


ANÁLISE QUÍMICA DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS PRESENTES NO MATERIAL ATIVO DE BATERIAS E PILHAS

 <https://doi.org/10.56238/arev7n3-277>

Data de submissão: 26/02/2025

Data de publicação: 26/03/2025

Ariane M. Santana

Departamento de Química e Ciências Ambientais, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.
UNESP- Univ. Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Rua Cristovão Colombo 2265, 15.054-000, São José do Rio Preto, SP, Brasil.

Luiz R. M. Lima

Faculdade de Engenharia Mecânica, UNIRV- Universidade de Rio Verde. Fazenda Fontes do Saber, 75.901-970, Rio Verde-GO, Brasil.

Gabriel C. Dias

Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia- UNESP- Univ. Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. R. Roberto Símonsens, 305 19060-900, Pres. Prudente, SP, Brasil.

Solange Cadore

Instituto de Química – UNICAMP- Univ. Estadual de Campinas. Cidade Universitária Zeferino Vaz s/n, 13.083-970, Campinas, SP, Brazil

Mirian C. dos Santos

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP - Univ. Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Rua Professor Francisco Degni 55, 14.800-060, Araraquara, SP, Brasil.

RESUMO

Este estudo desenvolve um procedimento de análise para determinar metais potencialmente tóxicos como cromo, cádmio, níquel e chumbo no material ativo de baterias e pilhas por espectrometria de absorção atômica (FAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). A caracterização do material ativo foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e difração de Raios-x (DRX). Os procedimentos de análises com o material ativo foram método de extração de metais, seguindo procedimento ABNT NBR 10.005/2004 em comparação com a mineralização ácida do material em forno de micro-ondas utilizando água régia com e sem adição de peróxido de hidrogênio. Os resultados da caracterização proporcionaram a obtenção do tamanho da partícula, morfologia e os compostos constituintes do material ativo. Ensaio de lixiviação mostrou ser adequado por promover uma extração 85-95% dos analitos quando comparados com os valores da digestão total. A precisão do método proposto foi avaliada por teste de adição e recuperação com resultados no intervalo de 95-108%. As concentrações obtidas dos analitos investigados por mineralização ácida foi de 5 a 15% superior ao extrato lixiviado. As concentrações de Cr, Cd e Pb se encontram acima do valor estabelecidos pela legislação vigente, classificando como resíduos perigosos.

Palavras-chave: Baterias. Metais potencialmente tóxicos. FAAS. ICP OES.

1 INTRODUÇÃO

Diante da crescente produção de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE), para atender a inovação tecnológica e a expansão no mercado, o que ocasionou a diminuição da vida útil de muitos equipamentos movidos por baterias e pilhas. Onde se tornaram obsoletos em pouco tempo, e como consequência a geração de Resíduos de Equipamentos Elétricos Eletrônicos (REEE), que acarreta um aumento significativo desses resíduos e de baterias e pilhas usadas após alcançarem o final de sua vida útil, que são descartados de forma inadequada no lixo doméstico comum [1].

Dados segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica- ABINEE, no Brasil em 2014 a venda de aparelhos celulares foi de 10,7 milhões de unidades nos dois primeiros meses do ano, e deste total foram comercializados 3,9 milhões de aparelhos tradicionais e 6,8 milhões de smartphones [2].

Componentes de baterias e pilhas contêm metais valiosos e potencialmente tóxicos (Pb, Cd, Hg, As, Cr, Cu, Zn, Mn, Ni e Li) como também substâncias nocivas que causam problemas ambientais e ao ser humano quando descartados de forma inadequada. [15-17].

Esses metais são bioacumulativos, pois quando algum desses elementos é absorvido pelo organismo humano em concentrações elevadas, causam danos a sua estrutura, penetrando nas células e alterando seu funcionamento normal, com inibição de atividades enzimáticas. Assim a toxicidade de um metal está relacionada com a disponibilidade diante da forma química que este metal se encontra no meio ambiente, e também pelas vias de introdução que podem ser através do ar inalado, por via oral, ou por via dérmica [18].

Os principais riscos de contaminação para o meio ambiente estão relacionados com a disposição dos resíduos sólidos em aterros, decorrentes do processo de lixiviação. E quando ocorre a percolação, o resíduo entra em contato com a água, seja como reagente ou como solvente, este, um agente principal para que ocorra o intemperismo, como também outros processos químicos e físicos, que entram em contato com o material do resíduo, onde cada um de seus constituintes se dissolve a uma taxa finita [4,5].

Nas últimas décadas, a grande preocupação com o meio ambiente, resultou em regulamentos mais rigorosos em todo o mundo com relação à destinação adequada de resíduos perigosos como baterias e pilhas que contêm metais tóxicos [1].

O Brasil foi o primeiro país da América Latina a regulamentar o descarte de baterias. Através da Resolução do CONAMA nº401 de 4 de novembro de 2008. O regulamento estabelece o limite máximo de chumbo, cádmio e mercúrio para baterias e pilhas tipo portátil, botão e miniatura (zinco-manganês e alcalino manganês) que devem conter: até 0,0005% em peso de mercúrio, até 0,002% em

peso de cádmio e traços de até 0,1% em peso de chumbo; como também os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado. Onde os fabricantes e estabelecimentos que comercializam baterias e pilhas devem receber dos consumidores, após o uso, por meio de pontos de recolhimento, para serem reciclados, tratados ou eliminados de uma forma ambientalmente segura [11, 19].

