todo amor, apoio e incentivo na minha vida.

A minha sobrinha Maria Lúcia, por existir na minha vida e me proporcionar momentos tão felizes.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À Prof.^a Dr.^a Mirian Cristina dos Santos por aceitar-me como aluna, pela amizade, ajuda, pela orientação, estímulo e discussão deste trabalho e principalmente por todo o conhecimento transmitido.

À Prof.^a Dr.^a Solange Cadore por toda a ajuda e conhecimento transmitido.

Ao Engenheiro Civil Flávio Moreira Salles pela amizade, estímulo, conselhos e por todo conhecimento transmitido.

A todos os professores do Departamento de Física e Química que de alguma forma contribuíram para meu crescimento profissional.

Aos técnicos de laboratório Elton pelo suporte e auxílio nas medidas de MEV, ao técnico Alexandre Marques do Departamento da Fitotecnia pelas medidas realizadas no aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama - FAAS.

A todos os funcionários da biblioteca, pela amizade e pelo auxílio.

A todos os alunos do departamento de Física e Química, em especial aos amigos de laboratório: Lincon, Ellen, Rafael dos Anjos, Felipe, Eder, Gabriel, João Borsil, Niléia, Gisele, Vivian, Moisés, Eduardo e Isaac, pela amizade e pelo auxílio.

Aos amigos Alex e Michael (Pirica) pelo suporte e auxílio para a realização das análises de DR-X.

À Loanda pela grande amizade, parceria, apoio, conhecimentos compartilhados e ao maravilhoso convívio social.

Ao Luiz Rogério (Luizão) meu grande parceiro desde o início, pela amizade, apoio e incansável ajuda.

Ao grupo de Química Analítica do IQ- UNICAMP por orientação da Prof.^a Dra. Solange Cadore, em especial a Mirla Cidade e Emanuelli do Nascimento pela ajuda, auxílio para a realização do preparo da amostra, nas leituras de ICP OES e FAAS e, também pelos conhecimentos compartilhados.

A amizade especial e sincera dos amigos que encontrei em Ilha Solteira: Karen Lopes, Flávia Santos, Rosângela Gomes, Devanir Ribeiro, Maria Aparecida (Cidinha), Márcio Bento, Robson Perusso, Renata Moura, Adriana Avelino, Maria Benedita Lemes, Wilson Lemes, Simone Lemes, Vera Meconi, Dorival Suriano, João Victor Fazzan e Fabian Castilho pelo apoio, pelas longas conversas e ao maravilhoso convívio social.

Aos amigos Lilian Riul e Murilo Maciel Curti pela grande amizade, apoio, que apesar da distância estiveram sempre ao meu lado.

À CNPQ pela bolsa de estudo concedida.

“A partir de sempre
Toda cura pertence a nós.
Toda resposta e dúvida.
Todo sujeito é livre para conjugar o verbo que quiser,
Todo verbo é livre para ser direto ou indireto.
Nenhum predicado será prejudicado,
Nem tampouco a frase, nem a crase, nem a vírgula e ponto final!
Afinal, a má gramática da vida nos põe entre pausas, entre vírgulas,
E estar entre vírgulas pode ser apostrofo,
E eu apostrofo o oposto: que vou cativar a todos
Sendo apenas um sujeito simples.
Um sujeito e sua oração,
Sua pressa, e sua verdade, sua fé,
Que a regência da paz sirva a todos nós.
Cegos ou não,
Que enxerguemos o fato
De termos acessórios para nossa oração.
Separados ou adjuntos, nominais ou não,
Façamos parte do contexto da crônica
E de todas as capas de edição especial.
Sejamos também o anúncio da contra-capas,
Pois ser a capas e ser contra a capas
É a beleza da contradição.
É negar a si mesmo.
E negar a si mesmo é muitas vezes
Encontrar-se com Deus.
Com o teu Deus.”

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos de análise aplicados a baterias e pilhas. A primeira etapa do trabalho consistiu na caracterização do material ativo das amostras de baterias e pilhas. Com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), foi possível calcular o tamanho médio das partículas com variação de 8,08 a 22,96 μm e verificar a presença dos metais tóxicos como Cd, Cr e Ni. O Cd apenas foi encontrado na bateria de Níquel-Cádmio (NiCd) e os demais elementos potencialmente tóxicos (Cr, Pb, As e Hg) não foram detectados. Ainda para a caracterização do material ativo das amostras e com auxílio da Difratometria de Raios-X (DRX) foi possível identificar a presença dos compostos químicos.

Ensaio de lixiviação foi realizado para promover a extração dos metais tóxicos presentes no material ativo das baterias e pilhas. Os lixiviados foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) para a quantificação dos metais Cr, Cd, Ni e Pb. O procedimento utilizado para promover as extrações foi ABNT NBR 10.005/2004 que permitiu avaliar a toxicidade do resíduo sólido. Os resultados obtidos através das duas técnicas utilizadas foram concordantes entre si, com a aplicação do *Test t de Student* com 95% de confiança e se mostraram adequadas para a determinação dos analitos de interesse no extrato lixiviado. A bateria NiCd apresentou uma alta concentração de Cd em sua composição e foi considerada um resíduo tóxico segundo a NBR 10.005/2004.

Para a determinação total dos analitos na amostra de bateria NiCd, foi desenvolvido um procedimento de preparo de amostra que permitiu a total digestão da mesma, visando à quantificação dos metais tóxicos por ICP OES. O procedimento B se mostrou mais adequado para promover a digestão das amostras com a determinação de Cr, Cd, Ni e Pb. A exatidão do método empregando o procedimento B foi avaliado utilizando a amostra de bateria NiCd e os resultados analíticos obtidos por análises em FAAS e ICP OES apresentaram recuperações que variaram de 95-108% para todos os analitos e os limites de quantificação foram adequados para as amostras em questão.

Palavras chave: Baterias. Preparo de amostra. Micro-ondas.

ABSTRACT

In this work analytical methods applied to batteries were developed. The first stage work consisted in the characterization of the active material of the samples and batteries. With Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) it was possible to calculate the mean particle size with a range from 8.08 to 22.96 μm and verifying the presence of toxic metals such as Cd, Cr and Ni. The Cd was found only in the nickel-cadmium - NiCd batteries only, the other potentially toxic elements (Cd, Cr, Pb, As and Hg) were not detected. For the characterization of active material and the samples with the aid of X- Ray Diffraction (XRD) it was possible to identify the presence of chemical compounds.

Leaching test was conducted to promote the extraction of toxic metals present in the active material of batteries. The leachates were analyzed by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) for the quantification of metals Cr, Cd, Ni and Pb. The procedure used to promote the extractions was the ABNT NBR 10.005/2004 devised for evaluating the toxicity of solid waste. The results obtained by the two techniques were concordant between themselves, with the application of the *Student's t-test* with 95% confidence level and were adequate for the determination of the analytes in the leachate extract. The NiCd battery showed a high concentration of Cd in its composition and was considered a toxic waste according to NBR 10.005/2004.

For total determination of the analytes in the NiCd sample, a procedure for sample preparation was developed that resulted in complete digestion of the same in order to quantify the toxic metals by ICP OES. Procedure B was more suitable to promote digestion of the samples with the determination of Cr, Cd, Ni and Pb. The accuracy using procedure B was evaluated using the NiCd battery and the analytical results obtained by FAAS and ICP analysis OES showed recoveries ranged from 95-108% for all analytes and limits of quantification were adequate for the samples in question.

Keywords: Batteries. Sample preparation. Microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seção Transversal da pilha cilíndrica de Leclanché.	25
Figura 2 - Pilhas Zn-C – Heavy Duty	26
Figura 3 - Pilha Botão de Lítio	26
Figura 4 - Bateria NiCd.	28
Figura 5 - Célula prismática da bateria de NiMH.	30
Figura 6 - Componentes de uma bateria Li-íon tipo prismático	31
Figura 7 - Diagrama esquemático de uma célula de Li-íon polímero.	32
Figura 8 - Diagrama em blocos dos componentes do espectrômetro de absorção atômica.	41
Figura 9 - Queimador de fluxo laminar empregado em espectrometria de absorção atômica.	42
Figura 10 - Fonte de plasma indutivamente acoplado.	43
Figura 11 - Diagrama de blocos de um espectrômetro típico de emissão de ICP	43
Figura 12- (a) Representação do espectro eletromagnético, (b) Fotografia digital do Forno de Micro-ondas, Marca: Milestone Modelo: ETHOS 1.	44
Figura 13 - Representação (a) migração iônica e (b) rotação dos dipolos:	45
Figura 14 - Formas de aquecimento condutivo e por micro-ondas	46

Figura 15 - Componentes de uma bateria de Li-íon: A- Separador plástico; B- Plástico externo; C- Circuitos externos; D- Folha de Alumínio- suporte do ânodo- Al; E- Carcaça metálica; F- Material ativo; G- Folha de Cobre – suporte do cátodo; H- Blindagem de aço. _____54

Figura 16 - Componentes de uma Bateria de Li- íon polímero: A- Material ativo; B- Coletor de carga Cátodo (folha de Alumínio); C- Plástico externo; D- Blindagem; E- Coletor de carga ânodo (folha de cobre); F- Separador de plástico. _____54

Figura 17 - Componentes de uma Bateria de NiCd: A- Pasta eletrolítica B- Invólucro de plástico; C- Plástico externo; D- Blindagem de aço; E- Separador ânodo-cátodo(poliamida) F- Material ativo; G- Tela metálica de níquel; H – Circuito externo. _____55

Figura 18 - Componentes de uma Bateria de NiMH: A- Tela metálica B- Carcaça metálica e cátodo + ânodo; C- Plástico externo; D- Separador; E- Material ativo F- Células que compõem a bateria e circuito externo. ____56

Figura 19 - Componentes de uma Pilha Zn-C: A- Material ativo B- Plástico externo e bastão de carbono; C- Invólucros de papel (kraft); D- Arruelas; E- Parte metálica. _____56

Figura 20 - Componentes de uma Pilha Zn-C Heavy Duty: A- Carcaça metálica B- Pilha Aberta C- Material ativo com a fita isolante; D- Células que compõem a bateria E- Cátodo e ânodo desmontados; F- Material ativo. _____57

Figura 21 - Componentes de uma pilha botão de lítio: A- Invólucro de aço; B- separador (tela); C- Material ativo; D- Anel de vedação nylon; E- Separador de papel. _____57

Figura 22 - Procedimento para determinação da solução de extração. _____59

- Figura 23** - Procedimento de lixiviação para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100%. _____ 60
- Figura 24** - Micrografia obtida por MEV do material ativo da bateria de Li-íon, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x e (B) aumento de 5.000x. _____ 65
- Figura 25** - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da bateria de Li-íon. _____ 65
- Figura 26** - Micrografia obtida por MEV do material ativo da bateria de Li-íon polímero, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x e (B) aumento de 5.000x. _____ 66
- Figura 27** - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da bateria de Li-íon polímero. _____ 67
- Figura 28** - Micrografia obtida por MEV do material ativo da bateria de NiCd, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x e (B) aumento de 5.000x. _____ 68
- Figura 29** - Espectro de EDS de toda a região da imagem no material ativo da bateria de NiCd. _____ 68
- Figura 30** - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da bateria de NiCd. _____ 69
- Figura 31** - Micrografia obtida por MEV do material ativo da bateria de NiMH, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x (B) aumento de 5.000x. _____ 70
- Figura 32** - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da bateria de NiMH. _____ 71

- Figura 33** - Micrografia obtida por MEV do material ativo da pilha Zn-C, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x (B) aumento de 5.000x. _____ 72
- Figura 34** - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da pilha Zn-C. _____ 72
- Figura 35** - Micrografia obtida por MEV do material ativo da pilha Zn-C Heavy Duty, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x (B) aumento de 5.000x. _____ 74
- Figura 36** - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da pilha Zn-C Heavy Duty. _____ 74
- Figura 37** - Micrografia obtida por MEV do material ativo da pilha Botão Lítio, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x (B) aumento de 5.000x. _____ 75
- Figura 38** - Espectro de EDS para toda a região da imagem no material ativo da Pilha Botão Lítio. _____ 76
- Figura 39** - Difratoograma de Raios-X do material ativo da bateria de Li-íon sem aquecimento. _____ 78
- Figura 40** - Difratoograma de Raios-X do material ativo da bateria de Li-íon com aquecimento. _____ 79
- Figura 41**- Difratoogramas de Raios-X do material ativo da bateria de Li-íon com e sem aquecimento. _____ 80
- Figura 42** - Difratoograma de Raios-X do material ativo da bateria de Li-íon polímero sem aquecimento. _____ 81

- Figura 43** - Espectro de difração de raios-X do material ativo da bateria de NiCd sem aquecimento. _____ 81
- Figura 44** - Difratoograma de Raios-X do material ativo da bateria de NiMH sem aquecimento. _____ 82
- Figura 45** - Difratoograma de Raios-X do material ativo da bateria de NiMH com aquecimento. _____ 83
- Figura 46** - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha Zn-C sem aquecimento. _____ 83
- Figura 47** - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha Zn-C com aquecimento. _____ 84
- Figura 48** - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha Zn-C Heavy Duty sem aquecimento. _____ 85
- Figura 49** - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha Zn-C Heavy Duty com aquecimento. _____ 86
- Figura 50** - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha botão lítio sem aquecimento. _____ 86
- Figura 51** - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha botão lítio com aquecimento. _____ 87

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Concentração - Limite máximo no extrato lixiviado de alguns parâmetros inorgânicos: _____ 37
- Tabela 2** - Tempo de aquecimento do material ativo das baterias e pilhas em estufa a 110°C. _____ 50
- Tabela 3** - Parâmetros operacionais para a determinação de metais potencialmente tóxicos Cr, Cd, Ni, Hg, Pb e As, por ICP OES. _____ 51
- Tabela 4** - Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS/Varian). _____ 52
- Tabela 5** - Amostras de baterias e pilhas investigadas. _____ 53
- Tabela 6**- Programa de micro-ondas utilizando 6 frasco de Teflon® para digestão do material ativo da bateria NiCd. _____ 61
- Tabela 7** - Relação dos analitos e suas concentrações adicionadas nas amostras. 62
- Tabela 8** - Programa de micro-ondas utilizando 12 frascos de Teflon® para a digestão do material ativo da bateria NiCd juntamente com o teste de adição e recuperação. _____ 63
- Tabela 9** – Composição elementar encontrada no material ativo da bateria de Li-íon por EDS. _____ 66
- Tabela 10** - Composição elementar encontrada em uma região específica da imagem no material ativo da bateria de Li-íon polímero por EDS. ____ 67
- Tabela 11** - Composição elementar encontrada em toda a região da imagem no material ativo da bateria de NiCd por EDS. _____ 69

Tabela 12 - Composição elementar encontrada em uma região específica na imagem do material ativo da bateria de NiCd por EDS. _____	70
Tabela 13 - Composição elementar encontrada em uma região específica na imagem do material ativo da bateria de NiMH por EDS. _____	71
Tabela 14 - Composição elementar encontrada em uma região específica na imagem do material ativo na pilha de Zn-C por EDS. _____	73
Tabela 15 - Composição elementar encontrada em uma região específica na imagem do material ativo na pilha Zn-C Heavy Duty por EDS. _____	75
Tabela 16 - Composição elementar encontrada em toda a região na imagem do material ativo da Pilha Botão Lítio por EDS. _____	76
Tabela 17 - Medidas de pH obtida no procedimento para a determinação da solução extratora. _____	88
Tabela 18 - Dados referentes do ensaio de lixiviação para as amostras de baterias e pilhas. _____	89
Tabela 19 - Características analíticas para o Cr, Cd, Ni e Pb determinados por FAAS. _____	89
Tabela 20 - Concentração dos metais potencialmente tóxicos nas baterias e pilhas analisado por FAAS. _____	90
Tabela 21 - Características analíticas para Cr, Cd, Ni e Pb analisados por ICP OES. _____	90
Tabela 22 - Concentração dos metais potencialmente tóxicos nas baterias e pilhas analisado por ICP OES com configuração axial. _____	91

Tabela 23 - Medidas das intensidades de sinais dos metais potencialmente tóxicos obtidos no procedimento A para a bateria de NiCd analisado por ICP OES com configuração axial. _____ 93

Tabela 24 - Medidas das intensidades de sinais dos metais potencialmente tóxicos obtidos no procedimento B para a bateria de NiCd analisados por ICP OES com configuração axial. _____ 93

Tabela 25- Recuperações e características analíticas para Cr, Cd, Ni e Pb na bateria de NiCd determinados nos digeridos por ICP OES com configuração axial. _____ 94

Tabela 26 - Recuperações e características analíticas para Cr, Cd, Ni e Pb na bateria NiCd determinados nos digeridos por FAAS. _____ 94

Tabela 27 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos nos digeridos de baterias e pilhas por ICP OES com configuração axial. _____ 95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ICP OES	<i>“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”</i>
FAAS	<i>“Flame Atomic Absorption Spectrometry”</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	<i>“Energy Dispersive Spectroscopy X-Ray”</i>
LOD	“Limit of detection”
LOQ	“Limit of quantitation”
S	Desvio padrão
REEE	Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos.
EPA	Environmental Protection Agency (United States)
Bateria Li-íon	Bateria de Lítio-íon.
Bateria Li-íon pol.	Bateria de Lítio - íon polímero.
Bateria NiCd	Bateria de Níquel-Cádmio.
Bateria NiMH	Bateria de Níquel-Metal-Hidreto.
Pilha Zn-C	Pilha de Zinco Carbono.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Baterias Primárias	23
2.2	Baterias Secundárias	27
2.3	Metais potencialmente tóxicos encontrados em baterias e pilhas	32
2.4	Regulamentação e reciclagem de baterias e pilhas	35
2.5	Técnicas Espectrométricas	40
2.6	Digestão da amostra assistida por radiação micro-onda	44
3	OBJETIVOS	47
4	PARTE EXPERIMENTAL	48
4.1	Materiais e métodos	48
4.2	Equipamentos	49
4.3	Pré-tratamento da amostra	52
4.4	Preparo da amostra	58
4.5	Figuras de mérito	63
4.6	Tratamento de resíduo gerado	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	Caracterização do material ativo	64
5.2	Análise química do material ativo de pilhas e baterias	87
5.2.1	Determinação de metais potencialmente tóxicos no lixiviado	87
5.2.2	Determinação de metais potencialmente tóxicos nos digeridos	92
6	CONCLUSÕES	96
	REFERÊNCIAS	98
	ANEXO	106

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a grande preocupação com o meio ambiente, resultou em regulamentos mais rigorosos em todo o mundo com relação à destinação adequada de resíduos perigosos como baterias e pilhas que contêm metais tóxicos [1]. Isso é devido à crescente produção de equipamento elétrico e eletrônico (EEE) juntamente com a inovação tecnológica e a expansão no mercado, no qual esses equipamentos utilizam baterias e pilhas para fornecer energia elétrica necessária para executar suas funções, gerando uma grande quantidade de resíduo [1-3].

Dados segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica-ABINEE, no Brasil, a venda de aparelhos celulares de janeiro a maio de 2014 foi de 28,2 milhões de unidades, e deste total foram comercializados 8,6 milhões de aparelhos tradicionais e 19,5 milhões de smartphones [4].

Os Equipamentos Elétricos Eletrônicos (EEE) tornam-se obsoletos em pouco tempo diante do avanço da tecnologia, e como consequência é gerado os Resíduos de Equipamentos Elétricos Eletrônicos (REEE), que acarreta em um aumento significativo desses resíduos e também de baterias e pilhas usadas após alcançarem o final de sua vida útil, no qual são descartados de forma inadequada no lixo doméstico comum [1].

Componentes de baterias e pilhas contêm metais e substâncias nocivas como chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, que causam problemas ambientais e ao ser humano quando descartados de forma inadequada. A reciclagem de REEE é um assunto muito importante, não só do ponto de vista do tratamento de resíduos, mas também no aspecto da recuperação de metais valiosos [1,3,5].

Os principais riscos de contaminação para o meio ambiente estão relacionados com a disposição dos resíduos sólidos em aterros, decorrentes da lixiviação e da evaporação de substâncias nocivas, porém o processo de lixiviação é fundamental para o entendimento de como avaliar a periculosidade do resíduo [6].

Os ensaios de lixiviação são empregados para prever o impacto ambiental causado pela disposição de um resíduo no meio ambiente. Quando ocorre a percolação, o resíduo entra em contato com a água, seja como reagente ou como solvente, este, um agente principal para que ocorra o intemperismo, como também outros processos químicos e físicos, que entram em contato com o material do resíduo, onde cada um de seus constituintes se dissolve a uma taxa finita [6,7].

O intemperismo pode ser causado por processos naturais de origens *física* no qual ocorre a desagregação; *química* ocorrendo à decomposição e a *biológica* que causa a degradação de materiais na superfície com o decorrer do tempo, resultando assim em materiais expostos ao meio ambiente no qual ocorreu uma transformação [7].

Nos ensaios de lixiviação, o material também sofre a ação de temperatura e do tipo de solução lixiviante, que servem para determinar e avaliar a quantidade de transferência de substâncias nocivas para o meio natural [6].

Para uma verificação da lixiviabilidade do material, deve ser feita uma comparação entre o resíduo bruto e a concentração obtida do contaminante no lixiviado, no qual estes valores indicam a porção de resíduo liberado para o meio ambiente. Estima-se que o tempo utilizado para a realização do ensaio de lixiviação, indica a taxa de lixiviação do resíduo [6,7].

A Agência Ambiental Européia (EEA) traz uma referência em relação aos metais presentes nas pequenas frações de resíduos sólidos nos aterros, como por exemplo, o antimônio, arsênio, cromo, chumbo, mercúrio, níquel, estanho e zinco. Um dos fatores mais importantes que afetam a mobilidade dos metais é o pH do fluído lixiviado, pois a maioria dos metais pesados lixiviará sob condições ácidas, alguns metais como o chumbo, zinco e alumínio podem também lixiviar sob condições muito alcalinas [8,9].

Este fato causou um impacto ambiental em vários países devido ao descarte inadequado de baterias e pilhas, tornando-se necessário estabelecer uma regulamentação sobre o descarte de tais produtos para melhorar a reutilização, a reciclagem e outras formas de valorização de resíduos, de modo a reduzir a sua eliminação [2,3,5].

Há poucos métodos de extração que simulam a lixiviação desses elementos, baseados nos processos físicos e químicos que ocorrem em aterros com esse tipo de resíduo. Sendo a aplicação ambiental uma das principais causas que impulsionaram o desenvolvimento de muitos procedimentos para o preparo da amostra, devido à maior preocupação com os metais potencialmente tóxicos que são um risco à saúde humana [10-12].

Por isso, a primeira etapa consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando a sua preparação para progredir as etapas que formam uma análise química [13].

A maneira para promover a decomposição de uma amostra em uma análise química, deverá seguir os requisitos da sequência analítica, o que irá depender da sua natureza, do analito que se quer determinar, bem como da sua concentração, do método de análise, amostragem, tratamento da amostra, medição, calibração e por fim, da precisão e exatidão desejadas [10, 13,14].

O preparo da amostra é uma das etapas de uma análise química, onde ocorrem os passos mais demorados e também uma das principais fontes de contaminação do processo analítico, é nesta etapa que se cometem mais erros, que se gasta mais tempo e aquela que apresenta maior custo [10, 13,15]. O tratamento da amostra pode envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse em uma forma apropriada, para a aplicação do método de determinação escolhido [13,14].

Para quantificar uma espécie química, em geral se requer a mineralização ácida, neste caso o emprego da radiação micro-ondas como fonte de energia para a mineralização das amostras pode ser utilizada. A radiação micro-ondas se apresenta como uma alternativa em relação aos procedimentos convencionais, já que reduz o tempo de preparo das amostras e os problemas associados como perdas dos componentes mais voláteis e níveis mais baixos de contaminação, e um menor volume de reagentes são necessários para os procedimentos. Por isso, a técnica de preparo de amostra em fornos de micro-ondas vem sendo empregada em uma grande variedade de amostras [13, 16,17].

Os sistemas analíticos modernos para a digestão assistida por radiação micro-ondas apresentam facilidade para medir a temperatura e pressão durante o período reacional por meio da aplicação de tecnologia a base de sensores de fibras óticas e outros transdutores [18].

Assim, o presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver um procedimento de análise para determinar os metais potencialmente tóxicos em amostras de baterias e pilhas utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama – FAAS e Espectrometria de Emissão Óptica com plasma acoplado indutivamente – ICP OES para quantificação desses metais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados conceitos básicos sobre baterias e pilhas, bem como suas características e composições, para melhor compreensão e leitura desta dissertação.

Muitos dos avanços significativos em baterias e pilhas foram realizados durante o período de 1970-1990 e estimulados pelo desenvolvimento simultâneo da tecnologia eletrônica e as novas demandas por fontes de energia portáteis com um maior desempenho e menor custo [19]. Neste período as baterias de dióxido de manganês zinco / alcalina começaram a serem substituídas pelas baterias de zinco-carbono (Zn-C) ou bateria Leclanché como a principal bateria primária [19].

As baterias secundárias já existem há mais de 100 anos. Bateria de Níquel-Cádmio - NiCd (placa) foi fabricada desde 1909 e usada principalmente para aplicações industriais. A partir de 1950, o desenvolvimento de baterias NiCd selado levou ao seu uso difundido em aplicações portáteis e outras aplicações. Assim, surgiram as baterias de Níquel-Metal-Hidreto - NiMH, até chegar ao desenvolvimento da bateria de Li-íon e bateria de Li-íon polímero [19,20].

Baterias e pilhas são células eletroquímicas capazes de converter a energia química armazenada através da reação de oxidação-redução, em energia elétrica [19,21,22]. Uma bateria é um dispositivo composto por uma ou mais células eletroquímicas que estão ligados em série e/ou em paralelo para fornecer a tensão e a capacidade necessária para o seu funcionamento [23].

Baterias e pilhas apresentam três constituintes principais, entre eles [19]:

a) Eletrodo negativo (ânodo): onde ocorre a reação de oxidação, liberando elétrons, aumentando assim o número de oxidação do elemento químico.

b) Eletrodo positivo (cátodo): onde ocorre a reação de redução, com o ganho de elétrons, diminuindo o número de oxidação do elemento químico.

c) Eletrólito: O eletrólito é tipicamente um líquido, como sucessor de água ou outros solventes, com sais dissolvidos, ácidos ou alcalinos para dar condutividade iônica, onde ocorre a transferência de elétrons, gerando assim uma diferença de potencial.

