

HELLINTON APARECIDO FERNANDES DA MOTA

RECICLAGEM DE PILHAS

Assis

HELLINTON APARECIDO FERNANDES DA MOTA

RECICLAGEM DE PILHAS

Trabalho de conclusão de curso de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação em Quimica industrial.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Idelcio Nogueira da Silva

Área de Concentração: Ciências Exatas e da Terra

Assis

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

MOTA, Hellinton Aparecido Fernandes da Mota

Reciclagem de Pilha / Hellinton Aparecido Fernandes da Mota. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA -- Assis, 2012.

48p.

Orientador: Idélcio Nogueira da Silva.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1.Pilhas 2.Reciclagem 3.Riscos Ambientais

CDD:660

Biblioteca da FEMA

RECICLAGEM DE PILHAS

HELLINTON APARECIDO FERNANDES DA MOTA

Trabalho de Consclusão de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação, analisado pela seguinte comissão examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Idélcio Nogueira da Silva

Analisador: Prof. Dr. Silvia Maria Batista de Souza

Assis

2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus familiares que me apoiaram em todos os momentos e me ensinaram as mais belas lições de vida : o respeito, a educação e principalmente o amor ao próximo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me iluminado nas horas mais difíceis, me dando forças e sabedoria para enfrentar as dificuldades, permitindo que eu chegasse até aqui com êxito.

Aos meus queridos pais Antonio e Rosâgela, que sempre estiveram do meu lado, acreditando e incentivando para que eu não esmorecesse diante dos obstáculos impostos pela vida.

As minhas queridas amigas Tábata, Daniela Emiena e Daniele Andrade, e minha irmã Érica, pela paciência e apoio que sempre me deram, me dando forças para que eu nunca desistisse.

Em especial meu orientador, Prof. Dr°. Idélcio Nogueira da Silva, pelo auxílio e compreensão que, além de professor e orientador, foi um grande amigo.

Aos estágiarios do laboratorio Rafael e Matheus, que sempre me ajudaram no laboratório.

A todo os amigos de curso que foram da minha turma Mara, Karina, Naty, Rafa, Murilo, Augusto, Victor, Gustavo, Fernando (loco), Fernando (iskisito), Edmilson, Elves, Diego, Thiago, João Paulo, Jaqueline, João Serafin, Diegoa todos os outros colegas que não estão aqui citados mais estão no meu coração, e serão inesquecíveis na minha vida. Adoro todos vocês.

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram comigo para um bom andamento deste trabalho, muito obrigado.

"Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo da vitória é a vontade de vencer" Mahatma Ghandi

RESUMO

O descarte de pilhas e baterias é um problema que tem adquirido maior amplitude nos últimos anos, devido ao grande aumento do uso de produtos portáteis os quais necessitam de pilhas ou baterias como fonte de energia. Pilhas e baterias podem conter elementos tóxicos, como cádmio, mercúrio e chumbo, fazendo com que seu descarte precise ser controlado. O Brasil foi o primeiro país da América Latina a ter uma legislação para a regulamentação do descarte e tratamento de pilhas e baterias. A Resolução n. 257 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) estabelece limites de concentração de metais pesados em pilhas e baterias para que elas possam ser dispostas com o lixo doméstico. Como as pilhas e baterias são produtos consumidos pela população, o controle de seu descarte torna-se difícil. Para que a coleta seja eficiente é necessário um engajamento da população e, para que isto ocorra, a população precisa ser informada tanto do conteúdo da resolução como da importância de não se colocar as pilhas e baterias com o lixo doméstico. O objetivo desse trabalho foi a reciclagem das pilhas de Zn/MnO₂, processo esse que foi realizado com êxito através do processo hidrometalúrgico. A reciclagem resultou na recuperação de 62,10% em massa da pasta básica em forma de óxido de zinco e bióxido de manganês. No mundo, já existem tecnologias consagradas para a reciclagem de alguns tipos das mesmas, utilizando processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

Palavras-chave: Pilhas; Reciclagem de pilhas.