A Norma Brasileira ABNT NBR 10.004/2004 “Resíduos sólidos – Classificação” tem como objetivo a identificação de um processo ou atividade que deu origem ao resíduo, bem como seus constituintes e suas características, quando comparados em uma listagem de resíduos e substâncias que causam o impacto à saúde e ao meio ambiente, na referida norma [58]. Baterias e pilhas apresentam características de periculosidade de resíduo, diante da toxicidade, classificando-as como resíduos perigosos (classe I) de acordo com o referido anexo C e F da presente norma, no qual, é apresentado os parâmetros inorgânicos, ou seja, a concentração - Limite máximo no extrato lixiviado, para Cd até 0,5 mg L⁻¹, Pb 1,0 mg L⁻¹, Cr total 5,0 mg L⁻¹, e Hg 0,1 mg L⁻¹. [20]

Em sequência a ABNT NBR 10.005/2004 [21], trata dos procedimentos para a obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos, sendo possível classificar o resíduo diante dos resultados obtidos pelo procedimento para a obtenção do extrato lixiviado, e comparar os valores da concentração - Limite máximo do extrato obtido no ensaio de lixiviação da NBR 10.004/2004 [20].

A Lei Federal nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), dispõem os princípios, objetivos e instrumentos para o gerenciamento de resíduos sólidos, determinando um planejamento de ações para empresas geradoras, estados e municípios [1,22].

O principal instrumento da PNRS é a prevenção e redução da geração de resíduos, com propostas de um consumo sustentável, aumento da reciclagem e a reutilização de resíduos sólidos, a fim de obter uma destinação ambientalmente adequada. Assim, institui aos geradores e consumidores, uma série de responsabilidades para as indústrias, caracterizada por um conjunto de ações, procedimentos e meios para coletar e devolver os resíduos para as empresas geradoras, obtendo o reaproveitamento em seu ciclo de vida ou outros ciclos produtivos desde a geração e a destinação dos resíduos por ela gerados, sendo decorrente do manejo inadequado dos resíduos sólidos. A logística reversa é prioritária para resíduos como: agrotóxicos, baterias, pilhas, pneus e outros como previsto no art. 33 da referida lei [22, 23].

Como legislação internacional, a União Européia introduziu a Directiva 2006/66/CE de 6 de Setembro de 2006 , tem como principal objetivo minimizar os impactos negativos de baterias e pilhas sobre o meio ambiente, contribuindo para a proteção, a preservação e a melhoria da qualidade do ambiente, estabelecendo limites para a quantidade de substâncias perigosas, proibindo pilhas e

baterias que contenham teores de metais acima de [7,11]: 0,0005% em peso de mercúrio; 0,002% em peso de cádmio; 0,004% em peso de chumbo.

Directiva 2002/96/CE de 27 de janeiro de 2003 – Relativa aos Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) tem como objetivo a prevenção de equipamentos elétricos eletrônicos, a reutilização, reciclagem e outras formas de valorização desses resíduos, de modo a reduzir a quantidade de resíduos a eliminar. A Directiva nos mostra quais os equipamentos pertencentes à categoria REEE em seu anexo I, no qual os telefones celulares se enquadram em equipamentos informáticos e de telecomunicações [6].

Poucos métodos de extração na literatura simulam a lixiviação desses elementos. Estudos apresentam os processos hidrometalúrgicos, no qual tem sido utilizado em grande escala por apresentar um método eficiente na separação dos componentes da bateria com a recuperação de metais valiosos e tóxicos, baseado em processos físicos e químicos. Dessa forma, os processos físicos envolvem processos mecânicos e térmicos que separam componentes grosseiros do material ativo (cátodo e ânodo) e os processos químicos que envolvem a lixiviação ácida seguido do passo de purificação, extração com solvente, processo eletroquímico e precipitação química. [1, 3,11].

Atualmente a utilização de métodos analíticos utilizando a mineralização ácida com o emprego do forno micro-ondas como fonte de energia para a mineralização das amostras tem sido utilizado por alguns trabalhos [14,24,25], apresentando assim uma alternativa em relação a procedimentos convencionais, já que reduz o tempo de preparo das amostras e problemas associados como a perda de componentes voláteis e níveis mais baixos de contaminação do material, utilizando também menor volume de reagentes para os procedimentos. [8,9,10]

O presente trabalho consistiu em duas etapas. O intuito da primeira etapa foi caracterização do material ativo das baterias e pilhas para a identificação da morfologia, o tamanho do grão e verificar a presença de elementos e compostos químicos. E como segunda etapa foi aplicado diferentes procedimentos com o objetivo de desenvolver um procedimento de análise química para determinar os metais potencialmente tóxicos no material ativo aplicando método de extração de metais e mineralização ácida utilizando forno micro-ondas, onde as amostras foram analisadas por FAAS e ICP OES. Os dados obtidos permitiram avaliar o procedimento mais exato e eficiente para a determinação de metais.

