

AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CÁDMIO E NÍQUEL PROVENIENTES DA DEGRADAÇÃO DE BATERIAS NÍQUEL-CÁDMIO EM UMA COLUNA DE SOLO

Armando Cozer Martinelli*, Renan Vicente Barrada, Sandra Aparecida Duarte Ferreira, Marcos Benedito José Geraldo de Freitas e Maria de Fátima Fonte Lelis

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, 29075-910 Vitória – ES, Brasil

Recebido em 17/07/2013; aceito em 05/11/2013; publicado na web em 10/02/2014

EVALUATION OF THE LEACHED CADMIUM AND NICKEL FROM THE DEGRADATION OF NICKEL-CADMIUM BATTERIES IN A COLUMN OF SOIL. Spent nickel-cadmium (Ni-Cd) batteries and salts of nickel and cadmium were placed in two different columns of soil for a period of two years. A leaching solution was passed through them at ambient temperature in this period. The behavior of metals in each column was then evaluated. Under the conditions of the experiment, cadmium and nickel demonstrated the potential to contaminate and affect the natural cycles of soil. The disposal of Ni-Cd batteries directly to the soil also increased the concentration of nickel (349 mg kg⁻¹) and cadmium (2890 mg kg⁻¹), sometimes exceeding the intervention values defined in CONAMA resolution 420/09.

Keywords: soil; Ni-Cd batteries; heavy metals.

INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento tecnológico e industrial há uma constante preocupação com o descarte de resíduos industriais, o uso de agroquímicos, a deposição atmosférica e o reuso de resíduos urbanos e industriais que podem causar danos em todo o ecossistema. Durante décadas, a contaminação de solos e de águas provocada pelo descarte inadequado de resíduos industriais perigosos, principalmente em lixões municipais, tem sido reconhecida como uma questão ambiental de interesse público e que demanda atividade regulatória e investigação extensiva.¹ Os constituintes de um resíduo são liberados para o meio ambiente e, durante o contato com um líquido, são percolados ou lixiviados no perfil do solo, podendo ficar retidos ou contaminar o lençol freático. Uma classe dos constituintes, particularmente perigosa, são os metais presentes nos solos, sedimentos e resíduos.²

O problema central, além da contaminação dos solos por metais, é a existência de formas biodisponíveis desses elementos. Os metais encontrados nas formas solúveis e trocáveis são aqueles que apresentam maior biodisponibilidade, sendo, portanto, as formas mais facilmente absorvidas pelas plantas, ou lixiviadas, podendo atingir os corpos d'água subterrâneos.³ A lixiviação ocorre quando a carga crítica do solo é superada ou reduzida pelas mudanças ambientais, passando o solo a funcionar como um dreno, e não mais como um filtro. Já na forma trocável, o metal ligado eletrostaticamente em sítios de adsorção carregados negativamente na matéria orgânica ou em minerais pode ser facilmente trocado por íons presentes na solução do solo, sendo então biodisponibilizados. As concentrações desses elementos como íons livres na solução ou como complexos quelatos metálicos solúveis são influenciadas por aspectos ambientais que possam afetar as características dos solos, como as condições de oxidação e redução, e a acidez.⁴

Resíduos que contêm altas concentrações de metais, como as pilhas e baterias utilizadas como fonte energética móvel, exigem especial atenção, pois nem sempre o usuário faz o descarte correto, podendo ocorrer vazamento gradativo dos metais tóxicos presentes e atingir diretamente a litosfera (solo), depósito geoquímico mais acessível. Assim, a bateria níquel-cádmio constitui um importante

foco de preocupação, especialmente para os ambientalistas, em função de dois fatores fundamentais: o elevado volume de dispositivos eletroeletrônicos portáteis, e a sua crescente comercialização. Importante registrar que cerca de 80% das baterias produzidas são embutidas nesses equipamentos, cujos materiais usados na sua manufatura causam impactos gerados, principalmente, pela sua persistência ambiental, além da deposição e concentração em sedimentos, lixos, e a bioacumulação do cádmio e do níquel em animais e vegetais.⁵⁻⁸

Embora seja o solo um controlador natural da biodisponibilidade de metais, os fatores que governam a sua capacidade de retê-los são complexos, dificultando efetuar previsões acerca do comportamento desses, principalmente a longo prazo, exigindo maior prevenção sobre a contaminação de lençóis freáticos e de depósitos subterrâneos de água. Com isso, o entendimento dos processos de adsorção e desorção de metais pelo solo são fundamentais na remediação de áreas contaminadas, bem como na prevenção de futuras contaminações.⁹ A adsorção é o termo genérico para a retenção dos íons metálicos na superfície da fase sólida do sistema de solo. Os mecanismos de sorção incluem troca catiônica, adsorção específica, co-precipitação, formação de precipitados e formação de complexos orgânicos.^{3,4,9}

Dentre esses mecanismos, vários são os fatores existentes no solo que influenciam a adsorção e a consequente disponibilidade das substâncias, sendo as formas químicas dos metais mais importantes, as solúveis, trocáveis e biodisponíveis, consideradas as formas principais que irão regular o equilíbrio entre o solo e a sua solução. A capacidade adsorptiva do solo é creditada, principalmente, aos teores de minerais secundários do solo, principalmente os argilominerais e óxidos hidróxidos de ferro e alumínio ou, mais especificamente, os colóides do solo, que possuem diâmetro esférico específico menor que 2 µm, sendo constituintes muito presentes em solos brasileiros.^{10,11} Os metais precipitados como carbonatos, retidos em óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio ou complexados pela matéria orgânica são menos disponíveis. Já os teores de metais presentes na estrutura cristalina dos silicatos podem ser considerados indisponíveis.^{5,12}

Embora o solo apresente tamponamento natural, sua capacidade de atenuação é limitada. A aplicação inadequada de resíduos no solo pode levar ao acúmulo de contaminantes, incluindo os metais no solo, na vegetação e nas águas superficiais e subterrâneas.^{13,14}

*e-mail: acm_265@hotmail.com

Um estudo da liberação de constituintes de um resíduo sólido, em ensaios de lixiviação, é fundamental para se conhecer o potencial de impacto ambiental. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é determinar os teores dos metais cádmio e níquel em solos contaminados com baterias Ni-Cd, após degradação por uma solução lixivante ácida, e compará-los com os valores estabelecidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 420/09.¹⁵

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumental

As medidas foram realizadas utilizando um instrumento de ICP OES PerkinElmer® Optima™ 7000 DV (PerkinElmer, Inc. Shelton, CT, USA) equipado com software WinLab32™ versão 4.0 para medidas sequenciais de todos os elementos de interesse. Configuração radial, monocromador duplo e detector de estado sólido CCD para identificação e quantificação dos metais. Argônio (99,999%, grau 5.0), Nitrogênio (99,999%, grau 5.0) (White Martins, ES - Brasil) foram os gases utilizados. As condições instrumentais de operação do ICP OES são apresentadas na Tabela 1. Todas as medidas foram realizadas por meio do monitoramento das linhas de emissão para cada metal, de forma a obter o menor grau de interferências.

