

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



**Júlia Concordido Guimarães**

**AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE AMBIENTAL DE METAIS A PARTIR DA  
SIMULAÇÃO DE UM SOLO CONTAMINADO COM RESÍDUOS DE PILHAS**

**Rio de Janeiro**

**2022**

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



**Júlia Concordido Guimarães**

**AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE AMBIENTAL DE METAIS A PARTIR DA  
SIMULAÇÃO DE UM SOLO CONTAMINADO COM RESÍDUOS DE PILHAS**

Trabalho de conclusão do curso de Química - Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a conclusão da graduação em Química – Atribuições Tecnológicas.

Orientadoras: Jéssica Frontino Paulino

Fernanda Veronesi Marinho Pontes

**Rio de Janeiro**

**2022**

## CIP - Catalogação na Publicação

G963a      Guimarães, Júlia Concordido  
Avaliação da mobilidade ambiental de metais a partir da simulação de um solo contaminado com resíduos de pilhas / Júlia Concordido Guimarães. -- Rio de Janeiro, 2022.  
54 f.

Orientadora: Jéssica Frontino Paulino.  
Coorientadora: Fernanda Veronesi Marinho Pontes.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química, 2022.

1. resíduos de pilhas. 2. solo. 3. metais potencialmente tóxicos. 4. extração sequencial. I. Paulino, Jéssica Frontino, orient. II. Pontes, Fernanda Veronesi Marinho, coorient. III. Título.

**Júlia Concordido Guimarães**

**AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE AMBIENTAL DE METAIS A PARTIR DA  
SIMULAÇÃO DE UM SOLO CONTAMINADO COM RESÍDUOS DE PILHAS**

Trabalho de conclusão do curso de  
Química - Atribuições Tecnológicas  
do Instituto de Química, Centro de  
Ciências Matemáticas e da Natureza,  
Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, como parte dos requisitos  
para a conclusão da graduação em  
Química – Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

Documento assinado digitalmente  
 Jessica Frontino Paulino  
Data: 01/09/2022 15:02:29-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Jéssica Frontino Paulino, *DSc.*, IQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente  
 FERNANDA VERONESI MARINHO PONTES  
Data: 01/09/2022 16:35:01-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Fernanda Veronesi Marinho Pontes, *DSc.*, IQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente  
 DANIELLA LOPEZ VALE  
Data: 01/09/2022 19:03:32-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Daniella Lopes Vale, *DSc.*, IQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente  
 CARLOS EDUARDO RODRIGUES DE PAULA  
Data: 02/09/2022 10:49:02-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Carlos Eduardo Rodrigues de Paula, *DSc.*, IQ/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto 2022

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, por todo o apoio e carinho ao longo dos meus estudos e da minha vida. Vocês me fazem querer ser cada dia melhor, obrigada por me impulsionarem e me inspirarem tanto. Amo muito vocês.

Ao meu irmão por sempre estar ao meu lado, me ajudar e proteger. Você sempre vai ser meu porto seguro.

À minha tia Rafa por estar comigo em todos os momentos, me acolher e vibrar junto comigo a cada conquista. E aos meus tios, avó e primos que tornam minha vida mais completa e feliz, não sei o que seria de mim sem vocês.

À minha madrastra e minha irmã mais nova por terem aparecido na minha vida tão de repente enchendo-a de amor e alegria. Fico muito feliz de ter vocês na minha família.

Às minhas orientadoras, Jéssica Paulino e Fernanda Veronesi, por me ensinarem tanto e me ajudarem sempre que precisei, com questões acadêmicas ou pessoais. Vocês são verdadeiros anjos na minha vida. Não poderia ter sido orientada por professoras melhores. Obrigada por caminharem comigo e me fazerem crescer. Me faltam palavras para descrever vocês. Vocês são inesquecíveis. Amo vocês.

Ao meu namorado que, apesar de ter aparecido já no finzinho da minha jornada na graduação, foi essencial para que eu a concluísse. Obrigada pela ajuda, por tudo que me ensinou e por todos os momentos juntos. A vida é muito mais feliz ao seu lado. Obrigada por me fazer acreditar que sou capaz de qualquer coisa. Te amo!

Ao Humilde, por ter sido como uma família para mim durante todos esses anos de faculdade. Por sempre me acolherem e me ajudarem, tornando o curso muito mais leve. Sei que posso contar com cada um de vocês. Obrigada por serem meu refúgio, amo vocês. Nunca se esqueçam do quão incríveis vocês são, admiro demais cada um de vocês.

À Isabelle, a irmã que a vida me deu, por sempre me ouvir, me abraçar e sempre fazer com que eu acredite mais em mim mesma. Obrigada por ser minha fã número 1 em cada conquista e tornar minha vida tão mais simples e repleta de amor. Você é brilhante e capaz de voar muito longe, espero estar sempre aqui torcendo a cada vitória sua, sei que serão muitas.

Aos demais amigos e colegas da UFRJ que foram tão importantes na minha graduação e no meu dia a dia, em especial à Letícia e à Vanessa pela parceria durante a iniciação científica, por

toda ajuda e diversas risadas durante o processo. Fico muito feliz de ter ganho amigos tão incríveis durante este período.

Aos meus amigos do colégio por seguirem junto comigo por tantos anos e viverem os momentos mais importantes ao meu lado. Vocês me trazem as risadas mais sinceras. Minha vida seria muito sem graça sem vocês. Vou levar vocês para vida toda. Obrigada por tanto!

À Monique Gonçalves, minha professora de química do colégio que se tornou como uma segunda mãe para mim. Aprendo todos os dias com você. Que um dia eu me torne 1/3 da professora e da mulher que você é. Obrigada por ser tão especial na minha vida e trazer a Laurinha para ela.

Às amigas do espanhol do CLAC que tornaram minhas sextas feiras muito mais alegres. Vocês são mulheres maravilhosas, tenho certeza que terão sucesso em tudo que se propuserem a fazer.

Ao IFRJ – Nilópolis pelo laboratório onde as análises foram realizadas, em especial ao professor Breno e ao Alex pelos ensinamentos a respeito do equipamento utilizado.

E aos meus professores Letícia Raposo, Sérgio Machado, Marta Medeiros, Daniella Vale, Rodolfo Barboza, Viviane Teixeira, Ricardo Michel, Marcio Contrucci, Débora França, Maiara Salles, Lúcia Paiva, Thiago Cardozo, Elisa Cavalcanti, Rodrigo Leandro e tantos outros que foram essenciais na minha trajetória e me fizeram ter mais gosto em aprender. Me espelho muito em professores como vocês. Que no futuro eu possa inspirar alunos como vocês me inspiram.

GUIMARÃES, Júlia Concordido. Avaliação da mobilidade ambiental de metais a partir da simulação de um solo contaminado com resíduos de pilhas;. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

## RESUMO

No Brasil, são comercializadas anualmente 1,2 bilhões de pilhas e baterias, o que corresponde a cerca de 6 unidades desses produtos por pessoa por ano. O descarte inadequado destes dispositivos pode gerar a contaminação do solo, água e ar com metais potencialmente tóxicos como mercúrio, chumbo, cádmio, manganês e zinco. Para determinar a mobilidade dos metais presentes nesses dispositivos não basta obter sua concentração inicial, uma vez que depende da forma como eles estão ligados à matriz e como estão disponíveis no ambiente. Assim, são utilizados esquemas de extração sequencial que simulam condições físico-químicas do meio ambiente como o protocolo *Community Bureau of Reference* (BCR). Este protocolo consiste em 4 etapas: trocável ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), redutora ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ), oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ ) e residual ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ), simulando condições ambientais cada vez mais drásticas.

Trabalhos anteriores do grupo de pesquisa aplicaram este protocolo diretamente em resíduos de pilhas, porém parâmetros do solo onde estes resíduos são descartados como sua capacidade de troca catiônica, quantidade de argila e teor de matéria orgânica podem gerar mudanças no perfil de mobilidade encontrado. Visando avaliar a influência destes parâmetros, o presente trabalho teve como objetivo determinar a mobilidade de zinco e manganês a partir da simulação de um cenário de solo contaminado pela aplicação do esquema de extração sequencial BCR e comparar os resultados com trabalhos anteriores do grupo, que aplicaram o mesmo protocolo diretamente nas pilhas.

Os elementos foram quantificados através da espectrometria de absorção atômica com chama. O somatório das frações foi comparado com a digestão total obtendo uma recuperação satisfatória, entre 75 e 125%, para ambos os elementos. Dentre as frações extraídas em cada etapa, a oxidante, para ambos os elementos, e a residual, para o zinco, apresentaram concentrações não quantificáveis. A ordem de extração dos elementos pode ser descrita como: Trocável > Redutora > Oxidante  $\cong$  Residual para o zinco e Redutora > Trocável > Residual >

Oxidante, para o manganês. Ambos estão presentes na fração potencialmente móvel, podendo ser mais facilmente disponíveis para o meio ambiente.

Tanto para zinco quanto para manganês, houve um aumento da porcentagem de extração obtida pelo somatório das três primeiras etapas, fração considerada potencialmente móvel, ao se comparar com os resultados obtidos na análise direta dos resíduos de pilha, realizado por LISBOA (2020). Parâmetros do solo como sua baixa capacidade de troca catiônica e baixo teor de matéria orgânica podem ter sido responsáveis por esse comportamento.

Palavras-chave: resíduos de pilhas; solo; metais potencialmente tóxicos; extração sequencial.

GUIMARÃES, Júlia Concordido. Avaliação da mobilidade ambiental de metais a partir da simulação de um solo contaminado com resíduos de pilhas;. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

### ABSTRACT

In Brazil, 1.2 billion batteries are commercialized annually, corresponding to 6 units per person per year. Their incorrect discard can contaminate soil, water and air with potentially toxic metals such as mercury, lead, cadmium, manganese and zinc. Knowing the total concentration of this metals is not enough to evaluate their environmental availability, since it depends on the way they are linked to the matrix and how available to the environment they are. Therefore, sequential extraction schemes such as *Community Bureau of Reference* (BCR) protocol, are applied simulating different environmental conditions. BCR Protocol consists in 4 steps: exchangeable ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), reducible ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ), oxidizable ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ ) and residual ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ), each step more drastic than the former.

Researchers applied this protocol directly to battery waste in previous work of this research group, but parameters of the soil where these residues are discarded such as organic matter, clay content and cation exchange capacity could change the mobility profile observed. Considering these factors, the present study aims to determine zinc and manganese mobility by simulating a contaminated soil scenario with used batteries by applying BCR sequential extraction protocol and compare the results with previous work, in which this protocol was applied directly to battery waste.

The elements were quantified using atomic absorption spectrometry. The fractions sum was compared to total digestion obtaining a satisfactory recuperation, between 75 and 125 %, for both elements. Considering the extracted fractions in each step, oxidizable, for both elements, and residual, for zinc, presented non quantifiable concentrations. Metals extraction order was: exchangeable > reducible > oxidizable  $\cong$  residual for zinc and reducible > exchangeable > residual > oxidizable for manganese. Both elements are present in the potentially mobile fraction and can easily be available to the environment.

For both zinc and manganese, there was an increase in the percentage of extraction in the first three steps, that summed represent the potentially mobile fraction, when compared to LISBOA's (2020) results to battery waste. Soil parameters such as low cation exchange

capacity and low organic matter content could be responsible for their increased environmental availability.