Nas pilhas secas ocorre um processo de descarga, ou seja, o sentido da reação é direto. Enquanto que nas baterias e pilhas secundárias ocorrem dois processos: o processo de descarga, ou seja, quando as mesmas estão em uso o

sentido da reação é direto, os elétrons migram para o eletrodo positivo (cátodo), e o processo de carga, ou seja, o sentido da reação é inverso, pois há um fornecimento de energia e os elétrons migram para o eletrodo negativo (ânodo) [24].

2.1 Baterias Primárias

Baterias primárias são classificadas como pilhas não recarregáveis e como células secas, devido ao eletrólito ser um material absorvente ou separador (sem eletrólito líquido). Possui vantagens como uma boa vida útil, alta densidade de energia, baixas taxas de descarga moderada, pouca ou nenhuma manutenção e de fácil uso. As principais pilhas primárias estão na forma cilíndrica ou na forma de botão [19].

No Brasil destacam-se as de: Zinco-carbono (Leclanché), zinco/ dióxido de manganês, alcalina (zinco/alcalina/dióxido de manganês), e botão de lítio/dióxido de manganês (Li/MnO_2) [19, 25,26].

Pilhas alcalinas se diferem das Pilhas Zn-C (Leclanché) por possuírem materiais ativos com maior pureza, no caso, o zinco (ânodo) devido a grande área superficial e o tamanho uniforme das partículas, ocasionando a diminuição da resistência interna e gerando alta densidade de energia. E possui uma solução de hidróxido de potássio – KOH com óxido de zinco- ZnO atuando no eletrólito [5, 27].

Pilhas do tipo alcalinas de dióxido de manganês (MnO_2), Zn-Ar e óxido de prata contém mercúrio. Já as pilhas do tipo botão de lítio não contém mercúrio. A adição de mercúrio ao ânodo nas pilhas é de muita importância, devido à formação de uma amálgama com zinco, onde há formação de hidróxido de zinco que se deposita no ânodo. Sem a adição de mercúrio no transcorrer da reação, ocorre a formação de gás hidrogênio (inflamável), devido a corrosão do zinco [26,29].

As pilhas botão de lítio possuem uma vantagem em relação a pilhas secas comuns devido a sua voltagem ser de 3,0 volts, sendo o dobro das pilhas secas comuns [19].

Serão descritas as principais características, a composição química, bem como suas reações e aplicações de pilhas primárias.

2.1.1 Pilhas Zinco-Carbono (Zn-C):

Foi desenvolvida em 1866 por George Leclanché, era constituída por dois eletrodos: ânodo um cilindro de zinco, e no cátodo um bastão de grafite inserido em um tubo poroso contendo carbono em pó (C), dióxido de manganês (MnO_2) como agente despolarizante, e como eletrólito a solução de cloreto de amônio (NH_4Cl) e/ou cloreto de zinco (ZnCl_2) [23,27,28].

Em 1886, Carl Gassner aprimorou a pilha substituindo o cloreto de amônio (NH_4Cl) por uma pasta eletroquímica empregando o zinco ao mesmo tempo como envoltório do ânodo, surgindo assim a primeira pilha seca [27,28]. A pilha de Leclanché se tornou precursora das modernas pilhas secas, que hoje tem uso diversificado de pilhas cilíndricas.

A pilha de Zinco-Carbono cilíndrica (Figura 1) constitui em um recipiente cilíndrico de zinco (Zn) que atua como ânodo, onde está preenchido por uma mistura de dióxido de manganês (MnO_2), imerso em um eletrólito aquoso (cloreto de amônio (NH_4Cl) e/ou Cloreto de Zinco (ZnCl_2)), essa mistura é depositada no recipiente de zinco sob pressão na forma de uma bobina, no qual irá proteger no centro um bastão de carbono (acetileno preto) com o dióxido de manganês para melhorar a condutividade e reter a umidade. Há um separador poroso de plástico ou papel *kraft* absorvente coberto por um polímero ou amido, inserido entre o cátodo e o ânodo, no qual esse separador estará sempre úmido com o eletrólito para proporcionar a transferência dos íons entre os eletrodos, e com o intuito de evitar vazamentos. O acabamento final da pilha é feito com latão, papelão ou vedação de papel plastificado. Quando a pilha é descarregada, o zinco (Zn) é oxidado e o dióxido de manganês (MnO_2) é reduzido [19, 23, 30, 31]. Os metais chumbo (Pb) e cádmio (Cd) são adicionados ao ânodo de zinco, a fim de melhorar suas propriedades mecânicas. O Mercúrio (Hg) também é adicionado, onde atua como um elemento passivo de inibição, e para reduzir a corrosão e evitar a formação de gases, no qual prejudica o desempenho e a segurança da pilha, formando uma amálgama [23].

Ocorrem as seguintes reações: [19,23]:

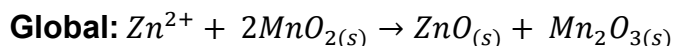
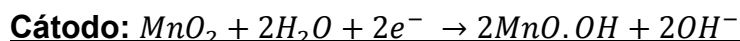
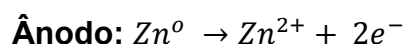
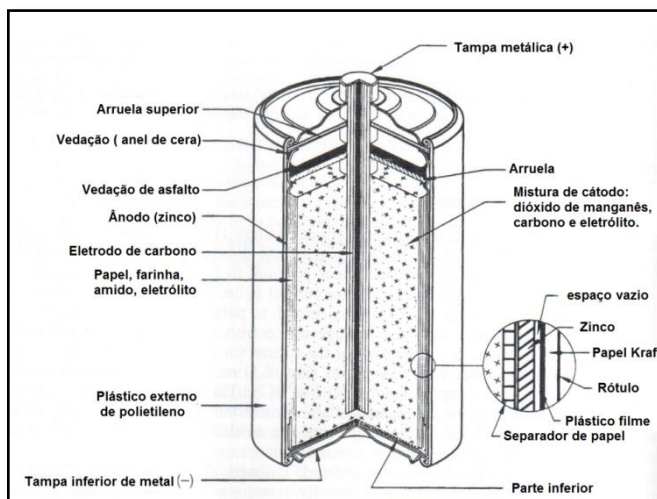


Figura 1 - Seção Transversal da pilha cilíndrica de Leclanché.



Fonte: Linden e Reddy (1995).

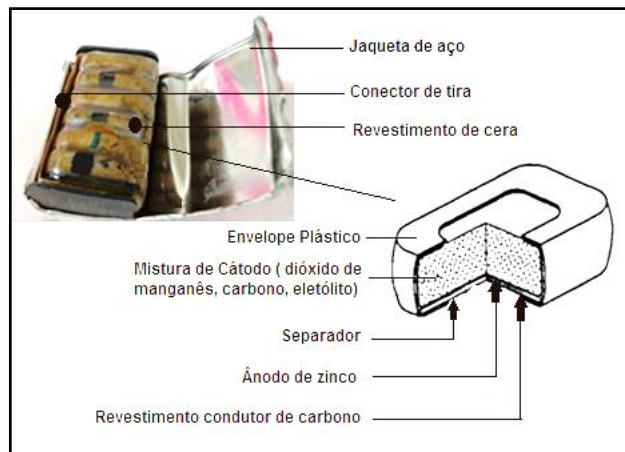
A pilha Zn-C possui como desvantagem a baixa vida útil, baixa densidade de energia por polarizar-se facilmente, aumentando assim o grau de descarga [23].

2.1.2 Pilha Zinco-Carbono (Zn-C) - Heavy Duty

Possui a mesma composição das pilhas de Zn-Carbono, porém com uma descrição como “Heavy Duty” em seus rótulos, por ser uma classe superior de pilhas de cloreto de zinco. A construção de uma pilha de Zn-C Heavy Duty, em forma retangular (Figura 2) reduz os espaços desperdiçados nos conjuntos multi-celulares, a densidade de energia utilizada nessas células planas é duas vezes maior que as células cilíndricas. Um eletrodo duplo é formado por uma chapa de zinco revestida por uma tinta condutora de carbono, este revestimento proporciona o contato elétrico com o ânodo de zinco, o que também isola o zinco a partir da célula seguinte, desempenhando a função de um coletor de cátodo, tendo assim a mesma função da haste de carbono nas pilhas cilíndricas. Tiras de contato de metal são utilizadas para fixar as extremidades da pilha, sendo que as células são encapsuladas com cera ou

plásticos. Atualmente elas são vendidas e utilizadas nas mesmas aplicações que as pilhas alcalinas que são: rádios, brinquedos, lanternas, etc. [19].

Figura 2 - Pilhas Zn-C – Heavy Duty

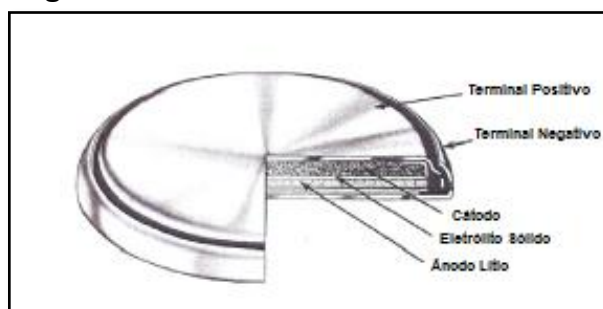


Fonte: Linden e Reddy (1995).

2.1.3 Pilha Botão de Lítio:

Pilha de formato botão de Lítio (Figura 3) é denominada de acordo com a geometria cilíndrica do produto, com menores quantidades de componentes internos, o que permite o uso em aparelhos pequenos e portáteis como aparelhos de surdez, relógios de pulso digitais, calculadoras eletrônicas [19,25].

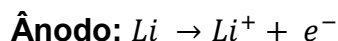
Figura 3 - Pilha Botão de Lítio



Fonte: European Portable Battery Association (2007).

A pilha botão de Lítio é composta por Li/MnO_2 . O ânodo é constituído por lítio metálico – Li, o cátodo formado por dióxido de manganês – MnO_2 . Entre o cátodo e o ânodo possui um separador (material condutivo) constituído de Carbono - C. O eletrólito presente é o hexafluorofosfato de lítio - LiPF_6 .

As reações que ocorrem são [19]:



A pilha do tipo botão apresenta em sua composição o mercúrio, um metal potencialmente tóxico [25]. Mas os perigos relativos a essa pilha com composição de Li/MnO₂ são de outra natureza como o descarte inadequado. Com as ações do tempo, ocorre a oxidação do invólucro externo, onde há a liberação de um solvente não aquoso (lítio metálico) que é inflamável e tóxico e ao entrar em contato com água ou umidade do ar, desprende calor e gás inflamável (hidrogênio) que leva a ignição do produto [25].

Uma forma adequada para o descarte de pilhas de botão Lítio seria a descarga total dessa pilha, no qual sem esse procedimento, a reciclagem se torna uma operação de risco em função da possibilidade de fogo e explosão [25].

2.2 Baterias Secundárias

Pilhas secundárias são classificadas como carregáveis, ou seja, um conjunto de pilhas interligadas em série ou paralelo, denominando-se bateria. Essas baterias representam um maior interesse devido ao grande uso em aparelhos celulares e microcomputadores portáteis [33,34].

Desde anos 90 as baterias de NiCd e NiMH foram perdendo espaço no mercado para as baterias de Li-íon por apresentar: alta densidade energética, elevada tensão, baixíssima taxa de auto descarga e facilidade de fabricação. Outra razão importante para a substituição da bateria de NiCd é devido às propriedades tóxicas do Cd, sendo que as novas tecnologias são baseadas em metais que causam um menor impacto ambiental. Além disso, elas apresentam longos ciclos de vida e são extremamente leves, permitindo que sejam projetadas para terem massa e tamanhos reduzidos, mas não funcionam apropriadamente em baixas temperaturas [33, 35,36].

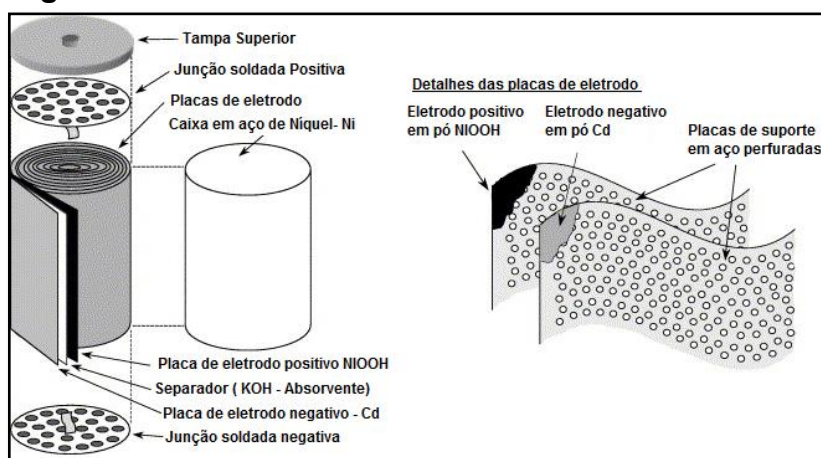
As baterias secundárias possuem em sua composição química um eletrólito constituído por hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). No processo de carga e descarga, a composição e a concentração do eletrólito não

mudam, por envolver apenas o transporte dos íons hidroxila de um eletrodo ao outro, sendo que o material do eletrodo é menos reativo com eletrólito alcalino do que com eletrólito ácido [19].

2.2.1 Baterias de Níquel – Cádmi (NiCd):

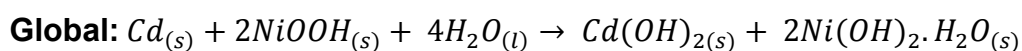
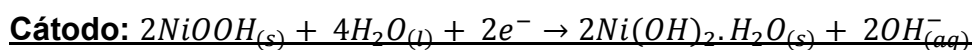
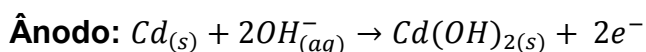
Baterias NiCd foram uma das primeiras baterias secundárias recarregáveis portáteis, proposta em 1899, pelo sueco Waldemar Junger (1869-1924), cujo sistema eletroquímico está disponível no mercado desde 1950. A bateria NiCd é composta por um ânodo constituído de cádmio metálico (Cd) que é oxidado a hidróxido de cádmio ($Cd(OH)_2$) durante o processo de descarga. O cátodo é formado por hidróxido (óxido) de níquel (III) ($NiO(OH)$) é reduzido a hidróxido de níquel (II) hidratado ($Ni(OH)_2 \cdot H_2O$). O eletrólito é a mistura de hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) (Figura 4) [37 - 39].

Figura 4 - Bateria NiCd.



Fonte: Nogueira e Margarido (2007).

As reações que ocorrem são [39]:



Entre os eletrodos, se encontra um separador, feito de poliamida, polietileno ou polipropileno, evitando assim o contato direto do cátodo com o ânodo, no qual poderia causar um curto-circuito e a inutilização da bateria [38].

A grande aplicação dessas baterias permite o uso em aparelhos eletrônicos, aparelhos sem fio como: celulares, notebooks e eletrônicos [37].

Por isso a demanda de baterias recarregáveis portáteis aumentou, gerando uma grande preocupação para os ambientalistas devido à presença do elemento tóxico cádmio, que acarreta grande impacto ambiental com a deposição no solo, o que provoca a bioacumulação do metal em animais e vegetais proveniente do descarte no lixo domiciliar após o final da vida útil, onde as baterias usadas necessitam ser devidamente tratadas antes de serem eliminadas [38,39].

Outros modelos de baterias recarregáveis foram desenvolvidos para a substituição da bateria de NiCd, dentre elas se destacam a bateria de Níquel Metal-Hidreto (NiMH) e a bateria de Lítio- íon.

2.2.2 Bateria Níquel Metal-Hidreto (NiMH):

A bateria de NiMH (livre de Cádmio) surgiu para substituir a bateria de NiCd, a principal causa é devido à toxicidade do cádmio que apresentava uma grande preocupação ambiental nos aterros sanitários e os seus efeitos para o meio ambiente [41-43].

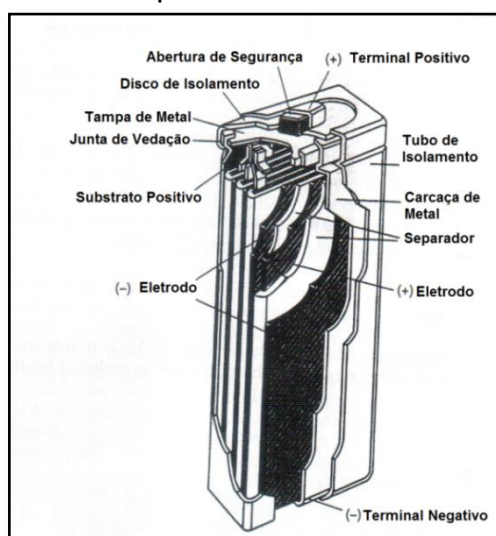
A principal diferença de uma bateria de NiMH para NiCd é o uso do hidrogênio absorvido na forma de hidreto metálico (MH) como material ativo do ânodo em vez de cádmio, o que a torna mais aceitável em termos ambientais, podendo substituir a bateria de NiCd em muitas aplicações, pois as baterias de NiMH apresentam maior desempenho com maior densidade de energia, entretanto, possuem um preço mais elevado [42-45].

As baterias NiMH (Figura 5) são compostas por dois eletrodos: o eletrodo positivo (cátodo) é constituído por uma lâmina porosa feita de uma liga à base de níquel (Ni-Fe) e de uma pasta composta por hidróxido (óxido) de níquel (NiOOH), e o eletrodo negativo (ânodo) revestido por um lâmina porosa a base de níquel (Ni-Fe) com uma rede de metal. O Eletrólito é composto por hidróxido de potássio (KOH). Entre os eletrodos há um separador que pode ser de polietileno, papelão ou polipropileno e por último um invólucro de metal a base da liga Ni-Fe [44,46].

Esse tipo de bateria depende do princípio no qual o hidrogênio pode ser armazenado na forma de hidreto metálico, no eletrodo negativo, composto por ZrNi, TiNi₂, LaNi₅ ou Ti₂Ni [43].

Estas baterias possuem alguns tipos de ligas e são nomeados como AB, AB₂, AB₅ e A₂B, assim outros elementos também estão presentes no ânodo como Mg, Fe, Cr, Al, Co, Mn e V, onde suas concentrações variam de acordo com cada tipo de bateria. [46]

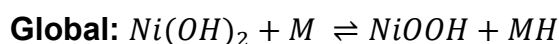
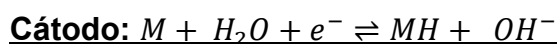
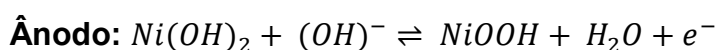
Figura 5 - Célula prismática da bateria de NiMH.



Fonte: Pingwei, Yokoyama, Itabashi, Wakui, Suzuki e Inoue (1999), Dell (2000).

A utilização da liga AB₅ domina em baterias de NiMH seladas portáteis, pois é o composto mais empregado no ânodo, onde A (formado por uma mistura de elementos terras raras) representa o elemento Lantânio - La e B representa o Níquel - Ni, as substituições de metais nessas ligas melhoram o desempenho e atuam como uma barreira para evitar a oxidação do hidreto metálico [43,46].

No processo de descarga o hidróxido (óxido) de níquel (NiOOH) é reduzido para hidróxido de níquel (Ni(OH)₂), e no processo de carga a reação é inversa. Ocorre as seguintes reações [43,44]:



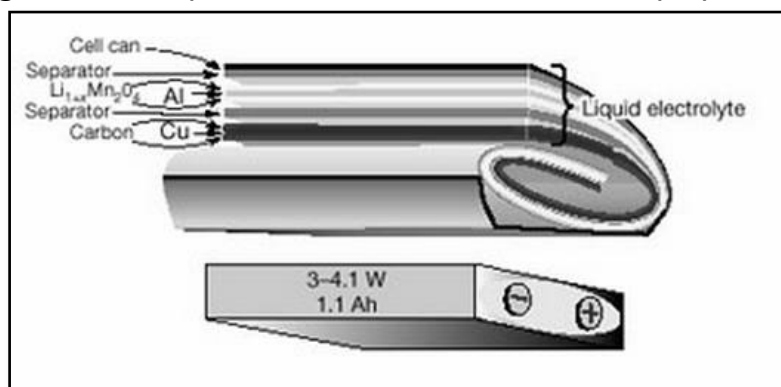
2.2.3 Baterias de Li-íon:

Apesar do custo elevado do lítio e as reservas mundiais serem limitadas, surgiu uma nova bateria recarregável onde este metal é empregado. As baterias de Li-íon surgiram para suprir a necessidade de equipamentos cada vez menores e mais leves [36].

Nas baterias de Li-íon (Figura 6) não é empregado o lítio na forma metálica e sim na forma de um material composto como: LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 . No cátodo o LiCoO_2 é depositado em uma folha de alumínio por ser termicamente mais estável que LiNiO_2 , no ânodo o Carbono - grafite (C) está depositado em uma folha de cobre e o eletrólito LiBF_6 está em contato com um solvente orgânico o carbonato de etileno e dimetil carbonato [1, 22, 36, 47, 48].

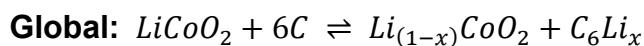
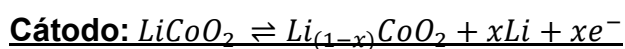
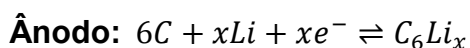
Para o isolamento entre o cátodo e o ânodo há uma película porosa (separador) de poliolefina microporosa (polietileno, polipropileno ou laminados de polietileno e de polipropileno), que proporcionam excelentes propriedades mecânicas, estabilidade química e custo aceitável [19,47].

Figura 6 - Componentes de uma bateria Li-íon tipo prismático



Fonte: Tarascon e Armand (2001).

Na bateria de Li-íon ocorrem as seguintes reações [1]:



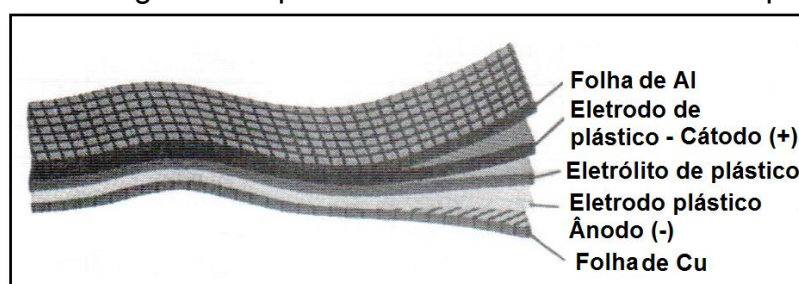
Carga

Descarga

2.2.4 Bateria Li-íon polímero:

A bateria de Li-íon fornece as características das baterias Li-íon polímero (Figura 7) na composição química para cátodo, ânodo e eletrólito, diferindo apenas no separador poroso, moldado a partir de uma pasta homogeneizada de poli-fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno - PVDF-HFP [19, 22, 47, 48]. Um plastificante auxiliar, como dibutil ftalato é incorporado na resina que permanece temporariamente no separador e / ou nas camadas do eletrodo, depois os respectivos filmes são moldados utilizando um solvente mais volátil. O plastificante também atua como um modificador de porosidade e conservante nos eletrodos e separador durante o processo [19].

Figura 7 - Diagrama esquemático de uma célula de Li-íon polímero.



Fonte: Linden e Reddy (1995).

2.3 Metais potencialmente tóxicos encontrados em baterias e pilhas.

Pilhas e baterias necessitam de uma disposição final adequada devido aos metais tóxicos presentes e diante da falta de conhecimento dos riscos que representam à saúde e ao meio ambiente. O descarte inadequado ocasiona contaminação do ar quando queimados, do solo e dos lençóis freáticos quando lixiviados e/ou dispostos como resíduo sólido comum, que será incorporado à cadeia alimentar nos seres vivos. Esses resíduos são compostos por metais como Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Arsênio (As), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Lítio (Li). Dentre esses, os metais potencialmente tóxicos que apresentam maior risco a saúde humana são: Cr, Cd, Pb, Hg, As [49-51].

Esses metais são bioacumulativos, pois quando algum desses elementos é absorvido pelo organismo humano em concentrações elevadas, causam danos a sua estrutura, penetrando nas células e alterando seu funcionamento normal, com

inibição de atividades enzimáticas. Assim a toxicidade de um metal está relacionada com a disponibilidade diante da forma química que este metal encontra-se no meio ambiente, e também pelas vias de introdução que podem ser através do ar inalado, por via oral, ou por via dérmica [51].

Os principais efeitos e riscos a saúde humana causada pelos metais potencialmente tóxicos presentes nas baterias e pilhas, estão relacionados abaixo.

Mercúrio - Hg:

Antigamente o mercúrio, um metal pesado, fazia parte da composição da maioria das pilhas e baterias. Em 1970 surgiu a grande preocupação com os perigos de descartes, o que ocasionou no desenvolvimento de novas baterias e pilhas com quantidades menores do metal. Os países desenvolvidos foram os primeiros a retirarem o mercúrio de todas as baterias domésticas convencionais, pilhas Zn-C e alcalinas. No entanto, no mundo, ainda existem pilhas que contém uma quantidade de mercúrio significativa [2,51].

O Mercúrio é o mais volátil de todos os metais, o seu vapor é altamente tóxico; o principal risco à saúde se refere na forma de vapor em difundir-se dos pulmões para a corrente sanguínea, e depois atravessa a barreira sangue-cérebro para penetrar no cérebro, ocasionando um grave dano ao sistema nervoso central, que se manifesta por dificuldades na coordenação, na visão, no sentido e no tato. Uma intoxicação aguda pode causar dermatite, congestão, distúrbios gastrintestinais (com hemorragia), lesões renais [26, 51, 52].

Cádmio - Cd:

Os compostos de cádmio usados em baterias de NiCd recarregáveis têm aumentado dramaticamente durante o século 20. Isso é preocupante, já que os produtos que contém cádmio são raramente reciclados e muitas vezes são despejados junto com o lixo doméstico. Este fato pode levar à contaminação dos solos e ao aumento da absorção de cádmio pelas plantas e legumes devido à diminuição do pH do solo, um dos efeitos de incremento é a chuva ácida [52, 53].