Tabela 1. Condições instrumentais de operação do ICP OES

CARACTERÍSTICAS	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	
Frequência do Gerador (MHz)	40	
Diâmetro interno da tocha (mm)	1,9	
SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRA		
Câmara de Nebulização	Ciclônica de Teflon	
Nebulizador	Concêntrico de Teflon	
PARÂMETROS		
Metal	Cádmio	Níquel
λ , nm	228,802(I)	231,604(II)
Limite de Detecção, mg L ⁻¹	0,002	0,013
Potencia do Plasma, W	1300	
Taxa de fluxo do gás do plasma, L min ⁻¹	15	
Taxa de fluxo do gás auxiliar, L min ⁻¹	0,2	
Taxa de fluxo do gás de nebulização, L min ⁻¹	0,8	
Altura de observação, mm	18	
Taxa de fluxo da amostra, mL min ⁻¹	1,2	
Replicatas	3	

Baterias Ni-Cd descarregadas

Baterias Ni-Cd descarregadas, do tipo AA, produzidas por Toshiba (3,6 V, 600 mAh), foram utilizadas nesta pesquisa. A composição média da bateria é de 25% em peso do anodo, composto principalmente por cádmio metálico, 34% em peso do catodo, composto principalmente por hidróxido de níquel recoberto por partículas de cobalto e o restante composto de aço, separador e coletores de corrente.

Coleta, preparação e análise do solo

A coleta da amostra de solo foi realizada a uma profundidade de 20 cm, próximo ao Km 277 da Rodovia do Contorno, em Cariacica

(ES). O local da amostragem foi selecionado levando-se em consideração a topografia, cor e textura do solo, e a ausência de atividade antrópica direta sobre o solo. A amostra de solo foi desagregada manualmente, seca ao ar e passada em peneira com abertura de malha de 2,0 mm de diâmetro para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), para a realização das análises químicas, físicas e mineralógicas dos solos.

O pH do solo, antes e após o processo de lixiviação foi determinado em H₂O e em solução de KCl, e o ponto de carga zero (PCZ) foi determinado por intermédio de curvas de titulação potenciométricas de amostras do solo, a diferentes concentrações salinas.¹⁶ Os cátions trocáveis (Ca, Mg, Al) foram extraídos com solução de KCl 1 mol L⁻¹, (H+Al) com o extrator Ca(OAc)₂ 0,5 mol L⁻¹, P e K extrator Mehlich e os teores de óxidos de ferro, alumínio e manganês obtidos após ataque com ácido sulfúrico, segundo a EMBRAPA.¹⁶

Análise granulométrica

O solo foi tratado para a separação das frações areia, silte e argila, as quais foram pesadas, determinando a porção de cada uma delas.¹⁶ Uma porção da TFSA foi tratada com solução de NH₄OH para dispersão das partículas. A fração areia foi obtida passando-se a suspensão por uma peneira de 0,052 mm de malha, seca em estufa e pesada (% de areia). A fração argila foi separada da fração silte, por repetidas sifonações em profundidades calculadas de acordo com a lei de Stoke. A suspensão de argila foi acidificada com solução de HCl, seca em estufa e pesada (% de argila). A fração silte remanescente foi seca em estufa e pesada (% de silte).

Análise mineralógica

O difratograma de raios X do solo foi obtido em um espectrômetro de raios X em D8 Advance da Bruker, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite de feixe difratado, a uma faixa de escaneamento de 1°2θ/min, e tempo de espera de 5s por passo. O espectro de Mössbauer ⁵⁷Fe foi feito à temperatura ambiente e em um espectrômetro de transmissão convencional e aceleração constante, utilizando-se uma fonte de ⁵⁷Co/Rh. A escala de velocidade Doppler foi calibrada com uma folha de α-Fe como absorvedor, a qual também foi usada como referência de deslocamento isomérico. Todos os espectros foram ajustados numericamente com programas de mínimos quadrados.¹⁷

Análise do solo por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no solo foi realizada em um PerkinElmer Spectrum 400, com acessório de ATR (Reflectância Total Atenuada) com cristal de ZnSe.

Coluna de solo

Após a caracterização das amostras, foram montadas duas colunas de solo em bureta de 1,0 litro (h = 20 cm e Ø int = 10 cm), com aproximadamente 1,0 kg de solo em cada coluna, denominadas colunas A e B.

Na coluna A foi colocada uma mistura contendo 0,230 g de cloreto de níquel hexahidratado (NiCl₂.6H₂O) e 0,219 g de nitrato de cádmio tetra hidratado (Cd(NO₃)₂.4H₂O).

Na coluna B foi colocada uma bateria de Ni-Cd descarregada, pesando 36,477 g, com os invólucros rompidos, acelerando o seu processo de degradação. Em seguida, adicionou-se nas colunas A e B água deionizada (Milli-Q®) para completar a bureta até a marca de

1000 mL, e deixou-se em repouso durante 15 dias. Após esse período foi coletado 300 mL da solução lixiviada e em seguida completou o volume das colunas até a marca de 1000 mL, com uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio (pH = 5,1) com o objetivo de lixiviar os sais e promover a degradação e lixiviação dos metais presentes na bateria. A cada 15 dias foram coletadas as amostras da solução lixiviada e, após cada coleta, completou-se o volume até a marca de 1000 mL com solução de ácido acético/acetato de sódio, com o cuidado de não deixar a coluna secar. Esse procedimento foi realizado durante um período de 18 meses, após o qual o solo foi removido, seco em estufa, passado em peneira de 2 mm de malha e analisado.

Determinação de cádmio e níquel na solução lixiviada

O teor de metais, nas soluções provenientes de cada processo de lixiviação nas colunas A e B foi analisado por ICP OES, em uma configuração radial, em comprimentos de onda nos quais a sensibilidade seria a melhor esperada, previamente estabelecidos.

Determinação de cádmio e níquel no solo

Determinação dos metais solúveis – Extração com H_2O

A concentração dos metais solúveis na solução do solo foi obtida utilizando-se o método de extração descrito por BENDICHO.¹⁸ Pesou-se cerca de 1,0 g de TFSA em um béquer de 100 mL, adicionou-se 50 mL de água deionizada (Milli-Q®) e levou-se à agitação em equipamento de ultrassom por período de 1 hora à temperatura ambiente. A solução obtida foi filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45 μ m e o filtrado recolhido em balão de 100,00 mL, aferido com uma solução de HNO_3 a 2% v/v. Os metais foram analisados por ICP OES.