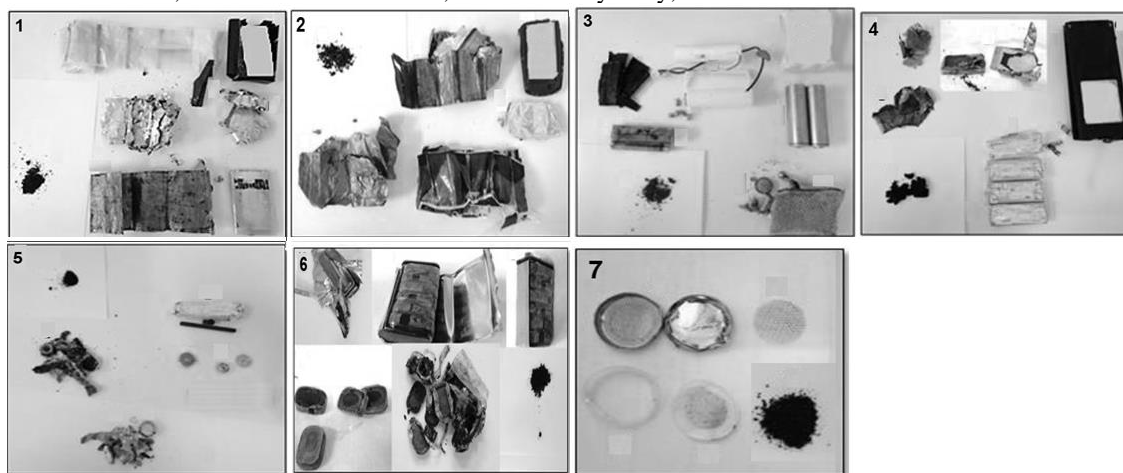
2 EXPERIMENTAL

2.1 COLETA, CLASSIFICAÇÃO E DESMANTELAMENTO DO MATERIAL

Baterias e pilhas foram coletadas por meio de pontos de coleta na própria universidade e em loja de eletrônica onde estavam descarregadas, e assim foram separadas e classificadas conforme, tipo, origem e uso.

As amostras de baterias e pilhas foram desmontadas (Figura 1) manualmente e seus componentes como carcaça metálica, plástico interno, plástico externo, papel, circuito externo, suporte de cátodo e ânodo foram separados. Os componentes em pó (cátodo + ânodo + eletrólito) de cada bateria e pilha foram separados, correspondente ao “material ativo” citado neste trabalho.

Figura 1: Dismantelamento e Componentes de baterias e pilhas. 1- Bateria Li-íon, 2-Bateria Li-íon polímero, 3-Bateria NiCd, 4-Bateria NiMH, 5-Pilha cilíndrica AAA, 6-Pilha Heavy Duty, 7- Pilha Botão



Fonte: Próprio autor

2.2 EQUIPAMENTOS

Microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca ZEISS modelo EVO LS15, com feixe de elétron de 10 e 20 kV e ainda com o acoplamento de um Oxford Instruments INCA-X-act para análise de energia dispersiva de raios-X. As imagens foram realizadas com um aumento de 100x, 1000x e 5000x, para todas as amostras e foram analisadas por meio do programa Image J, para a obtenção do tamanho médio das partículas, realizado por contagem manual.

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

Espectrômetro da marca Perkin-Elmer (modelo Optima 3000 DV), equipado com detector de estado sólido segmentado (SCD, do inglês Segmented Array Charge Coupled Device), fonte de rádio

frequência de 40 MHz, bomba peristáltica, nebulizador crossflow acoplado a uma câmara de nebulização duplo-passo do tipo Scott e tocha de quartzo desmontável com diâmetro interno de 2 mm. Gás de purga (N₂) foi utilizado perpendicularmente ao plasma de modo a remover a região de menor temperatura. O equipamento foi operado na configuração (axial ou radial) para todos os analitos, Argônio puro (99,996%, White Martins) foi utilizado nas medidas analíticas. Os sinais analíticos obtidos em ICP OES foram expressos em intensidade de emissão (área do pico).

Espectrômetro de absorção atômica FAAS da marca: Varian, modelo: Spectra AA-55B. A fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de catodo oco HCL (Varian).

2.3 REAGENTES

Todos os reagentes químicos utilizados foram de alto grau de pureza analítica. A água deionizada em sistema purificador de água GEHAKA com condutividade de 0,35 μ S/cm.

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

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

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

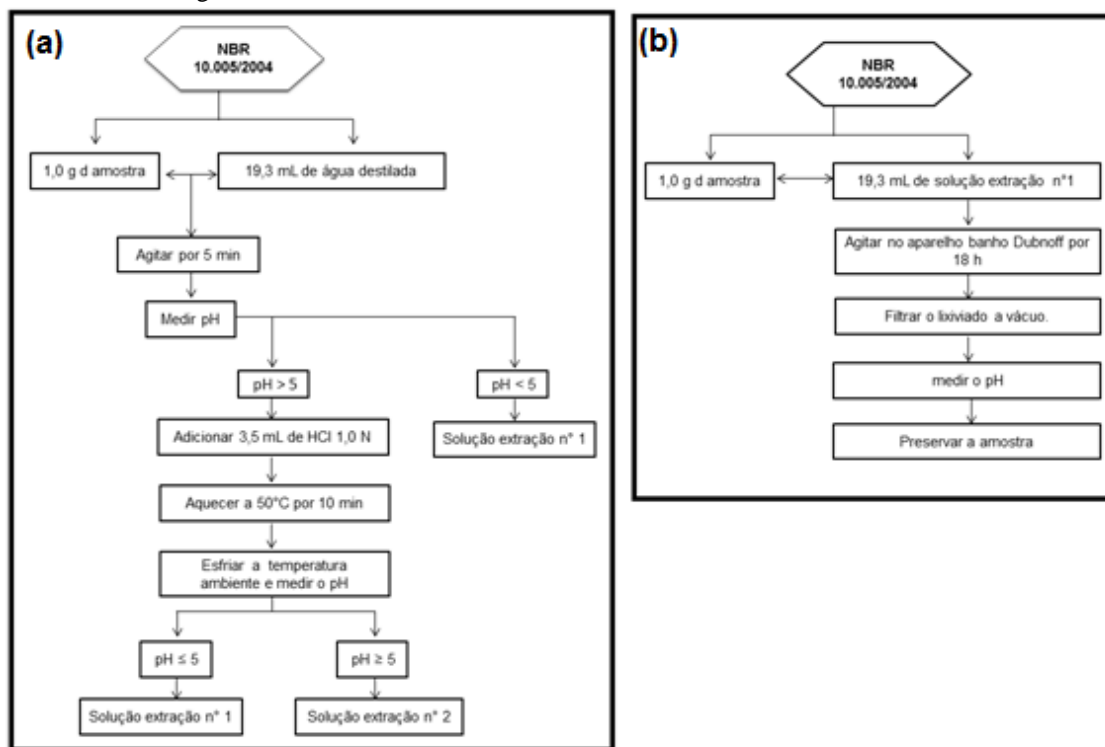
3 PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