ABSTRACT

The disposal of batteries is a problem that has acquired greater amplitude in recent years, due to the large increase in the use of portable products which require batteries or batteries as a power source. Batteries can contain toxic elements such as cadmium, mercury and lead, making their disposal need to be controlled. Brazil was the first Latin American country to have a law to regulate the disposal and treatment of batteries. Resolution no. 257 of the National Environment Council (CONAMA) sets limits for the concentration of heavy metals in batteries so they can be disposed of with household waste. As the batteries are products consumed by the population, control its disposal becomes difficult. For the collection is necessary to be effective in engaging the public, and for this to occur, the population needs to be informed of both the content of the resolution as the importance of not putting the batteries with household waste. The aim of this study was to recycle the batteries Zn/MnO2, a process that was carried out successfully through the hydrometallurgical process. In the world, there are dedicated technologies for the recycling of some of these types, using hydrometallurgical and hydrometallurgical processes. The recycling has resulted in the recovery of 62.10 % of the basic paste in the form of zinc oxide and manganese dioxide. In the world, there are dedicated technologies for the recycling of some of these types, using pyrometallurgical and hydrometallurgical processes.

Keywords: Dispose of Batteries; Battery Recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| Figura 1 | - Modelo da pilha de Volta | 16 |
|-----------|---|----|
| Figura 2 | - Reação oxi-redução da pilha de Daniel | 17 |
| Figura 3 | - Demonstração da reação do catodo e do ânodo | 17 |
| Figura 4 | - Diagrama esquemático e o mecanismo da pilha de Daniel | 18 |
| Figura 5 | - Pilha de zinco/ dióxido de manganês | 19 |
| Figura 6 | - Reações da pilha de Leclanché | 19 |
| Figura 7 | - Modelo de indicadores para descarte das Pilhas | 26 |
| Figura 8 | - Reação da fusão da pasta eletrolitica com NaOH | 32 |
| Figura 9 | - Pasta eletrolítica após ser fundida com NaOH | 33 |
| Figura 10 | - Reação da precipitação do bióxido de manganês | 33 |
| Figura 11 | - Precipitado de MnO ₂ | 34 |
| Figura 12 | - Filtração do MnO ₂ | 34 |
| Figura 13 | - MnO ₂ após secagem | 35 |
| Figura 14 | - Reação da precipitação do hidroxido de zinco | 36 |
| Figura 15 | - Precipitado de Hidróxido de zinco | 36 |
| Figura 16 | - Filtrado de hidróxido de zinco | 36 |
| Figura 17 | - Reação na secagem, obtendo o produto final | 36 |
| Figura 18 | - ZnO seco | 36 |
| | | |
| Figura 19 | - Reação do teste de manganês | 37 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 | - Tipo de pilhas e baterias mais consumidas no Brasil | 21 |
|----------|---|----|
| Tabela 2 | - Efeitos nocivos à saude humana ocasionados por alguns | |
| | metais presentes nas pilhas e baterias | 23 |
| Tabela 3 | - Percentual dos componentes da pilha reciclada | 32 |
| Tabela 4 | - Massas (g), obtidas do processo de reciclagem | 37 |
| Tabela 5 | - Resultados finais em % | 38 |

SUMÁRIO

| | INTRODUÇÃO | 14 |
|-------|---|----|
| 1. | HISTÓRICO | 16 |
| 2. | DEFINIÇÃO TÉCNICA DE PILHAS E BATERIAS | 20 |
| 3. | PRINCIPAIS TIPOS DE PILHAS E BATERIAS E O | |
| | CONSUMO NO BRASIL | 21 |
| 4. | IMPACTOS AMBIENTAIS E EFEINOS NOCIVOS À | |
| | SAÚDE HUMANA | 23 |
| 5. | DESCARTES DAS PILHAS E BATERIAS | 26 |
| 6 | TIPOS DE RECICLAGEM | 27 |
| 7. | A IMPORTÂNCIA DO ESTÍMULO À RECICLAGEM DE | |
| | PILHAS E BATERIAS NO ENSINO MÉDIO | 28 |
| 8. | MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 8.1 | MATERIAIS | 29 |
| 8.2 | REAGENTES | 30 |
| 8.3 | PROCEDIMENTOS | 30 |
| 8.3.1 | Preparação do material para ser reciclado | 30 |
| 8.3.2 | Tratamento da pasta eletrolítica por fusão com NaOH | 30 |
| 8.3.3 | Recuperação do manganês | 31 |
| 8.3.4 | Recuperação do Zinco | 32 |