O cádmio pode ser encontrado na forma iônica (Cd^{2+}), ou seja, um íon comum, e a maior parte da exposição do cádmio são provenientes de alimentos contaminados como: batata, trigo, arroz, outros cereais e frutos do mar [52].

O cádmio apresenta uma toxicidade aguda, sendo a dose letal de aproximadamente 1,0 grama. Os seres humanos estão protegidos contra a exposição crônica a níveis baixos de cádmio, por uma proteína rica em enxofre metalotionéina, cuja função é regular o metabolismo do zinco, no qual ocorre uma reação de complexação com quase todo o Cd^{2+} ingerido, sendo este complexo eliminado pela urina. Se no caso a quantidade ingerida de Cd exceder a quantidade de complexação da metalotionéina, o Cd será armazenado nos fígados e rins. Os principais efeitos e riscos à saúde são: acumular-se nos rins, fígados e ossos, levando à osteoporose e problemas renais. É agente cancerígeno e teratogênico [26, 52].

Chumbo - Pb:

Atualmente a população está exposta ao chumbo proveniente de variadas fontes como: indústrias de construção, cinzas de processos de fundição, fabricação, reciclagem e venda de baterias, tintas e encanamentos de tubulação de água potável. A poeira em suspensão no ar urbano (óxido de chumbo), que se originou de partículas emitidas na combustão da gasolina com o chumbo se encontra na forma inorgânica Pb^{2+} , podendo causar danos à saúde via inalação [26, 51-53].

Parte do chumbo das emissões veiculares é absorvida pelo corpo diretamente com o ar inalado ou parte entra no nosso organismo através da ingestão de alimentos como frutas e vegetais folhosos [52].

O chumbo quando ingerido, inicialmente está presente no sangue, no qual o seu excesso ocorre à penetração nos tecidos macios como o cérebro e sistema nervoso central, causando a encefalopatia (sonolência e distúrbios mentais). Também pode causar anemia, disfunção renal, dores abdominais, problemas pulmonares, elevar a pressão arterial, além de ser teratogênico [26, 51, 52].

Arsênio- As:

A exposição ao Arsênio é dada principalmente por ingestão de alimentos e água subterrânea contaminada. Porém, uma quantidade traço desse elemento é essencial para a boa saúde do ser humano [52, 53].

O arsênio é carcinógeno se ingerido na forma As (III) inorgânico, que é mais tóxico que o As(V), embora esse último seja reduzido para o primeiro no corpo humano. A maior toxicidade do As (III) deve-se a sua capacidade de ser retido no organismo por mais tempo devido à ingestão de grandes quantidades causando sintomas gastrointestinais, distúrbios graves do sistema nervoso central e cardiovascular, sendo carcinógeno (fígado, rim e pulmão), eventualmente levando à morte. Em sobreviventes, depressão da medula óssea, hemólise, hepatomegalia, melanose, polineuropatia e encefalopatia podem ser observadas. [52, 53].

Cromo-Cr:

É um metal essencial, quando em traços, mas também é um perigoso carcinógeno. A carcinogenicidade esta associada ao estado de oxidação do cromo mais elevado Cr (IV) [54].

Uma das principais fontes de cromo do ambiente é devido à poluição por cromato resultante de derramamentos e resíduos de banhos de galvanoplastias, emissão de cromato diante de torres de refrigeração onde é usado como inibidor de corrosão e curtumes [54].

2.4 Regulamentação e reciclagem de baterias e pilhas

Os regulamentos devem ser interpretados no sentido de minimizar os riscos ao meio ambiente adotando procedimentos técnicos de coleta, recebimento, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final de acordo com a legislação vigente [1,55].

Serão descritos os regulamentos em vigor em relação às legislações nacionais e internacionais.

2.4.1 Legislação Nacional:

- Resolução do CONAMA nº401 [55]

O Brasil foi o primeiro país da América Latina a regulamentar o descarte de baterias. Através da Resolução do CONAMA nº401 de 4 de novembro de 2008, que revoga a Resolução CONAMA nº257/99 [2, 55].

O regulamento do CONAMA estabelece o limite máximo de chumbo, cádmio e mercúrio para baterias e pilhas comercializadas no Brasil, e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado.

Os teores máximos de metais tóxicos permitidos em pilhas e baterias do tipo portátil, botão e miniatura (zinco-manganês e alcalino manganês) devem conter:

- Até 0,0005% em peso de mercúrio
- Até 0,002% em peso de cádmio
- Traços de até 0,1% em peso de chumbo.

Fabricantes e estabelecimentos que comercializam baterias e pilhas devem receber dos consumidores, após o uso, por meio de pontos de recolhimento, para serem reciclados, tratados ou eliminados de uma forma ambientalmente segura [35, 55]. Mas essa medida, embora necessária e em vigor, mostra-se insuficiente para solucionar, na prática, o problema do descarte inadequado desses resíduos, no intuito de inserir todas as baterias e pilhas existentes.

A disposição final adequada para baterias e pilhas de uso domésticas contendo resíduos perigosos deve ser descartada no aterro sanitário, onde o recolhimento de pilhas usadas pode ser feito, separando-as a partir de resíduos domésticos. Infelizmente, o sistema de coleta é ainda ineficiente, porque muitas vezes, essa tarefa não é viável devido a problemas educacionais e preocupações econômicas [35].

- ABNT NBR 10.004/2004 “Resíduos Sólidos – Classificação” [56]

Tem como objetivo a identificação de um processo ou uma atividade que deu origem ao resíduo, bem como seus constituintes e suas características, quando

comparados em uma listagem de resíduos e substâncias que causam o impacto à saúde e ao meio ambiente, na referida norma [56].

Baterias e pilhas apresentam características de periculosidade de resíduo, diante da toxicidade, classificando-as como resíduos perigosos (classe I) de acordo com o anexo C e F da NBR 10.004/2004 [56]. Os parâmetros inorgânicos de interesse neste trabalho, contidos no anexo 1, estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração - Limite máximo no extrato lixiviado de alguns parâmetros inorgânicos:

Parâmetro	Limite máximo no lixiviado mg L⁻¹
Cádmio	0,5
Chumbo	1,0
Cromo Total	5,0
Mercurio	0,1

Fonte: Associação Brasileira de Normas técnicas- ABNT (2004).

- ABNT NBR 10.005/2004 – Procedimentos para a obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos [57]

De acordo com a NBR 10.005/2004, que mostra como realizar os “Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos”, onde a lixiviação é um processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator [57].

É possível classificar o resíduo diante dos resultados obtidos pelo procedimento para a obtenção do extrato lixiviado, e comparar os valores constantes do anexo F da NBR 10.004/2004 onde se encontra a Concentração - Limite máximo do extrato obtido no ensaio de lixiviação [57].

- Política Nacional dos Resíduos Sólidos- PNRS [58]

A Lei Federal nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), dispõem os princípios, objetivos e instrumentos para o gerenciamento de resíduos sólidos, determinando um planejamento de ações para empresas geradoras, estados e municípios [1,58].

O principal instrumento da PNRS é a prevenção e redução da geração de resíduos, com propostas de um consumo sustentável, aumento da reciclagem e a reutilização de resíduos sólidos, a fim de obter uma destinação ambientalmente adequada. Assim, institui aos geradores e consumidores, uma série de responsabilidades para as indústrias, caracterizada por um conjunto de ações, procedimentos e meios para coletar e devolver os resíduos para as empresas geradoras, obtendo o reaproveitamento em seu ciclo de vida ou outros ciclos produtivos desde a geração e a destinação dos resíduos por ela gerados, sendo decorrente do manejo inadequado dos resíduos sólidos [58,59].

A logística reversa é prioritária para resíduos como: agrotóxicos, baterias, pilhas, pneus e outros como previsto no art. 33 da referida lei [58].

Foram estabelecidos prazos ou limites temporais para algumas ações, tais como a eliminação de lixões e a consequente disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos até 2014. Com a criação de metas que estabelecem instrumentos para planejamento a nível nacional, estadual, microrregional, intermunicipal, metropolitano e municipal, que elaborem seus planos de gerenciamento de resíduos sólidos [58].

No que se refere a rejeitos se denomina como resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada. Com isso os rejeitos deverão ser encaminhados aos aterros sanitários [58].

2.4.2 Legislação Internacional

As legislações específicas para baterias e pilhas se iniciaram em 1990, e teve como foco principal a contenção de mercúrio nas pilhas alcalinas e secas, tipo botão e baterias NiCd [2].

- **União Européia**

Na Europa, a Directiva Européia 2006/66/CE de 6 de Setembro de 2006, que revoga a Directiva Européia 91/157/CE de 18 de Março de 1991, tem como principal objetivo minimizar os impactos negativos de baterias e pilhas sobre o meio

ambiente, contribuindo para a proteção, a preservação e a melhoria da qualidade do ambiente, estabelecendo limites para a quantidade de substâncias perigosas, proibindo pilhas e baterias que contenham teores de metais acima de [10,35]:

- 0,0005% em peso de mercúrio
- 0,002% em peso de cádmio
- 0,004% em peso de chumbo

Determinando metas de coleta aos Estados-Membros: 25% até setembro de 2012 e 45% até setembro de 2016. Pilhas-botão e baterias compostas por pilhas-botão com teor de mercúrio não superior a 2% em peso não são abrangidas por esta proibição [9].

Directiva 2002/96/CE de 27 de janeiro de 2003 – Relativa aos Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) tem como objetivo a prevenção de equipamentos elétricos eletrônicos, a reutilização, reciclagem e outras formas de valorização desses resíduos, de modo a reduzir a quantidade de resíduos a eliminar. A Directiva nos mostra quais os equipamentos pertencentes à categoria REEE em seu anexo I, no qual os telefones celulares se enquadram em equipamentos informáticos e de telecomunicações [8].

A referida Directiva, em seu anexo III mostra os tipos de componentes que devem ser retirados dos REEE, e recolhidos separadamente, dentre eles as baterias e pilhas, estão neste anexo [8].

De acordo com o decreto alemão de 27 de março de 1998, que nos diz sobre a coleta e descarte de baterias e acumuladores usados (BattV) independentemente do seu sistema eletroquímico e teor de substância perigosa, baterias usadas já não podem ser descartadas no lixo doméstico e os usuários finais devem devolver as pilhas usadas para o comércio ou para os municípios. Usuários industriais podem entregar as baterias usadas diretamente para o sistema de coleta. Assim os distribuidores, utilizadores industriais e municípios com caixas de coleta adequados devem ter de volta as pilhas recolhidas portáteis gratuitamente. Como resultado disto, Duracell, Panasonic, Philips, Energizer, Saft, Sanyo, Sony, Varta e Associação dos Fabricantes Alemães elétricos e eletrônicos criaram uma Fundação do Sistema de Coleta de Bateria comum - GRS Batterien, como uma organização sem fins lucrativos. O Senado da Cidade Livre e Hanseática de Hamburgo aprovou a fundação em maio de 1998. Usuários do GRS pagam uma contribuição para os custos de eliminação de resíduos para as baterias comercializadas por eles na

Alemanha. A fundação fornece para os distribuidores e municípios, bem como usuários comerciais e industriais, a coleta adequada e recipiente para o transporte gratuito, organizando a classificação e eliminação em conformidade com o Decreto Bateria Alemã [35].

- **Estados Unidos da América**

A legislação específica para pilhas e baterias aplicada a todos os estados dos EUA, passou a vigorar a partir de 1996 (Mercury- Containing and Rechargeable Battery Management Act) (USEPA) [29].

A legislação tem como objetivo a eliminação do uso de mercúrio nas pilhas, incentivar a reciclagem das baterias NiCd e das baterias recarregáveis seladas de chumbo-ácido (SSLA) e prevê uma recolha eficiente, reciclagem ou o descarte adequado de baterias de NiCd recarregáveis usadas. A quantidade de mercúrio permitida nas pilhas botão (alcalina - manganês) deve ser de 25 miligramas de mercúrio por célula botão [29].

2.5 Técnicas espectrométricas

2.5.1 – Espectrometria de Absorção Atômica em Chama- FAAS

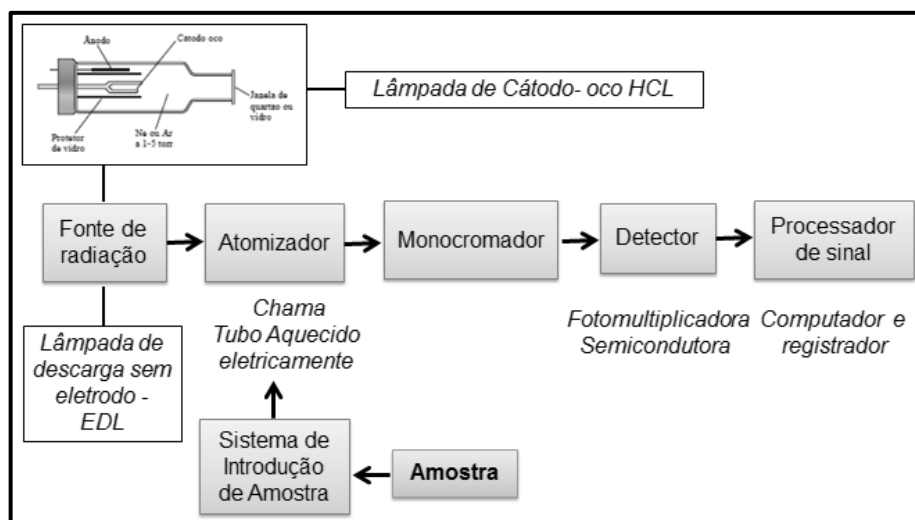
A técnica de FAAS se baseia na medida da absorção da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental gerados em uma chama com temperatura inferior a 3000K [60].

A fonte de radiação gera um feixe com potência radiante para facilitar a detecção e as medidas. O tipo de fonte de linha emite um pequeno número de linhas e abrange uma faixa limitada de comprimento de onda [61].

As mais importantes fontes de linha para o método de absorção atômica são: lâmpadas de cátodo oco (HCL) e lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL), pois as linhas são muito estreitas e as energias de transição eletrônica são únicas para cada elemento [61]. A lâmpada de cátodo oco (HCL) consiste em um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico apoiado em um tubo de vidro que contém gás inerte (neônio ou argônio). O material do cátodo é feito com o metal a ser analisado [61].

O instrumento para FAAS (Figura 8) consiste em: uma fonte de radiação, um sistema de introdução da amostra, o atomizador no qual ocorre o processo de atomização, um seletor de comprimento de onda (monocromador), um detector do sinal, ou seja, um fotomultiplicador que converte o sinal luminoso (fótons) em sinal elétrico, um processador de sinal e um dispositivo de saída.

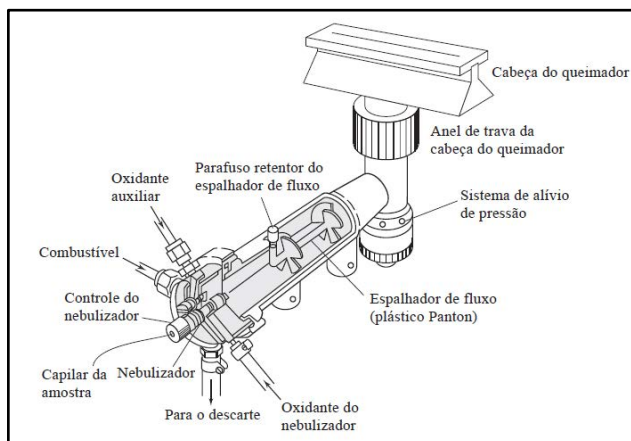
Figura 8 - Diagrama em blocos dos componentes do espectrômetro de absorção atômica.



Fonte: Skoog, West, Holler, Stanley e Crouch (2007).

O sistema de introdução de amostra possui um nebulizador (Figura 9) que converte a solução da amostra em um jato spray ou névoa que é introduzida no queimador. No queimador (Figura 9), o aerossol formado pelo fluxo oxidante, é misturado com o combustível e passa por uma série de defletores que removem todas as gotículas maiores, e são drenadas por um descarte. O aerossol, o oxidante e o combustível, são queimados em uma fenda do queimador, no qual ocorre o processo de atomização. No processo de atomização, a amostra é convertida em átomos na fase gasosa, por um queimador de fluxo laminar (Figura 9) que produz uma chama relativamente estática e comprimento longo para maximizar a absorção. A chama possui uma altura de 5 cm a 10 cm [61].

Figura 9 - Queimador de fluxo laminar empregado em espectrometria de absorção atômica.



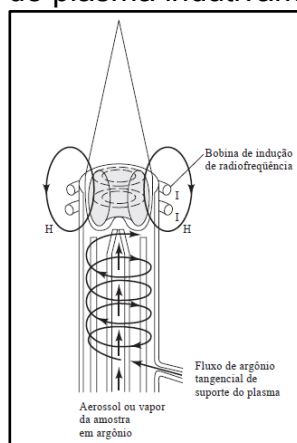
Fonte: Skoog, West, Holler, Standley e Crouch (2007).

A FAAS é uma técnica monoelementar, com limite de detecção na ordem de mg L^{-1} , onde é realizada a determinação de poucos elementos em um grande número de amostras. É uma técnica de fácil operação e com custo relativamente reduzido. Há alguns fatores que afetam negativamente a técnica, pois cerca de 90% da amostra introduzida é perdida devido ao ineficiente processo de nebulização e o tempo médio de residência dos átomos gasosos na região de observação é baixo [63].

2.5.2 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP OES

A ICP OES é uma técnica multielementar, capaz de determinar mais de 70 elementos em uma única análise [63]. O princípio da técnica se baseia na excitação de elementos em um plasma de argônio (Figura 10). A energia do plasma é usada para converter os átomos e as moléculas em um estado excitado. As espécies excitadas retornam ao estado fundamental, emitindo fótons que são medidos por um sistema de detecção [62, 64].

Figura 10 - Fonte de plasma indutivamente acoplado.

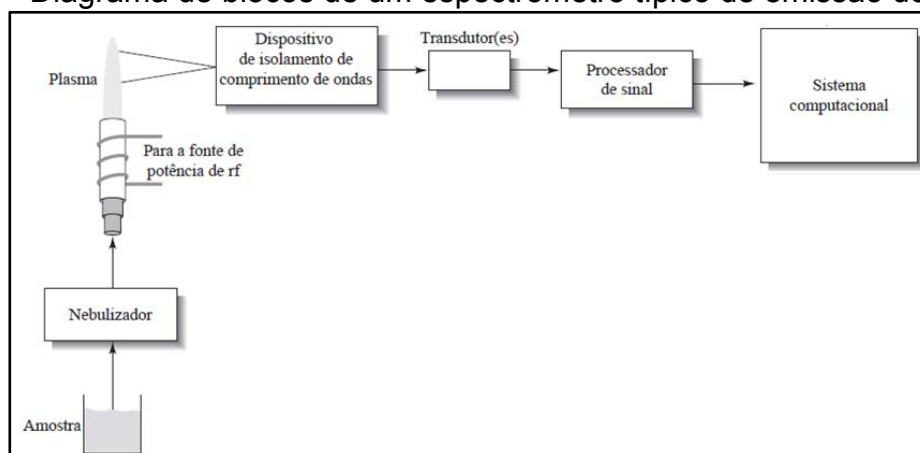


Fonte: Holler, Skoog e Crouch (2009).

A fonte de plasma indutivamente acoplado – ICP (Figura 10), chamado de tocha consiste em três tubos de quartzos concêntricos, no qual passa um fluxo de gás argônio, este um gás parcialmente ionizado constituído por elétrons, íons e partículas neutras. A parte superior deste tubo é circundada por uma bobina de indução resfriada com água, que é governada por um gerador de radiofrequência de frequência de 27 ou 40 MHz. A ionização do argônio que flui na tocha é iniciada por uma centelha de bobina tesla, onde campos elétricos e magnéticos são formados e interagem entre si, fazendo com que os íons de argônio e os elétrons, se colidam até atingirem um equilíbrio dinâmico para a estabilização do plasma. O plasma atinge temperaturas que variam entre 5000 e 8000 K [61].

Os componentes do ICP OES consistem em praticamente no mesmo diagrama de blocos dos espectrômetros de absorção atômica, exceto que o plasma substitui a chama, como pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Diagrama de blocos de um espectrômetro típico de emissão de ICP



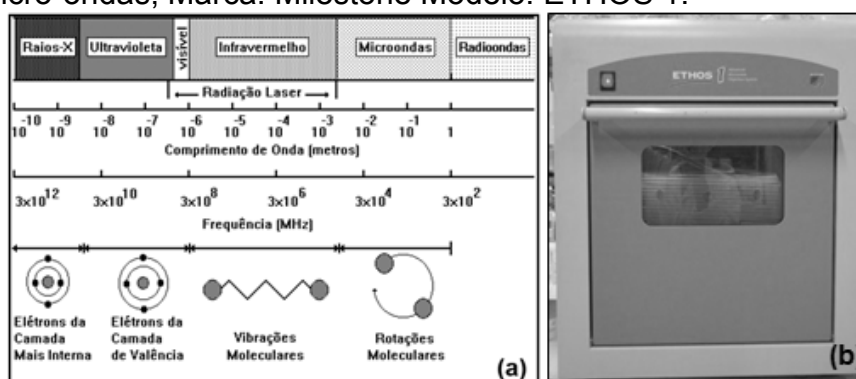
Fonte: Skoog, West, Holler, Standley e Crouch (2007).

A técnica pode ser empregada com configuração radial ou configuração axial, com implicações sobre a sensibilidade e seletividade. Dependendo do arranjo instrumental, os limites de detecção podem ser da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, porém determinações na faixa de mg L^{-1} são mais frequentes [63].

2.6 Digestão da amostra assistida por radiação micro-ondas

Um dos marcos no desenvolvimento de estratégias de preparo de amostras tem sido a evolução das tecnologias de micro-ondas, após 1980 [65]. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas e cobrem uma faixa de frequência no espectro eletromagnético de variam de 300 a 300.000 MHz (Figura 12), sendo a frequência 2450 ± 13 a mais comum, utilizados nos fornos micro-ondas caseiros. A energia que um sistema de micro-ondas irradia é de 600-700 W [18].

Figura 12- (a) Representação do espectro eletromagnético, (b) Fotografia digital do Forno de Micro-ondas, Marca: Milestone Modelo: ETHOS 1.



Fonte: (a)Nogueira, Flores, Krug, Knapp, Nóbrega e Barin (2008). (b) próprio autor.

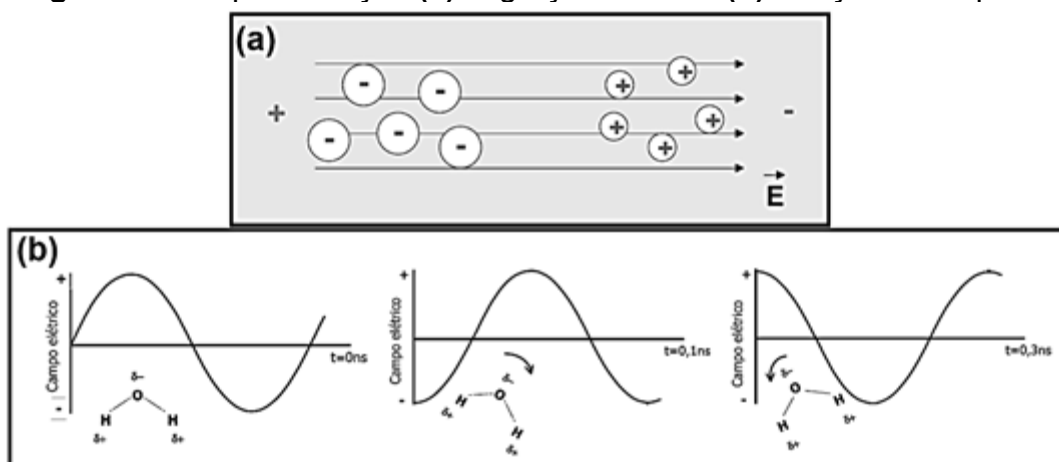
A energia de micro-ondas é uma radiação eletromagnética não ionizante, que provoca o movimento das espécies em solução pela migração de íons ou rotações de dipolos, causado pelo elevado número de vezes que o campo eletromagnético se alterna [13]. O aquecimento é decorrente de dois mecanismos:

Migração dos íons: é um movimento de íons dissolvidos no interior da solução da amostra, causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo elétrico oscilante das micro-ondas (Figura 13). Com o deslocamento dos íons produz-se um fluxo de corrente, cujo movimento sofre resistência causada por outras espécies com fluxo oposto ao deslocamento. Com essa resistência

produzem-se perdas, ou seja, produção de calor, onde provoca o aumento da temperatura, ao redor de cada íon que migra. E assim, o movimento dos íons aumenta à medida que a temperatura também aumenta [18].

Rotação de Dipolos: é o efeito que o campo elétrico oscilante das micro-ondas causa as moléculas das amostras, que possuem momento dipolar induzido ou permanente (Figura 13). Ao estabelecer um campo elétrico, as moléculas dipolares se alinham com os polos deste campo elétrico. Então como as ondas eletromagnéticas geram campo elétrico positivo e negativo alternado, provocam assim uma desordem e agitação nas moléculas dipolares, transformando em calor a energia absorvida para o realinhamento das moléculas [18].

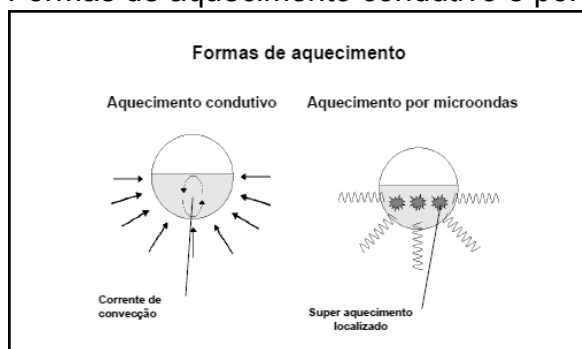
Figura 13 - Representação (a) migração iônica e (b) rotação dos dipolos:



Fonte: Nogueira, Flores, Krug, Knapp, Nóbrega e Barin (2008).