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

Os procedimentos realizados para a determinação da solução de extração e o procedimento para o ensaio de lixiviação segue na figura 2.

Figura 2: (a) Procedimento para a determinação da solução de extração. (b) procedimento de lixiviação para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100%.



Fonte: Próprio autor

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

3.2 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS EMPREGANDO AQUECIMENTO ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

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

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

A amostra escolhida para a realização deste teste foi o material ativo da bateria de NiCd, por conter uma grande quantidade de cádmio, na sua composição, e também por ser um metal potencialmente tóxico [12]. Os digeridos foram analisados por ICP OES. A seguir estão apresentados os dois procedimentos estudados:

Procedimento A: foi pesado 250 mg do material ativo da bateria de NiCd, em um frasco de Teflon®, e em seguida adicionados 4,0 mL de HNO₃, 4,0 mL de HCl e 1,0 mL de H₂O₂. Os frascos com as amostras e a mistura ácida foram submetidos ao programa de aquecimento do forno de micro-ondas descrito na Tabela 1. Após a digestão, as amostras foram transferidas para tubos de centrifugação tipo falcon e avolumadas a 50 mL. Este procedimento foi adaptado do manual do forno micro-ondas e literatura [25, 26-28].

Tabela 1- Programa de micro-ondas utilizando 6 frasco de Teflon® para digestão do material ativo da bateria NiCd

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

Fonte: Próprio autor

Procedimento B: foi pesado 100 mg do material ativo da bateria de NiCd, em um frasco de Teflon®, foi adicionado 8,0 mL de água régia e deixadas em repouso por 18h, devido a mistura ácida (água régia) se decompor gradativamente com a liberação agentes reativos. Os frascos contendo as amostras e a mistura ácida foram submetidos ao programa de aquecimento do forno de micro-ondas descrito na Tabela 1. Após a digestão, as amostras foram transferidas para tubos para centrifugação tipo falcon e avolumadas a 50 mL. Este procedimento foi uma adaptação do procedimento recomendado pelo fabricante do forno micro-ondas e pela literatura [26-28].

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

Pesados 50 mg do material ativo em frasco de Teflon® e adicionados as soluções de padrões (três níveis de concentração), com mais 1,6 mL de água deionizada. Os frascos foram parcialmente fechados e a solução permaneceu em repouso por 12h. Após esse período, foram adicionados 8,0 mL de água régia, e as amostras permaneceram em repouso por mais 18 horas. Este teste foi realizado em duplicata. Os frascos contendo a amostra e a mistura ácida foram submetidos ao programa de

aquecimento do forno de micro-ondas descrito na Tabela 1, alterando somente a potência para 1000W. Em seguida, foram transferidas para tubos para centrifugação tipo falcon e avolumadas a 50 mL. As medidas analíticas foram realizadas por ICP OES e FAAS.

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

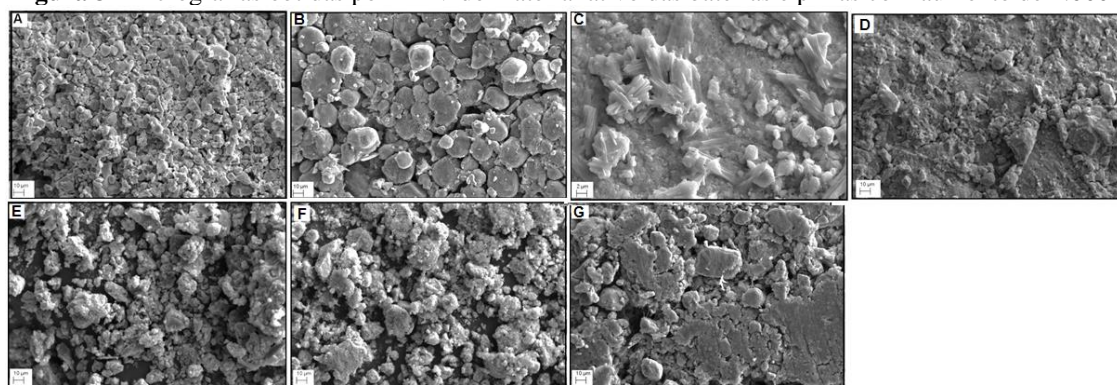
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ATIVO

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

O tamanho das partículas variou de 0,008 a 0,023 mm (figura 3), no qual interfere no melhor resultado de extração do lixiviado, pois quanto menor for o tamanho, mais fácil será a dissolução e maior a eficiência da lixiviação. Assim, para atender os requisitos da NBR 10.005/04 os resultados obtidos por MEV para o tamanho das partículas do material ativo das baterias e pilhas foram menores que 9,5 mm.