Determinação dos metais trocáveis – Extração com KNO_3

A concentração dos metais trocáveis nas amostras de solo das colunas A e B foram obtidas utilizando-se o método proposto por Costa.¹⁹ Pesou-se cerca de 1,0 g de TFSA em um erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 50 mL de solução de KNO_3 1,0 mol L^{-1} e então levou-se à agitação em equipamento de ultrassom por período de 1 h à temperatura ambiente. A solução obtida foi filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45 μ m e o filtrado recolhido em balão de 100,00 mL, aferido com uma solução de HNO_3 a 2% v/v. Os metais foram analisados por ICP OES.

Determinação dos metais disponíveis – Abertura parcial

A concentração dos metais disponíveis nas amostras de solo das colunas A e B foram obtidas utilizando-se o método de abertura USEPA 3050B.²⁰ Esse método combina o uso de dois ácidos fortes: o nítrico e o clorídrico, além de um poderoso oxidante, o peróxido de hidrogênio. Pesou-se cerca de 1,0 g de TFSA em um béquer de 100 mL; adicionou-se 10 mL de HNO_3 1:1 e aqueceu-se em chapa a uma temperatura de 95 °C por 30 minutos. Adicionou-se 3 mL de H_2O_2 30% v/v e, novamente, levou-se ao aquecimento por mais 30 minutos, até a redução do volume para 5 mL. Em seguida, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e levou-se ao aquecimento por mais 30 minutos. A solução obtida foi filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45 μ m, lavada com 15 mL de HCl 1:1 previamente aquecido a 70 °C. O filtrado foi recolhido em balão de 100,00 mL, aferido com uma solução de HNO_3 a 2% v/v, e os metais analisados por ICP OES.

Determinação dos metais totais – Abertura total

A concentração total dos metais no solo foi obtida por meio da digestão baseada no método de abertura USEPA 3052²¹ adaptado. Pesou-se cerca de 0,25 g de TFSA em um béquer de 100 mL,

adicionou-se 10 mL de HNO_3 concentrado e levou-se ao aquecimento em banho de areia até total evaporação do ácido. Foi adicionado 10,00 mL de uma solução de H_2SO_4/HF 1:10 e aquecido até total evaporação. Em seguida, foi adicionado 10 mL de HF concentrado, e evaporado totalmente. Por fim, adicionou-se 10 mL de HNO_3 concentrado e realizou-se o aquecimento durante 15 minutos. A solução obtida foi filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45 μ m e o filtrado foi recolhido em balão de 100,00 mL, posteriormente aferido com uma solução de HNO_3 a 2% v/v. Os metais foram analisados por ICP OES.

Determinação de cádmio e níquel na bateria após o processo de lixiviação

A determinação dos metais na bateria, após a lixiviação, foi realizada conforme o método de digestão dos componentes das baterias e pilhas proposto por Afonso *et al.*⁷

Os componentes internos da bateria foram separados, pesados em balança analítica e conservados em dessecador à temperatura ambiente. Em seguida, foram colocados em um béquer de 1000 mL, adicionado 250 mL de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio pH 5,1, e colocado em ultrassom por período de 1 hora à temperatura ambiente. A solução resultante foi filtrada, recolhida em balão de 100,00 mL, aferida com uma solução de HNO_3 a 2% v/v, e os metais analisados por ICP OES. A parte sólida resultante do procedimento anterior foi colocada em um reator químico, adicionando lentamente 180 mL de água-régia recém-preparada. A amostra foi homogeneizada por agitação manual e permaneceu em repouso por 24 horas, visando garantir a digestão completa. A solução resultante foi filtrada, recolhida em balão de 500,0 mL e aferida com uma solução de HNO_3 a 2% v/v. Os metais foram analisados por ICP OES.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do solo

Os altos teores da fração argila (Tabela 2) o classifica como solo argiloso.^{16,22} O valor de pH, medido em H_2O , em solução de KCl e o PCZ, indica que o solo estudado possui uma capacidade de troca catiônica, com sítios ativos possíveis de realizarem trocas e retenção de metais.

Tabela 2. Análise do pH, PCZ e Granulométrica da amostra

Amostra	pH H_2O	pH KCl	PCZ	Umidade Areia Silte Argila			
				_____% (m/m)_____			
Solo	5,1	3,9	4,8	6,0	23,1	7,3	63,6

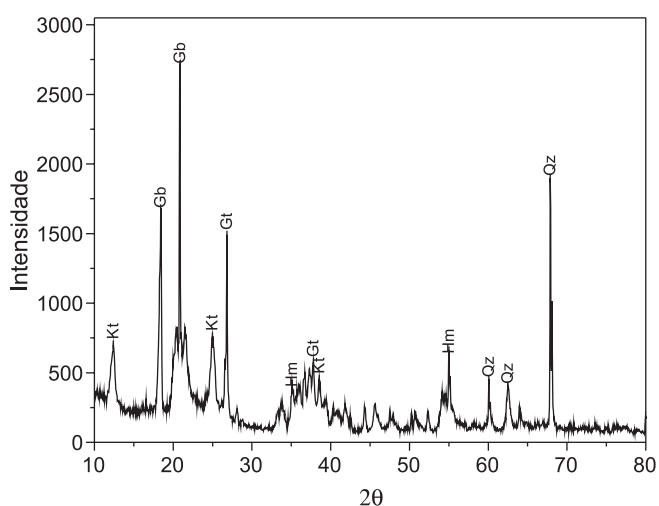
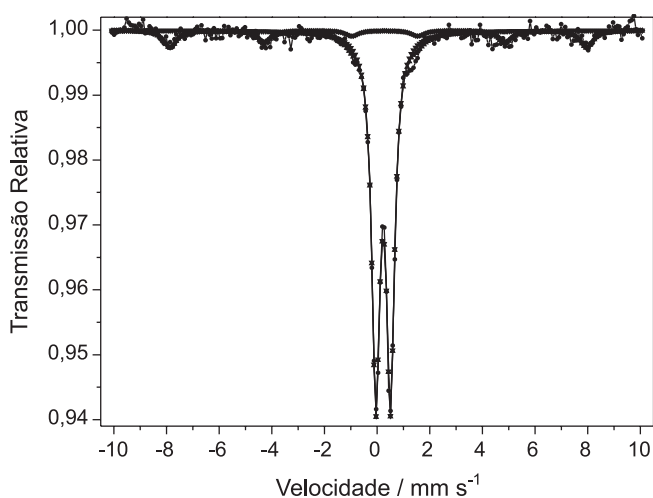
As concentrações de ferro, alumínio e manganês determinadas por ICP OES (Tabela 3) e os teores de cátions trocáveis (Ca, Mg, Al), (H+Al), e P e K, apresentam uma correlação direta com as características do solo estudado (idade, mineralogia e classificação textural). Os teores de cádmio e níquel no solo estudado ficaram abaixo do limite de detecção.