Key-words: battery waste; soil; potentially toxic metals; sequential extracion squeme.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Modo de descarte de pilhas e baterias pelos entrevistados na cidade de Itabaiana – PB (Adaptado de BEZERRA et al., 2016) .....	17
Figura 2 - Representação esquemática de uma pilha Zn-C (Adaptado de BELARDI et al., 2011; BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).....	21
Figura 3 - Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica (Adaptado de HARRIS; LUCY, 2017) .....	28
Figura 4 - Procedimento de extração sequencial BCR modificado.....	38
Figura 5 – Perfil de mobilidade de zinco e manganês no cenário simulado de solo contaminado .....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de diferentes elementos em pilhas Zn-MnO <sub>2</sub> (IBIAPINA et al., 2018). .....	20
Tabela 2 -Valores máximos de metais no solo em mg kg <sup>-1</sup> de massa seca (Adaptado da resolução CONAMA n° 420). .....	24
Tabela 3 - Reagentes utilizados em cada etapa do esquema de extração sequencial .....	32
Tabela 4 - Composição química (% m/m) do material eletroativo das pilhas gastas s analisadas por Fluorescência de Raios X (FRX) (Adaptado de LISBOA, 2020).....	33
Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos da amostra de solo empregada neste estudo (ADAPTADO de CESAR et al., 2014).....	34
Tabela 6 - Concentrações de cada elemento no latossolo empregado neste estudo e seus respectivos desvios padrão (ADAPTADO DE GOLÇALVES et al., 2022).....	35
Tabela 7 - Condições operacionais do FAAS.....	39
Tabela 8 - Recuperações obtidas em cada fase no teste de adição e recuperação de padrão ...	40
Tabela 9 - Concentrações extraídas de cada elemento em cada etapa e seus respectivos desvio padrão .....	41
Tabela 10 - Somatório das frações e concentração da digestão total para cada elemento com seus respectivos intervalos de confiança .....	42
Tabela 11 - Porcentagem de extração de cada metal em cada etapa .....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS** – *Atomic Absorption Spectrometry*
- ABINEE**- Associação Brasileira de indústria elétrica e eletrônica
- ABNT**- Agência Brasileira de Normas Técnicas
- ARSH** – Avaliação de risco à saúde humana
- BCR** - *Community Bureau of Reference*
- CEC** – *Cation Exchange Capacity*
- CETESB** – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CQI** – Composto químico de interesse
- CVG-AAS** - *Chemical Vapor Generation Atomic Absorption Spectroscopy*
- EMBRAPA** – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- EMR** – Exposição máxima razoável
- ETAAS** - *Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectroscopy*
- FAAS** - *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*
- FRX** – Fluorescência de Raio-X
- HQ** – Quociente de perigo
- I** – Dose de ingresso
- IC** – Intervalo de Confiança
- ICP- MS** – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- ICP OES** – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
- INMETRO** - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- Ki** – Relação molecular sílica/alumínio
- NBR** - Norma Brasileira
- NOAEL** – *No Observed Adverse Effect Level*
- P.A** - Para Análise
- PNRS** - Política Nacional de Resíduos Sólidos
- RfD** – *Reference dose*
- RSD** – Desvio padrão relativo
- SF** – Fator de carcinogenicidade

**USEPA** – *United States Environmental Protection Agency*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Pilhas Zn-MnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Pilhas comuns.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Classificação de Resíduos Sólidos .....</b>	<b>22</b>
<b>2.3</b>	<b>Resolução CONAMA 420/2009 .....</b>	<b>23</b>
<b>2.4</b>	<b>Latossolo .....</b>	<b>25</b>
<b>2.5</b>	<b>Protocolos de extração sequencial.....</b>	<b>26</b>
<b>2.6</b>	<b>Espectrometria de Absorção Atômica .....</b>	<b>28</b>
<b>2.7</b>	<b>Avaliação de risco à saúde humana .....</b>	<b>29</b>
<b>2.8</b>	<b>Cenário de contaminação de solo pela deposição do resíduo de pilhas .....</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e soluções .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2</b>	<b>Abertura Mecânica das pilhas.....</b>	<b>32</b>
<b>4.3</b>	<b>Análise das pilhas por Fluorescência de Raio X .....</b>	<b>33</b>
<b>4.4</b>	<b>Análise do solo.....</b>	<b>34</b>
<b>4.5</b>	<b>Simulação do cenário de solo contaminado.....</b>	<b>35</b>
<b>4.6</b>	<b>Digestão total das amostras .....</b>	<b>35</b>
<b>4.7</b>	<b>Extração sequencial BCR modificado .....</b>	<b>36</b>
<b>4.8</b>	<b>Determinação da concentração dos elementos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) .....</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO

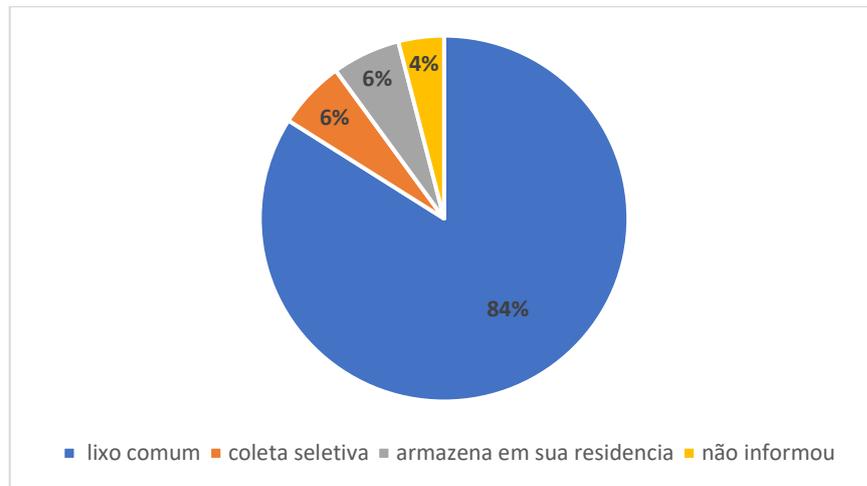
Com o crescimento da indústria eletroeletrônica, surge também o aumento da demanda por pilhas e baterias, encontradas em grande parte dos dispositivos. No Brasil, são comercializadas anualmente 1,2 bilhões de pilhas e baterias, o que corresponde a cerca de 6 unidades desses produtos por pessoa por ano (ESPINOSA; MANSUR, 2019). A produção desses dispositivos vem aumentando nos últimos anos, tendo um crescimento de cerca de 11 % em 2021 em relação ao ano anterior (ABINEE, 2021).

Como consequência desta grande produção, houve um aumento da quantidade de lixo eletrônico produzido. Apenas em 2019, o descarte deste tipo de lixo foi de cerca de 53,6 milhões de toneladas no mundo todo, dos quais apenas 17,4% foram reciclados. Desse montante, mais de 2 milhões de toneladas são produzidas no Brasil, dos quais menos de 3 % são reciclados, colocando o país em 5º lugar no ranking de maior produtor de lixo eletrônico do mundo (GREEN ELETRON, 2021; TOKARNIA, 2021).

As pilhas de maior uso doméstico são as comuns (também chamadas de pilhas zinco-carbono, Zn-C); zinco/cloreto; alcalina; mercúrio/zinco; zinco/ar; zinco/prata; lítio, e níquel/cádmio. Dentre elas se destacam a Zn-C pelo seu baixo custo e a alcalina que, apesar de mais cara, apresenta maior tempo de vida em relação à anterior (CARLA; GOMES; DE MELO, 2006).

O descarte incorreto destes dispositivos pode gerar a contaminação do solo, água e ar com metais potencialmente tóxicos como mercúrio, chumbo, cádmio, manganês e zinco (AFONSO et al., 2003). Em uma pesquisa realizada em 2016 na cidade de Itabaiana-PB, cerca de 84% dos entrevistados afirmaram descartar suas pilhas e baterias em lixo comum após o uso, enquanto apenas 6% as destinam à coleta seletiva (Figura 1) (BEZERRA et al., 2016).

Figura 1 - Modo de descarte de pilhas e baterias pelos entrevistados na cidade de Itabaiana – PB (Adaptado de BEZERRA et al., 2016)



Devido à potencial toxicidade desses elementos, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 401, de 4 de novembro de 2008, estabelece limites máximos para chumbo, cádmio e mercúrio de pilhas e baterias. Dentre estes elementos, o chumbo é prejudicial ao cérebro, sistemas nervoso central, digestivo e reprodutor. O cádmio afeta principalmente os rins e as contaminações por este elemento podem ainda gerar câncer de próstata. O mercúrio, por sua vez, tem sua absorção principal pelos pulmões e acaba atingindo o fígado, sistema nervoso central, coração, medula óssea, entre outras partes do corpo humano (INMETRO, 2011).

As pilhas de Zn-C têm como anodo Zn metálico, como catodo  $MnO_2$  e seu eletrólito é composto por amônia,  $ZnCl_2$  e água (ESPINOSA; MANSUR, 2019). Sendo assim, pode-se dizer que Zn e Mn estarão em grandes quantidades nos resíduos destes dispositivos e esses metais não estão abrangidos na legislação brasileira.

Estes elementos são essenciais para o crescimento de plantas e críticos para a saúde humana (ROOHANI et al., 2013; HORNING et al., 2015; YANKOVYCH et al., 2021). Mn é fundamental para o funcionamento do sistema imunológico, regulação da glicemia, digestão, entre outros (HORNING et al., 2015). O Zn, por sua vez, é essencial para o bom funcionamento de praticamente todos os sistemas do corpo como o gastrointestinal, imunológico, esquelético e nervoso (ROOHANI et al., 2013).

Apesar dos diversos benefícios trazidos por estes metais, eles podem se tornar tóxicos em grandes quantidades. Em valores superiores a 50 mg de Zn e 10 mg de Mn por litro de água

consumida, esses elementos podem ser prejudiciais aos seres humanos, afetando seu crescimento, sistema reprodutor e seus rins (YANKOVYCH et al., 2021).

A contaminação do solo com metais como esses pode ser de origem natural ou antrópica. Esta última proveniente de indústrias metalúrgicas, fábricas de fertilizantes, mineração, resíduos urbanos, entre outros meios (ZEMIANI, AHMANN, 2014). Dentro dos resíduos sólidos urbanos estão as pilhas descartadas de maneira inadequada em aterros não controlados, cujos metais potencialmente tóxicos podem atingir o solo devido ao vazamento gradativo de seus componentes (AGOURAKIS et al., 2006). A degradação dos invólucros das pilhas e a consequente liberação destes metais depende de sua natureza (comumente de plástico, papel ou metal), da carga elétrica residual do resíduo, do tempo em que se encontram no aterro e da oxigenação do meio (AFONSO et al., 2003).

Essa problemática se torna ainda mais grave no caso de pilhas comercializadas de forma irregular, que dominavam cerca de 40 % do mercado até a década passada (ABINEE, 2012). Em uma pesquisa realizada pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) em 2011, observou-se que estes dispositivos apresentam uma menor durabilidade, o que faz com que haja a necessidade de um consumo em maior quantidade e, conseqüentemente, há uma maior geração de resíduos. Além disso, mais marcas de pilhas irregulares, em relação as regulares, foram classificadas como “NÃO CONFORME” por apresentarem concentrações de cádmio, chumbo e/ou mercúrio acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 401/ 2008.

Para determinar a disponibilidade ambiental dos metais presentes nesses dispositivos não basta obter sua concentração inicial, uma vez que depende da forma como eles estão ligados à matriz e como estão disponíveis no ambiente. Assim, são utilizados esquemas de extração sequencial que simulam condições físico-químicas do meio ambiente oferecendo uma estimativa mais realista do impacto ambiental desses metais (PÉREZ-MORENO et al., 2018; ABDALLAH; MOHAMED, 2019).

Dentre os protocolos propostos, os mais citados são os de Tessier e BCR (MUNTAU; QUEVAUVILLER; GRIEPINK, 1993; TOHAR; YUNUS, 2020; KUMKRONG et al., 2021; ONCHOKE; FATERU, 2021; WANG et al., 2021; SUT-LOHMANN et al., 2022). Todavia, o protocolo BCR se mostrou mais robusto em relação ao Tessier (BARCELOS et al., 2020).

O objetivo deste trabalho foi determinar a mobilidade de metais potencialmente tóxicos presentes em resíduos de pilhas comuns irregulares a partir da simulação de um cenário de solo

contaminado pela aplicação do esquema de extração sequencial BCR. Para os estudos de simulação foi empregada uma amostra de latossolo, tipo de solo predominante no território brasileiro.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A revisão bibliográfica apresentada a seguir traz informações sobre a composição das pilhas Zn-MnO<sub>2</sub>, a classificação de resíduos sólidos, a resolução CONAMA 420/2009 sobre qualidade de solos em áreas contaminadas, características do latossolo, o estado da arte sobre as extrações sequenciais e o protocolo BCR, a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), as ferramentas de avaliação de risco e a análise de um cenário de solo contaminado pela deposição de pilhas usadas.

### **2.1 Pilhas Zn-MnO<sub>2</sub>**

Pilhas são dispositivos responsáveis por converter a energia liberada em suas reações químicas em energia elétrica. Essas células eletroquímicas são constituídas por um anodo (polo negativo), um catodo (polo positivo) e um eletrólito. A quantidade de energia produzida é limitada pelas mudanças sofridas pelas espécies durante as reações, que resultam em transferência de elétrons do eletrodo negativo ao positivo (AFONSO et al., 2003; ESPINOSA; MANSUR, 2019).

Ao serem descartados de maneira incorreta, as pilhas podem contaminar o solo e, com a infiltração da água da chuva ou do chorume, os metais liberados por estes resíduos podem acabar em lençóis freáticos atingindo rios, mares, riachos e córregos. Nesses ambientes aquáticos pode haver assimilação desses elementos por parte de animais e vegetais, fazendo com que entrem na cadeia alimentar colocando em risco o meio ambiente e a saúde humana (CARLA; GOMES; DE MELO, 2006).