Figura 3- Micrografias obtidas por MEV do material ativo das baterias e pilhas com aumento de 1.000x.



Fonte: Próprio autor

Pelos espectros de EDS, a composição elementar (% peso) encontrada no material ativo para as diferentes amostras de baterias e pilhas como:

- Li-íon a presença de 0,23% de Alumínio e 53,07% de Cobalto;
- Li-íon polímero com 11,43% de Cobalto e 0,17% de Cobre e 2,0% de flúor;
- NiCd com 50,50% de Cádmio e 0,62% de Níquel;
- NiMH com 1,03% de Alumínio, 5,32% de Cobalto, 42,57% de Níquel e 3,37% em Zinco;

- Pilha Zn-C com 0,23% de Carbono, 0,12% de Potássio, 0,19% em Cálcio, 14,74% em Manganês, 31,86% em Oxigênio, 1,13% em Ferro, 5,56% em Zinco, 0,33% em Magnésio, 0,67% em Alumínio, 3,96% em Cloro e 1,22% em Silício.
- Pilha Zn-C Heavy Duty com 3,65% de Cloro, 0,90% de Potássio, 12,10% de Carbono, 17,63% de Oxigênio, 56,39% de Manganês, 8,61% de Zinco, 0,60% Alumínio, 0,13% de Silício.
- Pilha Botão Lítio com 0,92% de Cloro, 22,46% de Carbono, 32,24% de Oxigênio, 33,34% de Manganês, 0,13% de Cromo, 0,45% de Ferro, 10,31% de Flúor e 0,15% de Sódio.

Os resultados de MEV com EDS indicaram a presença de um metal potencialmente tóxico (Cd) apenas na bateria NiCd, onde o Cd está presente em altas concentrações com 50,50% em peso deste elemento, no qual apresenta uma quantidade acima da estabelecida pelas legislações vigentes.

Para os demais metais tóxicos encontrados nos espectros de EDS, em menor quantidade como Cu, Zn, Mn, Cr e Ni onde não são controlados pelas legislações vigentes, pois esses metais são essenciais ao bom funcionamento dos organismos vivos na forma de traços e por serem bioacumulativos são prejudiciais a todo o tipo de vida quando em concentrações elevadas ou em determinadas combinações químicas como também na forma química em que o metal se encontra no meio ambiente [18].

4.2 ESTUDOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

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

Para a bateria de Li-íon, foi possível perceber nos picos de difração com a predominância dos seguintes compostos: LiCoO_2 , $\text{Li}_{0,63}\text{CoO}_2$ e C, como confirmado nas literaturas investigadas [17, 29-31].

Bateria Li-ion Polímero, foi observado à presença de picos bem definidos de difração característicos dos compostos: LiCoO_4 , LiPF_6 , $\text{LiAl(PO}_4\text{)F}$ e C, como confirmado nas literaturas investigadas [17, 29, 31].

Bateria de NiCd, foi observado à presença de picos bem definidos de difração, característicos dos compostos que compõem o cátodo - Cd(OH)_2 e o ânodo Ni(OH)_2 como confirmado na literatura [13].

Bateria de NiMH, foi observado a presença de picos bem definidos de difração, característicos dos compostos que compõem o cátodo - Ni(OH)_2 e o material que compõem o eletrólito (KOH ou LiOH), como confirmado na literatura [14].

Pilha Zn-C, foi possível observar a presença picos de difração dos compostos: $(\text{NH}_4)_3(\text{ZnCl}_4)\text{Cl}$, C, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, , Mn_2O_7 , como confirmado na literatura [3,32].

Pilha Zn-C Heavy Duty, observou-se a presença de picos bem definidos de difração característicos dos compostos: FeCl_3 , FeO , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{MnO}_4$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Pilha Botão Li, observou-se a presença de picos de difração característicos dos compostos: C e LiMnO_2 de acordo com a literatura consultada [27].

4.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NO LIXIVIADO

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

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

Após a determinação da solução extratora, foi realizado o ensaio de lixiviação. Os extratos lixiviados do material ativo das baterias e pilhas foram analisados por FAAS e ICP OES.

Os limites de detecção, definido como três vezes o desvio padrão das medições padrão mais baixo para FAAS e ICP OES foram (mg.L^{-1}):Cr 0,01 e 0,01; Cd 0,01 e 0,01, Ni 0,29 e 0,01, Pb 0,11 e 0,01.