As análises mineralógicas da TFSA por difratometria de raios X (Figura 1) mostram a predominância de minerais de argila, como caolinita e gibsitita, e dos óxidos de ferro hematita (αFe_2O_3) e goethita (FeOOH), compatíveis com o grau de intemperismo dos solos estudados. A fim de se obter uma melhor caracterização das fases mineralógicas presentes, contendo ferro, foram realizadas medidas Mössbauer à temperatura ambiente. A análise Mössbauer de ⁵⁷Fe

Tabela 3. Análise Química

Amostra	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO ₂	Al	Ca	Mg	K	H+Al
	% (m/m)			mg dm ⁻³				
Solo	12,44	12,53	0,0133	0,3	0,1	0,1	5,0	2,4

(Figura 2) permite detalhamento da ocorrência dos óxidos de ferro como observado pelo resultado de análise química. Os espectros Mössbauer a 298 K das amostras *in natura* mostram uma estrutura de divisão magnética hiperfina de dois padrões sobrepostos de seis linhas hiperfinas, correspondentes à hematita ($B_{hf} = 49,9$ T) e goethita ($B_{hf} = 35,8$ T). Além dos padrões sobrepostos de seis linhas hiperfinas, o espectro Mössbauer mostra também um intenso duplete central, característico de Fe³⁺ paramagnético de alto *spin*, como em estrutura de silicatos, ou superparamagnético, em óxidos de ferro magneticamente ordenados, que se comporta como paramagnético em virtude dos pequenos tamanhos de partículas.²³

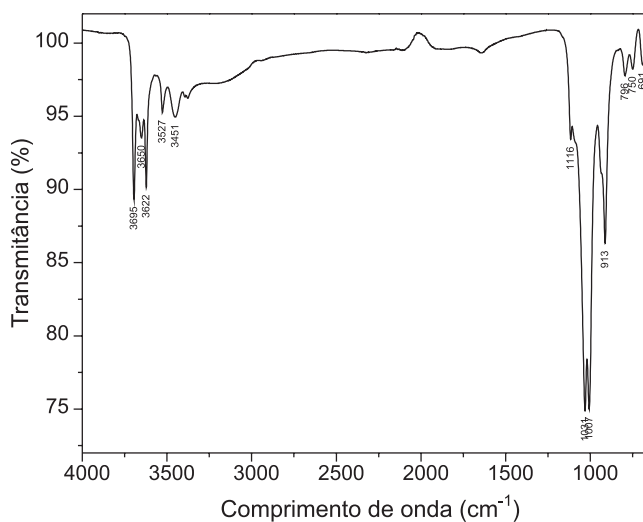
**Figura 1.** Difratoformas de DRX do solo obtidos com Cu Ka (Kt = caolinita, Gb = Gibsita, GT= goethita, Hm = Hematita e Oz = Quartzo)**Figura 2.** Espectro Mössbauer para a amostra de solo a 298 K**Tabela 4.** Parametros Mössbauer para análise da amostra, à 298 K

Amostra	Mineral	δ /mm s ⁻¹	Δ /mm s ⁻¹	Γ /mm s ⁻¹	B_{hf} /T	AR/%
Solo	hematita	0,40	-0,13	0,41	49,9	14,53
	goethita	0,34	0,13	0,69	35,8	12,32

Os parâmetros Mössbauer obtidos dos espectros 298 K são apresentados na Tabela 4. Os valores de área relativa (AR), no entanto, podem não refletir precisamente a distribuição quantitativa de ferro nos minerais. Uma medida a baixas temperaturas seria recomendada.

Análise do solo por espectroscopia vibracional (FTIR)

O espectro de FTIR da amostra de TFSA (Figura 3) é característico de minerais de argilas. Foram observadas bandas de absorção em 3695 e 3522 cm⁻¹, que são atribuídas a grupamentos OH da ligação Al-OH, indicando a presença de caolinita, confirmada pela vibração de O-Al-OH em 1031 e 912 cm⁻¹, e pela vibração Si-O em 1007 cm⁻¹. Também é observado um tripleto entre 3600 e 3400 cm⁻¹, indicando a presença da gibsita devido à vibração de O-Al-OH. As vibrações em 750 cm⁻¹ indicam a presença de hematita (Fe-O) e uma absorção intensa na região de 1100 a 980 cm⁻¹ (vibrações Si-O-Si), e também em 780 cm⁻¹, devido à presença de quartzo. Podemos observar que a matéria orgânica humificada não está presente devido à ausência dos estiramentos C=O de COO⁻ em 1635 e 1390 cm⁻¹.

**Figura 3.** Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do solo

Determinação dos metais na solução percolada

Os teores de metais obtidos pela análise por ICP OES das soluções lixiviadas das colunas A e B, são apresentados na Tabela 5.

É importante destacar que a quantidade dos sais de cádmio e de níquel adicionados à coluna A não equivalem à quantidade existente em uma bateria real. Esses sais foram adicionados com o intuito de se verificar qual seria a preferencial adsorção ao solo, quando unicamente os dois metais estivessem presentes; ou seja, sem a influência

Tabela 5. Quantidade total dos metais na solução lixiviada

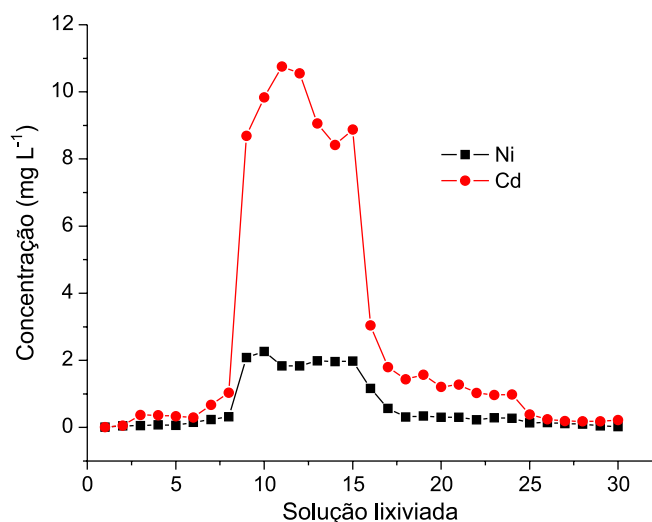
	Amostra	Cd (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)
Lixiviado	Coluna A	84 ± 4	19,3 ± 0,9
	Coluna B	4,8 ± 0,3	7,0 ± 0,4

média ± desvio padrão, n=3.

de outros metais que pudessem provir da bateria e, também, sem que ocorresse a saturação da CTC do solo.