A Tabela 1 apresenta a quantidade em % m/m dos principais elementos presentes nos componentes eletroativos das pilhas Zn-MnO<sub>2</sub> (que abrangem as pilhas comum e alcalina), conforme descrito por Ibiapina e colaboradores (2018).

Tabela 1 – Concentração de diferentes elementos em pilhas Zn-MnO<sub>2</sub> (IBIAPINA et al., 2018).

<b>Elemento *</b>	<b>% m/m</b>
<b>Mn</b>	29
<b>Zn</b>	23
<b>Si</b>	0,40
<b>Fe</b>	0,10
<b>K</b>	2,4
<b>Na</b>	0,60
<b>Pb</b>	$2,0 \times 10^{-3}$
<b>Ca</b>	$6,9 \times 10^{-2}$
<b>Ba</b>	$1,1 \times 10^{-2}$
<b>Al</b>	$6,0 \times 10^{-2}$
<b>Ni</b>	$3,0 \times 10^{-3}$
<b>Cu</b>	$2,9 \times 10^{-3}$
<b>Cr</b>	$6,0 \times 10^{-2}$
<b>Ti</b>	$1,1 \times 10^{-2}$
<b>C</b>	9,0

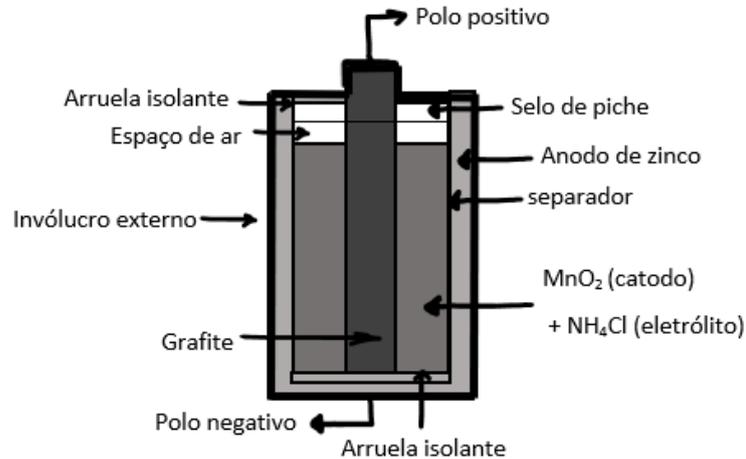
\* Hg e Cd estão presentes em concentrações abaixo de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$

Dentre as pilhas mais comuns estão as alcalinas e zinco-carbono que juntas representam 70% da produção de pilhas portáteis (HU et al., 2021). As pilhas Zn-C, as mais comuns dentre as pilhas primárias na década passada (VIEIRA et al., 2013) e que ainda são amplamente aplicadas (VANDERLINE; SCHMITZ, 2021), foram utilizadas no presente trabalho.

### 2.1.1 Pilhas comuns

As pilhas Zn-C, também conhecidas como *Leclanché*, são constituídas por um anodo de zinco metálico e um catodo de dióxido de manganês. O catodo  $MnO_2$  é misturado com negro de acetileno, formado pela decomposição térmica de acetileno, como fonte de carbono com o objetivo de aumentar sua condutividade. Além disso, adiciona-se uma solução de  $NH_4Cl$  e/ou  $ZnCl_2$  à mistura para manter um fluxo constante de corrente. Já o bastão de grafite em seu centro atua como um coletor de corrente (BELARDI et al., 2011; SHARIFIDARABAD; ZAKERI; ADELI, 2021). A estrutura deste dispositivo pode ser observada na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática de uma pilha Zn-C (Adaptado de BELARDI et al., 2011; BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).



Seu desempenho pode ser melhorado pela substituição do seu eletrólito de cloreto de amônio para cloreto de zinco, podendo aplicar esses dispositivos em aparelhos que exijam maior corrente elétrica (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

O mercúrio era utilizado nas pilhas como forma de prevenir a liberação de  $H_2$ , uma vez que aumentaria a pressão interna, aumentando assim o vazamento (TERAZONO et al., 2015). Atualmente, a maioria dos fabricantes alega não haver Hg em seus produtos, todavia, TERAZONO e colaboradores (2015) realizaram um estudo no Japão em pilhas descritas como “livres de mercúrio” (cerca de 90 % das pilhas Zn-C analisadas), que mostrou que de 6 a 10% destes produtos comercializados no país ainda apresentavam Hg.

Além da possível presença de mercúrio, em pilhas Zn-C cilíndricas o anodo de zinco apresenta entre 0,1 - 0,15% de Pb e 0,04 - 0,08% de Cd, com o objetivo de aumentar a durabilidade e resistência mecânica dos dispositivos (TERAZONO et al., 2015). A presença

destes metais aumenta a toxicidade deste produto, aumentando os riscos ao meio ambiente e à saúde humana.

A maioria das pilhas é descartada de maneira inadequada em lixo comum, como observado no trabalho realizado por BEZERRA e colaboradores (2013), descrito na introdução. Sua destinação final é na grande maioria das vezes em aterros sanitários e, assim, esses dispositivos contribuem com o aumento da poluição ambiental devido aos metais potencialmente tóxicos presentes em sua composição (De SOUZA; De OLIVEIRA; TENÓRIO, 2001). Considerando o possível perigo que estes e outros produtos representam para o meio ambiente e para a saúde humana, a NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004) estabelece o grau de periculosidade de diferentes resíduos sólidos (ISQUIBOLA; RODRIGUES, 2021).

## **2.2 Classificação de Resíduos Sólidos**

De acordo com a ABNT NBR 10004/2004, são classificados como resíduos sólidos os resíduos de qualquer atividade industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição que estejam no estado sólido ou semissólido. Estes resíduos podem ser classificados de acordo com a sua periculosidade, apresentando risco à saúde humana ou ao meio ambiente, e sua toxicidade, ou seja, se é tóxico, carcinogênico, mutagênico, teratogênico ou ecotoxicológico.

A norma ABNT NBR 10004/2004 divide esses resíduos em 2 categorias:

- Resíduos classe I – Perigosos;
- Resíduos classe II – Não perigosos.

Os resíduos classe II – Não perigosos podem ser divididos em duas classes:

- Resíduos classe II A – Não inertes;
- Resíduos classe II B – Inertes.

Os resíduos são considerados classe I – Perigosos se apresentarem corrosividade, inflamabilidade, toxicidade ao ser humano ou meio ambiente, reatividade e instabilidade excessiva ou patogenicidade.

Já os resíduos classe II A podem apresentar propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Os resíduos classe II B, por sua vez, são aqueles que ao serem submetidos, à temperatura ambiente, ao contato com água destilada ou deionizada não apresentaram solubilidade superior ao padrão de potabilidade de água.

As pilhas são classificadas como resíduos classe I – Perigosos. Esta classificação se deve à reatividade de seus eletrólitos, sua toxicidade elevada devido à presença de metais como Pb, Cd e Hg e à sua corrosividade, uma vez que misturado com água apresenta um pH inferior a 2 (VIEIRA et al., 2013; ISQUIBOLA; RODRIGUES, 2021).

Anualmente, são consumidas cerca de 300 mil toneladas de pilhas e baterias de zinco (PARK et al., 2021). Ao serem descartadas de maneira incorreta, esses dispositivos podem ser expostos ao sol e à chuva, se oxidando e rompendo seus invólucros levando à contaminação do solo, podendo, então, comprometer sua qualidade (RAI; GUPTA; MITTAL, 2015).

### **2.3 Resolução CONAMA 420/2009**

Em dezembro de 2009, foi publicada a Resolução n° 420 com o objetivo de estabelecer critérios e valores máximos de substâncias químicas visando avaliar a qualidade do solo. Além disso, esta resolução é responsável por estabelecer orientações acerca do gerenciamento ambiental de áreas contaminadas com tais substâncias. Essa resolução surge frente a necessidade de prevenção de tais contaminações em solos e águas superficiais e subterrâneas, uma vez que poderiam gerar riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

A Tabela 2 apresenta os valores máximos permitidos no solo de elementos que podem estar presentes na pilha, de acordo com a Tabela 1 da seção 2.1, e que, então, poderiam ter seus valores aumentados devido a uma contaminação com esse tipo de dispositivo.

Tabela 2 -Valores máximos de metais no solo em mg kg<sup>-1</sup> de massa seca (Adaptado da resolução CONAMA n° 420).

Substância	Prevenção (mg kg <sup>-1</sup> )	Investigação (mg kg <sup>-1</sup> )		
		Agrícola	Residencial	Industrial
<b>Alumínio</b>	-	-	-	-
<b>Bário</b>	150	300	500	750
<b>Cádmio</b>	1,3	3	8	20
<b>Chumbo</b>	72	180	300	900
<b>Cobre</b>	60	200	400	600
<b>Cromo</b>	75	150	300	400
<b>Ferro</b>	-	-	-	-
<b>Manganês</b>	-	-	-	-
<b>Mercúrio</b>	0,5	12	36	70
<b>Níquel</b>	30	70	100	130
<b>Zinco</b>	300	450	1000	2000

Dentre estes metais, cádmio, chumbo e mercúrio tem seus limites máximos em pilhas estabelecidos pela Resolução CONAMA 401/2008. Outros elementos como manganês e zinco, apesar de não contemplados pela resolução, estão em elevadas concentrações nas pilhas e, em grandes quantidades no solo, podem apresentar efeitos adversos para as plantas que crescem em solo contaminado e atingir a cadeia alimentar afetando o bem-estar dos seres humanos.

O excesso de zinco no solo pode atrapalhar a fitoabsorção de outros nutrientes essenciais, uma vez que, por possuírem raio iônico semelhante, competem entre si para serem absorvidos pela planta. Esta deficiência de nutrientes pode afetar a fotossíntese e crescimento da planta, além de provocar a formação de espécies reativas de oxigênio responsáveis pela deterioração de seu DNA, RNA, proteínas e lipídios (NATASHA et al., 2022).

O manganês em concentrações elevadas no solo pode induzir ao estresse oxidativo das plantas e gerar a degradação de suas proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos, o que afeta o metabolismo das células, podendo levar a morte celular. Outros fatores afetados pela toxicidade do elemento ainda são controversos, uma vez que os estudos acerca do tema são escassos (SANTOS et al., 2017).

Solos e sedimentos são os principais meios de acúmulo de metais potencialmente tóxicos no ambiente, apresentando características únicas e funcionando como dreno para contaminantes controlando, então, o transporte das substâncias e elementos químicos. A contaminação por estes metais se dá por sorção sobre as superfícies das partículas minerais, por precipitação ou complexação com partículas orgânicas. Este processo é favorecido em condições ácidas, uma vez que em pH mais alto os metais se tornam menos disponíveis por estarem em sua forma menos ionizável (ZEMIANI, AHMANN, 2014).

#### **2.4 Latossolo**

Um solo é formado por materiais minerais e orgânicos ocupando o manto superficial do planeta Terra. Fatores como a capacidade de troca catiônica, profundidade e relação sílica/alumínio e sílica/óxidos de ferro e alumínio diferenciam os diferentes tipos de solo (EMBRAPA, 2018; KER, 1997).

Dentre os diferentes tipos de solo, o latossolo é o mais representativo do Brasil, correspondendo cerca de 39 % da área total do país (EMBRAPA, 2018). Derivado de “*Laterite*” e “*solum*”, o termo “*Latosol*” se relaciona a um material fortemente intemperado. O latossolo tem como principais características sua elevada profundidade, baixa capacidade de troca catiônica (inferior a  $13 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) e  $K_i$  (relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) menor que 2,2. Apesar de sua baixa fertilidade, este solo tem a infiltração e armazenamento de água facilitados devido à sua profundidade, o que minimiza a erosão e o torna mais favorável para a agricultura (PEREIRA et al., 2019).

A contaminação do solo por metais potencialmente tóxicos é um grande problema ambiental e está ligada aos processos de acúmulo e transporte nas frações do solo a partir de interações líquido-sólido. Parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, presença de óxidos de Fe, Al ou Mn, quantidade de argila e potencial redox são responsáveis pelo comportamento e mobilidade de metais no solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O estudo da mobilidade de metais em solos e sedimentos é muito encontrado na literatura, a partir da aplicação de protocolos de extração sequencial (KUMKRONG et al., 2021; MBODJI et al., 2022; SWED, 2022). Estes experimentos simulam condições ambientais, visando compreender as ligações entre os metais e o solo estudado (MBDOJI et al., 2022).

## 2.5 Protocolos de extração sequencial

A mobilidade ambiental dos elementos é dependente não apenas de sua concentração total no meio como também da forma como estão ligados à matriz (BACON; DAVIDSON, 2008). Com a aplicação de protocolos de extrações sequenciais é possível avaliar a mobilidade dos elementos ao simular diferentes condições ambientais como pH, temperatura e potencial redox (KUMKRONG et al., 2021).