As concentrações dos metais tóxicos nas soluções lixiviadas das amostras de baterias e pilhas determinados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Medidas das intensidades de sinais dos metais potencialmente tóxicos obtidos no procedimento A para a bateria de NiCd analisado por ICP OES com configuração axial.

| Elementos | Analitos (intensidade de sinal em cps) | | | |
|---------------------------|--|------------|-----------|------------|
| | Cr | Cd | Ni | Pb |
| Comprimentos de onda (nm) | 205.56 (II) | 214.44(II) | 232.00(I) | 220.35(II) |
| Procedimento. A | 6554 | 2699724 | 13510 | 3253 |
| Procedimento. B | 6415 | 1342802 | 8872 | 3164 |

Fonte: Próprio autor

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

Na técnica de ICP OES, apesar da boa qualidade da curva de calibração analítica (R2) contendo apenas o arsênio (As) e mercúrio (Hg) em solução aquosa, não se obteve uma boa definição de picos de emissão nas matrizes analisadas. Este comportamento era esperado, pelo fato da técnica de ICP OES ser menos adequada à determinação de elementos mais voláteis (como: arsênio, bismuto, germânio, índio, chumbo, antimônio, selênio, estanho e telúrio), sendo estes melhores analisados por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) para arsênio (As) e espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS) para o mercúrio (Hg).

Quando os resultados de FAAS e ICP OES são comparados aos resultados obtidos por EDS é possível verificar que a EDS não apresenta sensibilidade adequada para analisar este tipo de amostra, pois só foi possível detectar Cd na bateria NiCd.

Diante dos resultados obtidos na tabela 2, a bateria NiCd apresenta uma alta concentração de Cd em sua composição e é considerada um resíduo tóxico segundo a norma da ABNT 10.005/2004. Outros metais como Cr e Pb também foram encontrados nas amostras investigadas, indicando que a presença de grandes quantidades deste tipo de resíduo pode provocar a lixiviação destes metais para o solo e contaminar o meio ambiente.

| Tabela 2 - Concentração dos metais potencialmente tóxicos presentes no material ativo do extrato lixiviado, analisado por FAAS e ICP OES com configuração axial. | | | | | | | | |
|---|-------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|----------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|
| Analitos (mg/Kg) | | | | | | | | |
| Elementos | Cr | | Cd | | Ni | | Pb | |
| Técnicas | FAAS | ICP OES | FAAS | ICP OES | FAAS | ICP OES | FAAS | ICP OES |
| Comprimento de onda (nm) | 357.90 | 205.55(II) ^b | 228.80 | 214.44(II) ^b | 232.00 | 232.00 ^a (I) | 217.00 | 220.35 ^a (I) |
| Baterias | | | | | | | | |
| Li-íon | 2,29 ± 0,81 | 2,39 ± 0,15 | 169,63 ± 0,01 | 173,34 ± 3,62 | 8,98 ± 0,06 | 8,52 ± 0,13 | 1,80 ± 0,01 | 1,78 ± 0,08 |
| Li-íon pol. | 0,80 ± 0,01 | 0,83 ± 0,02 | 150,00 ± 0,29 | 150,22 ± 4,90 | 9,00 ± 0,01 | 9,53 ± 0,23 | 2,80 ± 0,02 | 2,80 ± 0,14 |
| NiCd | 0,91 ± 0,21 | 0,99 ± 0,07 | 2269,79 ± 32,83 | 2.239,79 ± 18,77 | 581,66 ± 78,96 | 582,65 ± 12,75 | 1,81 ± 0,32 | 1,83 ± 0,11 |
| NiMH | 2,13 ± 0,67 | 2,32 ± 0,18 | 39,98 ± 8,27 | 41,12 ± 2,98 | 506,50 ± 76,96 | 508,01 ± 14,85 | 1,00 ± 0,35 | 0,88 ± 0,10 |
| Pilhas | | | | | | | | |
| Zn-C | 0,80 ± 0,02 | 0,87 ± 0,03 | 93,29 ± 5,37 | 93,75 ± 2,45 | 91,95 ± 1,33 | 92,32 ± 2,21 | 1,20 ± 0,10 | 1,26 ± 0,11 |
| Zn- C Heavy Duty | 0,62 ± 0,15 | 0,67 ± 0,09 | 6,67 ± 1,55 | 7,23 ± 0,39 | 2,00 ± 0,02 | 2,17 ± 0,09 | 1,80 ± 0,03 | 1,97 ± 0,12 |
| Botão Li - íon (B) | 1,47 ± 1,15 | 1,32 ± 0,09 | 19,99 ± 1,46 | 18,22 ± 0,71 | 3,33 ± 1,15 | 3,12 ± 0,13 | 4,46 ± 1,15 | 4,98 ± 0,12 |

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

4.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NOS DIGERIDOS

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

É possível notar na tabela 3, os resultados das medidas de intensidade de sinais dos metais tóxicos, que foram obtidos pelos procedimentos de decomposição do material ativo da bateria NiCd e assim, comparando os resultados do procedimento A (250mg) com o procedimento B (100 mg) temos que:

- ☐ Para os metais como Cr e Pb não ocorreram uma diminuição significativa da intensidade dos sinais para os analitos estudados, concluindo que com o uso da mistura ácida do procedimento B (água régia) se mostrou mais eficaz por obtermos a mesma intensidade de sinal e por utilizar uma menor quantidade de material ativo para a análise em questão.
- ☐ Para o elemento Cd os resultados das intensidades de sinais obtidos foram esperados, pois ao diminuir a quantidade de material ativo para análise, diminui pela metade a proporção a intensidade dos sinais no procedimento B. Concluindo assim que a mistura ácida utilizada tanto para o procedimento A como para o procedimento B, possui o mesmo efeito de digestão para Cd.
- ☐ Para o elemento níquel, diante da intensidade de sinais obtidos para o procedimento B, conclui-se que foi possível digerir uma porcentagem de 34,3% menor, em relação ao procedimento A. Concluindo que a mistura ácida utilizada para o procedimento B, não foi possível digerir em igual quantidade em relação ao procedimento A, mas o uso da mistura ácida (água régia) é considerado eficaz para poder digerir elemento níquel na amostra em questão.