A diferença entre um modo convencional de aquecimento empregado no preparo da amostra para a digestão de amostras assistida por radiação micro-ondas se deve aos vários mecanismos pelos quais a energia é transferida para as moléculas de solução pelos dois métodos a seguir [62]:

- Método convencional: a transferência de calor ocorre por condução.
- Micro-ondas: a energia é transferida diretamente para todas as moléculas da solução, sem aquecimento do frasco (Figura 14).

Figura 14 - Formas de aquecimento condutivo e por micro-ondas

Fonte : Nogueira, Flores, Krug, Knapp, Nóbrega e Barin (2008).

Os frascos utilizados para realizar a digestão, devem ser transparentes às micro-ondas para que as mesmas sejam absorvidas pela solução do meio reacional. Os materiais mais empregados para a confecção dos frascos são: PTFE (Teflon), PFA (perfluoroalcoxi) e TFM (PTFE quimicamente modificado), que são construídos com materiais de baixa perda, transparentes às micro-ondas, termicamente estáveis e resistentes ao ataque químico pelos vários ácidos empregados na decomposição. Os frascos mais utilizados são os de teflon, quartzo ou vidro [18,62].

3 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver métodos analíticos para determinar metais potencialmente tóxicos presentes em baterias e pilhas por espectrometria de absorção/emissão atômica, através de ensaios de lixiviação e digestão total de amostra assistida por radiação micro-ondas. Além disso, determinar e avaliar a estabilidade química dos resíduos, quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de imobilização de contaminantes inorgânicos.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e métodos

A primeira etapa deste trabalho consistiu na coleta do material e a sua classificação. Em seguida, as amostras, foram preparadas empregando ensaios de lixiviação seguindo a norma NBR 10.004/2004 e NBR 10.005/2004, para avaliar o grau de periculosidade dos resíduos. Na sequência promoveu-se a mineralização ácida das amostras por digestão assistida por radiação micro-ondas. As amostras digeridas e lixiviadas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES).

4.1.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes químicos utilizados nos ensaios de lixiviação foram de alto grau de pureza analítica e o preparo das soluções de extração n° 1 e n° 2 foram realizados de acordo com a NBR- 10.005/2004. As soluções foram preparadas utilizando água desionizada e purificada em sistema purificador de água GEHAKA com condutividade de 0,35 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Foram verificados os valores de pH de cada uma das soluções de extração n° 1 e n° 2 com o uso do papel tornassol (Vetec), pHmetro bancada com eletrodo Ag/AgCl (MS – Tecnopon Equip. Especiais).

Para as curvas de calibração foram utilizados água ultra-pura (resistividade 18,3 $\text{M}\Omega \text{ cm}$) obtida pelo sistema Mega Purity e ácido nítrico destilado em sistema sub-boiling.

As soluções padrões, para a curva de calibração para análise de FAAS e ICP OES foram preparadas a partir de diluições das ampolas de sais dos elementos (Cr, Cd, Hg, Ni, Pb e As Tritisol, Merck), com ácido nítrico destilado 1% v/v (Merck).

Todas as vidrarias e frascos utilizados foram lavados com água e detergente neutro e, posteriormente, mergulhados em solução 10% v/v ácido nítrico por 24h e enxaguados com água desionizada antes do uso.

4.2 Equipamentos

Para a caracterização do material ativo (cátodo + ânodo + eletrólito) foram utilizados os equipamentos descritos a seguir.

a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca ZEISS modelo EVO LS15, com feixe de elétron de 10 e 20 kV e ainda com o acoplamento de um Oxford Instruments INCAX-act para análise de energia dispersiva de raios-X.

O material ativo das amostras de baterias e pilhas (em pó, sem tratamento térmico) foi fixado no suporte de amostra em uma fita dupla-face de carbono. Por não ser condutor, o material ativo das amostras receberam uma cobertura muito fina de um material condutor. Para isso foi utilizado o metalizador da marca Quorum modelo Q150 TE, por películas delgadas de ouro, no qual o objetivo dessa camada de ouro depositada sobre a amostra visa apenas tornar as amostras condutoras, resultando assim em uma imagem com boa resolução no MEV.

As imagens foram realizadas com um aumento de 100x, 1000x e 5000x, para todas as amostras e foram analisadas por meio do programa Image J, para a obtenção do tamanho médio das partículas, realizado por contagem manual.

As análises por EDS foram realizadas em diferentes regiões e em um ponto específico na amostra, no qual foi determinada a composição química do material ativo, para diferentes tipos de baterias e pilhas.

b) Difratometria de raios X (DRX)

O difratômetro de raios X (SHIMADZU- XDR- 6000- LABX) empregando radiação $K\alpha$ -Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com os seguintes parâmetros: velocidade de $1^\circ/\text{minuto}$, intervalo de leitura $0,02^\circ$ e com intervalo de angulação 2θ entre 5° e 80° , foi utilizado para a caracterização do material. Os difratogramas foram analisados usando o programa X'Pert HighScore, da Philips Analytical B.V., 2001.

Para realizar o preparo da amostra, ou seja, cada amostra (material ativo) das baterias e pilhas, foram colocados no porta amostra de quartzo com a ajuda de uma lâmina de vidro para uniformizar o pó. Em alguns casos, pelo fato de ser higroscópica, as amostras foram aquecidas em estufa a 110°C (Tabela 2), com variações no tempo de secagem, para ser possível a sua fixação no porta amostra. Após o aquecimento, as amostras foram transferidas a um dessecador, para posterior resfriamento e em seguida, colocadas novamente no porta amostra de quartzo para análise.

Tabela 2 - Tempo de aquecimento do material ativo das baterias e pilhas em estufa a 110°C.

Amostra	Tempo (minutos)
Bateria de Li-íon	30
Bateria de NiMH	45
Pilha Zn-C	30
Pilha Zn- C Heavy Duty	20
Pilha Botão Li-íon	40

Fonte: Próprio autor.

Para as análises químicas quantitativas do material ativo das baterias e pilhas foram utilizados os equipamentos descritos abaixo.

c) Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

O espectrômetro da marca Perkin-Elmer (modelo Optima 3000 DV), equipado com detector de estado sólido segmentado (SCD, do inglês Segmented Array Charge Coupled Device), fonte de rádio frequência de 40 MHz, bomba peristáltica, nebulizador crossflow acoplado a uma câmara de nebulização duplo-passo do tipo Scott e tocha de quartzo desmontável com diâmetro interno de 2 mm. Gás de purga (N₂) foi utilizado perpendicularmente ao plasma de modo a remover a região de menor temperatura. O equipamento foi operado na configuração (axial ou radial) para todos os analitos, Argônio puro (99,996%, White Martins) foi utilizado nas medidas analíticas. Os sinais analíticos obtidos em ICP OES foram expressos em

intensidade de emissão (área do pico). Os parâmetros operacionais utilizados no equipamento são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros operacionais para a determinação de metais potencialmente tóxicos Cr, Cd, Ni, Hg, Pb e As, por ICP OES.

Parâmetro	Valor
Fonte de radio frequência (MHz)	40
Potência (W)	1300
Vazão de nebulização (L min ⁻¹)	0,8
Vazão do argônio auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Vazão de argônio (L min ⁻¹)	15
Vazão de aspiração da amostra (L min ⁻¹)	1,0
Tempo de <i>delay</i> (s)	30
Linhas de Emissão/nm*	Cr 205.560 (II)
	Cr 206.149 (II)
	Cd 214.440 (II)
	Cd 226.502 (II)
	Ni 232.003 (I)
	Ni 231.604 (II)
	Hg 253.652 (II)
	Hg 194.168 (I)
	Pb 220.353 (II)
	Pb 217.000 (I)
	As 188.979 (I)
	As 193.696 (I)

(I) Linhas Atômicas; (II) Linhas Iônicas

Fonte: Próprio autor.

d) Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

Foi utilizado o FAAS da marca: Varian, modelo: Spectra AA-55B. A fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de cátodo oco HCL (Varian). Os parâmetros operacionais para a realização das medidas analíticas para os analitos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS/Varian).

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Gás
Cromo	357,90	Acetileno
Chumbo	217,00	Acetileno
Cádmio	228,80	Acetileno
Níquel	232,00	Acetileno

Fonte: Próprio autor.

e) Forno de micro-ondas:

Para o tratamento das amostras foi utilizado um forno micro-ondas da Milestone (modelo ETHOS 1 – Figura 12(b)) equipado com frascos de Teflon®, fechados de alta pressão e sensores para o monitoramento da temperatura e da pressão, onde foram realizadas as digestões das amostras.

4.3 PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA

4.3.1 Coleta do Material

Baterias e pilhas foram coletadas por meio de pontos de descarte no Departamento da Engenharia Mecânica da FEIS/UNESP/Ilha Solteira - SP, e também por doação de consumidores, no qual não sabiam o destino correto do resíduo na cidade de Rio Verde - GO e doação do descarte de uma loja de eletrônica, localizado na cidade de Ilha Solteira – SP.

Não serão fornecidas informações do material em relação ao nome do fabricante.

4.3.2 Amostras e Classificação do Material

As baterias e pilhas coletadas achavam-se descarregadas (voltagem desprezível) e foram separadas e classificadas conforme tipo, origem e uso. As informações sobre as amostras estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Amostras de baterias e pilhas investigadas.

Amostra	Tipo	Origem	Usos	Quantidades analisadas
1	Bateria Li-íon	Coréia	Aparelho Celular	1
2	Bateria Li-íon Polímero	Coréia	Aparelho Celular	1
3	Bateria NiCd	China	Telefone sem fio	1
4	Bateria NiMH	Japão	Aparelho Celular	1
5	Pilha Zn-C	China	Controle (diversos)	3
6	Pilha Zn-C Heavy Duty	China	Multi-uso	1
7	Pilha Botão Lítio	Japão	Controle (diversos)	4

Fonte: Próprio autor

4.3.3 Desmantelamento das amostras de baterias e pilhas.

As baterias foram desmanteladas manualmente e seus componentes foram separados, classificados e pesados.

A abertura das amostras foi realizada em capela de exaustão, com o auxílio de alicates e outros materiais de segurança adequados como: luvas, jaleco, óculos de segurança, máscaras com dois filtros para gases e vapores.

Para algumas amostras (baterias Li-íon, Li-íon polímero, NiCd, NiMH e pilhas Zn-C) foram necessários à remoção prévia da parte plástica para posteriormente realizar a abertura da carcaça metálica. Para as demais amostras, como a pilha de Zn-C Heavy Duty e a pilha botão de lítio, foram realizadas a abertura da carcaça metálica.

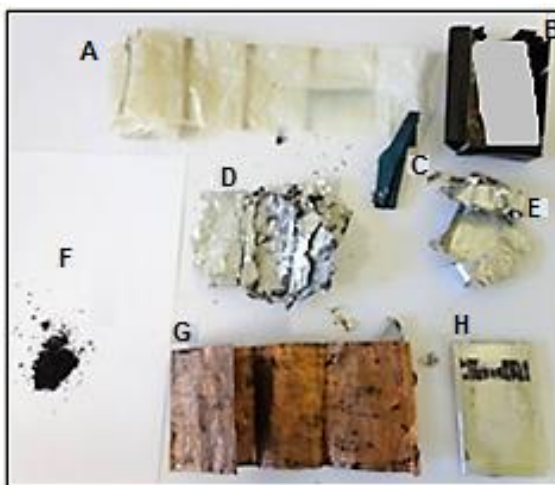
Seus principais componentes como carcaça metálica, plástico interno, plástico externo, papel, circuito externo, folha de alumínio (suporte do ânodo) e folha de cobre (suporte de cátodo) foram separados manualmente. Para as análises foram utilizados os componentes em pó (cátodo + ânodo + eletrólito) correspondente ao “material ativo”, em seguida o pó foi macerado em almofariz e pistilo.

As figuras de 15 a 21 mostram os componentes das baterias e pilhas no qual foi realizado o procedimento de desmantelamento manual.

■ Amostra 1 – Bateria de Lítio- íon

Após a abertura da bateria (Figura 15), o cátodo (folha de cobre) e o ânodo (folha de alumínio) foi submetido à raspagem para a separação do pó, ou seja, material ativo (cátodo + ânodo).

Figura 15 - Componentes de uma bateria de Li-íon: **A**- Separador plástico; **B**- Plástico externo; **C**- Circuitos externos; **D**- Folha de Alumínio- suporte do ânodo- Al; **E**- Carcaça metálica; **F**- Material ativo; **G**- Folha de Cobre – suporte do cátodo; **H**- Blindagem de aço.



Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 2: Bateria Lítio-íon Polímero

A bateria (Figura 16) apresentou somente uma célula, onde foi observado nos componentes que entre a folha de alumínio (cátodo) e a folha de cobre (ânodo), temos um separador polimérico condutor de íons lítio. O material ativo foi obtido raspando as folhas de alumínio e cobre.

Figura 16 - Componentes de uma Bateria de Li- íon polímero: **A**- Material ativo; **B**- Coletor de carga Cátodo (folha de Alumínio); **C**- Plástico externo; **D**- Blindagem; **E**- Coletor de carga ânodo (folha de cobre); **F**- Separador de plástico.

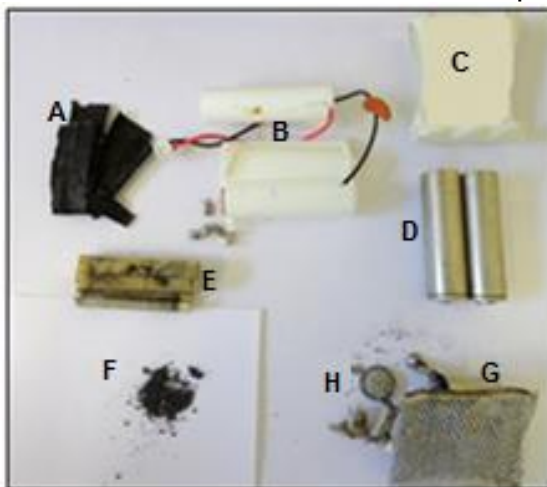


Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 3: Bateria de NiCd

Após a abertura da bateria (Figura 17), o material ativo foi obtido raspando a tela metálica de níquel, onde se concentra o cátodo e o ânodo. A pasta eletrolítica foi analisada separadamente.

Figura 17 - Componentes de uma Bateria de NiCd: **A-** Pasta eletrolítica **B-** Invólucro de plástico; **C-** Plástico externo; **D-** Blindagem de aço; **E-** Separador ânodo-cátodo (poliamida) **F-** Material ativo; **G-** Tela metálica de níquel; **H** – Circuito externo.

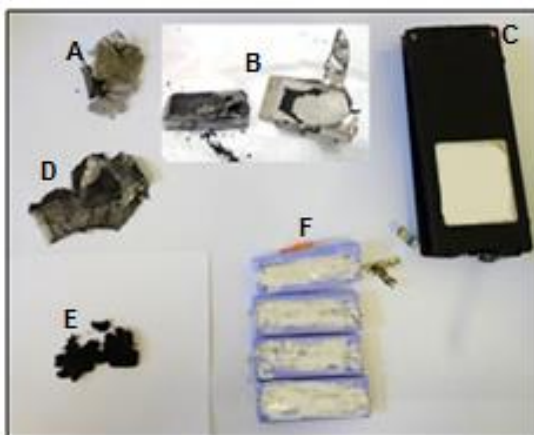


Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 4: Bateria de NiMH

Para o desmantelamento desta bateria (Figura 18) houve uma grande dificuldade para abertura da blindagem metálica o que dificultou a retirada da tela metálica inteira.

Figura 18 - Componentes de uma Bateria de NiMH: **A-** Tela metálica **B-** Carcaça metálica e cátodo + ânodo; **C-** Plástico externo; **D-** Separador; **E-** Material ativo **F-** Células que compõem a bateria e circuito externo.

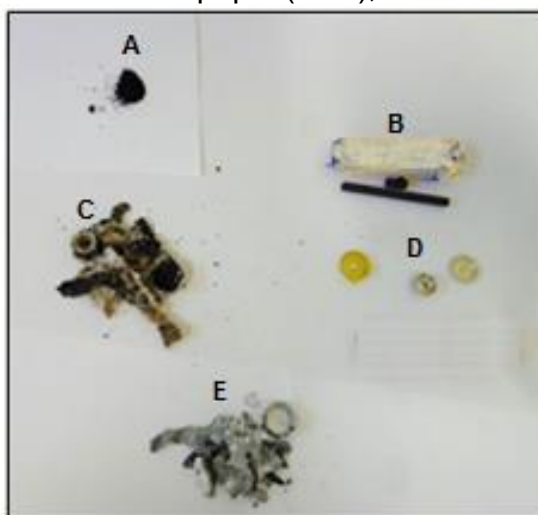


Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 5: Pilha Zn- C

Na abertura da bateria (Figura 19), foi observado que a pilha estava estufada, o que dificultou a retirada do invólucro de papel (kraft) da pilha. Mas o material ativo foi separado facilmente.

Figura 19 - Componentes de uma Pilha Zn-C: **A-** Material ativo **B-** Plástico externo e bastão de carbono; **C-** Invólucros de papel (kraft); **D-** Arruelas; **E-** Parte metálica.

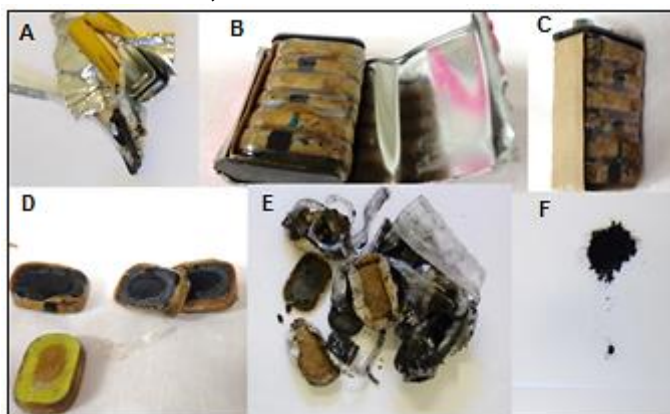


Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 6: Bateria Zn-C Heavy Duty

Após a abertura da bateria (Figura 20), o cátodo e ânodo foram separados das células que compõem a bateria, obtendo o material ativo (cátodo + ânodo) em pó.

Figura 20 - Componentes de uma Pilha Zn-C Heavy Duty: **A**- Carcaça metálica **B**- Pilha Aberta **C**- Material ativo com a fita isolante; **D**- Células que compõem a bateria **E**- Cátodo e ânodo desmontados; **F**- Material ativo.

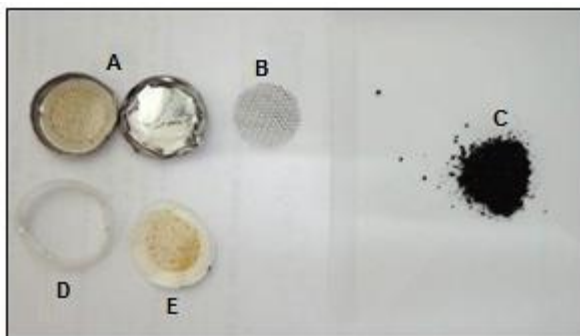


Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 7: Pilha Botão de Lítio.

Após a abertura da pilha (Figura 21), o material ativo foi retirado da tela (separador).

Figura 21 - Componentes de uma pilha botão de lítio: **A**- Invólucro de aço; **B**- separador (tela); **C**- Material ativo; **D**- Anel de vedação nylon; **E**- Separador de papel.



Fonte: Próprio autor.

Diante da separação de cada componente das amostras de baterias e pilhas, foi possível caracterizar e quantificar os metais potencialmente tóxicos presentes no material ativo em pó.

4.4 Preparo da amostra

Os diferentes procedimentos empregados no preparo das amostras estão descritos a seguir.

4.4.1 Ensaio de Lixiviação

Para identificar os metais potencialmente tóxicos presentes nas amostras de baterias e pilhas, foi realizado o ensaio de lixiviação de acordo com a ABNT NBR 10.005/2004.

A quantidade de material ativo utilizada para realizar os procedimentos de determinação da solução extratora e para o ensaio de lixiviação foi menor do que a estabelecida pela norma, devido a cada amostra de bateria e pilha conter pouca quantidade de material ativo. Por isso a quantidade utilizada de material ativo foi proporcional à quantidade de reagentes adicionados.

a) Determinação da solução de extração, conforme ABNT NBR 10.005/2004.

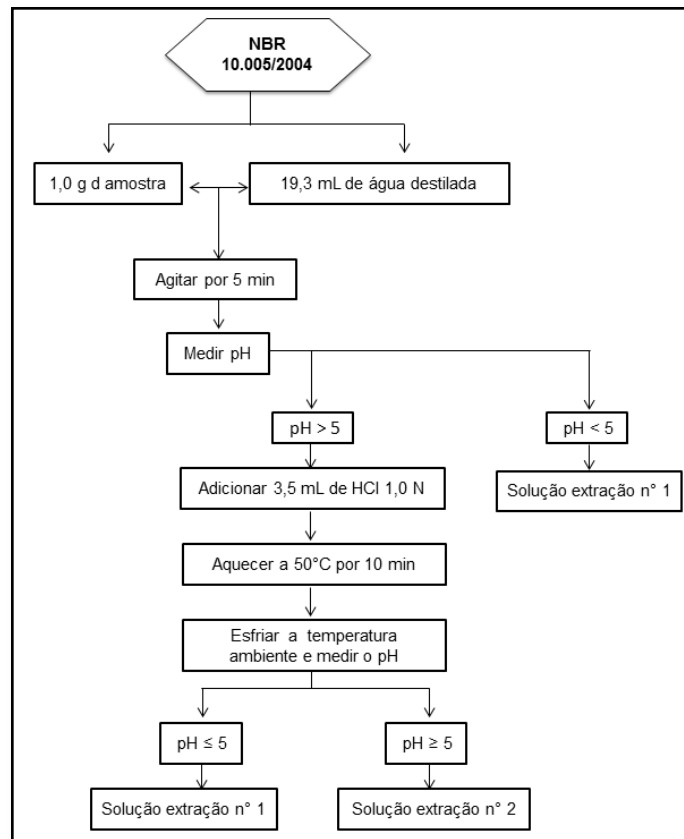
Para efetuar ensaio de lixiviação, primeiramente foi realizado o procedimento para a determinação da solução de extração a ser utilizada no ensaio.

O procedimento utilizou os seguintes reagentes:

- Água destilada
- Ácido Clorídrico a 1 mol.L^{-1}
- Solução de extração n° 1 preparada com ácido acético glacial e hidróxido de sódio, com $\text{pH} = 4,93$.
- Solução de extração n° 2 preparada com ácido acético glacial, com um $\text{pH} = 2,88$.

O fluxograma apresentado na Figura 22 descreve o procedimento realizado para a determinação da solução de extração.

Figura 22 - Procedimento para determinação da solução de extração.



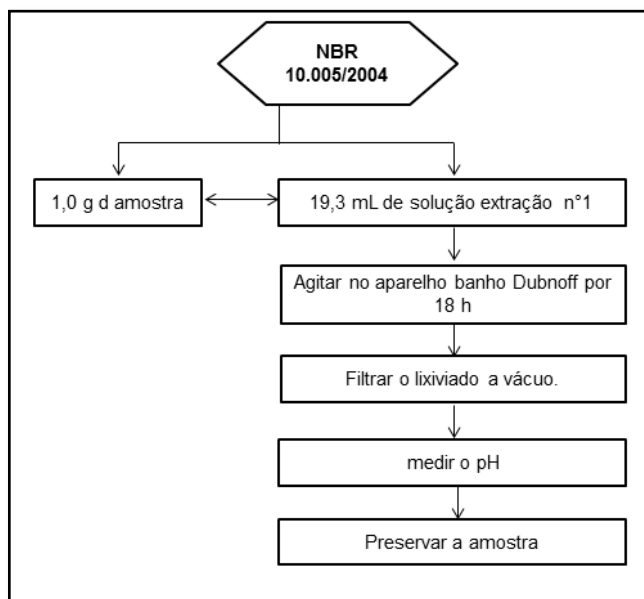
Fonte: próprio autor.

b) Procedimento de lixiviação para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100%. (Lixiviação para não voláteis).

O procedimento de lixiviação foi realizado após a determinação da solução de extração - solução n° 1 (Figura 22).

No procedimento de lixiviação utilizou-se o equipamento: banho de Dubnoff, para a agitação da amostra no período de 18 h. Após, o lixiviado, foi filtrado e preservado. O fluxograma da Figura 23 descreve o procedimento realizado.

Figura 23 - Procedimento de lixiviação para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100%.



Fonte: Próprio autor

O lixiviado obtido foi preservado de forma a conservar suas características químicas e submetidos a análises quantitativas por ICP OES e FAAS.

4.4.2 Digestão das amostras empregando aquecimento assistido por radiação micro-ondas

Para realizar a digestão das amostras em forno de micro-ondas, foram adaptados procedimentos encontrados na literatura [65-68] e no manual do fabricante do equipamento, onde foram avaliados a mistura ácida (com alto poder oxidante) e a quantidade de amostra utilizada.

Na literatura [65] foram encontrados procedimentos de extração e digestão ácida em amostras orgânicas e inorgânicas, utilizando o forno de micro-ondas, com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como reagente auxiliar para melhorar as condições de digestão, devido ao seu alto poder de oxidação.

Nas literaturas [66-68] foram encontrados procedimentos de digestão ácida aplicados em amostras de baterias e pilhas, com o uso da água régia ($HCl:HNO_3$, 1:3) adicionadas nas amostras já pesadas, no qual permanecia em repouso por 16h. Nas amostras foram aplicados métodos de digestão, utilizando bloco digestor (método convencional) e forno de micro-ondas. O uso do forno de micro-ondas

apresentou uma facilidade maior no preparo da amostra e um menor tempo para a digestão das amostras. Metais como Cd, Pb, Hg e As foram analisados utilizando a técnica de ICP OES, Espectrometria de Massa com Plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), Espectrometria de Absorção Atômica com vapor a frio (CV AAS).

Foram testados e comparados dois procedimentos de preparo de amostras aplicados na determinação de metais potencialmente tóxicos em pilhas e baterias, por mineralização ácida em forno de micro-ondas.