Apesar de apresentarem uma série de limitações como baixa especificidade e readsorção de espécies já lixiviadas na fase sólida, os esquemas de extração sequencial (SES, do inglês *sequential extraction scheme*) são muito citados na literatura (BARCELOS et al., 2020). O primeiro protocolo, conhecido como protocolo Tessier, foi desenvolvido em 1979 e utiliza 5 etapas simulando condições ambientais diferentes. A primeira etapa, chamada de trocável, promove a lixiviação de elementos fracamente ligados a matriz. A segunda fração é extraída em ácido fraco, e apresenta elementos que estariam ligados a carbonatos. A terceira fração é extraída em meio redutor, para elementos ligados a óxidos de ferro e manganês e a quarta é a oxidante, para espécies ligadas à matéria orgânica. Por fim, a etapa residual representa a liberação dos elementos ligados fortemente à estrutura cristalina e, portanto, aqueles que não se espera que sejam lixiviados em condições naturais (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

Em 1993, foi proposto o protocolo BCR (*European Community Bureau of Reference*), com o objetivo de uniformizar os SES. Assim como no protocolo Tessier, suas etapas apresentam reagentes cada vez mais reativos, buscando extrair os metais de maior mobilidade antes dos mais ligados à matriz (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002b). Sua primeira etapa utiliza ácido fraco, a segunda apresenta condições redutores, a terceira condições oxidantes e a residual utiliza condições mais drásticas com ácidos fortes e concentrados (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002a).

A primeira fração, conhecida como solúvel em ácido, é extraída pelo ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002a). Nesta etapa, extremamente dependente do pH do meio, são extraídos metais considerados potencialmente

disponíveis, que precipitam ou coprecipitam com carbonatos (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002b). São elementos que seriam liberados em condições ambientais mais ácidas e, por apresentarem ligações mais fracas com a matriz sólida, constituem a fração de maior risco ao meio ambiente (ANJU; BANERJEE, 2010).

O resíduo da fração anterior segue para a etapa redutora, na qual utiliza-se cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como reagente, liberando metais ligados à óxidos de ferro e manganês (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002b, 2002a). Estes óxidos não são liberados em condições normais devido à força iônica de suas ligações (HEI et al., 2016). Um grande problema desta etapa é a liberação de metais traço ligados à matéria orgânica, o que gera um resultado superestimado nesta fração e, por conseguinte, um resultado subestimado na fração oxidante (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002b).

Em seguida, o resíduo é tratado com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30 % m/v e com acetato de amônio ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$  com o objetivo de liberar elementos ligados a matéria orgânica e sulfetos. Por isso, esta etapa é conhecida como oxidante (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002b, 2002a). O uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é uma ótima alternativa a reagentes como  $\text{NaOCl}$  e  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  por atacar a matéria orgânica completamente com o mínimo de alterações nos silicatos presentes. Por estarem associados a substâncias húmicas de alta massa molecular, esses metais não são considerados móveis ou disponíveis (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002b).

Por fim, há a decomposição do resíduo com os ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico na etapa residual (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002a). Os metais liberados nesta etapa estão menos disponíveis ao meio ambiente, uma vez que estão mais fortemente ligados à estrutura cristalina da matriz (ANJU; BANERJEE, 2010).

A quantificação dos metais nas 4 frações pode ser realizada por diferentes técnicas como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (KUMKRONG et al., 2021; PÉREZ-MORENO et al., 2018; ONCHOKE, FATERU, 2021), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (ALAN, KARA, 2019; KUMKRONG et al., 2021; TOHAR et al., 2020) e a espectrometria de absorção atômica (AAS) (ABDALLAH, MOHAMED, 2019; FERNÁNDEZ-ONDOÑO et al., 2017; HEPBURN et al., 2020), sendo a AAS utilizada no presente trabalho.

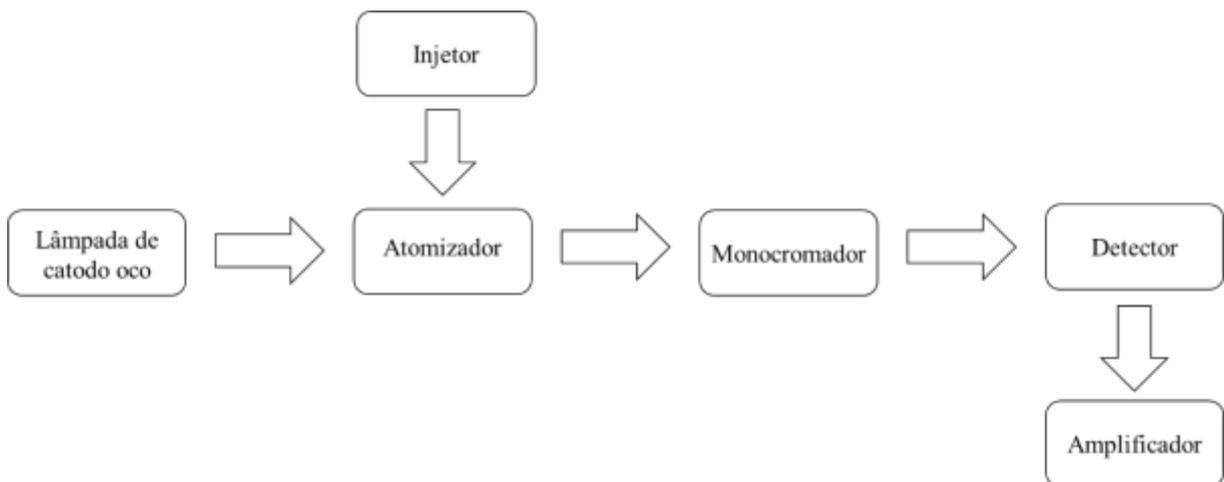
## 2.6 Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de elementos em diversas matrizes. Com origem na década de 50, esta técnica apresenta limitações frente a outras como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry - ICP OES*) ou a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - ICP-MS*), uma vez que estas duas são multi-elementares, diferentemente da AAS (AMORIM et al., 2008).

Apesar de ser considerada uma técnica mono-elementar e apresentar uma faixa linear de trabalho pequena, a AAS apresenta uma série de vantagens como baixo custo operacional e do equipamento, facilidade de operação e menor interferência devido ao reduzido número de linhas espectrais em comparação as técnicas anteriores (AMORIM et al., 2008).

Um espectrômetro de absorção atômica consiste basicamente em uma fonte de radiação (no geral, uma lâmpada de catodo oco), um injetor com câmara de nebulização, um atomizador, um monocromador, um detector e um amplificador de sinal (HARRIS; LUCY, 2017). Um diagrama de blocos deste tipo de equipamento pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica (Adaptado de HARRIS; LUCY, 2017)



Esta técnica pode ser aplicada com 3 tipos de atomização: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectroscopy - FAAS*), Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (do inglês, *Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectroscopy - ETAAS*) e a Espectrometria de

Absorção Atômica com Geração Química de Vapor (do inglês, *Chemical Vapor Generation Atomic Absorption Spectroscopy* – CVG-AAS) (FERREIRA et al., 2018).

A FAAS é a mais utilizada e simples das três, já a ETAAS pode ser utilizada para análise direta de sólidos e apresenta maior sensibilidade do que a anterior. A CVG-AAS apresenta a maior sensibilidade dentre as 3 formas de atomização e, apesar de antigamente ser restrita a alguns elementos como arsênio, antimônio, selênio, bismuto e cádmio, está cada vez mais abrangente e difundida (FERREIRA et al., 2018).

Considerando os recursos disponíveis para a realização deste trabalho e os relatos na literatura do uso da AAS para determinação de metais presentes em pilhas (AFONSO et al., 2003; CERQUEIRA, 2006; IPPOLITO et al., 2016) e no solo (BORAH et al., 2020; RADU; DIAMOND, 2009; ZEMIANI, AHMANN, 2014), esta foi a técnica utilizada em todas as etapas da extração sequencial assim como na digestão total.

Após a quantificação dos elementos, os potenciais riscos à saúde humana podem ser avaliados a partir da avaliação de risco à saúde humana, uma modelagem matemática que simula o transporte de elementos potencialmente tóxicos pelo ar, água e solo (CATHCART, 2014). Essa modelagem foi aplicada para as amostras de pilhas gastas empregadas neste estudo, conforme descrito por Miranda (2021).

## **2.7 Avaliação de risco à saúde humana**

A avaliação de risco tem como objetivo avaliar as consequências da exposição dos seres humanos a áreas contaminadas com substâncias perigosas, visando determinar seus possíveis efeitos adversos à saúde (ABNT, 2013). Esta etapa faz parte do processo de gerenciamento de áreas contaminadas, um conjunto de medidas que proporcionam conhecimento acerca das características das áreas e de seus impactos tendo como finalidade minimizar os riscos aos seres humanos e ao meio ambiente (CATHCART, 2017).

A avaliação de risco à saúde humana (ARSH) quantifica a probabilidade de certos contaminantes oferecem perigo, baseando-se em sua natureza, magnitude, tempo e mecanismo de exposição, assim como seus possíveis receptores (PINEDO; IBÁÑEZ; IRABIEN, 2014). Para efeitos tóxicos não mutagênicos e não carcinogênicos, há um valor limite acima do qual há efeitos adversos. Já para efeitos mutagênicos ou carcinogênicos, não há uma dose máxima, qualquer exposição já é assumida como efeito adverso (PEDROZO et al., 2002).

A magnitude, frequência e duração da exposição podem ser determinados a partir da quantificação da exposição, dividida em: estimativa das concentrações e cálculo do ingresso. Como o próprio nome diz, o primeiro estágio consiste na quantificação das concentrações dos compostos químicos de interesse (CQI) que entrarão em contato com o receptor. Em seguida, é realizado o cálculo do ingresso, no qual são quantificados os CQI que potencialmente ingressam no organismo exposto, baseado na Exposição Máxima Razoável (EMR). Para uma via de ingresso genérica, a dose de ingresso (I) pode ser obtida pelas Equações 1 e 2 (CATHCART, 2014):

$$I = C * FE \quad (1)$$

$$FE = \frac{(IR * EF * ED)}{BW * AT} \quad (2)$$

Onde, C = concentração do contaminante no meio ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mg kg}^{-1}$ ); FE = fator de exposição ( $\text{dia}^{-1}$ ); IR = taxa de contato do receptor com o meio ( $\text{L dia}^{-1}$  ou  $\text{kg dia}^{-1}$ ); EF = frequência de exposição do receptor ( $\text{dias ano}^{-1}$ ); ED = duração da exposição (ano); BW = massa corporal do receptor (kg); AT = período médio de exposição (dias).

De acordo com suas propriedades, o CQI pode ser denominado carcinogênico ou não carcinogênico se apresentar ou não fator de carcinogenicidade (SF – *slope factor*). O risco do composto carcinogênico pode ser obtido a partir de seu SF, como mostrado na Equação 3 (CATHCART, 2014):

$$Rc = I * SF \quad (3)$$

Onde, Rc é o risco carcinogênico.

Para compostos não carcinogênicos, é calculado o quociente de perigo (HQ – *hazard quotient*) a partir de I e da dose de referência (RfD) em  $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ , específica de cada composto químico e obtida a partir de estudos toxicológicos por diferentes vias de exposição e com tempos de duração distintos. Este índice pode ser determinado pela Equação 4 (CATHCART, 2014):

$$HQ = \frac{I}{RfD} \quad (4)$$

Quando está fração é maior que 1, há ocorrência de perigos à saúde humana, uma vez que a dose de ingresso excede a dose de referência. Caso esta fração seja menor que a unidade,

considera-se que não ocorrem efeitos nocivos por este CQI nesta concentração (CATHCART, 2017).

## **2.8 Cenário de contaminação de solo pela deposição do resíduo de pilhas**

Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (MIRANDA, 2021), foi realizada a caracterização do risco à saúde humana em um cenário de solo contaminado por descarte inadequado de pilhas usadas. Duas ferramentas para a modelagem matemática foram utilizadas: RISC4® e CETESB.

MIRANDA (2021) se baseou nos resultados da fração potencialmente móvel, ou seja, as três primeiras frações da extração sequencial BCR aplicada a pilhas Zn-C regulares e irregulares obtidos por PEREIRA (2019) e LISBOA (2020). O meio de exposição de solo contaminado foi analisado com as seguintes vias de exposição: ingestão direta do solo, ingestão de vegetais cultivados no solo e contato dérmico com o solo. Os elementos estudados foram cobre, níquel, zinco e manganês.