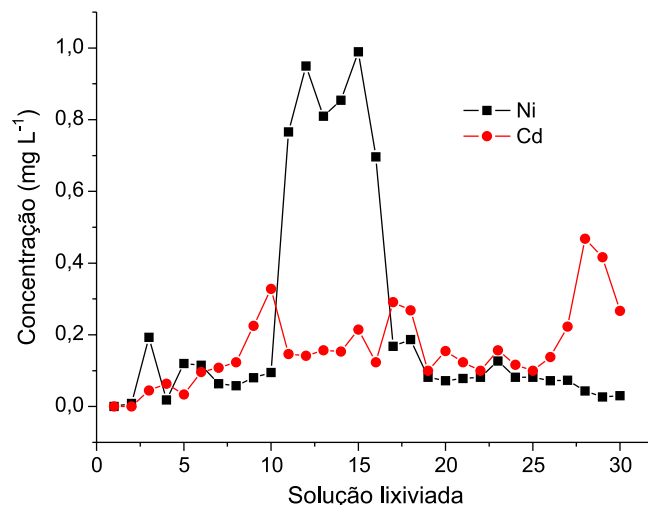
Verifica-se que o cádmio foi totalmente lixiviado da coluna A (Figura 4), nas alíquotas retiradas no intervalo de 8 a 25 das soluções lixiviadas. Foi encontrado teor próximo à massa inicialmente adicionada à coluna A, cenário contrário ao esperado, visto que, pelo fato de o solo ser constituído majoritariamente por material argiloso, era de se esperar alguma extensão de adsorção. Fatores como o baixo pH e baixo teor de matéria orgânica estão correlacionados com a alta mobilidade atribuída ao Cd²⁺. Também pode ser relacionada com a competitividade entre os sítios adsorventes do solo com outros metais, e/ou protonação dos sítios adsorventes, devido à solução utilizada no processo de lixiviação (ácido acético/acetato de sódio), acarretando a diminuição da capacidade adsorviva do solo.

Verifica-se que o comportamento do níquel na coluna A, nas alíquotas retiradas das soluções lixiviadas, no mesmo intervalo citado para o cádmio, mostrou a extração de 33,94 % em peso da massa do sal adicionado.

**Figura 4.** Distribuição dos metais nas alíquotas retiradas de solução lixiviada da coluna A

Em relação à coluna B (Figura 5), foram encontrados nas alíquotas retiradas das soluções lixiviadas, teores bem reduzidos para o níquel e cádmio. Isso pode ser atribuído ao tempo insuficiente para ocorrer a degradação da bateria, e também pelo fato de o anodo ser formado por cádmio; e ao catodo, que é formado por hidróxido (óxido) de níquel (III). Por estarem imersos em uma solução aquosa de hidróxido de potássio, em virtude do aumento do pH da solução do solo, facilitou-se a retenção dos metais.

Uma comparação da concentração dos metais presentes na solução lixiviada da coluna A, com os valores de intervenção para a água subterrânea do solo estabelecido pelo CONAMA 420/09, mostra que os teores lixiviados, tanto de cádmio como de níquel, encontraram-se acima dos valores de intervenção para a água subterrânea (Tabela 6). Já esta mesma avaliação da solução lixiviada proveniente da coluna B, de solo contaminado com a bateria Ni-Cd, indica que no descarte

**Figura 5.** Distribuição dos metais nas alíquotas retiradas de solução lixiviada da coluna B

desta bateria no solo, os metais podem vir a ser adsorvidos e a sofrer interações com as diversas camadas do solo ao longo do perfil; ou seja, sofrer atenuação natural e, conseqüentemente, resultar em uma menor concentração em água subterrânea.

Tabela 6. Valores de Prevenção e de Intervenção (CONAMA 2009)

Metal	Solo (mg kg ⁻¹ em peso seco)			
	Prevenção	Intervenção		
		Agrícola	Residencial	Industrial
Cádmio	1,3	3	8	20
Níquel	30	70	100	130

Determinação de cádmio e níquel no solo

Os dados obtidos na análise dos metais contidos no solo por ICP OES, após as extrações com H₂O, KNO₃, parcial e total, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Concentração de níquel e cádmio no solo após extrações

Extrator	Amostra	Cd (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)
Água	Coluna A	nd	0,09 ± 0,01
	Coluna B	303 ± 6	3,52 ± 0,09
Trocáveis	Coluna A	nd	nd
	Coluna B	1008 ± 12	3,9 ± 0,1
Parcial	Coluna A	nd	25,9 ± 0,7
	Coluna B	2884 ± 12	305 ± 6
Total	Coluna A	nd	37,5 ± 0,6
	Coluna B	2890 ± 13	349 ± 9

nd – Não detectado (média ± desvio padrão, n=3).

Determinação dos metais solúveis – Extração com H₂O

Verifica-se que na extração realizada com água deionizada no solo, proveniente da coluna A, o cádmio não foi detectado e a concentração de níquel encontrada foi baixa.

No caso do cádmio já era esperado, uma vez que todo o metal adicionado na coluna foi totalmente lixiviado. Para o níquel, verifica-se que uma pequena quantidade ficou retida, com a sua adsorção ou

interação com os componentes do solo. Quando comparado com os valores de intervenção no solo estabelecido pelo CONAMA 420/09, verifica-se que o níquel ficou bem abaixo do valor de prevenção.

Após a extração com água realizada no solo da coluna B, verifica-se que a concentração do cádmio (303 mg kg^{-1}) difere significativamente da concentração de níquel ($3,52 \text{ mg kg}^{-1}$), possivelmente devido a um maior contato entre o anodo, composto majoritariamente de cádmio, e a solução lixiviante, fato que levou, conseqüentemente, à maior extração de cádmio do interior da bateria e uma maior contaminação do solo. Pelo fato de o catodo estar localizado mais internamente na bateria²⁴ e o desmantelamento da mesma não ter sido completo, o contato e a conseqüente percolação de níquel devido à ação da solução lixiviante foi bastante reduzida, e dessa forma ficou evidente uma contaminação não tão extensiva como a notada para o cádmio.

Determinação dos metais trocáveis – Extração com KNO_3

A capacidade de troca catiônica é uma das principais propriedades do solo, a qual pode ser determinada pelo método de “troca” dos íons. A quantificação da forma trocável tem sido importante para estimar a concentração do metal nas plantas.