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

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

A exatidão do método empregando o procedimento B também foi avaliada utilizando a bateria NiCd, onde foram utilizadas as técnicas de ICP OES e FAAS, para poder comparar os resultados de recuperação, os limites de detecção encontrados foram Cr 0,15 e 0,08 mgL⁻¹, Cd 0,01 e 0,04 mgL⁻¹, Ni 0,05 e 0,26 mgL⁻¹; Pb 0,08 e 0,59 mgL⁻¹

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

A concentração total dos analitos de interesse presente no material ativo de pilhas e baterias foi determinada empregando o procedimento B de digestão e análise por ICP OES e os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4- Concentração total dos metais potencialmente tóxicos nos material ativo digeridos de baterias e pilhas por ICP OES com configuração axial.

| Analitos (mg/kg) | | | | |
|---------------------|-------------|-----------------|------------------|-------------|
| Elementos | Cr | Cd | Ni | Pb |
| Compr. de onda (nm) | 205.56(II) | 214.44(II) | 232.00(I) | 220.35(II) |
| Amostras: BATERIAS | | | | |
| Li-íon (A) | 2,73 ± 0,17 | 21,94 ± 1,12 | 4,53 ± 0,12 | 2,01 ± 0,07 |
| Li-íon(B) | 2,44 ± 0,15 | 362,85 ± 11,19 | 15,69 ± 0,25 | 1,88 ± 0,09 |
| Li-íon pol. (A) | <LQ | 266,67 ± 12,13 | 6,82 ± 0,11 | 4,03 ± 0,11 |
| Li-íon pol. (B) | 0,94 ± 0,08 | 70,60 ± 1,05 | 14,29 ± 0,19 | 2,08 ± 0,03 |
| NiCd (A,B,C) | 0,96 ± 0,07 | 4561,58 ± 27,25 | 17,55 ± 0,92 | 1,91 ± 0,05 |
| NiCd (A*, B*, C*) | 1,19 ± 0,15 | 521,89 ± 17,42 | 475,06 ± 12,27 | 1,99 ± 0,06 |
| | | | 1089,67 ± 122,42 | |
| | | | 1250,69 ± 116,92 | |
| NiMH | 2,40 ± 0,12 | 47,26 ± 2,87 | 383,79 ± 16,44 | 1,05 ± 0,02 |
| | | | 773,58 ± 28,97 | |
| PILHAS | | | | |
| Zn-C | 0,90 ± 0,05 | 107,25 ± 5,48 | 108,45 ± 2,94 | 1,31 ± 0,10 |
| Zn- C Heavy Duty | 0,75 ± 0,06 | 8,04 ± 0,42 | 2,29 ± 0,09 | 1,93 ± 0,03 |
| Botão Li - íon (A) | * | 43,15 ± 3,12 | 4,73 ± 0,08 | 4,79 ± 0,09 |

| | | | | |
|---------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| Botão Li - íon (B) | 1,69 ± 0,11 | 23,82 ± 1,59 | 3,75 ± 0,11 | 4,67 ± 0,05 |
|---------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|

Fonte: Próprio autor

Conforme apresentado na tabela 4 as concentrações totais obtidas para todos os analitos investigados foram de 5-15% superiores aos valores encontrados nos extratos lixiviados. As concentrações de Cd e Pb nas amostras investigadas se encontram acima do valor estabelecido pela legislação vigente - CONAMA 401 de 2008, onde os limites para cádmio é de até 0,002% e para Pb até 0,1% em peso. Os elementos como Cr e Ni, não são controlados pela legislação – CONAMA.

5 CONCLUSÃO

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

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

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

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

Diante das concentrações totais obtidas para todos os analitos investigados das amostras de baterias e pilhas, foi encontrado uma taxa de 5-15% superiores aos valores encontrados nas concentrações dos extratos lixiviados. A concentrações de Cd e Pb nas amostras investigadas se encontram acima do valor estabelecido pela legislação vigente.

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

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Instituto de Química, Univ. Estadual de Campinas – UNICAMP por permitir o uso Laboratório de Química Analítica para realização de uma parte dos experimentos com o preparo de amostra e medições. Ao Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia Faculdade de Engenharia – UNESP- Univ. Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, por permitir o uso laboratório de solos para medições analíticas. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

XU, J., THOMAS, H.R., FRANCIS, R. W., LUM, K. R., WANG, J., LIANG, B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, Shanghai, v.177, n. 2, p. 512-527, 2008.

ABINEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/noticias/com246.htm>>. Acesso em: 30 abril 2014.

SOUZA, C.C. B.M. de, OLIVEIRA, D. C. de, TENÓRIO, J.A. S. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. *Journal of Power Sources*. São Paulo, v.103, p.120-126, 2001.

XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. 2002. Cancún, México. Avaliação Comparativa de Testes de Lixiviação de Resíduos Sólidos. Disponível em:<<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/xi-011.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2014.

CÂMARA, S.C., AFONSO, J.C., SILVA, L.I.D., DOMINGUES, N., NETO, A.A. Simulação do intemperismo natural de pilhas de zinco-carbono e alcalinas. *Química Nova*. Rio de Janeiro, v. 35, n.1, p. 82-90, 2012.