Dentre os resultados obtidos por MIRANDA (2021), foram 29 casos com HQ individual superior à unidade, com principais ocorrências pela ingestão de solo. Dentre os elementos estudados, zinco e manganês apresentaram maior contribuição para os cenários de perigo à saúde humana. Já em relação aos receptores, as crianças foram as mais afetadas.

As pilhas irregulares podem disponibilizar grande quantidade de metais potencialmente tóxicos devido ao volume de resíduos gerado, uma vez que sua durabilidade é menor que das pilhas regulares, como observado nos estudos do INMETRO (2011). Além disso, segundo LISBOA (2020), houve grande facilidade no rompimento do invólucro externo das pilhas irregulares na etapa de desmonte, o que aumenta a disponibilidade da pasta eletrolítica ao meio ambiente. Tendo em vista esses fatores e os resultados obtidos na análise de risco à saúde humana, o presente trabalho visa aplicar a extração sequencial em um cenário simulado de solo contaminado com esse tipo de pilha, com o objetivo de avaliar as influências das propriedades físico-químicas do solo na mobilidade ambiental dos elementos zinco e manganês das pilhas estudadas por LISBOA (2020).

## **3 OBJETIVO GERAL**

Determinar a mobilidade ambiental de Zn e Mn presentes em resíduos de pilhas comuns irregulares a partir da simulação de um cenário de solo contaminado pela aplicação do esquema

de extração sequencial BCR, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e soluções

A água destilada foi utilizada em todas as etapas dos procedimentos. A Tabela 3 apresenta os reagentes utilizados como soluções extratoras em cada etapa do procedimento. Para a última etapa e digestão total foram utilizados os mesmos reagentes.

Tabela 3 - Reagentes utilizados em cada etapa do esquema de extração sequencial

<b>Etapa</b>	<b>Reagente</b>
<b>Trocável</b>	Ácido acético glacial P.A
<b>Redutora</b>	Cloridrato de hidroxilamina P.A
<b>Oxidante</b>	Peróxido de Hidrogênio 30 % P.A
	Acetato de Amônia P.A
<b>Residual</b>	Ácido Clorídrico P.A
	Ácido Nítrico P.A
	Ácido Perclórico P.A
	Ácido Fluorídrico P.A

### 4.2 Abertura Mecânica das pilhas

As pilhas irregulares utilizadas neste trabalho são do tipo Zn-C e foram obtidas em uma loja virtual e descarregadas em um equipamento eletrônico em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa, realizados por Lisboa (2020), que realizou o desmonte das pilhas conforme descrito abaixo.

Em uma capela, o invólucro externo das pilhas foi retirado através de um corte longitudinal com uma serra manual e com o auxílio de um alicate. Apenas a pasta eletrolítica foi utilizada para a análise, eliminando-se o invólucro externo, arruelas, bastão de grafite, separador anodo-

catodo e lacres. A amostra empregada neste trabalho foi composta por quatro pilhas idênticas. A massa foi seca e homogeneizada.

### 4.3 Análise das pilhas por Fluorescência de Raio X

A caracterização desta amostra por fluorescência de raios X se encontra na Tabela 4. A perda por calcinação foi de 34,2%.

Esses resultados apresentam um panorama global a respeito da composição química da amostra, indicando que a composição majoritária tem grande contribuição de zinco e manganês, corroborando os resultados da literatura. Não foi detectada a presença de outros elementos potencialmente tóxicos, pois a técnica é pouco sensível para detecção de componentes minoritários.

Tabela 4 - Composição química (% m/m) do material eletroativo das pilhas gastas analisadas por Fluorescência de Raios X (FRX) (Adaptado de LISBOA, 2020)

<b>Elemento</b>	<b>% m/m</b>
<b>Mg</b>	0,155
<b>Al</b>	2,754
<b>Si</b>	10,348
<b>P</b>	0,087
<b>K</b>	0,166
<b>Ca</b>	0,279
<b>Ti</b>	0,084
<b>Mn</b>	11,074
<b>Fe</b>	3,367
<b>Zn</b>	5,865
<b>Cl</b>	0,155

#### 4.4 Análise do solo

O solo utilizado neste trabalho foi coletado por CESAR e colaboradores (2008) no município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro, e alguns dos seus parâmetros físico-químicos podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos da amostra de solo empregada neste estudo (ADAPTADO de CESAR et al., 2014)

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>	
<b>Textura (%)</b>	Argila	58
	Silte	6
	Areia	36
<b>Matéria orgânica (%)</b>	0,22	
<b>Capacidade de troca catiônica (<math>\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}</math>)</b>	2,3	

A predominância da fração argila seguida pela fração areia na textura classifica o solo estudado como argilo-arenoso (ALAMINO, et al., 2007).

O solo foi digerido com HCl, HF, HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> assim como a digestão total realizada neste trabalho, descrita na seção 4.6. Após, a determinação dos elementos Mn, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb foi realizada pela técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (GOLÇALVES et al., 2022).

A Tabela 6 apresenta os teores (ppm) de Mn, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb na amostra de solo analisada por GOLÇALVES e colaboradores (2022), com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 6 - Concentrações de cada elemento no latossolo empregado neste estudo e seus respectivos desvios padrão (ADAPTADO DE GOLÇALVES et al., 2022).

<b>Elemento</b>	<b>ppm</b>
<b>Mn</b>	63,9 ± 4,8
<b>Ni</b>	2,95 ± 0,17
<b>Cu</b>	1,61 ± 0,10
<b>Zn</b>	26,5 ± 1,7
<b>Cd</b>	0,14 ± 0,03
<b>Pb</b>	7,31 ± 0,48

#### 4.5 Simulação do cenário de solo contaminado

A contaminação do solo com as pilhas teve como base o valor de intervenção para zinco descrito na Resolução CONAMA 420/2009 como  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  para regiões residenciais e a concentração deste metal (19% m/m) na amostra de resíduos de pilhas gastas empregada neste estudo, conforme reportado por Lisboa (2020). Uma massa de 20 g de solo descrito na seção 4.4 foi contaminada e considerando o valor de intervenção, deveria haver 20 mg de Zn. A massa de amostra do resíduo de pilhas utilizada foi de cerca de 0,1 g, com uma proporção de 0,5 g de resíduo para 100 g de solo contaminado. A mistura foi realizada em um recipiente de plástico com tampa, com capacidade de 80 mL. O frasco foi agitado manualmente por aproximadamente 5 minutos a fim de promover a homogeneização entre as duas fases sólidas.

#### 4.6 Digestão total das amostras

A partir do solo contaminado anteriormente, cerca de 1g foram pesados em um bécher de teflon. Ao béquer foram adicionados: 5,0 mL de ácido clorídrico (HCl), 5,0 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), 3,0 mL de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) e 5,0 mL de ácido fluorídrico (HF).

O sistema foi mantido sob aquecimento em placa até o aparecimento de fumos de HClO<sub>4</sub>, sem que houvesse secura. O béquer foi, então, retirado da placa e, após arrefecimento, adicionou-se 5,0 mL de HF. O sistema voltou ao aquecimento até o aparecimento de fumos de HClO<sub>4</sub> novamente. Após retirada do béquer da placa e arrefecimento, mais 5,0 mL de HF foram adicionados. Após o surgimento dos fumos e quase secura, o sistema foi mantido fora

da placa de aquecimento para arrefecimento. Em seguida, 2,500 mL de  $\text{HNO}_3$  foram adicionados utilizando-se uma micropipeta e transferiu-se para um balão de 50,00 mL. A solução foi avolumada com água destilada. O procedimento foi realizado em triplicata ( $n=3$ ).

Um branco de reagente foi preparado e seguiu o mesmo procedimento concomitantemente. As amostras e o branco foram analisados por FAAS.

#### 4.7 Extração sequencial BCR modificado

Para as extrações sequenciais, uma mesa agitadora/incubadora orbital em temperatura ambiente com velocidade angular de 238 rpm foi utilizada. Uma centrífuga de bancada KASVI K14-4000 foi utilizada para separar o sobrenadante nas extrações sequenciais. Para a etapa 3 utilizou-se um banho-maria 60/105-Quimis, com controle da temperatura em cerca de 85°C.

O protocolo BCR (MARIN et al., 1997) foi aplicado para a extração sequencial com modificações na etapa 3. O reagente originalmente utilizado deveria ser  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % v/v, que foi diluído e utilizado a 3 % v/v. Tal mudança ocorreu devido a reações muito violentas ao se aplicar o reagente concentrado diretamente ao material eletroativo das pilhas gastas em trabalhos anteriores do grupo, levando à projeção e perda de amostra (FREITAS, 2019; LISBOA, 2020).

Uma massa de cerca de 1 g de solo contaminado com pilha foi transferida para um tubo de 50,00 mL de polipropileno e de fundo cônico. Um volume de 40,0 mL de ácido acético (HOAc) 0,11 mol  $\text{L}^{-1}$  foi adicionado ao tubo o sistema foi agitado em agitador orbital por 16 h à 238 rpm. Em seguida, centrifugou-se por 30 min e o sobrenadante foi separado do sólido residual com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Este sobrenadante constituiu a fração 1.

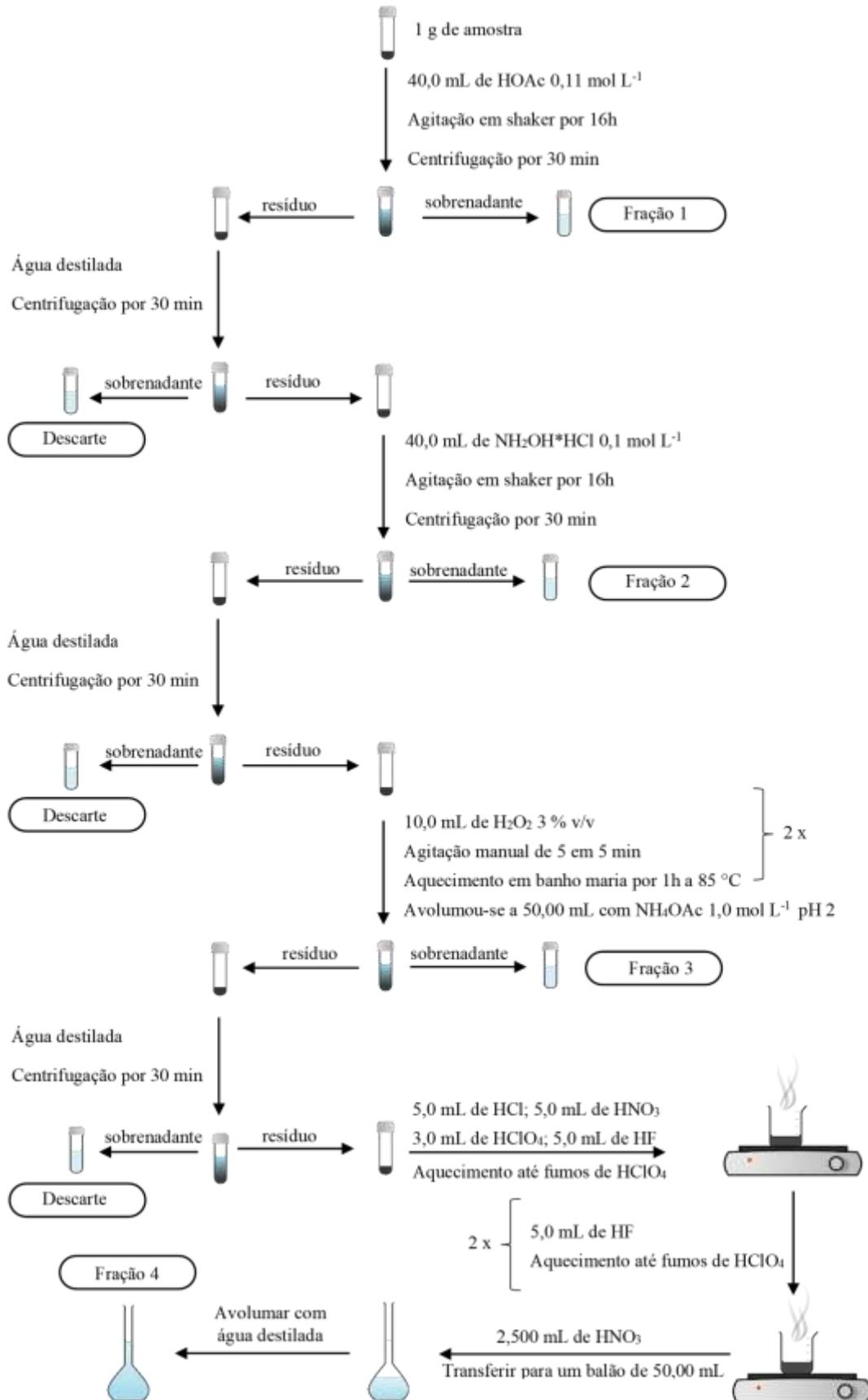
Ao sólido, foram adicionados cerca de 20 mL de água destilada com o objetivo de remover resíduos do extrator da etapa anterior. O tubo foi centrifugado por 30 min e seu sobrenadante descartado. Após esta etapa de lavagem, o sólido seguiu para a etapa 2, na qual foram adicionados 40,0 mL de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e centrifugou-se por 30 min. O sobrenadante constituiu a fração 2 e o sólido seguiu para a etapa de lavagem.