Verifica-se que não foi possível detectar a presença de cádmio em sua forma trocável, adsorvido ao solo presente na coluna A, o que já era esperado, devido aos mesmos motivos citados acima. Mas para o níquel no solo proveniente dessa mesma coluna, os resultados demonstraram que apesar de ter havido certa adsorção desse metal ao solo (confirmado pela não equivalência entre o conteúdo inicialmente adicionado à coluna e o que se obteve ao realizar a análise do lixiviado), os dados obtidos com a extração dos trocáveis, os quais não apresentaram resultados muito expressivos, conjuntamente com os obtidos através da extração dos metais pela abertura parcial, o que nos permite afirmar que o níquel retido ao solo, mesmo quando adicionado na forma de um sal solúvel, encontra-se preferencialmente em sua forma mais fortemente retida, sendo possível estar adsorvidos sobre óxidos de ferro e alumínio.²³

Quanto aos dados obtidos pela análise do solo contido na Coluna B, verifica-se que os teores encontrados para o níquel foram semelhantes aos teores encontrados para o níquel em sua forma solúvel ao solo, obtida através da extração com H_2O . O esperado seria a extração de uma maior quantidade de níquel na fração trocável, usando a solução extratora de KNO_3 , do que com H_2O , e não uma quantidade praticamente igual, uma vez que a extração com KNO_3 equivale às formas solúveis e trocáveis do metal retido ao solo. Já para o cádmio, o teor encontrado foi de 1008 mg kg^{-1} . Observa-se que o aumento significativo na concentração do cádmio é muito superior à fração solúvel desse metal retido ao solo, indicando predominância na forma trocável e maior afinidade do elemento nos sítios de troca iônica do solo.

Determinação dos metais disponíveis – Extração parcial

A extração parcial permite determinar os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles precipitados, complexados ou adsorvidos.

Verifica-se uma alta mobilidade de cádmio na amostra da coluna A, contaminado com sais, uma vez que o seu teor no solo ficou abaixo do limite de detecção. Isso nos permite afirmar que o cádmio, adicionado na forma de seu nitrato, foi totalmente lixiviado. O solo da coluna B apresenta uma concentração bastante elevada de cádmio em relação aos valores obtidos para o níquel, mesmo sendo nivelados os teores de cádmio e de níquel na bateria,^{24,25} indicando uma transferência relevante de cádmio da bateria para o solo na forma precipitada, complexada ou adsorvida nos componentes do solo estudado.

Podemos ressaltar, também, que os teores obtidos para os metais nas amostras provenientes da coluna B não implicam apenas em adsorção desses aos constituintes do solo, uma vez que a bateria e seus componentes não tiveram tempo suficiente para serem totalmente degradados. A solubilização e lixiviação dos metais na coluna de solo foram prejudicadas, dificultando a total interação entre os contaminantes e todos os sítios adsorventes existentes no solo.

A alta concentração de cádmio encontrada nesse solo contaminado com a bateria (coluna B) pode ser inferida à sua forma existente no anodo, hidróxido e também uma parte metálica; e, principalmente, pelo fato de o anodo da bateria estar localizado mais externamente na bateria do que o cátodo de níquel, facilitando o seu contato com a solução lixiviante, levando a uma maior extração do cádmio do interior da bateria, acarretando assim uma alta concentração desse metal retida ao solo (2884 mg kg^{-1}). Vale a pena ressaltar que a solução eletrolítica da bateria continha hidróxidos, elevando conseqüentemente o pH do solo, impedindo a ação completa da solução tampão acetato pH = 5,1.

Para o níquel, mesmo adicionado como um sal de alta solubilidade, verificou-se uma concentração mais eficientemente retida nos componentes do solo, caracterizando assim uma menor mobilidade em relação ao cádmio. Essa reduzida mobilidade pode ser inferida pelo fato de que, de maneira geral, o níquel será preferencialmente adsorvido pelos componentes minerais (goethita, hematita, gibsitita, caulinita e óxidos de ferro e alumínio) presentes no solo. Uma justificativa para a maior retenção de níquel em relação ao cádmio seria a diferença entre o raio iônico ($\text{Ni}^{2+} = 0,69 \text{ nm}$ e $\text{Cd}^{2+} = 0,97 \text{ nm}$), o que favorece a sua difusão para o interior das estruturas dos minerais. Também pode ser inferido pela maior constante de hidrólise do níquel em relação ao cádmio e à sua maior eletronegatividade, favorecendo a formação de ligações covalentes com o solo.^{9,26,27}

Quanto à coluna B (bateria), apesar da quantidade de níquel presente na bateria ser semelhante à de cádmio,^{5,25,28} o valor encontrado foi menor (305 mg kg^{-1}), provavelmente por estar o catodo localizado mais internamente na bateria, pelo fato do desmantelamento da mesma não ter sido completo, o contato e a conseqüente percolação de níquel pela solução lixiviante foi bastante reduzido. Os valores obtidos para o níquel e para o cádmio não implicam apenas no fenômeno de adsorção pelos constituintes do solo, mas também pode ser devido a processos de precipitação/estagnação dos metais no solo sendo essa uma das dificuldades encontradas em experimentos de adsorção, visto que normalmente é difícil fazer essa distinção.²⁹

Determinação dos metais totais – Digestão total

Este tipo de digestão, realizada sobre o solo, foi feita com a intenção de determinar os metais em sua concentração total e, desta forma, avaliar o quanto destes metais (cádmio e níquel) estavam contidos naturalmente nos minerais, e a quantidade retida de forma não disponível.

Verifica-se para a coluna A (sais) que os teores de cádmio encontrados podem ser considerados nulos, devido a sua alta mobilidade em latossolos tropicais. Os valores encontrados para o níquel no solo da coluna A, contaminado com sais, foi de $37,5 \text{ mg kg}^{-1}$ acima do encontrado na abertura parcial, indicando que o níquel ficou mais fortemente retido pelos componentes do solo, mostrando afinidade do elemento na fração mineral.

Verifica-se que, para o solo contido na coluna B, apesar do tempo de contato ter sido pequeno, uma concentração significativa de níquel ficou mais fortemente retida pelos componentes do solo (diferença entre os resultados obtidos para a abertura total e parcial). Além disso, é importante notar que a concentração de níquel na fração residual aumentou com a presença dos componentes da bateria, e isso pode ser inferido à possível adsorção nos minerais da fração residual do solo, bem como pela precipitação/coprecipitação desse contaminante sobre os de óxidos de ferro, alumínio e manganês e argilominerais.³⁰

Quanto ao cádmio na coluna B (bateria), os valores obtidos são bastante significativos (2890 mg kg^{-1}). No entanto, são muito parecidos com os obtidos através da realização da extração parcial (2884 mg kg^{-1}). Fato esse indicativo de uma maior disponibilidade desse metal no solo, quando comparado ao níquel, devido, provavelmente, ao fato de suas ligações com o solo serem inibidas por outros íons metálicos, pelo pH, e também pelo seu maior raio iônico e menor eletronegatividade, quando comparado ao níquel.^{3,12,26} Os resultados estão de acordo com a mobilidade e disponibilidade do cádmio, e concordam com os resultados obtidos por outros pesquisadores,^{31,32} indicando que, apesar de grande parte do cádmio poder vir a se adsorver na fração residual, o elemento é facilmente extraído, mesmo quando presente na fração orgânica, devido à natureza fraca das ligações com a fase sólida do solo.²⁷

Verifica-se que a contaminação do solo foi bastante expressiva. Os valores de concentração encontrados no solo para o cádmio e para o níquel estão acima dos valores de intervenção para o solo, acima de um potencial valor de risco à saúde. Portanto, deve-se ter muito cuidado com o descarte inadequado deste tipo de bateria Ni-Cd, o qual pode ser considerado um resíduo perigoso e que merece um tratamento especial, evitando que sejam descartadas em locais como lixões, terrenos baldios, rios e similares.