A amostra escolhida para a realização deste teste foi o material ativo da bateria de NiCd, por conter uma grande quantidade de cádmio, na sua composição, e também por ser um metal potencialmente tóxico [38]. Os digeridos foram analisados por ICP OES. A seguir estão apresentados os dois procedimentos estudados:

Procedimento A: foi pesado 250 mg do material ativo da bateria de NiCd, em um frasco de Teflon[®], e em seguida adicionados 4,0 mL de HNO₃, 4,0 mL de HCl e 1,0 mL de H₂O₂. Os frascos com as amostras e a mistura ácida foram submetidos ao programa de aquecimento do forno de micro-ondas descrito na Tabela 6. Após a digestão, as amostras foram transferidas para tubos de centrifugação tipo *falcon* e avolumadas a 50 mL. Este procedimento foi adaptado do manual do forno micro-ondas e literatura [65-68].

Tabela 6- Programa de micro-ondas utilizando 6 frasco de Teflon[®] para digestão do material ativo da bateria NiCd.

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo(min)	Pressão (bar)	Potência (W)
1	130	5:00	40,0 bar	500 W
2	130	2:00	40,0 bar	500 W
3	170	2:00	40,0 bar	500 W
4	170	2:00	40,0 bar	500 W
5	200	3:00	40,0 bar	500 W
6	200	15:00	40,0 bar	500 W

Fonte: Próprio autor.

Procedimento B: foi pesado 100 mg do material ativo da bateria de NiCd, em um frasco de Teflon[®], foi adicionado 8,0 mL de água régia e deixadas em repouso por 18h, devido a mistura ácida (água régia) se decompor gradativamente com a liberação agentes reativos. Os frascos contendo as amostras e a mistura ácida foram submetidos ao programa de aquecimento do forno de micro-ondas descrito na

Tabela 6. Após a digestão, as amostras foram transferidas para tubos para centrifugação tipo *falcon* e avolumadas a 50 mL. Este procedimento foi uma adaptação do procedimento recomendado pelo fabricante do forno micro-ondas e pela literatura [66-68].

Para avaliar a exatidão do método, o procedimento B foi escolhido e realizado o teste de adição e recuperação dos analitos com três níveis de concentração na amostra de bateria de NiCd. A quantidade de amostra pesada para realizar o procedimento foi 50 mg, sendo esta, menor do que a utilizada para o procedimento B, devido a altas concentrações obtidas do elemento cádmio, sendo necessário diminuir a quantidade de material ativo a ser analisada para evitar bruscas diluições.

Pesados 50 mg do material ativo em frasco de Teflon[®] e adicionados as soluções de padrões, apresentadas na Tabela 7, com mais 1,6 mL de água deionizada. Os frascos foram parcialmente fechados e a solução permaneceu em repouso por 12h. Após esse período, foram adicionados 8,0 mL de água régia, e as amostras permaneceram em repouso por mais 18 horas. Este teste foi realizado em duplicata. Os frascos contendo a amostra e a mistura ácida foram submetidos ao programa de aquecimento do forno de micro-ondas descrito na Tabela 8. Em seguida, foram transferidas para tubos para centrifugação tipo *falcon* e avolumadas a 50 mL. As medidas analíticas foram realizadas por ICP OES e FAAS.

Tabela 7 - Relação dos analitos e suas concentrações adicionadas nas amostras.

Amostras	Am_1	Am_2	Am_3	Am_4	Am_5	Am_6	Am_7	Am_8	Am_9
Analitos	referência	s/adicação		c/ adição <i>Ponto 1</i>		c/ adição <i>Ponto 2</i>		c/ adição <i>Ponto 3</i>	
Cr, Ni,Hg	-	-	-	1.0 ppm		2.0 ppm		4.0 ppm	
Pb	-	-	-	3.0 ppm		6.0 ppm		12.0 ppm	
Cd	-	-	-	10 ppm		30.0 ppm		50.0 ppm	

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Programa de micro-ondas utilizando 12 frascos de Teflon® para a digestão do material ativo da bateria NiCd juntamente com o teste de adição e recuperação.

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo(min)	Pressão (bar)	Potência (W)
1	130	5:00	40,0	1000
2	130	2:00	40,0	1000
3	170	2:00	40,0	1000
4	170	2:00	40,0	1000
5	200	3:00	40,0	1000
6	200	15:00	40,0	1000

Fonte: Próprio autor.

O procedimento B foi aplicado para as demais amostras de pilhas e baterias e os digeridos foram analisados por ICP OES e FAAS .

4.5 Figuras de mérito

Usando condições otimizadas, foram construídas curvas de calibração para todos os analitos em estudo nas diferentes técnicas de análise empregadas. Os métodos foram avaliados diante dos testes de adição e recuperação dos analitos. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados a partir das equações ($3 \times s/\alpha$) para LOD e ($10 \times s/\alpha$) para LOQ, s é o desvio padrão do branco (reagentes na ausência de analito) e α coeficiente angular da curva de calibração [69].

4.6 Tratamento de resíduo gerado

Todos os resíduos gerados tanto no processo de desmantelamento da amostra quanto no preparo da amostra, foram separados e as soluções foram armazenadas em frasco de vidro, onde foram encaminhadas para um tratamento adequado como responsabilidade de uma empresa terceirizada contratada pela FEIS/UNESP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados alcançados na caracterização do material ativo por análises qualitativas e quantitativas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ATIVO

5.1.1. Estudos de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e Espectrometria de Dispersão de Energia – EDS

Através das micrografias do material ativo (cátodo + ânodo + eletrólito) das amostras de baterias e pilhas, foi possível notar: diferentes morfologias, composição elementar, como também um aglomerado de partículas decorrentes da provável presença de umidade nas amostras e obter o tamanho médio das partículas, no qual foi calculado por meio do programa Image J.

O tamanho das partículas interfere no melhor resultado de extração do lixiviado, pois quanto menor for o tamanho, mais fácil será a dissolução e maior a eficiência da lixiviação. Assim, para atender os requisitos da NBR 10.005/04 os resultados obtidos por MEV para o tamanho das partículas do material ativo das baterias e pilhas foram menores que 9,5 mm.

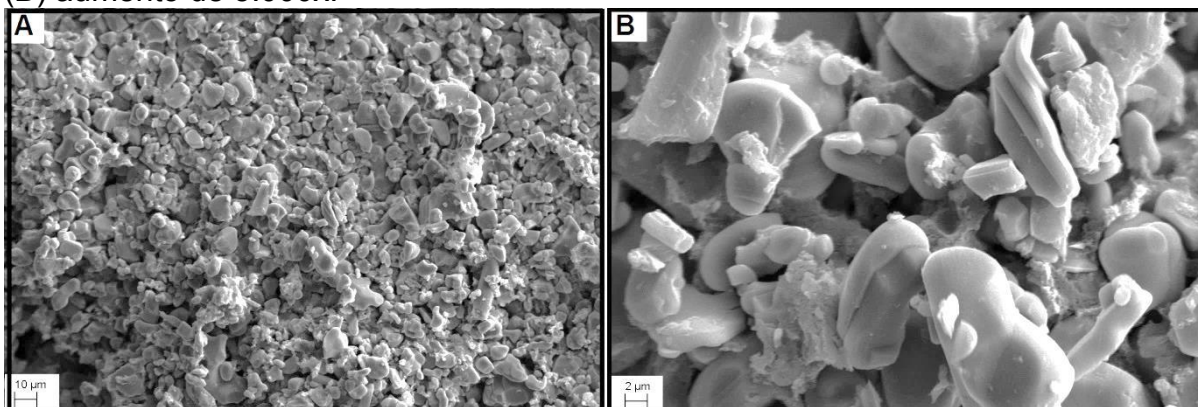
Diante dos espectros de EDS, o material ativo foi analisado abrangendo toda a região da imagem como também uma região específica para verificar a composição química do material e assim poder identificar se há uma diferença significativa entre as imagens em relação aos elementos químicos encontrados.

■ Amostra 1: Bateria de Lítio – íon:

A Figura 24 apresenta o material ativo da bateria de Li-íon.

Foi observado na Figura 24 (B) que os aglomerados são formados por partículas menores de formato globular e na Figura 24 (A) o tamanho médio das partículas foi aproximadamente 8,08 μm .

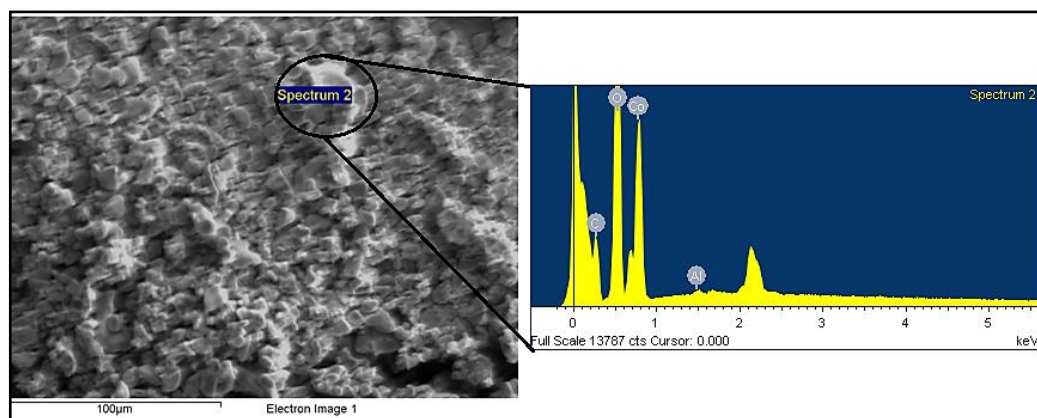
Figura 24 - Micrografia obtida por MEV do material ativo da bateria de Li-íon, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x e (B) aumento de 5.000x.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 25 ilustra a imagem e o espectro EDS para uma *região específica* do material ativo. Foi observado a presença dos seguintes elementos: Carbono (C), Oxigênio (O), Cobalto (Co) e Alumínio (Al).

Figura 25 - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da bateria de Li-íon.



Fonte: Próprio autor.

A não detecção do elemento Li na presente amostra e na bateria de Li-íon polímero é justificada devido à energia de emissão do elemento lítio = 0,0544 keV, ser abaixo da energia no qual o detector acoplado ao MEV pode identificar = 0,133 keV. Para energia de cada elemento, foi consultada a tabela periódica de energia fornecida pela Oxford instruments.

O pico em torno de 2,0 a 2,4 keV corresponde ao ouro empregado na metalização da amostra, sendo comum para todos os espectros de EDS.

A Tabela 9 resume a composição elementar encontrada no material ativo da bateria Li-íon obtida por EDS, onde não foi detectada a presença de metais potencialmente tóxicos.

Tabela 9 – Composição elementar encontrada no material ativo da bateria de Li-íon por EDS.

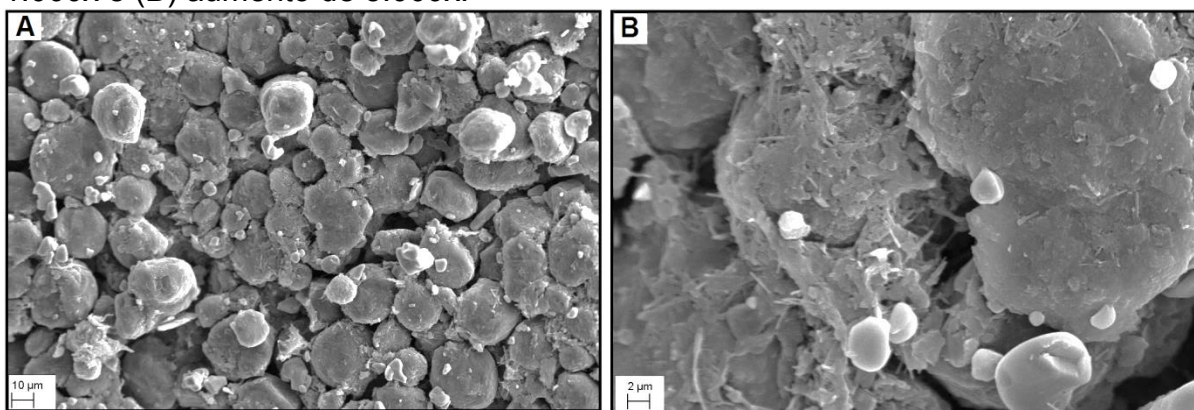
Elemento	% Peso	% Atômica
C	14,34	28,95
O	32,36	49,02
Al	0,23	0,20
Co	53,07	21,83

Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 2: Lítio-íon polímero:

Foi observado na Figura 26 (B) o formato esférico assumido pelas partículas que compõem o material ativo da bateria Lítio-íon polímero e na Figura 26 (A) o tamanho médio das partículas foi aproximadamente 22,96 μm .

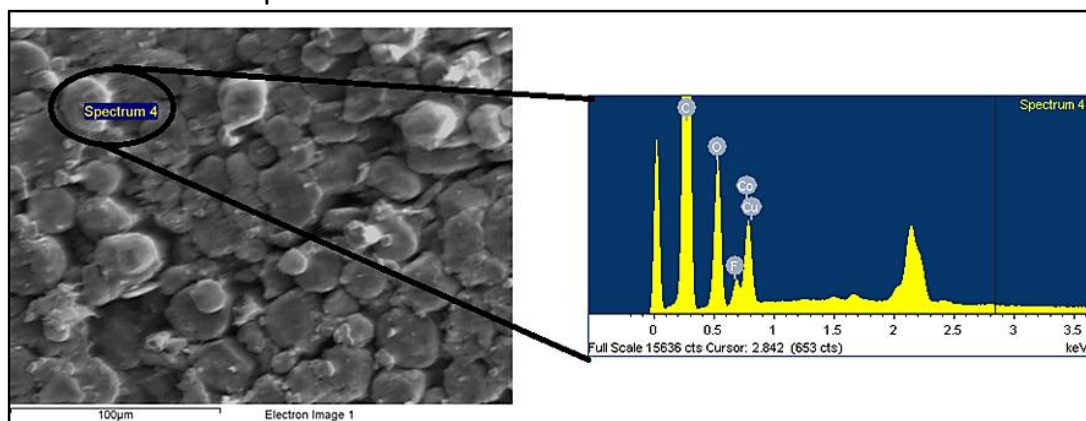
Figura 26 - Micrografia obtida por MEV do material ativo da bateria de Li-íon polímero, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x e (B) aumento de 5.000x.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 27 ilustra a imagem e o espectro de EDS para uma *região específica* do material ativo. Foi observado a presença dos seguintes elementos: Carbono (C), Oxigênio (O), Flúor (F) Cobalto (Co) e Cobre (Cu) e a não detecção de Li.

Figura 27 - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da bateria de Li-íon polímero.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 10 resume a composição elementar encontrada no material ativo da bateria de Li-íon polímero obtida por EDS, no qual não foi detectada a presença de metais potencialmente tóxicos.

Tabela 10 - Composição elementar encontrada em uma região específica da imagem no material ativo da bateria de Li-íon polímero por EDS.

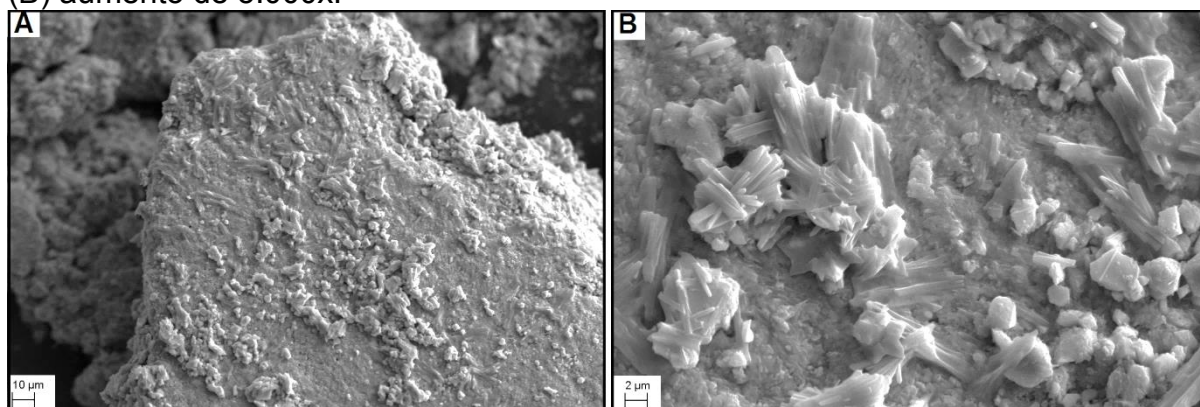
Elemento	% Peso	% Atômica
C	60,25	72,15
O	26,14	23,50
F	2,00	1,51
Co	11,43	2,79
Cu	0,17	0,04

Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 3: Bateria de Níquel-Cádmio – NiCd

A Figura 28 apresenta o material ativo da bateria de NiCd. Foi observado na Figura 28 (B) que os aglomerados são formados por partículas menores com formato de flocos e na Figura 28 (A) o tamanho médio das partículas foi aproximadamente 1,67 µm.

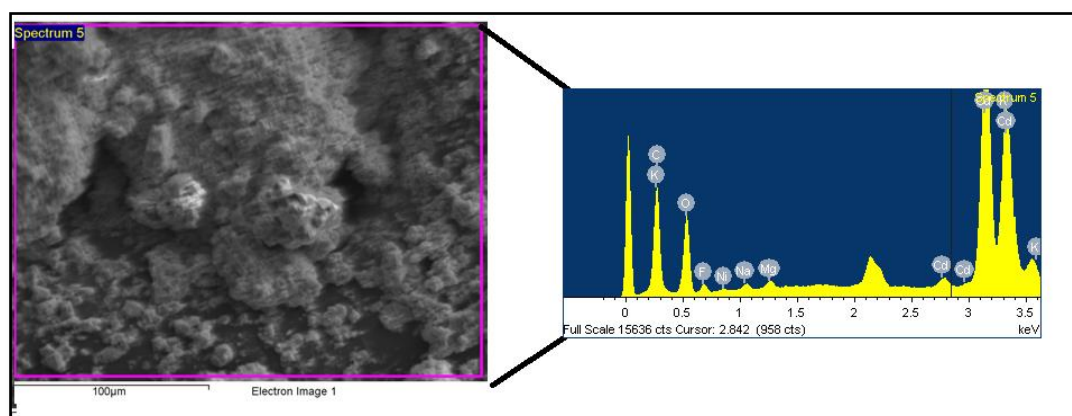
Figura 28 - Micrografia obtida por MEV do material ativo da bateria de NiCd, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x e (B) aumento de 5.000x.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 29 ilustra o espectro EDS de toda a região da imagem no material ativo. Foi observado a presença dos seguintes elementos: Carbono (C), Potássio (K), Oxigênio (O), Flúor (F), Níquel (Ni), Sódio (Na) Magnésio (Mg), Cádmi (Cd).

Figura 29 - Espectro de EDS de toda a região da imagem no material ativo da bateria de NiCd.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 11 resume a composição elementar encontrada no material ativo da bateria de NiCd obtida por EDS.

Tabela 11 - Composição elementar encontrada em toda a região da imagem no material ativo da bateria de NiCd por EDS.

Elemento	% Peso	% Atômica
C	15,93	7,33
O	32,58	61,28
F	4,68	5,93
Na	0,56	1,43
Mg	0,53	0,53
K	5,16	14,74
Ni	0,62	0,25
Cd	39,94	15,23

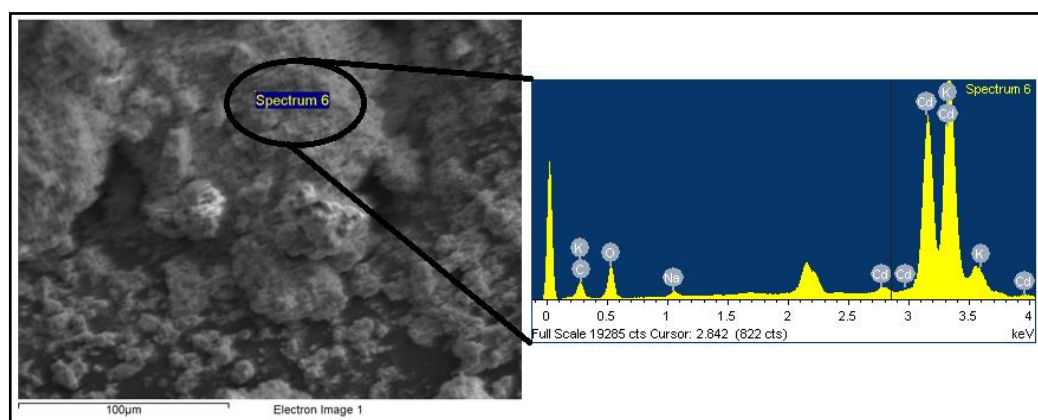
Fonte: Próprio autor.

Foi verificado na Tabela 11 a presença de Cd (39,94%) na amostra em questão, a qual apresenta uma quantidade acima da estabelecida pelas legislações vigentes.

A Figura 30 ilustra a imagem e o espectro EDS para uma *região específica* do material ativo. Foi observado a presença dos elementos como: Carbono(C), Potássio (K), Oxigênio (O), Sódio (Na) e o Cádmio (Cd).

Foi possível notar uma diferença nas Figuras 29 e 30, em relação aos elementos químicos, no qual na Figura 30 não foi encontrado na *região específica* o elemento Níquel (Ni) e Magnésio (Mg).

Figura 30 - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da bateria de NiCd.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 12 resume a composição elementar encontrada no material ativo da bateria de NiCd para uma região específica obtida por EDS.

Tabela 12 - Composição elementar encontrada em uma região específica na imagem do material ativo da bateria de NiCd por EDS.

Elemento	% Peso	% Atômica
C	2,60	7,33
O	28,93	61,28
Na	0,97	1,43
K	17,00	14,74
Cd	50,50	15,23

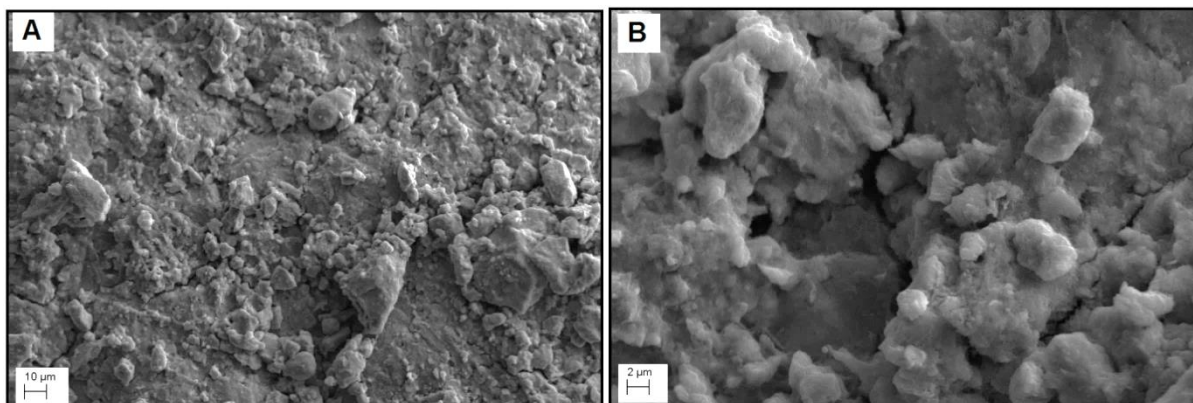
Fonte: Próprio autor.

Foi também verificado, que na Tabela 12 a presença de Cd (50,50%) na amostra em questão, apresenta uma quantidade acima da estabelecida pelas legislações vigentes.

■ Amostra 4: Bateria Níquel-Metal-Hidreto – NiMH:

A Figura 31 apresenta o material ativo da bateria de NiMH. Foi observado na Figura 31 (B) que os aglomerados são formados por partículas menores de formato poliédrico ou grânulos e na Figura 31 (A) o tamanho médio das partículas foi aproximadamente 9,23 μm .

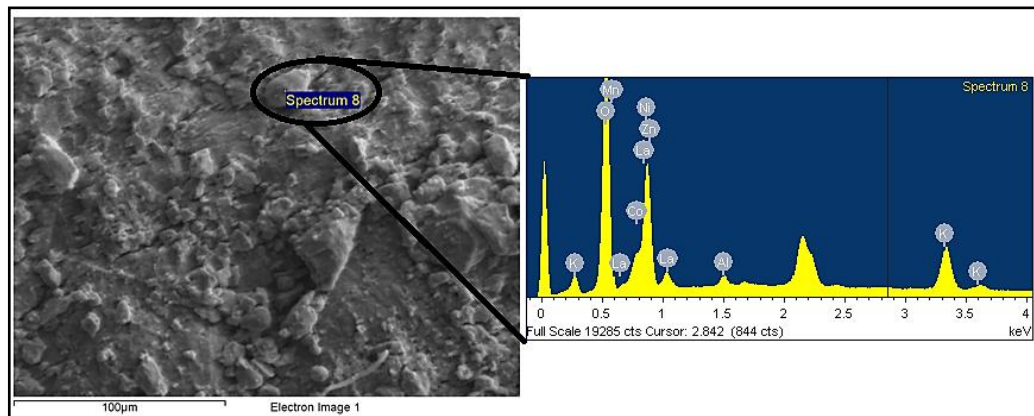
Figura 31 - Micrografia obtida por MEV do material ativo da bateria de NiMH, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x (B) aumento de 5.000x.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 32 ilustra a imagem e o espectro EDS para uma *região específica* do material ativo. Foi observado a presença dos elementos: Potássio (K), Oxigênio (O), Manganês (Mn), Lantânio (La), Cobalto (Co), Zinco (Zn), Níquel (Ni) e Alumínio (Al), no qual confirma o exposto na literatura [1, 2, 5, 9, 49].

Figura 32 - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da bateria de NiMH.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 13 resume a composição elementar encontrada no material ativo da bateria de NiMH obtida por EDS, onde o elemento Ni, está presente no cátodo na forma de NiOOH; o hidreto metálico é obtido pela mistura dos elementos La, Ni, Co, na forma de AB, AB₂, A₂B e AB₅.

Tabela 13 - Composição elementar encontrada em uma região específica na imagem do material ativo da bateria de NiMH por EDS.

Elemento	% Peso	% Atômica
O	39,57	70,32
Al	1,03	1,09
K	3,79	2,76
Mn	0,97	0,50
Co	5,32	2,57
Ni	42,57	20,61
Zn	3,37	1,47
La	3,37	0,69

Fonte: Próprio autor.