Após a lavagem do sólido com água destilada e descarte do sobrenadante, o resíduo seguiu para a etapa 3. Nesta etapa foram adicionados 10,0 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 3 % v/v e o tubo foi agitado manualmente de 5 em 5 min. Por cerca de 1 h o sistema foi mantido sob aquecimento em banho maria à 85 °C. Este procedimento de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  seguido por

agitação e aquecimento foi repetido. Em seguida, avolumou-se para 50,00 mL com acetato de amônio ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ )  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , cujo pH havia sido previamente ajustado para 2 com  $\text{HNO}_3$ .

O sistema foi centrifugado e seu sobrenadante constituiu a fração 3. O sólido passou pela etapa de lavagem, tal qual nas etapas anteriores, e seguiu para a etapa 4, cujo procedimento foi o mesmo da digestão total. A solução final constituiu a fração 4. O procedimento foi realizado em triplicata ( $n=3$ ). Um branco foi preparado e seguiu o mesmo procedimento sem adição de amostra. O branco e as frações 1, 2, 3 e 4 foram analisados em FAAS. O procedimento descrito anteriormente está representado no esquema da Figura 4.

Figura 4 - Procedimento de extração sequencial BCR modificado



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

Os metais foram quantificados no espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) da PerkinElmer Modelo PinAAcle 900T. As condições operacionais do equipamento podem ser observadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições operacionais do FAAS

Oxidante	ar
Fluxo do oxidante (L min <sup>-1</sup> )	10,00
Fluxo do acetileno (L min <sup>-1</sup> )	2,50
Tempo de leitura (segundos)	3
Largura da fenda (nm)	Mn (0,2); Zn (0,7)
Comprimento de onda (nm)	Mn (279,48); Zn (213,86)

Para a determinação de zinco e manganês, as soluções analíticas de calibração foram preparadas em meio de HNO<sub>3</sub> 5 % v/v. O teste de adição e recuperação de padrão foi realizado para verificar se a resposta da amostra corresponde ao esperado a partir da curva de calibração utilizada. A adição do padrão foi realizada em um nível com um padrão de 1 mg L<sup>-1</sup> para ambos os elementos. Os comprimentos de onda foram escolhidos de acordo com a indicação do fabricante do equipamento.

Para o elemento Zn, a curva analítica foi construída com os pontos de 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 e 7 mg L<sup>-1</sup>. Já a curva do Mn foi construída com os pontos 1; 2; 3; 7; 12 mg L<sup>-1</sup>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As recuperações obtidas a partir do teste de adição e recuperação podem ser observadas na Tabela 8. Todas as recuperações foram satisfatórias. Dessa forma, uma única curva analítica foi

preparada em ácido nítrico 5 % v/v, e utilizada para a determinação dos metais em todos os extratos.

Tabela 8 - Recuperações obtidas em cada fase no teste de adição e recuperação de padrão

<b>Etapa</b>	<b>Recuperação</b>	
	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>
<b>1</b>	112,3 %	104,7 %
<b>2</b>	114,7 %	101,2 %
<b>3</b>	113,0 %	106,7 %

O método não foi aplicado para a fase 4 e digestão total uma vez que estavam em meio de HNO<sub>3</sub> 5% v/v.

Esta recuperação foi calculada a partir da equação 5.

$$\% \text{ recuperação} = \frac{\text{valor experimental}}{\text{valor teórico}} * 100 \quad (5)$$

Onde, o valor teórico é a concentração encontrada na amostra sem padrão somada à concentração do padrão adicionado e o valor experimental é a concentração encontrada ao se analisar a solução de amostra com padrão.

A média das concentrações (n=3) de zinco e manganês para cada uma das etapas da extração sequencial e para o procedimento de digestão, assim como o somatório das frações e a recuperação obtida estão apresentadas na Tabela 9 acompanhadas de seus desvios padrão.

Tabela 9 - Concentrações extraídas de cada elemento em cada etapa e seus respectivos desvio padrão

<b>Etapa</b>	<b>Zn (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>Trocável</b>	569 ± 13	403 ± 41
<b>Redutor</b>	42,6 ± 3,5	751 ± 2
<b>Oxidante</b>	< 24,6	< 49,2
<b>Residual</b>	< 24,6	54,5 ± 4,0
<b>Digestão Total</b>	497 ± 58	1101 ± 193
<b>∑ frações</b>	612 ± 13	1209 ± 42
<b>Recuperação</b>	123 ± 14	110 ± 16

Na etapa oxidante, para ambos os metais, e na etapa residual para o zinco, os valores de concentração nos extratos não foram quantificados, pois ficaram abaixo do primeiro ponto da curva analítica.

Os desvios padrão apresentados na Tabela 8 foram calculados a partir da Equação 6 (exceto para ∑ frações):

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Na qual,  $x_i$  = concentração da replicata  $i$ ;  $\bar{x}$  = média das triplicatas;  $n$  = número de replicatas. Observa-se que para cada conjunto de réplicas os valores dos desvios padrão relativos foram menores ou iguais a 18%, indicando uma boa homogeneização da mistura entre as amostras de pilha e de solo.

A partir do somatório das frações e a digestão total pôde-se determinar a recuperação obtida para cada metal. A porcentagem de recuperação foi calculada a partir da Equação 7:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\sum \text{frações}}{Dt} * 100 \quad (7)$$

Onde,  $Dt$  é a concentração da digestão total.

O desvio padrão(s) do somatório das frações pode ser obtido a partir da Equação 8:

$$S_{\text{somatório}} = \sqrt{S_{\text{fração 1}}^2 + S_{\text{fração 2}}^2 + S_{\text{fração 3}}^2 + S_{\text{fração 4}}^2} \quad (8)$$

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, United States Environmental Protection Agency – USEPA) (1987), para matrizes ambientais inorgânicas são consideradas satisfatórias recuperações entre 75 e 125%. Ambos os metais ficaram dentro dessa faixa.

O intervalo de confiança (IC) de 95% foi calculado utilizando a Equação 9:

$$IC = \frac{t*s}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

Onde, t = t de Student tabelado; s = desvio padrão e n = número de determinações.

Como as análises foram realizadas em triplicata (n=3), o número de graus de liberdade (n-1) foi 2 e, então, o valor de t tabelado para 95% de confiança era de 4,303. Os resultados do somatório das frações e da digestão escritos com seus respectivos intervalos de confiança podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 - Somatório das frações e concentração da digestão total para cada elemento com seus respectivos intervalos de confiança

	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	Mn (mg kg <sup>-1</sup> )
$\Sigma$ frações	612 ± 33	1209 ± 103
<b>Digestão Total</b>	497 ± 144	1102 ± 479

O intervalo de confiança foi empregado para a comparação entre os resultados obtidos para o somatório das frações e da digestão total, conforme descrito por De Farias (2020), e foram considerados estatisticamente semelhantes.

A partir do somatório das frações e dos valores encontrados em cada fração, calculou-se a % de extração em cada etapa, segundo a Equação 10:

$$\% \text{ extração da etapa } i = \frac{\text{fração } i}{\Sigma \text{ frações}} * 100 \quad (10)$$

Onde, a fração i corresponde a concentração obtida na etapa i, com i de 1 a 4. Os valores encontrados podem ser observados na Tabela 11.

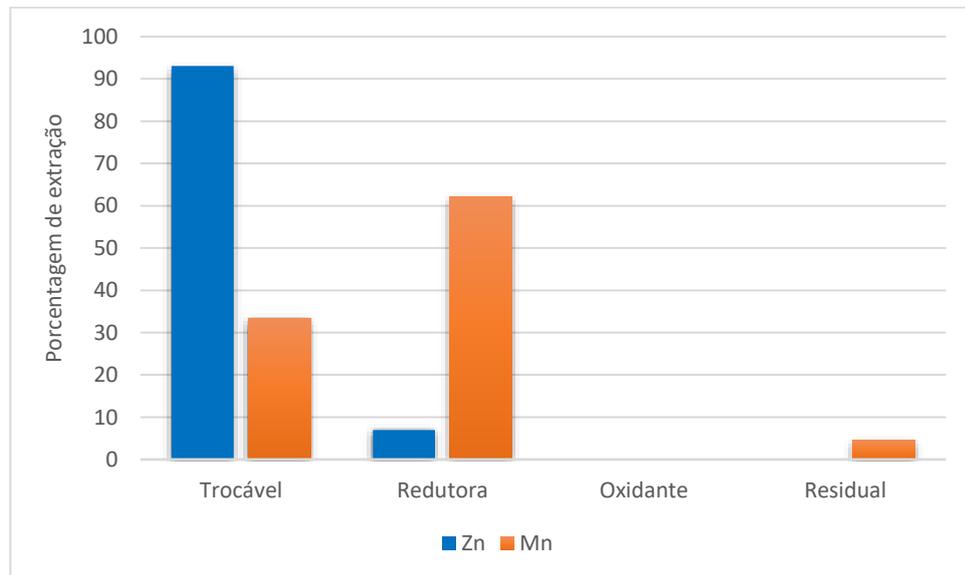
Tabela 11 - Porcentagem de extração de cada metal em cada etapa

Etapa	% extração	
	Zn	Mn
1	93,0 %	33,4 %
2	7,0 %	62,1 %
3	-	-
4	-	4,5 %

As etapas de maior extração foram a trocável para o zinco e a redutora para o manganês, corroborando com os resultados de trabalhos anteriores do grupo, que aplicaram o protocolo BCR para pilhas irregulares e regulares (LISBOA, 2020; PEREIRA, 2019).

A partir da Tabela 11 foi construído o gráfico de barras indicando o perfil de mobilidade para os elementos estudados:

Figura 5 – Perfil de mobilidade de zinco e manganês no cenário simulado de solo contaminado



O perfil de mobilidade dos elementos em cada etapa foi:

- Zn: Trocável (93%) > Redutora (7%) > Oxidante  $\cong$  Residual (não quantificado)
- Mn: Redutora (62%) > Trocável (33%) > Residual (4,5%) > Oxidante (não quantificado)

O zinco apresentou maior mobilidade na primeira etapa do protocolo, cerca de 93%. Esta etapa é a de maior interesse ambiental uma vez que é responsável pela extração de elementos fracamente ligados a matriz e que, portanto, estão mais disponíveis (MARIN et al., 1997).

A elevada lixiviação do zinco nesta etapa se deve ao pH da fração, uma vez que em valores de pH até 5,5 o elemento está em sua forma mais lábil, como  $Zn^{2+}$ , tornando-o mais suscetível à extração (JAHIRUDDIN; CHAMBERS; LIVESEY, 1992).

Já o manganês apresentou maior mobilidade na segunda etapa, cerca de 62%. Nesta etapa são extraídos metais ligados a óxidos de ferro ou manganês, além disso a mudança no potencial redox pode induzir a solubilização de óxidos. Nas pilhas, o manganês se encontra sob a forma de  $MnO_2$  (Mn(IV)), pouco solúvel em água, e com a variação do potencial do meio é reduzido a uma forma mais solúvel,  $Mn^{2+}$  (PEREIRA, 2019).

Também houve considerável extração deste metal na primeira etapa, cerca de 33%, devido ao pH do sistema, uma vez que a disponibilidade do manganês aumenta em valores de pH abaixo de 5,5 (FACCO et al., 2022).

A etapa 3, oxidante, seria responsável por lixiviar componentes ligados à matéria orgânica ou a sulfetos (MARIN et al., 1997). Todavia, os valores encontrados para ambos os elementos estavam abaixo do primeiro ponto da curva analítica. Esses resultados indicam que o conteúdo total de zinco foi disponibilizado nas duas primeiras etapas, que junto com a fração 3 compõem a fração ambientalmente disponível, e que não houve condição quimicamente favorável para a lixiviação do manganês remanescente.

A última etapa, por sua vez, extrairia os elementos ligados fortemente à matriz e que, portanto, não estariam disponíveis ao meio ambiente, uma vez que não seriam liberados em condições ambientais normais (MARIN et al., 1997). O manganês teve 4,5% de extração nesta etapa, o que indica que mais de 95% deste metal estaria ambientalmente disponível.