Determinação de cádmio e níquel na bateria após o processo de lixiviação

Os resultados apresentados na Tabela 7 indicam que a utilização de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio de pH 5,1 foi capaz de extrair mais cádmio da bateria do que níquel, indicando que o anodo de cádmio estava numa forma mais disponível que o níquel.⁵

Por outro lado, para a extração, utilizando-se água-régia como extrator, o teor de níquel obtido foi bastante superior ao de cádmio na bateria, demonstrando que a maior parte do níquel provavelmente se encontrava na bateria protegido pelo invólucro de aço,³³ sofrendo pouca influência pela solução lixiviante de ácido acético/acetato de sódio. Nota-se que a partir da extração, utilizando-se água-régia, obteve-se uma grande quantidade de cádmio ainda existente na bateria. Isso pode ter ocorrido, também, pelo fato dos compostos de cádmio não terem sido totalmente extraídos com a solução de ácido acético/acetato de sódio.

Ao relacionarmos as Tabelas 7 e 8 e a massa da bateria, é possível determinar a quantidade inicialmente existente dos metais na bateria antes do processo de lixiviação. O que ficou adsorvido ao solo, somado ao teor obtido nos restos da bateria como um todo, nos permite afirmar que a quantidade inicialmente existente para cádmio e níquel era de aproximadamente $4,557 \text{ g}$ e $5,502 \text{ g}$, respectivamente. Valores esses equivalentes a $12,5\%$ em peso seco para o cádmio, e de $15,1\%$ em peso seco para o níquel, teores próximos aos encontrados na literatura.^{5,6,8}

Tabela 8. Teor dos metais na bateria após o processo de lixiviação

Extrator	Amostra	Cd ²⁺ (mg kg ⁻¹)	Ni ²⁺ (mg kg ⁻¹)
Tampão HAc/Ac pH 5,0	Bateria completa	713 ± 6	215 ± 4
Água-régia	Componentes	948 ± 8	4930 ± 27
Total		1662	5145

média ± desvio padrão, n=3.

CONCLUSÃO

O cádmio, quando adicionado na forma de um sal solúvel ao solo, apresentou grande mobilidade, sendo totalmente percolado através da

coluna de solo, enquanto que o níquel, na forma de um sal solúvel, apresentou maior tendência de retenção, seja por adsorção, oclusão ou precipitação no solo, devido às suas propriedades iônicas, demonstrando menor mobilidade em latossolos argilosos do que o cádmio.

O comportamento dos metais observados, quando adicionados como sais solúveis, está de acordo com a literatura. A mobilidade do cádmio no solo estudado é maior que a mobilidade do níquel e as metodologias de extração dos metais no solo foram capazes de detectar diferenças entre as variadas formas de adsorção que oscilaram de acordo com o metal considerado.

O cádmio e o níquel provenientes da bateria, possivelmente, não foram unicamente retidos no solo devido à adsorção, mas também devido à precipitação de seus compostos poucos solúveis nos poros do solo e, certamente, o tempo não foi suficiente para ter ocorrido a completa degradação e lixiviação de todos os componentes da bateria através da coluna de solo.

De acordo com a CONAMA 420/09, a qualidade do solo no qual houve o depósito da bateria Ni-Cd piorou drasticamente, apresentando teores bastante elevados tanto para cádmio, como para níquel. Observou-se que a eliminação de baterias do tipo Ni-Cd diretamente no solo, fez com esse apresentasse uma concentração de níquel de 349 mg kg^{-1} , e de cádmio de 2890 mg kg^{-1} , por vezes excedendo muito os valores de intervenção (valores abaixo dos quais o solo é capaz de sustentar suas funções principais) para o solo, determinados pela Resolução CONAMA 420/09.

Com base nos resultados apresentados podemos concluir que, nas condições do experimento, o cádmio e o níquel mostraram um grande potencial de contaminação de águas subterrâneas e também de afetar os ciclos naturais do solo.

A disposição inadequada de bateria Ni-Cd no solo demonstrou-se extremamente alarmante. A ação do intemperismo pela ação da solução ácida sobre a bateria, por um período curto de tempo, foi suficiente para contaminar o solo com os metais cádmio e níquel em níveis de concentração bastante altos, os quais trarão riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana e a todo o ecossistema.

Há, dessa forma, a necessidade de se realizar uma coleta seletiva desses dispositivos que contenham cádmio ou níquel, a fim de se evitar a necessidade de ações remediativas para resguardar os receptores de risco, devendo seguir os procedimentos de gerenciamento de áreas contaminadas.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.s bq.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre, apresenta uma figura ilustrativa das colunas de solo utilizadas no experimento (Figura 1S).

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo Pesquisa do Estado do Espírito Santo (FAPES) e à CAPES pela bolsa de M.Sc.

REFERÊNCIAS

- Naidu, R.; Bolan, R. S.; *Chemical Bioavailability in Terrestrial Environments*; Elsevier Science, 2008, cap. 2.
- Cappuyns, V.; Swennen, R.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158*, 185.
- Alloway, B.J.; *Heavy metals in soils*. Blackie A e P: London, 1995. 368p.
- Bradl, H. B.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *277*, 1.
- Sellinus, O.; Alloway, B. J.; Centeno, J. A.; Finkelman, R. B.; Fuge, R.; Lindh, U.; Smedley, P.; *Essential of medical geology: impacts of the*