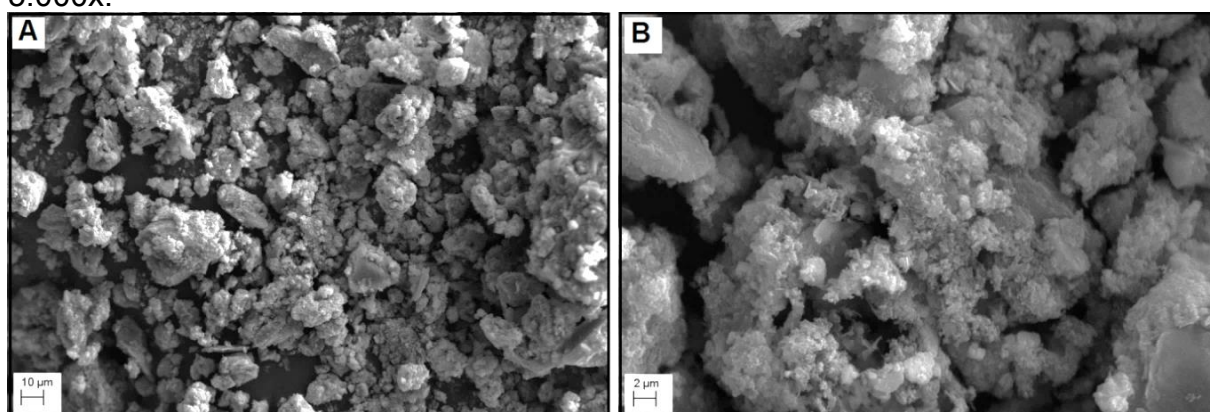
É notável a presença de Ni (42,57%) na amostra em questão.

■ Amostra 5: Pilha Zn-C

A Figura 33 apresenta o material ativo da pilha Zn-C.

Foi observado na Figura 33 (A) e (B) que os aglomerados são de formato pouco esférico e na Figura 33 (A) o tamanho médio das partículas foi aproximadamente 11,10 μm .

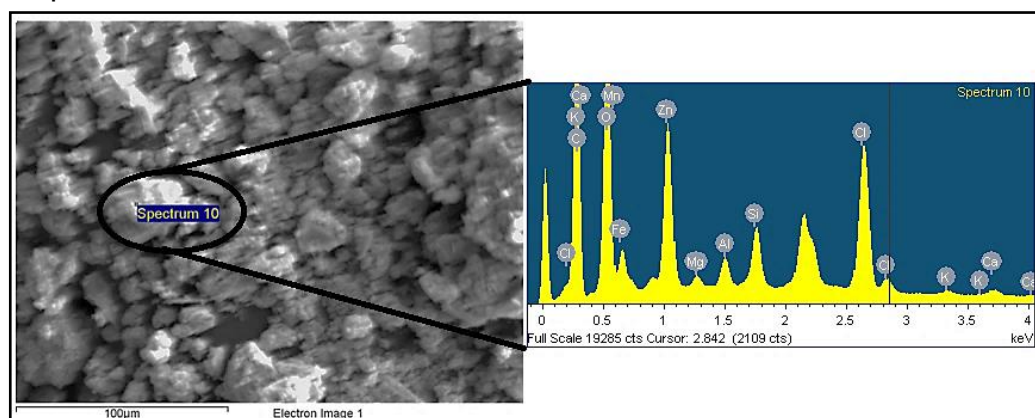
Figura 33 - Micrografia obtida por MEV do material ativo da pilha Zn-C, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x (B) aumento de 5.000x.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 34 ilustra a imagem e o espectro EDS para uma *região específica* do material ativo. Foi observado a presença dos seguintes elementos: Carbono (C), Potássio (K), Cálcio (Ca), Manganês (Mn), Oxigênio (O), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Cloro (Cl), Silício (Si).

Figura 34 - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da pilha Zn-C.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 14 resume a composição elementar encontrada no material ativo de pilhas de Zn-C obtida por EDS, o elemento Zn presente na amostra, faz parte do ânodo, e no eletrólito forma composto com Cl - ZnCl_2 , e para o cátodo confirma os elementos C, o Mn e O na forma de MnO_2 .

Tabela 14 - Composição elementar encontrada em uma região específica na imagem do material ativo na pilha de Zn-C por EDS.

Elemento	% Peso	% Atômica
C	40,23	56,62
O	31,86	33,67
Mg	0,33	0,23
Al	0,67	0,42
Si	1,22	0,73
Cl	3,96	1,89
K	0,12	0,05
Ca	0,19	0,08
Mn	14,74	4,54
Fe	1,13	0,34
Zn	5,56	1,44

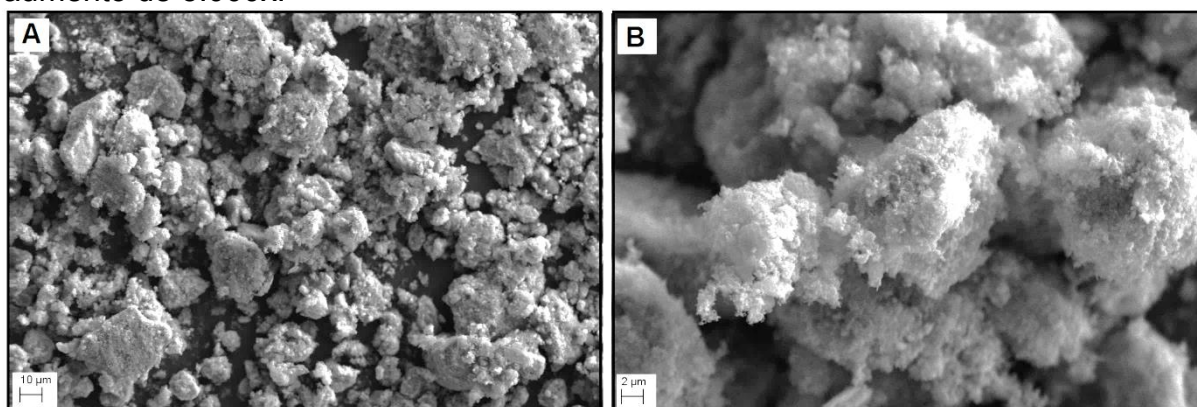
Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 6: Pilha Zn-C Heavy Duty

A Figura 35 apresenta o material ativo da pilha Zn-C Heavy Duty.

Foi observado na Figura 35 (A) que os aglomerados são formados por partículas menores de formato de esférico e na Figura 35 (B) o tamanho médio das partículas foi aproximadamente 16,64 μm .

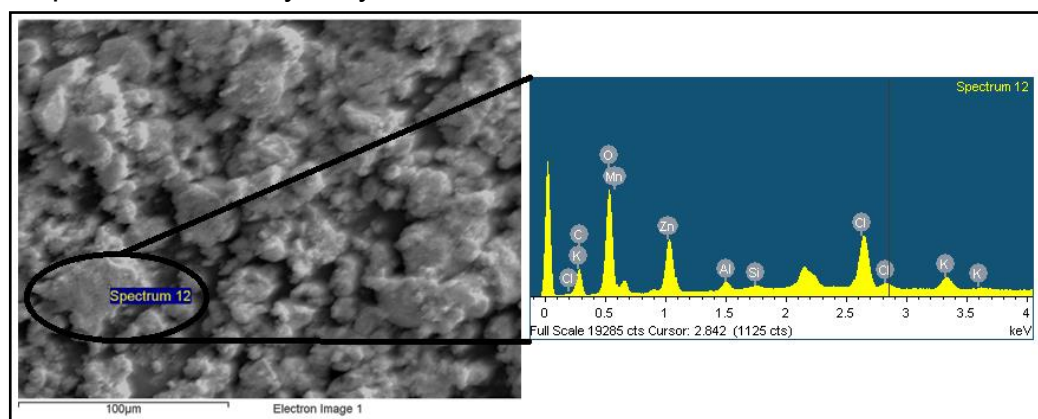
Figura 35 - Micrografia obtida por MEV do material ativo da pilha Zn-C Heavy Duty, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x (B) aumento de 5.000x.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 36 ilustra a imagem e o espectro EDS para uma *região específica* do material ativo. Foi observado a presença dos seguintes elementos: Cloro (Cl), Potássio (K), Carbono (C), Oxigênio (O), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Alumínio (Al), Silício (Si).

Figura 36 - Espectro de EDS para uma região específica na imagem do material ativo da pilha Zn-C Heavy Duty.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 15 resume a composição elementar encontrada no material ativo da pilha de Zn-C Heavy Duty, obtida por EDS, onde é possível observar a presença dos elementos que compõem a mesma composição das pilhas de Zn-C.

Tabela 15 - Composição elementar encontrada em uma região específica na imagem do material ativo na pilha Zn-C Heavy Duty por EDS.

Elemento	% Peso	% Atômica
C	12,10	29,44
O	17,63	32,22
Al	0,60	0,65
Si	0,13	0,13
Cl	3,65	3,01
K	0,90	0,68
Mn	56,39	30,01
Zn	8,61	3,85

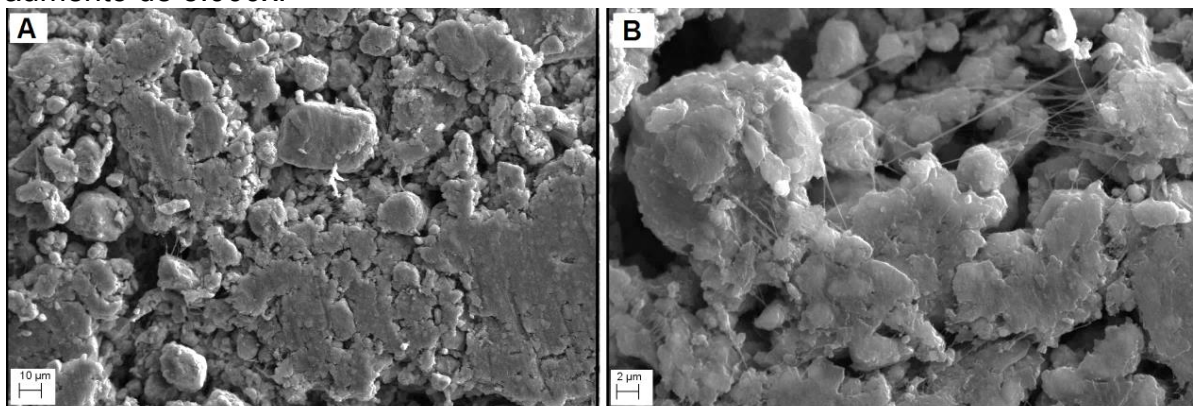
Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 7: Pilha Botão Lítio.

A Figura 37 apresenta o material ativo da Pilha Botão Lítio.

Foi observado na Figura 37 (A) que os aglomerados são formados por partículas menores de formato esférico com formação de agulhas e na Figura 37 (B) o tamanho médio de partículas foi aproximadamente 11,79 μm .

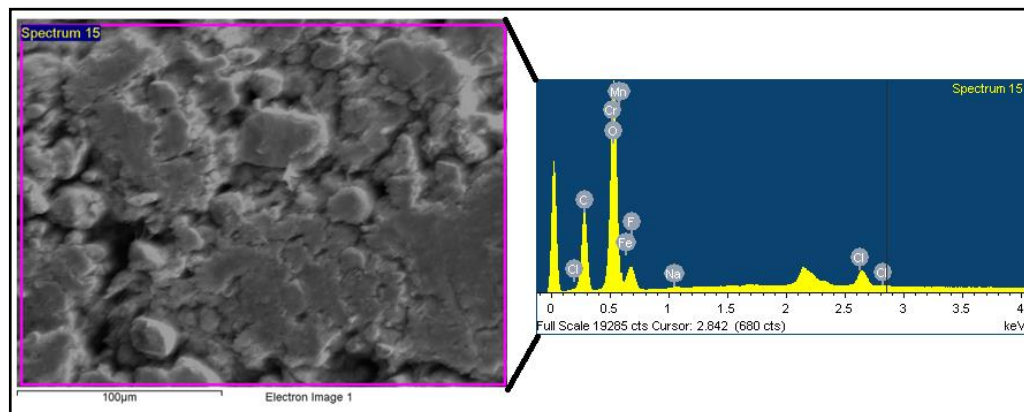
Figura 37 - Micrografia obtida por MEV do material ativo da pilha Botão Lítio, analisando a morfologia da imagem com ampliações de: (A) aumento de 1.000x (B) aumento de 5.000x.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 38 ilustra o espectro EDS para toda a região da imagem do material ativo. Foi observado a presença dos seguintes elementos: Cloro (Cl), Carbono (C), Oxigênio (O), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Flúor (F) e Sódio (Na).

Figura 38 - Espectro de EDS para toda a região da imagem no material ativo da Pilha Botão Lítio.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 16 resume a composição elementar encontrada no material ativo da Pilha Botão Lítio obtida por EDS, o Mn forma um composto com LiMnO_2 presente no cátodo da pilha, o Lítio não foi detectado devido a sua baixa energia de emissão, o eletrólito formado por NaOH, é observado à presença do sódio (Na) na amostra.

Tabela 16 - Composição elementar encontrada em toda a região na imagem do material ativo da Pilha Botão Lítio por EDS.

Elemento	% Peso	% Atômica
C	22,46	36,82
O	32,24	39,69
F	10,31	10,69
Na	0,15	0,13
Cl	0,92	0,51
Cr	0,13	0,05
Mn	33,34	11,95
Fe	0,45	0,16

Fonte: Próprio autor.

Os resultados de MEV com EDS indicaram a presença de um metal potencialmente tóxico (Cd) apenas na bateria NiCd, onde o Cd está presente em altas concentrações com 39,94% em peso deste elemento.

Para os demais metais tóxicos encontrados nos espectros de EDS, em menor quantidade como Cu, Zn, Mn, Cr e Ni onde não são controlados pelas legislações vigentes, pois esses metais são essenciais ao bom funcionamento dos organismos vivos na forma de traços e por serem bioacumulativos são prejudiciais a todo o tipo de vida quando em concentrações elevadas ou em determinadas combinações químicas como também na forma química em que o metal se encontra no meio ambiente [51].

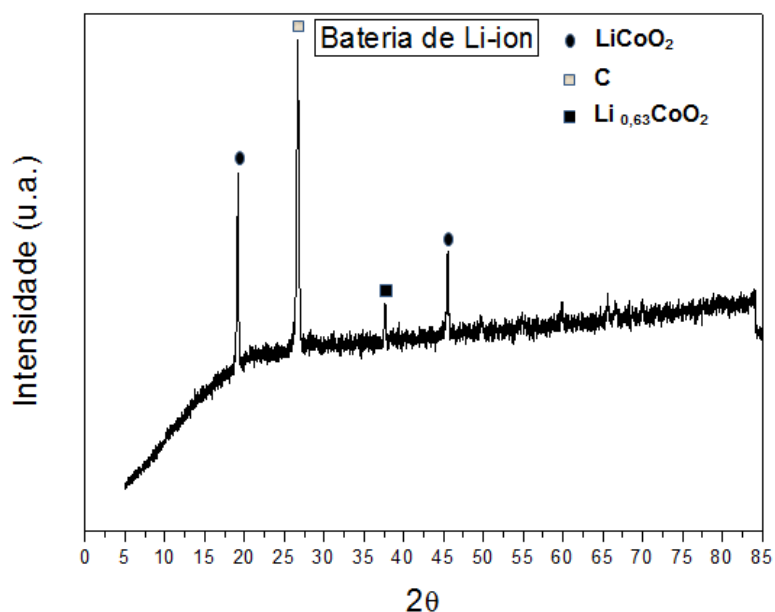
5.1.2 Estudos de Difração de Raios-X

Através dos difratogramas apresentados para cada amostra, foi possível compará-los com as cartas de referência do programa X'Pert HighScore e com literaturas consultadas, os picos provenientes dos possíveis compostos constituintes do material ativos das amostras.

■ Amostra 1: Bateria de Li-íon.

A Figura 39 apresenta o difratograma do material ativo sem aquecimento, no qual foi possível perceber os picos de difração com a predominância dos seguintes compostos: LiCoO_2 , $\text{Li}_{0,63}\text{CoO}_2$ e C, como confirmado nas literaturas investigadas [50, 70-72]. Ao contrário do observado nos espectros de EDS, a presença de lítio é perceptível nos difratogramas de raios-x, por meio da presença dos compostos LiCoO_2 , $\text{Li}_{0,63}\text{CoO}_2$, mas a sua quantificação não é possível por esta técnica.

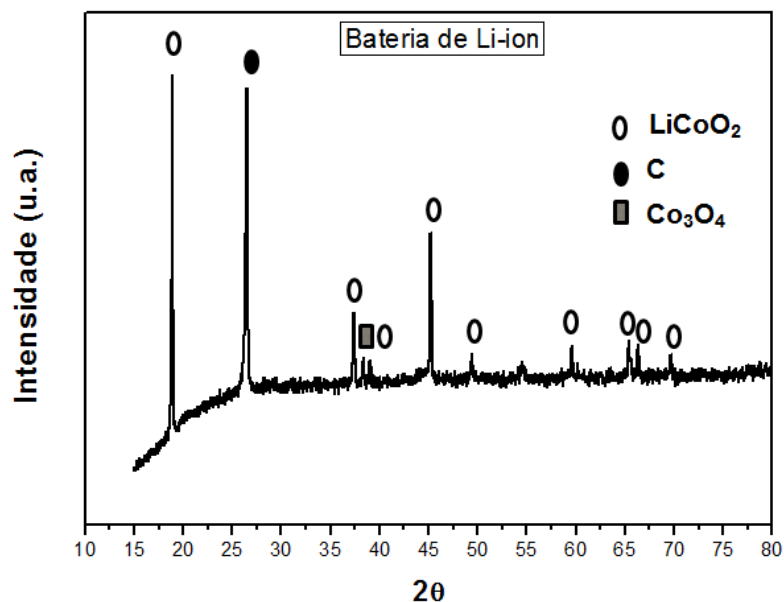
Figura 39 - Difratoograma de Raios-X do material ativo da bateria de Li-íon sem aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 40 apresenta a repetição da amostra com aquecimento, foi observado no difratograma do material ativo, a presença de picos bem definidos de difração característicos dos compostos LiCoO_2 ; Co_3O_4 ; C, como confirmado nas literaturas investigadas [33,50,70-73]. E também, a presença de sais de lítio foi detectada nos difratogramas de raios-x, através da presença do composto LiCoO_2 . A presença do composto Co_3O_4 , ocorre devido à cobaltita de lítio (LiCoO_2) reagir durante o processo de carga e descarga da bateria, este composto está presente no cátodo das baterias de Li-íon [70].

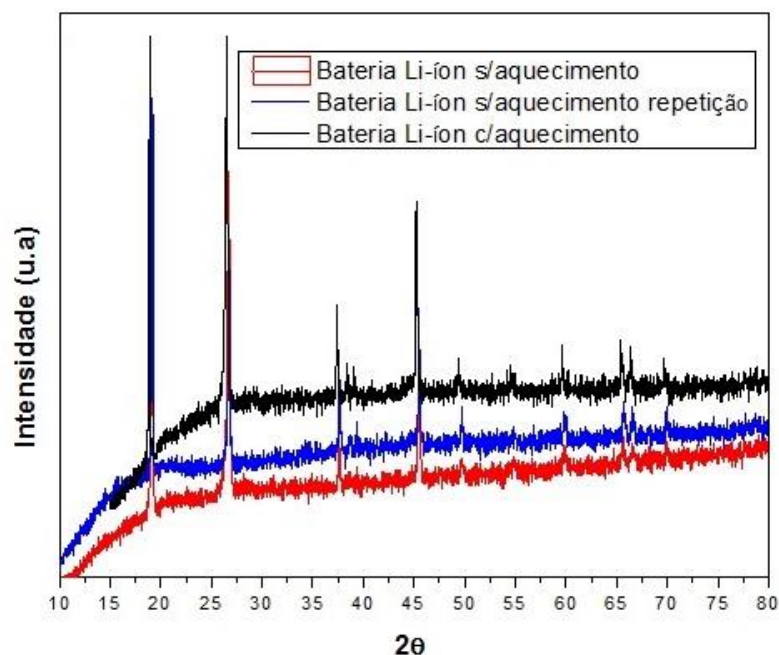
Figura 40 - Difratoograma de Raios-X do material ativo da bateria de Li-íon com aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

Para verificar a diferença da umidade no material ativo da bateria de Li-íon, foi realizada uma nova análise (Figura 41) sem o aquecimento do material ativo. Comparando os difratogramas do material ativo sem aquecimento (Figura 39 e 41) foi observado que os picos são concordantes entre si, não havendo uma diferença significativa. Já em comparação com o difratograma da amostra com aquecimento é mantido a mesma conclusão em relação aos compostos químicos encontrados.

Figura 41- Difratomogramas de Raios-X do material ativo da bateria de Li-íon com e sem aquecimento.

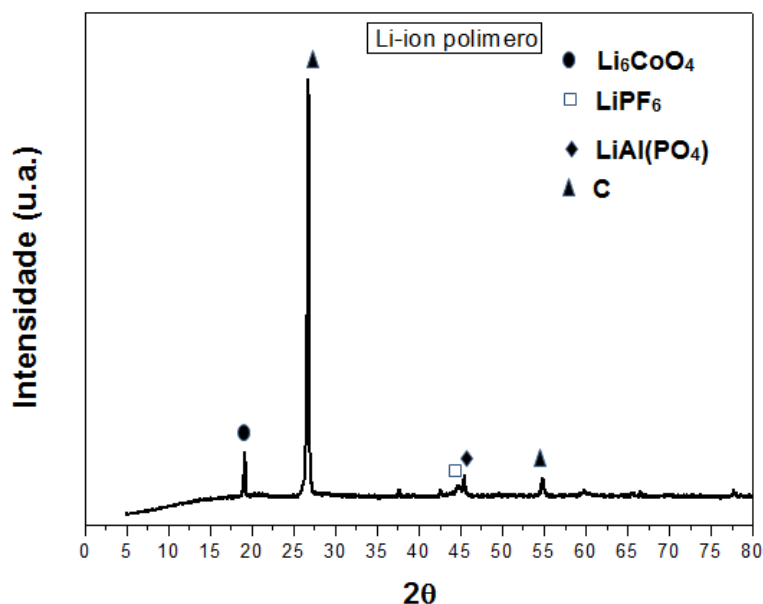


Fonte: Próprio autor

■ Amostra 2 : Bateria de Li-íon Pol.

A Figura 42 apresenta o difratograma do material ativo sem aquecimento, foi observado à presença de picos bem definidos de difração característicos dos compostos: LiCoO_4 , LiPF_6 , $\text{LiAl(PO}_4\text{)F}$ e C, como confirmado nas literaturas investigadas [50,70,72]. Ao contrário, do observado nos espectros de EDS, é possível verificar a presença de sais lítio nos difratogramas de raios-x, através dos compostos: LiCoO_4 , $\text{LiAl(PO}_4\text{)F}$, como eletrólito LiPF_6 .

Figura 42 - Difratoograma de Raios-X do material ativo da bateria de Li-íon polímero sem aquecimento.

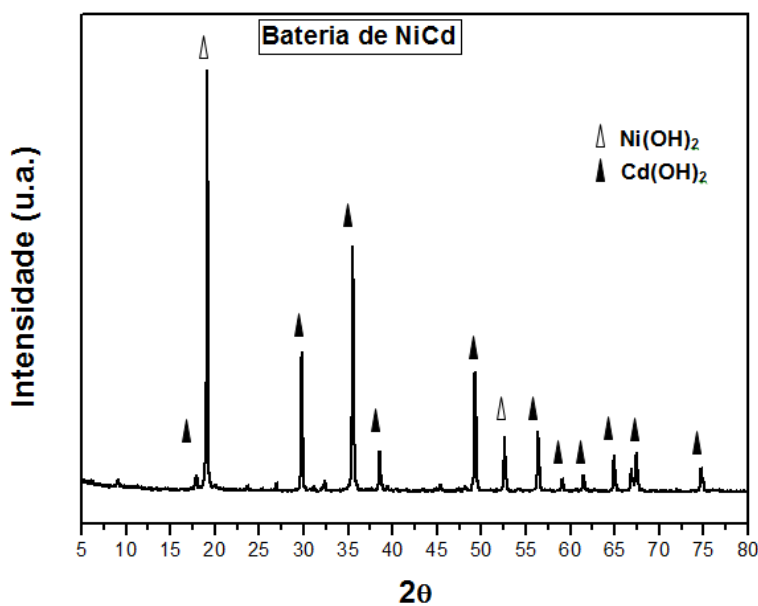


Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 3: Bateria de NiCd

A Figura 43 apresenta o difratograma do material ativo sem aquecimento, foi observado à presença de picos bem definidos de difração, característicos dos compostos que compõem o cátodo - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e o ânodo $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como confirmado na literatura [40].

Figura 43 - Espectro de difração de raios-X do material ativo da bateria de NiCd sem aquecimento.

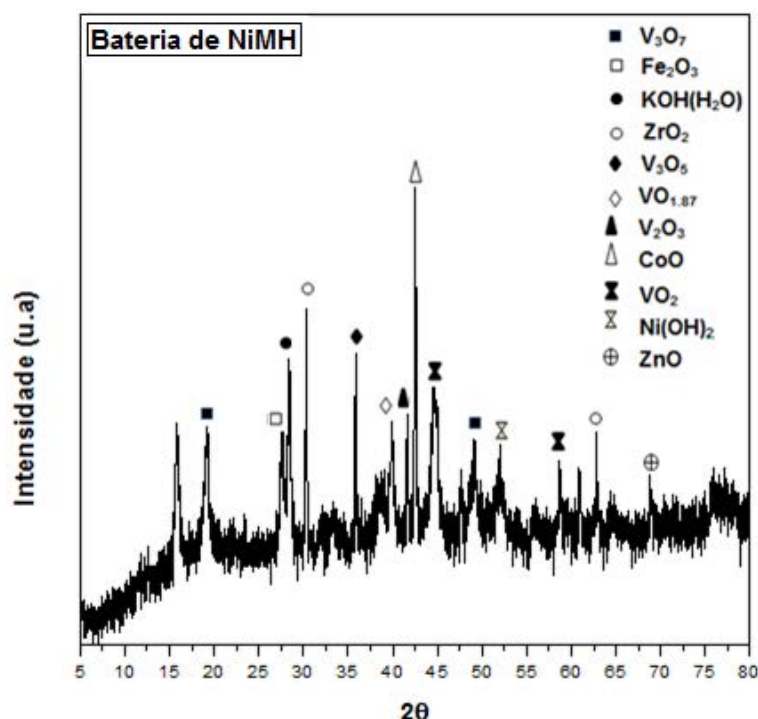


Fonte: Próprio autor

■ Amostra 4: Bateria de NiMH

A Figura 44 apresenta o difratograma do material ativo sem aquecimento, foi observado a presença de picos bem definidos de difração, característicos dos compostos que compõem o cátodo - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e o material que compõem o eletrólito (KOH ou LiOH), como confirmado na literatura [45].