A porcentagem de extração de manganês na etapa redutora (62,12%) corrobora com o resultado de 61,10% de extração deste elemento nesta etapa na análise realizada por LISBOA (2020), que aplicou o protocolo BCR diretamente em alíquotas dessas mesmas amostras de pilhas. Além disso, a baixa mobilidade deste elemento na etapa oxidante, abaixo do primeiro ponto da curva, já era esperada, uma vez que apenas 1,79 % haviam sido extraídos nesta etapa do estudo anterior (LISBOA, 2020).

Todavia, a mobilidade de 93,04% do zinco na etapa trocável é muito superior aos 42,5% obtidos por LISBOA (2020). O que provavelmente levou também às diferenças de extração deste elemento na etapa oxidante, cujos valores estiveram abaixo do primeiro ponto da curva analítica neste trabalho frente aos 31,3% encontrados naquele estudo. Outro fator que diferiu em relação aos dois trabalhos foi a maior mobilidade do manganês na primeira etapa, 33,38%, comparado aos 10,1% encontrados anteriormente. LISBOA (2020) simulou condições mais drásticas ao aplicar o protocolo de extração sequencial diretamente aos resíduos de pilhas. Os resultados obtidos possibilitaram a realização do estudo de avaliação de risco à saúde humana, realizado por MIRANDA (2021), que forneceu informações importantes sobre o perigo do descarte inadequado destes elementos. Neste trabalho, a diluição dessas mesmas amostras de pilhas gastas em uma amostra de solo teve como motivador a simulação de uma condição ambiental de acordo com os limites máximos de zinco descritos na Resolução CONAMA 420/2009 ( $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) para solos de áreas urbanas. Pelas características diferenciadas entre as matrizes dos dois estudos era de se esperar uma distribuição diferenciada destes elementos em cada fração. Parâmetros do solo como a granulometria, capacidade de troca catiônica, pH, teor de matéria orgânica etc. afetam a distribuição dos metais, o que pode ter influenciado a mobilidade dos elementos (CORINGA et al., 2016). Em trabalhos anteriores, CESAR e colaboradores (2014) determinaram alguns parâmetros para a amostra de latossolo empregada neste estudo, como descrito na seção 4.4.

OBRADOR e colaboradores (2007) estudaram a extração de zinco em solos com diferentes propriedades e, através de uma análise de regressão múltipla, observaram uma correlação negativa entre a mobilidade do zinco e a quantidade de argila no solo. Assim, quanto maior a quantidade de argila menor a disponibilidade ambiental do zinco. Esta correlação se deve ao fato da argila ter menor tamanho de partícula, com cerca de 0,002 mm de diâmetro de partícula, o que aumenta sua área superficial, aumentando a retenção dos nutrientes (WAGNER; KUHNS; CARDON; 2015). O solo empregado neste trabalho apresenta 58% de argila, o que é consideravelmente superior aos 30% descrito como o valor mínimo para um solo ser considerado rico em argila (WAGNER; KUHNS; CARDON; 2015). Apesar disso, observou-se neste estudo a elevada mobilidade do zinco na primeira etapa, indicando que outros parâmetros foram determinantes para esse comportamento.

Outro fator importante que influencia na disponibilidade deste elemento é a capacidade de troca catiônica (do inglês, *cation exchange capacity* - CEC), quanto menor este valor maior a disponibilidade do metal, uma vez que se refere a capacidade das partículas do solo, carregadas

negativamente, de se ligarem a moléculas ou íons carregados positivamente (NSW GOVERNMENT, 2020; OBRADOR et al., 2007). Esta capacidade está diretamente relacionada com as propriedades do solo, crescendo com a quantidade de argila, silte e matéria orgânica do solo, devido a suas cargas negativas (GOLDY, 2011). De acordo com CESAR e colaboradores (2014), a CEC do solo analisado é baixa ( $2,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ), o que corrobora com a elevada extração (95%) do zinco na primeira etapa.

A baixa CEC também contribuiu para a elevada extração do manganês nas duas primeiras etapas (somadas representam mais de 95%), frente aos valores encontrados na análise direta das pilhas realizado por LISBOA (2020). Esse fato contribuiu para isso, assim como o baixo teor de matéria orgânica (MO) no solo (0,22%), abaixo da faixa de 1 – 5% encontrada na maior parte dos solos (HATTEN; LILES, 2019), uma vez que a solubilidade deste elemento é aumentada nestas condições e em pH baixo, característico desta etapa (NÁDASKÁ; LESNÝ; MICHALÍK, 2012).

A MO pode ser dividida entre aquela ligada às partículas do solo e a dissolvida, sendo esta com maior mobilidade. A maior parte da matéria orgânica do solo é correspondente à fortemente ligada e que, portanto, aumentaria a sorção dos metais ao solo (WEN, 2019). Este tipo de MO, principalmente os compostos húmicos, aprisionam os nutrientes na matéria orgânica, diminuindo sua disponibilidade (LOUREIRO, 2012). Assim, o baixo teor de MO no solo analisado pode ter contribuído com a elevada mobilidade dos metais determinados.

O somatório das três primeiras etapas, ou seja, a fração potencialmente móvel, obtido no estudo de LISBOA (2020) representou 73,97% do Zn extraído e 72,99% para o Mn. De acordo com os resultados da avaliação de risco à saúde humana realizada por MIRANDA (2021), estes elementos foram os que apresentaram maior perigo individual. A fração potencialmente móvel do presente trabalho apresentou 100,0% de extração de Zn e 95,50% para o Mn. Espera-se que, devido ao aumento considerável da mobilidade destes elementos no solo, o número de cenários de risco à saúde humana seja ainda maior do que os 4 (Mn para ingestão do solo por crianças e adultos e Zn para ingestão do solo e ingestão de vegetais por crianças) encontrados por MIRANDA (2021).

## 6 CONCLUSÃO

Tanto Zn quanto Mn foram majoritariamente extraídos nas frações disponíveis ao meio ambiente, apresentando as seguintes porcentagens de mobilidade em cada etapa: para o Zn: Trocável (93,0 %) > Redutora (7,0 %) > Oxidante  $\cong$  Residual (não quantificado) e para o Mn:

Redutora (62,1 %) > Trocável (33,4 %) > Residual (4,5%) > Oxidante (não quantificado). As concentrações de Zn e Mn na etapa oxidante e de Zn na etapa residual não foram quantificadas, pois ficaram abaixo do primeiro ponto da curva analítica (49,2 mg kg<sup>-1</sup> para o Mn na etapa oxidante e 24,6 mg kg<sup>-1</sup> para o Zn tanto na etapa oxidante quanto na residual). Ambos os metais apresentaram recuperações satisfatórias (75-125%).

A maior mobilidade do zinco ocorreu na primeira etapa, a de maior interesse ambiental, por estar em sua forma mais lábil (Zn<sup>2+</sup>) em pH até 5,5. Além disso, a baixa capacidade de troca catiônica do solo analisado parece ter contribuído para sua elevada mobilidade.

Já o manganês apresentou maior mobilidade na etapa redutora, uma vez que passa de sua forma MnO<sub>2</sub> nas pilhas para Mn<sup>2+</sup>, mais solúvel em água, o que corrobora com os resultados anteriores do grupo de pesquisa. Todavia, apresentou maior mobilidade no solo analisado em relação aos resultados da aplicação do protocolo diretamente nas pilhas, sendo extraído três vezes mais na primeira etapa, o que ocorreu, provavelmente devido ao baixo teor de matéria orgânica e baixa CEC do solo, que aumentam a mobilidade deste elemento.

A fração potencialmente móvel apresentou porcentagens de 100,0% de extração para o Zn e 95,50% para o Mn. Os parâmetros do solo parecem ter sido responsáveis por este comportamento e os riscos destes elementos à saúde humana podem ser superiores aos encontrados pela análise de risco realizada com base na aplicação do protocolo de extração sequencial diretamente aos resíduos de pilhas.

Os resultados encontrados corroboram com a literatura acerca da influência do solo na mobilidade dos elementos e reforça a importância do descarte correto das pilhas, que são considerados como resíduos perigosos pela ABNT NBR 10004/2004.

## **7 PERSPECTIVAS FUTURAS**

- Aplicar o protocolo de extração sequencial em uma amostra de solo sem contaminação para avaliar o perfil de mobilidade dos mesmos metais presentes naturalmente no solo;
- Simular a contaminação com os resíduos de pilha em outros tipos de solo, a fim comparar o perfil de mobilidade em diferentes tipos, aplicando o protocolo BCR.

## REFERÊNCIAS

ABDALLAH, M. A. M.; MOHAMED, A. A. Mobility and risk assessment of heavy metals by sequential extraction in coastal sediment south Mediterranean Sea, Egypt. **Marine Systems and Ocean Technology**, v. 14, n. 1, p. 42–50, 2019.

ABINEE, 2012. **A Indústria elétrica e eletrônica impulsionando a economia verde e a sustentabilidade**. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/programas/imagens/abinee20.pdf>> Acesso em: 11 mar. 2022.

ABINEE. **A Pesquisa Industrial Mensal – Produção Física Brasil – IBGE Dezembro/2021**. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon80.htm>> Acesso em: 31 jan. 2022.

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

AFONSO, J. C. et al. PROCESSAMENTO DA PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS USADAS. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 573 -577, 2003.

AGOURAKIS, D. C. et al. COMPORTAMENTO DE ZINCO E MANGANÊS DE PILHAS ALCALINAS EM UMA COLUNA DE SOLO. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 960-964, 2006.

ALAMINO, R. C. J et al. Biodisponibilidade de Cd em Latossolo Acrescido de Lodo de Esgoto. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**, v. 30, n. 2, p. 45-54, 2007.

ALAN, M.; KARA, D. Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. **Talanta**, v. 194, p. 189-198, 2019.

AMORIM, F. A. C. et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1784 -1790, 2008.

ANJU, M.; BANERJEE, D. K. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. **Chemosphere**, v. 78, n. 11, p. 1393–1402, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas: **NBR 16209**. Rio de Janeiro, 2013.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? **Analyst**, n. 133, p. 25 - 46, 2008.

BARCELOS, D. A.; et al. Gold mining tailing: Environmental availability of metals and human health risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 397, 122721, 2020.

BELARDI, G. et al. Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis. **Thermochimica Acta**, v. 526, n. 1–2, p. 169–177, 2011.

BEZERRA, D. M. M., et al. ANÁLISE DO DESCARTE DE PILHAS E BATERIAS ORIUNDAS DE RESÍDUOS DOMICILIARES NA CIDADE DE ITABAIANA-PB. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2016, Campina Grande. **Anais Vol. 7 (2016)** - VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Campina Grande, 2016.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias. **Química Nova na Escola**, n. 11, p. 3 – 9, mai. 2000.

BORAH, P. et al. Assessment of mobility and environmental risks associated with copper, manganese and zinc in soils of a dumping site around a Ramsar site. **Chemosphere**, v. 254, 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA n° 401**, de 4 de novembro de 2008 - In: Resoluções, 2008. Seção 1, p. 108-109. Disponível em: <<http://conama.mma.gov.br/images/conteudo/LivroConama.pdf>> Acesso em: 08 jan. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA n° 420**, de 28 de dezembro de 2009 - In: Resoluções, 2009. Seção 1, p. 899-909. Disponível em: <<http://conama.mma.gov.br/images/conteudo/LivroConama.pdf>> Acesso em: 11 mar. 2022.

BRUM, Z. R. **Educação Ambiental no uso e descarte de pilhas e baterias**. 41p. Monografia (Especialização em Educação Ambiental) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, São Vicente do Sul, 2010.

CARLA, A.; GOMES, L.; REGINA DE MELO, S. PILHAS E EFEITOS NOCIVOS. **Arquivos do Museu Dinâmico Interdisciplinar**, v. 10, n. 3, p. 10-15, 2006.

CATHCART, D.; **Análise comparativa de modelos de avaliação de risco à saúde humana para o gerenciamento de áreas contaminadas**. 168 p. TCC (Graduação em Eng. Sanitária e Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2014.

CATHCART, D.; **Avaliação de risco à saúde humana no gerenciamento de áreas contaminadas e a sua migração por meio de medidas de controle**. 49 p. TCC (Graduação em Eng. de Segurança do Trabalho) – Universidade do Sul de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

CERQUEIRA, C. M. M. **Estudo do aproveitamento racional do zinco e manganês de pilhas secas**. 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, 2006.

CESAR, R. et al. Disposal of dredged sediments in tropical soils: Ecotoxicological effects on earthworms. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 3, p. 1487–1497, 2014.

CESAR, R. G. et al. Influence of the properties of tropical soils in the toxicity and bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended lands. **Environmental Earth Sciences**, v. 66, p. 2281–229, 2012.

CORINGA, J. do E. S. et al. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 46, n. 2, p. 161–174, 1 abr. 2016.