- nature environment on public health. Elsevier Academic Press: New York, 2004.
6. Andrade, H.; Souza, J. J.; TCC de especialização "Lato Sensu". Escola Superior de Agricultura de Lavras, Minas Gerais, Brasil, 1997.
 7. Afonso, J. C.; Barandas, A. P. M. G.; Valverde, I. M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 712.
 8. Furtado, J. S.; *Baterias Esgotadas: Legislações & Gestão*, Relatório elaborado para o Ministério do Meio Ambiente, São Paulo, Brasil, 2003.
 9. Silva, B. O.; Afonso, J. C.; Câmara, S. C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 812.
 10. Afonso, J. C.; Câmara, S. C.; Da Silva, L. I. D.; Domingues, N. N.; Neto, A. A.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 82.
 11. Afonso, J. C.; Fernandes, A.; Dutra, A. J. B.; *J. Power Sources* **2012**, *220*, 286.
 12. Dasilva, M. C. H.; Lacerda, V. G.; Mageste, A. B.; Santos, I. J. B.; Dasilva, L. H. M.; *J. Power Sources* **2009**, *193*, 908.
 13. Freitas, M. B. J. G.; Penha, T. R.; Sirtoli, S.; *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1114.
 14. Katou, H.; Tang, X.; Suzuki, K.; Ohtani, T.; *Geoderma* **2011**, *161*, 18.
 15. Resolução N° 420 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 28/12/2009, *Diário Oficial da União*, 30/12/2000.
 16. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Manual de Métodos de Análises de Solo*, 2ª ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.
 17. Brand R. A.; *Normos-90*; Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, Duisburg, 1990
 18. Bendicho, C.; De La Calle, I.; Pena, F.; Costa, S. M.; Cabaleiro, N.; Lavilla, I.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2012**, *31*, 50
 19. Costa, C. N.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil 2007.
 20. United States Environmental Protection Agency; *Method 3050B - Acid digestion of sediments, sludges*. 1996. 12 p.
 21. United States Environmental Protection Agency; *Method 3052 - Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. 1996. 20 p.
 22. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solo*, 2ª ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.
 23. Figueiredo, M. A.; Fabris, J. D.; Varejão, A. F. D. C.; Couceiro, P. R. C.; Loutfi, I. S.; Azevedo, I. S.; Garg, V. K.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2006**, *41*, 313.
 24. Rudnik, E.; Nikiel, M.; *Hydrometallurgy* **2007**, *89*, 61.
 25. Ferreira, J. M. B.; Ferreira, A. C.; *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia* **2008**, *3*, 157.
 26. Nogueira, C. A.; Margarido, F.; *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 111.
 27. Canet, R.; Pomares, F.; Tarazona, F.; Estela, M.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1998**, *29*, 697.
 28. Souza, E. M. P.; Leão, V. A.; Pina, P. S. R.; *Revista Escola de Minas* **2005**, *58*, 375.
 29. Moreira, C.S.; *Dissertação de Mestrado*, Escola Superior de Agricultura da Universidade de São Paulo, Brasil 2004.
 30. Freitas, M. B. J. G.; Rosalém, S. F.; *J. Power Sources* **2005**, *139*, 366.
 31. McBride, M. B. *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press: New York, 1994.
 32. Chaves, L. H. G.; Curry, J. E.; Stone, D. A.; Chorover, J.; *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2007**, *31*, 813.
 33. Costa, E. T. S., Guilherme, L.R.G, Curi, N., Oliveira L. C. A.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 868.

AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CÁDMIO E NÍQUEL PROVENIENTES DA DEGRADAÇÃO DE BATERIAS NÍQUEL-CÁDMIO EM UMA COLUNA DE SOLO

Armando Cozer Martinelli*, Renan Vicente Barrada, Sandra Aparecida Duarte Ferreira, Marcos Benedito José Geraldo de Freitas e Maria de Fátima Fonte Lelis

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, 29075-910 Vitória – ES, Brasil

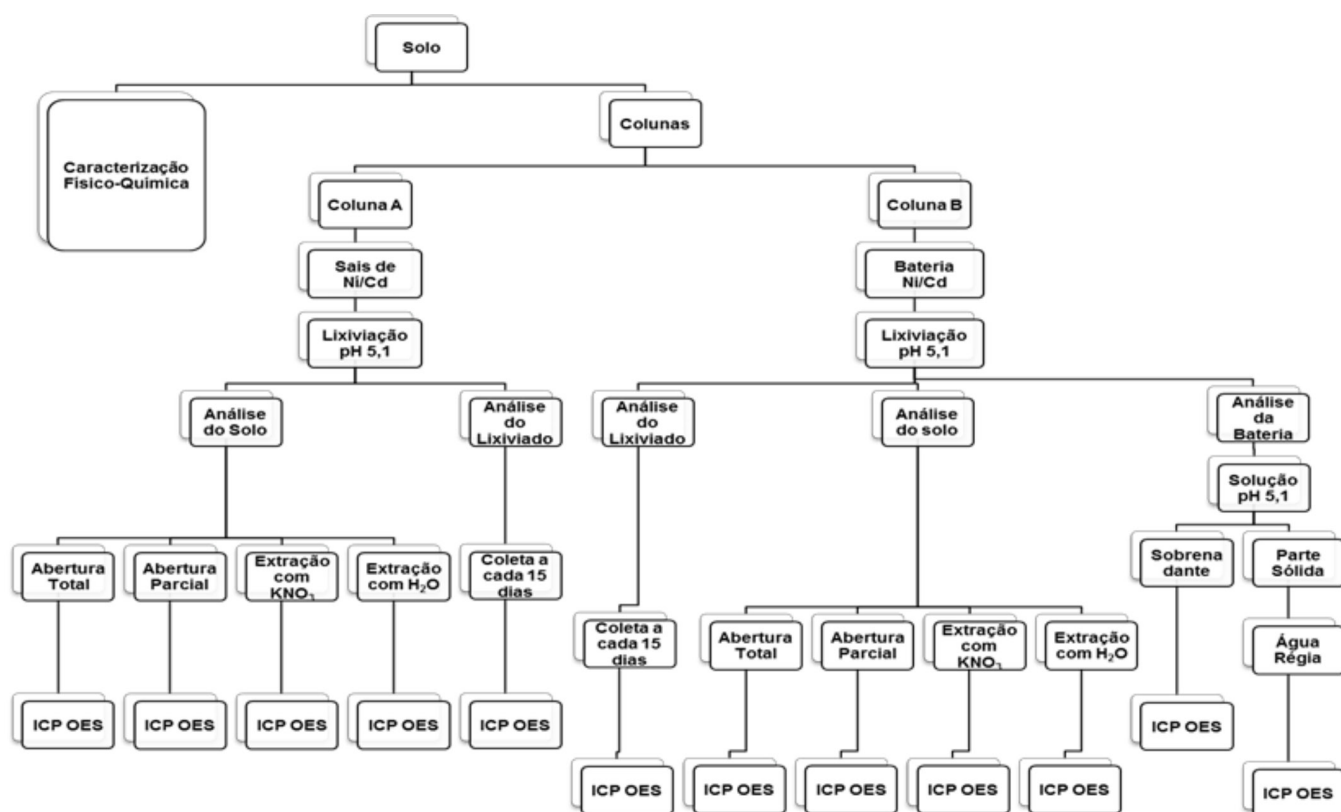


Figura 1S. Fluxograma ilustrativo dos procedimentos realizados