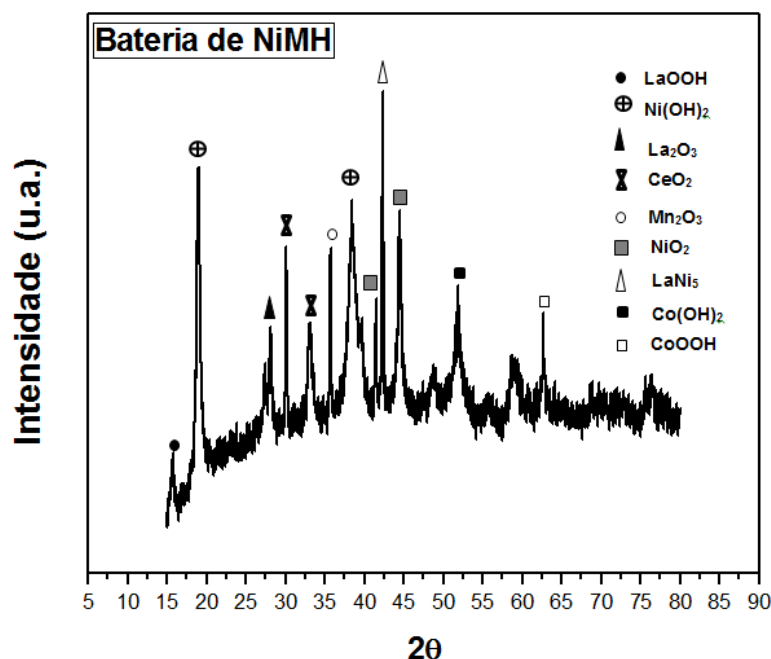
Figura 44 - Difratograma de Raios-X do material ativo da bateria de NiMH sem aquecimento.



Fonte: Próprio autor

A Figura 45 apresenta a repetição da amostra com aquecimento, foi observado no difratograma do material ativo, a presença de picos característicos dos compostos que compõem o cátodo - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e o ânodo no estado carregado, no qual o hidrogênio é armazenado na forma de hidreto, geralmente o hidreto metálico que pode ser formado pela mistura La, Ce, Ni, Co, na seguinte forma AB , AB_2 , A_2B e AB_5 . Assim o hidreto metálico mais encontrado, diante das literaturas investigadas [45, 74, 75] está na forma AB_5 (LaNi_5). Não foi encontrado o composto que compõem o eletrólito (KOH ou LiOH).

Figura 45 - Difratoograma de Raios-X do material ativo da bateria de NiMH com aquecimento.

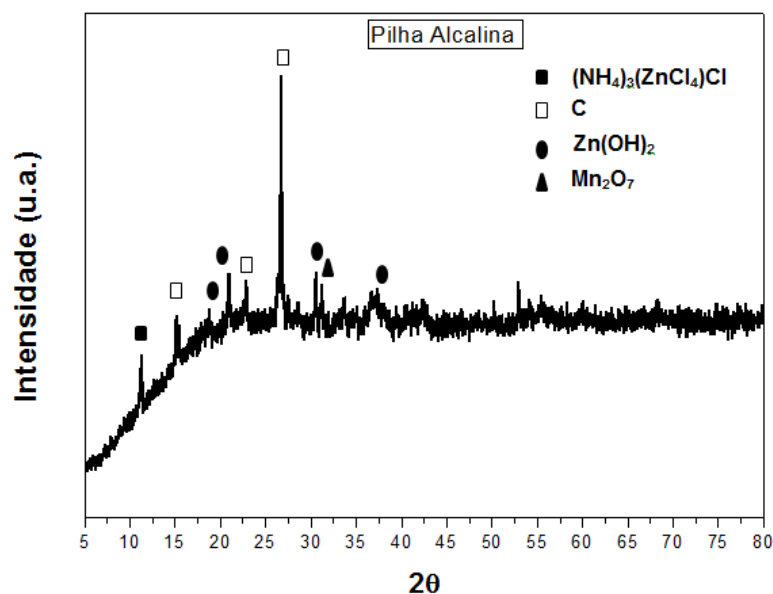


Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 5: Pilha Zn-C

A Figura 46 apresenta o difratograma do material ativo sem aquecimento, foi possível observar a presença picos de difração dos compostos: $(\text{NH}_4)_3(\text{ZnCl}_4)\text{Cl}$, C, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Mn_2O_7 , como confirmado na literatura [5,77].

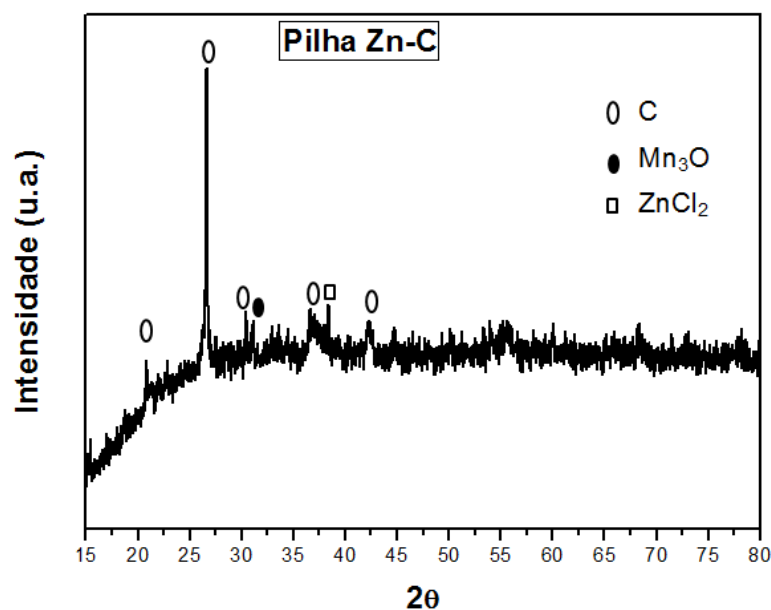
Figura 46 - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha Zn-C sem aquecimento.



Fonte: Próprio autor

A Figura 47 apresenta a repetição da amostra aplicando aquecimento, observou-se no difratograma do material ativo, a presença de picos bem definidos de difração característicos dos compostos que compõem o cátodo - C e o eletrólito ZnCl_2 , o material que compõem o ânodo (MnO_2) foi encontrado na forma de Mn_3O_4 , como confirmado na literatura [5,76].

Figura 47 - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha Zn-C com aquecimento.

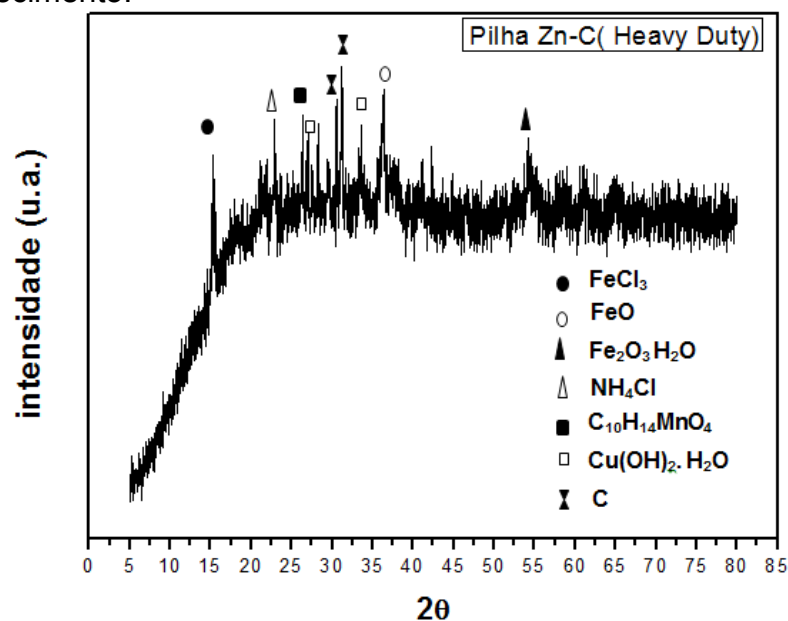


Fonte: Próprio autor.

■ Amostra 6: Pilha Zn-C Heavy Duty

A Figura 48 apresenta o difratograma do material ativo sem aquecimento, observou-se a presença de picos bem definidos de difração característicos dos compostos: FeCl_3 , FeO , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{MnO}_4$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

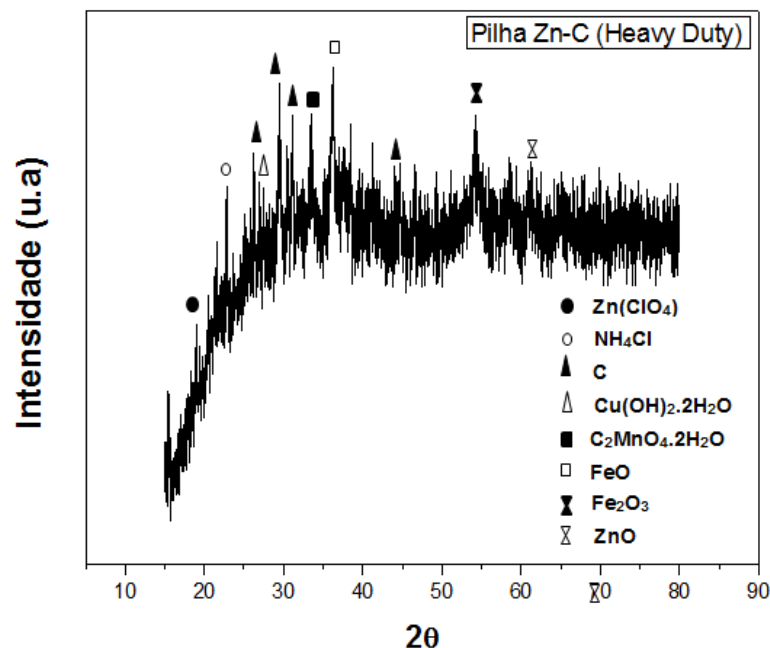
Figura 48 - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha Zn-C Heavy Duty sem aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 49 apresenta a repetição da amostra aplicando aquecimento, observou-se no difratograma do material ativo da amostra, a presença de picos bem definidos de difração que são característicos dos compostos compõem o cátodo - C e o eletrólito NH_4Cl , o material que compõem o ânodo (Zn) foi encontrado na forma de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$.

Figura 49 - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha Zn-C Heavy Duty com aquecimento.

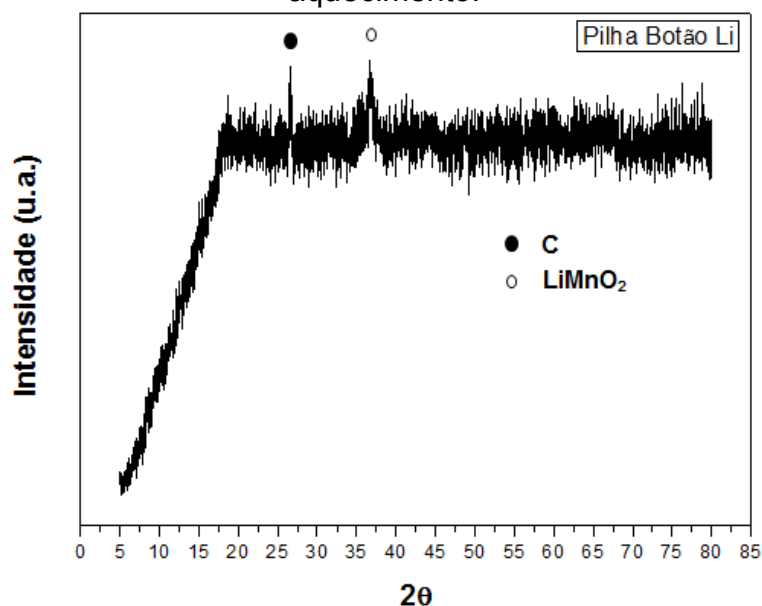


Fonte: Próprio autor

■ Amostra 7: Pilha Botão Li

A Figura 50 apresenta o difratograma do material ativo sem aquecimento, observou-se a presença de picos de difração característicos dos compostos: C e LiMnO_2 de acordo com a literatura consultada [70].

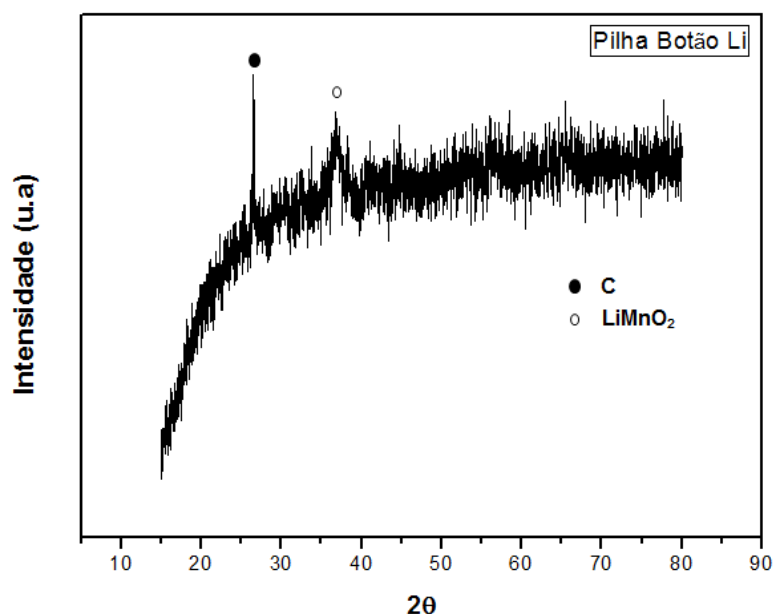
Figura 50 - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha botão lítio sem aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 51 apresenta a repetição da amostra aplicando aquecimento, observa-se no difratograma do material ativo, a presença de picos de difração característicos dos compostos compõem o cátodo - C e o ânodo LiMnO_2 , conforme literatura [70], o pico de difração que compõem o eletrólito LiPF_6 não foi detectado.

Figura 51 - Espectro de difração de raios-X do material ativo da Pilha botão lítio com aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

5.2 Análise química do material ativo de pilhas e baterias

A análise química do material ativo de pilhas e baterias consistiu em submeter uma alíquota representativa da amostra, a um tratamento adequado visando a sua preparação para os passos subsequentes de uma análise. Após todo o procedimento de preparo de amostra, descrito anteriormente, onde foram aplicados métodos de extração de metais e mineralização ácida utilizando forno de micro-ondas, as amostras foram analisadas utilizando técnicas de ICP OES e FAAS, abaixo serão discutidos os resultados obtidos.

5.2.1 Determinação de metais potencialmente tóxicos no lixiviado

A quantidade de material ativo utilizada para realizar os procedimentos de determinação da solução extratora e para o ensaio de lixiviação foi menor do que a

estabelecida pela norma, pois foram utilizados 1,0g do material ativo e consequentemente os reagentes adicionados são proporcionais a esse peso, devido a cada amostra de bateria e pilha conter baixa quantidade do material ativo para análise.

No procedimento para a determinação da solução extratora notou-se o desprendimento de gases nas baterias de NiCd e NiMH, após a adição da solução de ácido clorídrico a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, tal fato ocorre devido à reação do ácido com o material ativo.

Na Tabela 17 é possível observar que diante dos resultados da segunda medida de pH ($\text{pH} \leq 5,0$) em todas as amostras, determinou o uso da solução extratora nº1 (ácido acético + hidróxido de sódio) para realizar o ensaio de lixiviação, no qual esta solução extratora possui propriedades para dissolver os metais na solução.

Tabela 17 - Medidas de pH obtida no procedimento para a determinação da solução extratora.

	Amostras	1º medida pH	Formação de gases	2º medida pH
Baterias	Li-íon	9,3 - 9,4	Não	1,18
	Li-íon Pol.	9,9 - 10,2	Não	1,13
	NiCd	10,35 - 12,88	Sim	2,75
	NiMH	10,87 - 11,00	Sim	4,69
	Botão Li	10,50	Não	3,28
Pilhas	Zn-C	6,34 - 6,40	Não	1,18
	Zn-C- Heavy Duty	6,72	Não	2,49

Fonte: Próprio autor.

Após a determinação da solução extratora, foi realizado o ensaio de lixiviação.

Na tabela 18, ensaio de lixiviação foi feito em triplicata, sendo indicado pela sequência das amostras por A, B e C. Com exceção das baterias: Botão Lítio e Li-íon Polímero, por não conter quantidade suficiente de material ativo, com a mesma marca e número de lote, portanto o ensaio foi feito em duplicata.

Os valores de pH obtidos após a filtração, indica que, valores de pH abaixo de 5 apresenta um aumento da solubilidade dos metais potencialmente tóxicos presentes, resultando assim na capacidade de transferência dos constituintes (metais tóxicos) da fase sólida para o extrato lixiviado [7].

As medidas analíticas do extrato lixiviado foram realizadas por FAAS e ICP OES.

Tabela 18 - Dados referentes do ensaio de lixiviação para as amostras de baterias e pilhas.

	Amostras	pH medido após filtração
Baterias	Branco (A,B,C)	5,04 ± 0,00
	Li-íon (A,B,C)	4,62 ± 0,06
	Li-íon Pol.(A,B)	2,80 ± 1,97
	NiCd (A,B,C)	3,89 ± 0,52
	NiCd (A*,B*,C*)	5,18 ± 0,20
	NiMH (A,B,C)	3,57 ± 1,65
	Botão Li (A,B)	2,62 ± 2,18
Pilhas	Zn-C (A,B,C)	1,43 ± 0,05
	Zn-C- Heavy Duty (A,B,C)	4,30 ± 0,08

A*,B* e C* se refere à pasta eletrolítica da bateria de NiCd

Fonte: Próprio autor.

O extratos lixiviados do material ativo das baterias e pilhas foram analisados primeiramente por FAAS e as características analíticas estão apresentadas na Tabela 19 e os resultados da concentração dos metais na Tabela 20, respectivamente.

Tabela 19 - Características analíticas para o Cr, Cd, Ni e Pb determinados por FAAS.

Elemento	Faixa de Trabalho (mg.L ⁻¹)	Dados da curva			
		Equação de Regressão	R ²	LOD (mg.L ⁻¹)	LOQ (mg.L ⁻¹)
Cr	0,50 – 4,00	Y= 0,0116x - 0,0005	0,9920	0,01	0,03
Cd	10,00 – 200,00	Y=0,0058x + 0,1584	0,9902	0,01	0,03
Ni	0,50 – 4,00	Y= 0,0296x - 0,0013	0,9977	0,29	0,96
Pb	1,00 – 15,00	Y= 0,026x + 0,0172	0,9914	0,11	0,37

Fonte: Próprio autor

Tabela 20 - Concentração dos metais potencialmente tóxicos nas baterias e pilhas analisado por FAAS.

Análises por FAAS				
Analitos (mg/kg)				
Elementos	Cr	Cd	Ni	Pb
Amostras: BATERIAS				
Li-íon (A)	2,46 ± 0,47	19,96 ± 0,02	3,99 ± 0,08	1,80 ± 0,01
Li-íon(B)	2,13 ± 1,15	319,30 ± 0,01	13,97 ± 0,05	1,80 ± 0,01
Li-íon pol. (A)	*	240,00 ± 0,01	6,00 ± 0,01	3,80 ± 0,01
Li-íon pol. (B)	0,80 ± 0,01	60,00 ± 0,57	12,00 ± 0,01	1,80 ± 0,03
NiCd (A,B,C)	0,80 ± 0,04	4059,73 ± 35,12	15,78 ± 2,34	1,80 ± 0,02
NiCd (A*, B*, C*)	1,02 ± 0,38	479,86 ± 30,54	382,55 ± 13.53	1,82 ± 0,63
			915,28 ± 153.34	
			1013,03 ± 146.62	
NiMH	2,13 ± 0,67	39,98 ± 8,27	337,67 ± 27.24	1,00 ± 0,35
			675,33 ± 126.68	
PILHAS				
Zn-C (A,B,C)	0,80 ± 0,02	93,29 ± 5,37	91,95 ± 1.33	1,20 ± 0,10
Zn- C Heavy Duty(A,B,C)	0,62 ± 0,15	6,67 ± 1,55	2,00 ± 0,02	1,80 ± 0,03
Botão Li - íon (A)	*	40,00 ± 2,23	4,00 ± 0,01	4,47 ± 1,15
Botão Li - íon (B)	1,47 ± 1,15	19,99± 1,46	3,33 ± 1.15	4,46 ± 1,15

não detectado. A,B* e C* se refere à pasta eletrolítica da bateria de NiCd

Fonte: Próprio autor

Os extratos lixiviados das amostras também foram analisados por ICP OES. As características analíticas do método apresentadas na Tabela 21 e os resultados das análises do ensaio de lixiviação estão na Tabela 22.

Tabela 21 - Características analíticas para Cr, Cd, Ni e Pb analisados por ICP OES.

Elemento	Faixa de Trabalho (mg/L)	Comprimento de onda (nm)	Dados da curva		
			R ²	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Cromo	0,5 - 50,0	205.56-A*	0,9991	0,01	0,03
		205.56-R	0,9984	0,01	0,03
Cádmio	0,5 – 50,0	214.44-A*	0,9971	0,01	0,03
		214.44-R	0,9997	0,02	0,07
Níquel	0,5 – 50,0	232.00-A*	0,9993	0,01	0,02
		232.00-R	0,9993	0,02	0,06
Chumbo	0,5 – 50,0	220.35-A*	0,9995	0,01	0,03
		220.35-R	0,9993	0,09	0,32

A* = Axial e R= Radial

Fonte: Próprio autor

Tabela 22 - Concentração dos metais potencialmente tóxicos nas baterias e pilhas analisado por ICP OES com configuração axial.

Analitos (mg/kg)				
Elementos	Cr	Cd	Ni	Pb
Compr. de onda (nm)	205.56 (II)	214.44(II)	232.00(I)	220.35 (II)
Amostras: BATERIAS				
Li-íon (A)	2,58 ± 0,15	21,22 ± 1,32	4,23 ± 0,12	1,85 ± 0,09
Li-íon(B)	2,21 ± 0,16	325,47 ± 5,92	12,82 ± 0,15	1,72 ± 0,08
Li-íon pol. (A)	*	238,27 ± 6,19	6,56 ± 0,12	3,69 ± 0,18
Li-íon pol. (B)	0,83 ± 0,02	62,17 ± 2,42	12,51 ± 0,34	1,91 ± 0,11
NiCd (A,B,C)	0,85 ± 0,07	4012,22 ± 22,19	16,12 ± 0,45	1,72 ± 0,11
NiCd (A*, B*, C*)	1,13 ± 0,08	467,37 ± 15,35	401,25 ± 10,24	1,94 ± 0,12
			910,78 ± 12,65	
			1002,45 ± 27,68	
NiMH	2,32 ± 0,18	41,12 ± 2,98	329,79 ± 7,45	0,88 ± 0,10
			686,23 ± 22,26	
PILHAS				
Zn-C	0,87 ± 0,03	93,75 ± 2,45	92.32 ± 2,21	1,26 ± 0,11
Zn- C Heavy Duty	0,67 ± 0,09	7,23 ± 0,39	2,17 ± 0,09	1,97 ± 0,12
Botão Li - íon (A)	*	39,12 ± 0,32	4,26 ± 0,11	5,22 ± 0,15
Botão Li - íon (B)	1,32 ± 0,09	18,22± 0,71	3,12 ± 0,13	4,98 ± 0,12

não detectado. A,B* e C* se refere à pasta eletrolítica da bateria de NiCd.

Fonte: Próprio autor

Com o uso da técnica de ICP OES mostrou como características: elevada sensibilidade, amplo intervalo linear dinâmico, elevadas precisão e exatidão e baixos limites de detecção. O plasma orientado horizontalmente – axial, apresentou maior sensibilidade e menores limites de detecção, de acordo com a maioria dos valores encontrados na Tabela 22, quando comparados com o plasma orientado na posição radial.

Na técnica de ICP OES, apesar da boa qualidade da curva de calibração analítica (R^2) contendo apenas o arsênio (As) e mercúrio (Hg) em solução aquosa, não se obteve uma boa definição de picos de emissão nas matrizes analisadas. Este comportamento era esperado, pelo fato da técnica de ICP OES ser menos adequada à determinação de elementos mais voláteis (como: arsênio, bismuto, germânio, índio, chumbo, antimônio, selênio, estanho e telúrio), sendo estes melhor analisados por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) para arsênio (As) e espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS) para o mercúrio (Hg).

Quando os resultados de FAAS e ICP OES são comparados aos resultados obtidos

por EDS é possível verificar que a EDS não apresenta sensibilidade adequada para analisar este tipo de amostra, pois só foi possível detectar Cd na bateria NiCd.

Diante dos resultados obtidos na Tabela 20 e 22, a bateria NiCd apresenta uma alta concentração de Cd em sua composição e é considerada um resíduo tóxico segundo a norma da ABNT 10.005/2004. Outros metais como Cr e Pb também foram encontrados nas amostras investigadas, indicando que a presença de grandes quantidades deste tipo de resíduo pode provocar a lixiviação destes metais para o solo e contaminar o meio ambiente.

O teste *t* de Student foi aplicado para verificar a exatidão, quando comparando os resultados do extrato lixiviado obtido pelas técnicas de FAAS e ICP OES. O teste *t* com nível de 95% de confiança mostrou-se adequado para a determinação dos analitos de interesse nos extratos lixiviados, pois os resultados obtidos através das duas técnicas foram concordantes entre si, ou seja, não houve diferença significativa entre eles.