De FARIAS, C. V. et al. Is mercury in fluorescent lamps the only risk to human health? A study of environmental mobility of toxic metals and human health risk assessment. *Chemosphere*, v. 261, 128107, 2020.

De SOUZA, C. C. B. M.; OLIVEIRA, D. C.; TENÓRIO, J. A. S. Characterization of Use Alkaline Batteries Powder and Analysis of Zinc Recovery by Acid Leaching. **Journal of Power Sources**, v. 103, p. 120-126, 2001.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: **Manual De Métodos De Análises De Solo**. Rio de Janeiro, RJ, p.212, 1997.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). **Sistema Brasileira de Classificação de Solos**. 5<sup>ed</sup>, Brasília, 2018.

ESPINOSA, D. C. R.; MANSUR, M. B. Recycling batteries. In: GOODSHIP, V.; STEVELS, A.; HUISMAN, J. **Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook**. Elsevier, 2019. p. 371–391.

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

FERNÁNDEZ-ONDOÑO, E. et al. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 172, p. 133-141, 2017.

FERREIRA, S. L. C. et al. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 100, p. 1-6, 1 mar. 2018.

FILGUEIRAS, A. v.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. **Journal of Environmental Monitoring**, n. 4, p. 823-857, dez. 2002b.

FILGUEIRAS, A. v.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Comparison of the standard SM&T sequential extraction method with small-scale ultrasound-assisted single extractions for metal partitioning in sediments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, n. 1, p. 103–108, 2002a.

FREELAND-GRAVES, J.H.; BALES, C.W.; BEHMARDI, F. **Manganese requirements of humans**. In: Nutritional Bioavailability of Manganese, C. Kies, ed. American Chemical Society, Washington, DC. p. 90-104, 1987.

GOLÇALVES, F. C.; et al. Caracterização química e mineralógica de solo para a simulação de contaminação por resíduos de lâmpadas fluorescentes. In: 11<sup>a</sup> SIAC – Semana de Integração Acadêmica da UFRJ, 2022, Rio de Janeiro. **Caderno de Resumos 11<sup>a</sup> SIAC Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

GOLDY, R. What is your soil cation exchange capacity? **Michigan State University Extension**, 7 nov. 2011. Disponível em: [https://www.canr.msu.edu/news/what\\_is\\_your\\_soil\\_cation\\_exchange\\_capacity](https://www.canr.msu.edu/news/what_is_your_soil_cation_exchange_capacity). Acesso em: 07 ago. 2022.

GREEN ELECTRON, 2021. **Quais países produzem mais lixo eletrônico no mundo? Veja como está o Brasil neste ranking**. Disponível em: < <https://greeneletron.org.br/blog/quais-paises-produzem-mais-lixo-eletronico-no-mundo-veja-como-esta-o-brasil-neste-ranking/> > Acesso em: 11 mar. 2022.

HARRIS, D. C.; LUCY, C. A. *Análise Química Quantitativa*. 9.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

HATTEN, J.; LILES, G. A “healthy” balance – The role of physical and chemical properties in maintaining forest soil function in a changing world. **Developments in Soil Science**, p. 373–396, 2019.

HEI, L. et al. Characteristics of Speciation of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge of Guangzhou as Fertilizer. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 232–240, 2016.

HEPBURN, L. E. et al. The use of operationally-defined sequential Fe extraction methods for mineralogical applications: A cautionary tale from Mössbauer spectroscopy. **Chemical Geology**, v. 543, 119584, 2020.

HORNING, K. J. et al. Manganese is Essential for Neuronal Health. **Annual Review of Nutrition**, v. 35, n. 1, p. 71- 108, 17 jul. 2015.

HU, X. et al. A novel process on the recovery of zinc and manganese from spent alkaline and zinc-carbon batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 411, 124928, 2021.

IBIAPINA, V. F. et al. Processing of spent zinc-MnO<sub>2</sub> dry cells in various acidic media. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p. 176–183, 1 fev. 2018.

INMETRO, 2011. **Programa de Análises de Produtos. Relatório sobre análise em pilhas alcalinas e zinco-mangânês**. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/pilhas\\_sem\\_marcas.pdf](http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/pilhas_sem_marcas.pdf)> Acesso em: 11 mar. 2022.

IPPOLITO, N. M. et al. Utilization of automotive shredder residues in a thermal process for recovery of manganese and zinc from zinc-carbon and alkaline spent batteries. **Waste Management**, v. 51, p. 182–189, 2016.

ISQUIBOLA, G.; RODRIGUES, E. C. Quantificação dos metais pesados chumbo e mercúrio em pilhas do tipo comum (Zn/C). **Scientia Vitae**, v. 11, n. 33, p. 18–29, 2021.

JAHIRUDDIN, M.; CHAMBERS, B. J.; LIVESEY, N. T. Effects of soil properties on the extraction of zinc. **Geoderma**, v. 52, p. 199-208, 1992.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3 ed. Florida: CRC Press, 2001.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 17-40, 1997.

KUMKRONG, P. et al. Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediment certified reference materials by the BCR sequential extraction. **Talanta**, v. 221, 1 jan. 2021.

LEITE, D. P. **Estudo de métodos para a determinação de As, Cd, Pb, Cr e Se em fertilizantes base orgânica por AAS e ICP OES**. 110 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

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

LOUREIRO et al. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecologia Australis**, v. 16, n. 3, p. 353-364, 2012.

MARIN, B. et al. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 342, p. 91-112, 1997.

MARYAM SADEGHI, S.; JESUS, J.; SOARES, H. M. V. M. A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries. **Waste Management**, v. 113, p. 342 – 350, 15 jul. 2020.

MDOJI et al. Speciation of metals by sequential extraction of agricultural soils located near a dumpsite for prediction of element availability to vegetables. **Talanta**, v. 244, 123411, 2022.

MILHOME, M. A. L. et al. Diagnosis of contamination of soil by toxic metals from urban solid waste and influence of organic matter. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, p. 59–72, 2018.

MIRANDA, B. J. M. **Avaliação de risco à saúde humana por contaminação de solos a partir de descarte inadequado de pilhas**. 51 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química – Atribuições Tecnológicas). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2021.

MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER, P.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the bcr of the commission of the european communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, n. 1–4, p. 135–151, 1 jun. 1993.

NÁDASKÁ, G.; LESNÝ, J.; MICHALÍK, I. Environmental aspect of manganese chemistry. **Hungarian Electronic Journal of Science**, 100702-A, p. 1-16, 2012.

NATASHA, N. et al. Zinc in soil-plant-human system: A data-analysis review. **Science of the Total Environment**, v. 808, 152024, 2022.

National Research Council (NRC). **Recommended Dietary Allowances, 10th ed.** Food and Nutrition Board, National Research Council, National Academy Press, Washington, DC. p. 230-235, 1989.

NSW GOVERNMENT. Cation Exchange Capacity. Fact sheet 4, **Understanding Our Soils – Increasing Adoption and Innovation in Soil Management Project**, Local Land Services, 2020. Disponível em: [https://www.lls.nsw.gov.au/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0003/1270524/4-Cation-Exchange-Capacity\\_FINAL.pdf](https://www.lls.nsw.gov.au/__data/assets/pdf_file/0003/1270524/4-Cation-Exchange-Capacity_FINAL.pdf). Acesso em: 07 ago. 2022.

OBRADOR, A. et al. Relationships of soil properties with Mn and Zn distribution in acidic soils and their uptake by a barley crop. **Geoderma**, v. 137, n. 3–4, p. 432–443, 2007.

ONCHOKE, K. K.; FATERU, O. O. Evaluating bioavailability of elements in municipal wastewater sludge (Biosolids) from three rural wastewater treatment plants in East Texas (USA) by a sequential extraction procedure. **Results in Chemistry**, v. 3, p. 100211, 2021.

PARK, Y. K. et al. Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, 5 fev. 2021.

PEDROZO, M.F.M. et al. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. Salvador: Centro de Recursos Ambientais**, 2002. 246 p. Cadernos de referência ambiental: 12 v.

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

PEREIRA, M. G. et al. Capítulo 1: **Formação e caracterização de solos**. EMBRAPA, 2019. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/202369/1/Formacao-e-caracterizacao-de-solos-2019.pdf>. Acesso em: 04 jul. 2022.

PÉREZ-MORENO, S. M. et al. Validation of the BCR sequential extraction procedure for natural radionuclides. **Chemosphere**, v. 198, p. 397–408, 2018.

PINEDO, J.; IBÁÑEZ, R.; IRABIEN, Á. A comparison of models for assessing human risks of petroleum hydrocarbons in polluted soils. **Environmental Modelling and Software**, v. 55, p. 61–69, 2014.

RADU, T.; DIAMOND, D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 1168–1171, 2009.

RAI, S.; GUPTA, S.; MITTAL, P. C. Dietary Intakes and Health Risk of Toxic and Essential Heavy Metals through the Food Chain in Agricultural, Industrial, and Coal Mining Areas of Northern India. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 21, n. 4, p. 913–933, 2015.

RAPOSO, C. **Contaminação ambiental provocada pelo descarte não-controlado de lâmpadas de mercúrio no Brasil**. Tese (Doutorado em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2001.

ROOHANI, N. et al. Zinc and its importance for human health: An integrative review. **Journal of Research in Medical Sciences**, p. 144 -157, 2013.

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

SHARIFIDARABAD, H.; ZAKERI, A.; ADELI, M. Preparation of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material from used zinc-carbon and lithium-ion batteries. **Ceramics International**, 2021.

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

SUT-LOHMANN, M. et al. Using modified Tessier sequential extraction to specify potentially toxic metals at a former sewage farm. **Journal of Environmental Management**, v. 304, p. 114229, fev. 2022.

SWED et al. Forms of metal(oid)s in soil derived from historical calamine mining waste and tailing of the Olkusz Zn-Pb or district, southern Poland: A combined pedological, geochemical and mineralogical approach. **Applied Geochemistry**, v. 139, 105218, 2022.

TERAZONO, A. et al. Battery collection in municipal waste management in Japan: challenges for hazardous substance control and safety. **Waste Management**, v.39, p. 246 - 257, 2015.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, 1979.

TOHAR, S. Z.; YUNUS, M. Y. M. Mineralogy and BCR sequential leaching of ion-adsorption type REE: A novelty study at Johor, Malaysia. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 120, 2020.

TOKARNIA, M. Brasil é o quinto maior produtor de lixo eletrônico. **Agência Brasil**, Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2021-10/brasil-e-o-quinto-maior-produtor-de-lixo-eletronico>. Acesso em: 30 ago. 2022.

USEPA. Manganese; CASRN 7439-96-5, 1995. Disponível em: <[https://iris.epa.gov/static/pdfs/0373\\_summary.pdf](https://iris.epa.gov/static/pdfs/0373_summary.pdf)>. Acesso em: 22 jul. 2022.

USEPA. **U.S. EPA Contract Laboratory Program statement of work for inorganic analysis, multi-media, multi-concentration**. SOW No.788. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1987.

VANDERLINE, L. G.; SCHMITZ, A. P. O. Recuperação de zinco de pilhas exauridas e emprego na fotodegradação de corante. In: XXVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica, 2021, Guarapuava. **Anais SEI-SICITE (2021) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná**, Guarapuava, 2021.

VIEIRA, L. H. C. et al. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE PILHAS ALCALINAS E ZINCO-CARBONO DE DIFERENTES PROCEDÊNCIAS. **Eclética Química**, v. 38, p. 9 – 24, 2013.

WAGNER, K. KUHNS, M.; CARDON, G. Gardening in Clay Soils. **Utah Forest Facts**, Utah State University, 2015. Disponível em: <https://forestry.usu.edu/files/utah-forest-facts/gardening-in-clay-soils.pdf>. Acesso em: 07 ago. 2022.

WANG, Y. et al. Speciation of rare earth elements in acid mine drainage precipitates by sequential extraction. **Minerals Engineering**, v. 168, 2021.

WEN et al. Binding characteristics of cadmium and zinc onto soil organic matter in different water managements and rhizosphere environments. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 184, 109633, 2019.

World Health Organization (WHO). **Trace Elements in Human Nutrition: Manganese. Report of a WHO Expert Committee**. Technical Report Service, 532, WHO, Geneva, Switzerland. p. 34-36, 1973.

YANKOVYCH, H. et al. New perception of Zn(II) and Mn(II) removal mechanism on sustainable sunflower biochar from alkaline batteries contaminated water. **Journal of Environmental Management**, v. 292, 2021.

ZEMIANI, A.; AHMANN, F. S. **Utilização de técnicas de FRX e AAS para análise de metais pesados em solo sob aplicação de dejetos oriundos da suinocultura**. 77 p. TCC (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2014.