Parlamento Europeu, DIRECTIVA 2002/96/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 27 de Janeiro de 2003, relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE). *Jornal Oficial da União Europeia*, L 37/24, 13.2.2003. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2006.266.01.0001.01.POR>. Acesso em 14 de agosto 2013.

CHEN, Y., ZHENPENG, G., XIAOYU, W., QIU, C. Sample Preparation. *Journal of Chromatography A*. China, v.1184, n. 1-2, p.191-219, 2008.

DUARTE, A.T., DESSUY, M.B., SILVA, M.M., VALE, M.G.R., WELZ, B. Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*. Porto Alegre, v.96, p.102-107, 2010.

GONZALEZ, M.H., SOUZA, G.B., OLIVEIRA, R.V., FORATO, L.A., NÓBREGA, J.A., NOGUEIRA, A.R.A. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. *Talanta*. São Carlos, v.79, n. 2, p.396-401, 2009.

AGAZZIA, A., PIROLAB, C. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchemical Journal*. Sorisole, v.67, n.1-3, p.337 – 341, 2000.

BERNARDES, A. M., ESPINOSA, D.C.R., TENÓRIO, J.A.S. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. *Journal of power Sources*. Porto Alegre, v.124, n. 2, p. 586-592, 2003.

BARANDAS, A.P.M.G., VALVERDE JR. I.M., AFONSO, J.C., MANTOVANO, J.L., CUNHA, J.W.S.D. Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (tbp). *Química Nova*. Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, p. 712-717, 2007.

NOGUEIRA, C.A., MARGARIDO, F. Chemical and physical characterization of electrode materials of spent sealed Ni-Cd batteries. *Waste Management*. Lisboa, v. 27, n. 11, p. 1570-1579. 2007.

BERTUOL, D.A., BERNARDES, A.M., TENÓRIO, J.A.S. Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing. *Journal of Power Sources*. Porto Alegre, v.160, n. 2, p. 1465–1470, 2006.

HILL, I.R., ANDRUKAITIS, E.E. Lithium – ion polymer cells for military applications. *Journal of Power Sources*. Ottawa, v. 129, p.20–28. 2004.

TENÓRIO, J.A.S., ESPINOSA, D.C.R. Reciclagem de Pilhas e Baterias. Disponível em :<<http://bvs.per.paho.org/bvsare/e/proypilas/pilas.pdf>>. Acesso em 27 de Dez 2013.

KASPER, A.C., COSTA, R.C., ANDRADE, P.A., VEIT, H.M., BERNARDES, A.M. Caracterização de Sucatas Eletrônicas Provenientes de Baterias Recarregáveis de Íons de Lítio, Telefones Celulares e Monitores de Tubos de Raios Catódicos. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. Porto Alegre, n. 12, p. 9-17, 2009.

REIDLER, N. M. V. L., GÜNTHER, W. M. R. Impactos Ambientais e Sanitários causados por descarte inadequado de pilhas e baterias usadas. XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Disponível em: <http://www.ecolmeia.com/pilhasebaterias/impacto_ambiental.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2013.

Brasil, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, Resolução n° 401, de 4 de novembro de 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em: 26 fev.2013.

BRASIL, Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT- NBR 10004/2004. Resíduos Sólidos- Classificação. 2°ed., Rio de Janeiro- RJ. 2004.

BRASIL, Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT- NBR 10005/2004- Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro-RJ. 2004.

BRASIL, Congresso Nacional. Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em 20 nov.2013.

Ministério do Meio Ambiente – MMA. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>>. Acesso em: 19 de janeiro de 2014.

LEITTE, F. Amostragem analítica em laboratório. *Revista Analytica*. Campinas, n. 06, 2003.

NOBREGA, J.A., TREVISAN, L.C., ARAUJO, G.C.L. NOGUEIRA, A.R.A. Focused-microwave-assisted strategies for example preparation. *Spectrochimica Acta Part B*. São Carlos, v.57, p.1855-1876, 2002.

SCHEFFLER, G.L., MOMBACH, A., BENTLIN, F.R.S., DEPOI, F.S., POZEBON, D. Determination of elements constituents of Button Cells. Brazilian Journal of Analytical Chemistry. Porto Alegre, v. 05, p.251-257.2011.

RICHTER, A., RICHTER, S., RECKNAGEL, S. Investigation on the heavy metal content of zinc-air button cells. Waste Management. Berlin, v. 28, p.1493-1497. 2008.

MOMBACH, A. Determinação de metais e metaloides em pilhas por ICP-OES. UFRS- Instituto de Química. Porto Alegre-RS. 2010. Disponível em:
<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/28592/000770963.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 09 set. 2013.

COSTA, R.C. Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico. 2010. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias em Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.

SHIN, S.M., HYOUNG, K.N., SOHN, J.S., HYO, D.Y. KIM, J.H. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. Hydrometallurgy. Daejeon, v.79,n. 3-4, p. 172– 181, 2005.

TAKAHASHI, V. C. I. Reciclagem de baterias de íon de Li: condicionamento físico e extração do Co. 2007. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) Escola Politécnica – USP. São Paulo, São Paulo, 2007.

SOUZA, C.C.B.M.; TENÓRIO, J.A.S. Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. Journal of Power Sources. São Paulo, v.136,p. 191-196, 2004.