5.2.2 Determinação de metais potencialmente tóxicos nos digeridos.

Para a determinação da concentração total dos elementos potencialmente tóxicos nas amostras de pilhas e baterias foi desenvolvido um procedimento de preparo que permitiu a total digestão destas amostras. Foram testados dois procedimentos para avaliar a digestão. Para isso, o material ativo da bateria NiCd foi digerido utilizando o procedimento A e B empregando aquecimento da amostra assistida por radiação micro-ondas. Os digeridos foram analisados por ICP OES com configuração axial onde apresentou melhor sensibilidade, permitindo assim verificar o melhor procedimento. As características analíticas apresentadas na Tabela 21 e os resultados obtidos por ICP OES estão apresentados na Tabela 23 e 24.

Tabela 23 - Medidas das intensidades de sinais dos metais potencialmente tóxicos obtidos no procedimento A para a bateria de NiCd analisado por ICP OES com configuração axial.

Elementos	Analitos (intensidade de sinal em cps)			
	Cr	Cd	Ni	Pb
Comprimentos de onda (nm)	205.56 (II)	214.44(II)	232.00(I)	220.35(II)
Proc. A	6554	2699724	13510	3253

Fonte: Próprio autor

Tabela 24 - Medidas das intensidades de sinais dos metais potencialmente tóxicos obtidos no procedimento B para a bateria de NiCd analisados por ICP OES com configuração axial.

Elementos	Analitos (intensidade de sinal em cps)			
	Cr	Cd	Ni	Pb
Comprimentos de onda (nm)	205.56(II)	214.44(II)	232.00(I)	220.35(II)
Proc. B	6415	1342802	8872	3164

Fonte: Próprio autor

É possível notar nas tabelas 23 e 24, os resultados das medidas de intensidade de sinais dos metais tóxicos, que foram obtidos pelos procedimentos de decomposição do material ativo da bateria NiCd e assim, comparando os resultados do procedimento A (250mg) com o procedimento B (100 mg) temos que:

✓ Para os metais como Cr e Pb não ocorreram uma diminuição significativa da intensidade dos sinais para os analitos estudados, concluindo que com o uso da mistura ácida do procedimento B (água régia) se mostrou mais eficaz por obtermos a mesma intensidade de sinal e também por utilizar uma menor quantidade de material ativo para a análise em questão.

✓ Para o elemento Cd os resultados das intensidades de sinais obtidos foram esperados, pois ao diminuir a quantidade de material ativo para análise, diminui pela metade a proporção a intensidade dos sinais no procedimento B. Concluindo assim que a mistura ácida utilizada tanto para o procedimento A como para o procedimento B, possui o mesmo efeito de digestão para Cd.

✓ Para o elemento níquel, diante da intensidade de sinais obtidos para o procedimento B, conclui-se que foi possível digerir uma porcentagem de 34,3% menor, em relação ao procedimento A. Concluindo que a mistura ácida utilizada para o procedimento B, não foi possível digerir em igual quantidade em relação ao procedimento A, mas o uso da mistura ácida (água régia) é considerada eficaz para poder digerir elemento níquel na amostra em questão.

Pode-se concluir que a mistura ácida (água régia) possui um alto poder de oxidação é também muito reativa, e para se tornar mais eficiente a mistura pode ser mantida em repouso antes da digestão [14].

O motivo pela qual, a bateria de NiCd foi escolhida, decorreu da observação dos resultados das análises de EDS, onde foi verificada concentrações elevadas do elemento cádmio, sendo este, um analito de grande importância neste estudo. Com isso, o procedimento B se mostrou mais adequado para promover a digestão das amostras.

A exatidão do método empregando o procedimento B também foi avaliada utilizando a bateria NiCd, onde foram utilizados as técnicas de ICP OES e FAAS, para poder comparar os resultados de recuperação e as características analíticas de cada equipamentos que estão apresentadas na Tabela 25 e 26, respectivamente.

Tabela 25- Recuperações e características analíticas para Cr, Cd, Ni e Pb na bateria de NiCd determinados nos digeridos por ICP OES com configuração axial.

Dados da curva de calibração					
Elemento	Faixa de Trabalho (mgL ⁻¹)	R ²	LOD (mgL ⁻¹)	LOQ (mgL ⁻¹)	Recuperação
Cr	5,0 – 50,0	0,9916	0,15	0,50	99-106
Cd	5,0 – 30,0	0,9812	0,01	0,03	95-103
Ni	0,5 – 5,0	0,9913	0,05	0,16	100-108
Pb	1,0 – 20,0	0,9997	0,08	0,36	101-107

Fonte: Próprio autor

Tabela 26 - Recuperações e características analíticas para Cr, Cd, Ni e Pb na bateria NiCd determinados nos digeridos por FAAS.

Dados da curva de calibração					
Elemento	Faixa de Trabalho (mgL ⁻¹)	R ²	LOD (mgL ⁻¹)	LOQ (mgL ⁻¹)	Recuperação
Cr	5,0 – 50,0	0,9806	0,08	0,26	101-108
Cd	5,0 – 30,0	0,9984	0,04	0,13	95-104
Ni	0,5 – 5,0	0,9972	0,26	0,90	98-103
Pb	1,0 – 20,0	0,9964	0,59	1,94	101-103

Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 25 e 26 é possível verificar que o método desenvolvido empregando o procedimento de digestão B (com o emprego de água régia) se mostrou adequado para as análises de Cr, Cd, Ni e Pb em amostras de baterias e pilhas. As recuperações obtidas por ICP OES e FAAS variaram de 95-108% para todos os analitos e os limites de quantificação ICP OES foram os mais adequados para as amostras em questão.

A concentração total dos analitos de interesse presente no material ativo de pilhas e baterias foi determinada empregando o procedimento B de digestão e análise por ICP OES e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 27.

Tabela 27 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos nos digeridos de baterias e pilhas por ICP OES com configuração axial.

Analitos (mg/kg)				
Elementos	Cr	Cd	Ni	Pb
Compr. de onda (nm)	205.56(II)	214.44(II)	232.00(I)	220.35(II)
Amostras: BATERIAS				
Li-íon (A)	2,73 ± 0,17	21,94 ± 1,12	4,53 ± 0,12	2,01 ± 0,07
Li-íon(B)	2,44 ± 0,15	362,85 ± 11,19	15,69 ± 0,25	1,88 ± 0,09
Li-íon pol. (A)	<LQ	266,67 ± 12,13	6,82 ± 0,11	4,03 ± 0,11
Li-íon pol. (B)	0,94 ± 0,08	70,60 ± 1,05	14,29 ± 0,19	2,08 ± 0,03
NiCd (A,B,C)	0,96 ± 0,07	4561,58 ± 27,25	17,55 ± 0,92	1,91 ± 0,05
NiCd (A*, B*, C*)	1,19 ± 0,15	521,89 ± 17,42	475,06 ± 12.27	1,99 ± 0,06
			1089,67 ± 122.42	
			1250,69 ± 116.92	
NiMH	2,40 ± 0,12	47,26 ± 2,87	383,79 ± 16.44	1,05 ± 0,02
			773,58 ± 28.97	
PILHAS				
Zn-C	0,90 ± 0,05	107,25 ± 5,48	108,45 ± 2.94	1,31 ± 0,10
Zn- C Heavy Duty	0,75 ± 0,06	8,04 ± 0,42	2,29 ± 0,09	1,93 ± 0,03
Botão Li - íon (A)	*	43,15 ± 3,12	4,73 ± 0,08	4,79 ± 0,09
Botão Li - íon (B)	1,69 ± 0,11	23,82 ± 1,59	3,75 ± 0,11	4,67 ± 0,05

não detectado. A,B* e C* se refere à pasta eletrolítica da bateria de NiCd.

Fonte: Próprio autor

Conforme apresentado na Tabela 27 as concentrações totais obtidas para todos os analitos investigados foram de 5-15% superiores aos valores encontrados nos extratos lixiviados. A concentrações de Cd e Pb nas amostras investigadas se encontram acima do valor estabelecido pela legislação vigente - CONAMA 401 de 2008, onde os limites para cádmio é de até 0,002% e para Pb até 0,1% em peso. Os elementos como Cr e Ni, não são controlados pela legislação – CONAMA.

6 CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização (MEV, EDS e DRX) proporcionaram a obtenção do tamanho das partículas e a verificação da morfologia do material ativo. A EDS não apresentou a sensibilidade para analisar todos os metais potencialmente tóxicos nas amostras investigadas. Foi possível também identificar por DRX os compostos constituintes do material ativo das amostras.

Os ensaios de lixiviação empregando a NBR 10.005/2004 mostrou ser um procedimento adequado para promover a extração dos metais nas amostras. Para as baterias 85-95% dos analitos foram lixiviados, quando comparados com os valores da digestão total. Com os resultados obtidos da análise do extrato lixiviado por ICP OES e FAAS foi possível determinar a concentração dos metais que podem ser lixiviados do material ativo, e consequentemente, contaminar o meio ambiente. As concentrações obtidas para Cd estavam acima das concentrações limites estabelecidas pela NBR 10.004/2004, e, portanto as amostras foram classificadas como resíduos perigosos. Outros metais como Cr e Pb também foram encontrados nas amostras investigadas indicando que a presença de grandes quantidades deste tipo de resíduo pode provocar a lixiviação destes metais para o solo e contaminar o meio ambiente.

Para a digestão da amostra de bateria NiCd, o procedimento B foi o mais adequado para promover digestão total da amostra por radiação micro-ondas, com o uso da mistura de ácidos (água régia) que proporcionou um alto poder de oxidação das amostras. O procedimento proposto se mostrou adequado, pois os testes de adição e recuperação foram de 95-108%.

Entre os procedimentos investigados e testados, o procedimento analítico por digestão em meio ácido assistido por radiação micro-ondas, mostrou-se mais eficiente diante da mistura ácida utilizada. Adicionalmente, o emprego da radiação micro-ondas como fonte de energia para a digestão de amostras, permite uma alternativa moderna, diante dos procedimentos convencionais, diminuindo assim o tempo gasto e o volume de reagentes na etapa de preparo de amostra.

Diante das concentrações totais obtidas para todos os analitos investigados das amostras de baterias e pilhas, foi encontrado uma taxa de 5-15% superiores aos valores encontrados nas concentrações dos extratos lixiviados. A concentrações de

Cd e Pb nas amostras investigadas se encontram acima do valor estabelecido pela legislação vigente.

Esta dissertação contribui na área de pesquisa em química dos materiais, onde foi possível desenvolver um procedimento analítico para a análise química dos metais potencialmente tóxicos encontrados no material ativo de baterias e pilhas.

As análises químicas realizadas permitiram a quantificação de metais potencialmente tóxicos que são expostos ao meio ambiente provocando assim a contaminação de solos e águas, além de colocar em risco a saúde humana.

REFERÊNCIAS

- 1 XU, J.; THOMAS, H. R.; FRANCIS, R. W.; LUM, K. R.; WANG, J.; LIANG, B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. **Journal of Power Sources**, Shanghai, v. 177, n. 2, p. 512-527, 2008.
- 2 ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. **Journal of Power Sources**, São Paulo, v. 137, n. 1, p. 134-139, 2004.
- 3 CUI, J.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Luleå, v. 99, n. 3, p. 243–263, 2003.
- 4 MARTINS, J.C.; SILVESTRE, R.N. Dados atualizados da indústria elétrica e eletrônica; smartphones: 76% do mercado de celulares. **REVISTA Abinee**, São Paulo, v. 15, , n. 77, p. 22, 2014. Disponível em: < <http://www.abinee.org.br/informac/revista.htm> >. Acesso em: 30 abr. 2014.
- 5 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**, São Paulo, v. 103, n. 1, p.120-126, 2001.
- 6 CADURO, F.; ROBERTO, S. Avaliação Comparativa de Testes de Lixiviação de Resíduos Sólidos. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITÁRIA Y AMBIENTAL, 28., 2002, Cancún. **Congresso...** Cancún: [s.n.] , 2002. Disponível em:< <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/xi-011.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2014.
- 7 CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C.; SILVA, L. I. D.; DOMINGUES, N. N.; NETO, A. A. Simulação do intemperismo natural de pilhas de zinco-carbono e alcalinas. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 1, p. 82-90, 2012.
- 8 Parlamento Europeu, DIRECTIVA 2002/96/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 27 de Janeiro de 2003, relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE). **Jornal Oficial da União Europeia**, L 37/24, 13.2.2003. Disponível em: < <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32002L0096&from=PT> > Acesso em 03 de fev. 2015.
- 9 PARLAMENTO EUROPEU. Directiva 2006/66/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 6 de Setembro de 2006 relativa a pilhas e acumuladores e respectivos resíduos e que revoga a Directiva 91/157/CEE. **Jornal Oficial da União Europeia**, L 266, p. 1-14, 2006. Disponível em: < <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006L0066&from=PT> >. Acesso em 14 de agosto 2013.

- 10 CHEN, Y.; ZHENPENG, G.; XIAOYU, W.; QIU, C. Sample preparation. **Journal of Chromatography A**, China, v. 1184, n. 1-2, p.191-219, 2008.
- 11 SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A.; BACCAN, N.; CADORE, S. Determination of toxic elements in plastics from waste electrical and electronic equipment by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, Campinas, v. 81, n. 4-5, p.1781–1787, 2010.
- 12 DUARTE, A. T.; DESSUY, M. B.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, Porto Alegre, v. 96, n.1, p.102–107, 2010.
- 13 ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte. **Química Nova**, Campinas, v. 20, n. 6, p. 638-643, 1997.
- 14 KRUG, J. F. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: WORKSHOP SOBRE MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS, 2., 1998, Piracicaba. **Workshop....** Piracicaba: CENA USP, 1998.
- 15 GONZALEZ, M. H.; SOUZA, G. B.; OLIVEIRA, R. V.; FORATO, L. A.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. **Talanta**, São Carlos, v. 79, n. 2, p. 396-401, 2009.
- 16 AGAZZIA, A.; PIROLAB, C. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. **Microchemical Journal**, Sorisole, v. 67, n. 1-3, p. 337 – 341, 2000.
- 17 BÉLANGER, J. M. R.; PARÉ, J. R. J. Applications of microwave-assisted processes (MAP™) to environmental analysis. **Anal. Bioanal. Chem.**, Ottawa, v. 386, n. 4, p. 1049–1058, 2006.
- 18 NOGUEIRA, A. R.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; KNAPP, G.; NOBREGA, J. A.; BARIN, J. S. **Métodos de decomposição de amostras**: digestão de amostras assistidas por micro-ondas. São Paulo: USP, 2008.
- 19 LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of batteries**. 3. ed. Estados Unidos: McGraw-Hill HANDBOOKS, 1995. 1200 p.
- 20 NISENBAUM, M. A. **Pilhas e baterias**. Rio de Janeiro: CCEAD- PUC, 2011. Disponível em: < http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_pilhas_e_baterias.pdf > Acesso em: 24 jun. 2014.
- 21 BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. Resolução nº 401 de 04 de novembro de 2008. Disponível em:

- <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em: 26 fev.2013.
- 22 VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Materiais para cátodos de baterias secundárias de Lítio. **Química Nova**, São Carlos, v. 25, n. 2, p. 287-299x, 2002.
 - 23 JHONSON, D. **The molecular world**. Reino Unido: Metals and chemical change, 2002. 272 p.
 - 24 GONÇALVES, J. P. P. **Valorização de pilhas domésticas esgotadas: separação e recuperação de metais, por extração com solventes**. 2010. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária)- Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, , 2010.
 - 25 SILVA, C. N.; AFONSO, J. C. Processamento de pilhas do tipo botão. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 31, n. 6, p. 1567-1572, 2008.
 - 26 MANTUANO, D. P.; ESPINOSA, D. C. R.; WOLFF, E.; MANSUR, M. B.; SCHWABE, W. K. Pilhas e baterias portáteis: legislação, processos de reciclagem e perspectivas. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, Belo Horizonte, n. 21, p. 1-13. 2011.
 - 27 SILVA, B. O.; CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C.; NEUMANN NETO, R. , A. A. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 34, n. 5, p. 812-818. 2011.
 - 28 WOLF, E. **Reciclagem, tratamento e disposição segura das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês**. 2001. 119 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)– Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais. 2001.
 - 29 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. **Implementation of the mercury: containing and rechargeable battery management act**. United States: Solid Waste And Emergency Response, 1997. Disponível em: < <http://www.epa.gov/osw/hazard/recycling/battery.pdf>>. Acesso em: 12 dez 2013.
 - 30 WOLFF, E.; SCHWABE, W. K.; LANGE, L. C.; SANTANA, D. W. E. A.; DUTRA, A. T. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, Cancún, 28., México, 2002. **Congresso...** Belo Horizonte: México, 2002. Disponível em: < <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/iv-082.pdf>>. Acesso em: 12 dez 2013.
 - 31 GAZANO, V. S. O. **Contaminação de solo por metais tóxicos provenientes do descarte inadequado de pilhas zinco-carbono de uso doméstico**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Nuclear- Materiais)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN, São Paulo, 2006.

- 32 EUROPEAN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION- EPBA .**Product information primary and rechargeable batteries**. Bruxelas: The European Portable Battery Association, 2007. Disponível em: <http://www.epbaeurope.net/EPBA_product%20information_may2007_FINAL.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2013.
- 33 BUSNARDO, N. G.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Recuperação de cobalto e de lítio de baterias íon- lítio usadas. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 4, p. 995-1000, 2007.
- 34 ENDO ,M.; KIM, C.; NISHIMURA, K.; FUJINO,T.; MIYASHITA, K. Recent development of carbono; materials for Li íon batteries. **Carbon**, Nagano, v. 38, n. 2, p. 183–197, 2000.
- 35 BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J. A. S. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. **Journal of power Sources**, Porto Alegre, v. 124, n. 2, p. 586–592, 2003.
- 36 CALGARO, C. O.; ALBIERO, J. K.; MEILI, L.; ROSA, M. B.; BERTUOL, D. Recuperação de cobalto de baterias Li-íon através de lixiviação ácida e eletro-obtenção. **Revista eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental REGET/UFMS**, Santa Maria, v. 5, n. 5, p. 867-874,2012.
- 37 LACERDA, V. G. **Separação de Cd e Ni presentes em baterias de NiCd por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico**. 2009. 45 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)– Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- M G, 2009.
- 38 BARANDAS, A. P. M. G.; VALVERDE JUNIOR, I.M.; AFONSO, J. C.; MANTOVANO, J. L.; CUNHA, J. W. S. D. Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (tbp). **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, p. 712-717, 2007.
- 39 BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 11,p. 3-9, 2000.
- 40 NOGUEIRA, C. A.; MARGARIDO, F. Chemical and physical characterization of electrode materials of spent sealed Ni-Cd batteries. **Waste Management**, Lisboa, v. 27, n. 11, p. 1570-1579. 2007.
- 41 PINGWEI, Z.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K. Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, Japão, v. 77, n. 2, p. 116-122, 1999..

-
- 42 SCHNEIDER, E. L.; Kindlein JUNIOR, W.; SOUZA, S.; Malfatti, C. F. Assessment and reuse of secondary batteries cells. **Journal of Power Sources**, Porto Alegre, v. 189, n. 2, p. 264-1269, 2009.
- 43 DELL, R. M. Batteries: fifty years of materials development. **Solid State Ionics**, Abingdon, v. 134, n. 1-2, p.139-158, 2000.
- 44 TENÓRIO, J. A.S.; ESPINOSA, D. C. R. Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries. **Journal of Power Sources**, São Paulo, v. 108, n. 1-2, p. 70-73, 2002.
- 45 BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Spent NiMH batteries: characterization and metal recovery through mechanical processing. **Journal of Power Sources**, Porto Alegre, v.160, n. 2, p. 1465-1470, 2006.
- 46 SCHEFFLER, G. L.; BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D. Methodology for lanthanide elements quantification in NiMH batteries. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, Porto Alegre, v. 8, n. 2, p. 358-365, 2012.
- 47 TARASCON, J. M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, Amiens, v. 414, n.686, p. 359-367, 2001.
- 48 HILL, I. R.; ANDRUKAITIS, E. E. Lithium:- ion polymer cells for military applications. **Journal of Power Sources**, Ottawa, v. 129, n.1, p. 20-28. 2004.
- 49 TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. **Reciclagem de pilhas e baterias**. São Paulo: Escola Politécnica_USP, [200-]. -. Disponível em :< <http://bvs.per.paho.org/bvsare/e/proypilas/pilas.pdf>>. Acesso em: 27 dez 2013.
- 50 KASPER, A. C.; COSTA, R. C.; ANDRADE, P. A.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. Caracterização de sucatas eletrônicas provenientes de baterias recarregáveis de íons de lítio, telefones celulares e monitores de tubos de raios catódicos. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, Porto Alegre, n. 12, p. 9-17, 2009.
- 51 REIDLER, N. M. V. L.; GÜNTHER, W. M. R. Impactos ambientais e sanitários causados por descarte inadequado de pilhas e baterias usadas. **Revista Limpeza Pública**, São Paulo, v. 60, p. 20-26, 2003.
- 52 BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- 53 JARUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, Londres, v. 68, n. 1, p. 167-182, 2003.
- 54 SPIRO, T. G; STIGLIANI, W. M. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009. 334 p.

- 55 BRASIL. Ministério do Meio Ambiente Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, Resolução n° 401, de 4 de novembro de 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em: 26 fev.2013.
- 56 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10004**: . resíduos sólidos- classificação. 2. ed. Rio de Janeiro-, 2004. 77 p.
- 57 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10005**: procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 20 p.
- 58 BRASIL. Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política nacional de resíduos sólidos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 20 nov. 2013.
- 59 MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. Política nacional de resíduos sólidos. **Diário Oficial da União**. Brasília,DF 2010. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>>. Acesso em: 19 jan. 2014.
- 60 CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, Campinas, v. 31, n. 6, p. 1533-1542, 2008.
- 61 HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto alegre: Bookman, 2009. 1056 p.
- 62 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; STANLEY, R. C.; CROUCH, S. R. **Fundamentos da química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2007. 1124 p.
- 63 ROSSINI, F.; MATOS, W. O.; SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A. Resolução CONAMA n° 357 e técnicas espectroanalíticas: meios adequados aos fins? **Revista Analytica**, São Carlos, n. 22, p. 74-85, 2006.
- 64 LEITTE, F. Amostragem analítica em laboratório. **Revista Analytica**, Campinas, n. 6, p.52-59, 2003.
- 65 NOBREGA, J. A.; TREVISAN, L. C.; ARAUJO, G. C. L.; NOGUEIRA, A. R. A. Focused-microwave-assisted strategies for example preparation. **Spectrochimica Acta Part B**, São Carlos, v. 57, n.12, p.1855-1876, 2002.
- 66 SCHEFFLER, G. L.; MOMBACH, A.; BENTLIN, F. R. S.; DEPOI, F. S.; POZEBON, D. Determination of elements constituents of button cells. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, Porto Alegre, v. 1, n 5. p. 251-257.2011.

- 67 RICHTER, A.; RICHTER, S.; RECKNAGEL, S. Investigation on the heavy metal content of zinc-air button cells. **Waste Management**, Berlin, v. 28, n.8, p.1493-1497, 2008.
- 68 MOMBACH, A. **Determinação de metais e metaloides em pilhas por ICP-OES**. Porto Alegre: UFRS- Instituto de Química, 2010. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/28592/000770963.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 9 set. 2013.
- 69 USA, Rockville. GUIDANCE FOR INDUSTRY. **Q2B validation of analytical procedures: methodology**. 19,05, Rockville: Department of Health and Human Services Food and Drug Administration, 1997. . Disponível em: <<http://www.fda.gov/ucm/groups/fdagov-public/@fdagov-drugs-gen/documents/document/ucm073384.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2013.
- 70 COSTA, R. C. **Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico**. 2010. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias em Materiais) – Escola de Engenharia , Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.
- 71 SHIN, S. M.; HYOUNG, K. N.; SOHN, J. S.; HYO, D. Y.; KIM, J. H. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. **Hydrometallurgy**, Daejon, v. 79, n. 3-4, p. 172– 181, 2005.
- 72 TAKAHASHI, V. C. I. **Reciclagem de baterias de íon de Li: condicionamento físico e extração do Co**. 2007. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo- USP, São Paulo,2007.
- 73 LEE, C .K.; RHEE, K. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. **Hydrometallurgy**, Coréia do Sul, v .68, n. 1-3, p. 5-10, 2003.
- 74 NAGARAJAN, G. S.; ZEE, J. W. V. Characterization of the performance of commercial Ni/MH batteries. **Journal of Power Sources**, Columbia, v. 70, n. 2, p. 173-180, 1998.
- 75 SANTOS, V. E. O. **Desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos para a reciclagem de metais de baterias de NiMH de telefones celulares**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado em Síntese e caracterização de materiais)- Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- 76 CERQUEIRA, C. M. M. **Estudo do aproveitamento racional do zinco e manganês de pilhas secas**. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado em Novos materiais em Química Fina)- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade Estadual de São Paulo, Lorena,2006.
- 77 SOUZA, C. C. B. M.; TENÓRIO, J. A. S. Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through

hydrometallurgical processing. **Journal of Power Sources**, São Paulo, v. 136, n.1, p. 191-196, 2004.

- 78 CALLISTER, W. D. **Ciências e engenharia de materiais**: uma introdução. São Paulo: LTC, 2008. 705 p.

ANEXO:

Anexo 1 - NBR 10004:2004 - Anexo F Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação.

ABNT NBR 10004:2004

Anexo F
(normativo)

Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação

Parâmetro	Código de identificação	Limite máximo no lixiviado mg/L	CAS - <i>Chemical Abstrat Substance</i>
Inorgânicos			
Arsênio	D005	1,0	7440-38-2
Bário	D006	70,0	7440-39-3
Cádmio	D007	0,5	7440-43-9
Chumbo	D008	1,0	7439-92-1
Cromo total	D009	5,0	7440-47-3
Fluoreto	D010	150,0 **)	
Mercúrio	D011	0,1	7439-97-6
Prata	D012	5,0*)	7440-22-4
Selênio	D013	1,0	7782-49-2
*) Parâmetros e limites máximos no lixiviado extraídos da <i>USEPA - Environmental Protection Agency 40 CFR - Part 261 - 24 - "Toxicity Characteristics"</i>. **) Parâmetro e limite máximo no lixiviado mantido, extraído da versão anterior da ABNT NBR 10004:1987. NOTA Os demais poluentes e limites máximos no lixiviado deste anexo foram baseados na Portaria nº 1469/2000 do MS, multiplicados pelo fator 100.			