| 9. | RESULTADO E DISCUÇÃO | 32 |
|-------|---|----|
| 9.1 | RECUPERAÇÃO DO ZnO E MnO ₂ APÓS A FUSÃO DA | |
| | PASTA ELETROLÍTICA | 32 |
| 9.1.1 | Preparação da pasta eletrolitica | 32 |
| 9.1.2 | Recuperação do MnO ₂ | 33 |
| 9.1.3 | Recuperação do ZnO | 35 |
| 9.1.4 | Metodos Analpiticos | 37 |
| 9.2 | RENDIMENTO DO PROCESSO DE RECICLAGEM | 37 |
| 10. | CONCLUSÃO | 39 |
| 11 | REFERÊNCIAS | 42 |

INTRODUÇÃO

Uma pilha é um dispositivo eletroquímico que tem a capacidade de converter energia química em energia elétrica. As pilhas apresentam um anodo (eletrodo negativo), o catodo (eletrodo positivo) e a pasta eletrolítica, onde ocorrem as reações químicas que geram a corrente elétrica. As pilhas estão definitivamente presentes no dia-a-dia do homem moderno, e são amplamente usadas em aparelhos como rádios, televisores, brinquedos, câmeras, relógios, calculadoras, telefones e computadores. O processamento de pilhas e de baterias usadas existe, pelo menos, desde o início do século XX. Entretanto, os incentivos mudam com o passar dos anos. No início, a reciclagem e a recuperação de materiais foram a possibilidade para que cada indústria mantivesse o fornecimento de matéria-prima a um custo razoável, inclusive nos períodos de escassez. Hoje em dia, a principal razão para a reciclagem, ou o tratamento final, é a proteção do meio ambiente. Os aterros sanitários e a incineração estão sujeitos a diversas restrições de vários órgãos ambientais (AFONSO, et al, 2003).

Ainda segundo Afonso ET al (2003), a reciclagem é a maneira de reduzir os custos, necessariamente, dos resíduos de materiais descartados. Atualmente, depois de usadas, as pilhas domésticas são basicamente descartadas no lixo urbano e são encaminhadas aos aterros sanitários, às usinas de compostagem ou às usinas incineradoras. O descarte de pilhas no lixo doméstico é um fato extremamente grave. Com o passar do tempo, ocorrerá inevitavelmente à contaminação de plantas, solos e lençóis freáticos devido à corrosão da blindagem da pilha disposta em aterros sanitários e lixões. O principal fato é a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas, que é função da construção dos aterros, da localização e de sua proximidade com os lençóis freáticos. Introduzidos no meio aquático, por lixiviação dos aterros e lixões e dos gases de incineração, os metais presentes nas pilhas são considerados sérios poluentes ambientais, devido à propriedade de bioacumulação através da cadeia alimentar, e aos seus efeitos tóxicos no organismo humano e de outros animais, conforme descrito na literatura.

Nesse contexto, a reciclagem de pilhas, produto que combinam diversas substâncias dentre as quais metais pesados que agridam o meio ambiente, mostra produção cientifica ainda mais restrita. Aliás, se tomarmos como base o site consultado foi possível inferir que há poucos trabalhos que realizem tal estudo. Isso posto, considerando-se essas colocações definiu-se pela realização desse estudo onde será focada a reciclagem de pilhas, e a sua importância para o meio ambiente e a sua relevância científica. A reciclagem apresenta-se como uma solução para esta questão ambiental (NOGUEIRA, 2007).

Este trabalho teve como objetivo, reciclar a pilha de Zn/MnO₂, através do processo hidormetalurgico.

1. HISTÓRICO DA PILHA

Em 1600 Otto Von Guericke inventou a primeira máquina para produzir eletricidade. Galvani na segunda metade do século XVIII começou a pesquisar a aplicação terapêutica da eletricidade, após dez anos de pesquisa publicou: "Sobre as forças de eletricidade nos movimentos musculares." Onde concluía que os músculos armazenavam eletricidade do mesmo modo que uma jarra de Leiden, e os nervos conduziam essa eletricidade (QUEIROZ, 2009).

No final de 1799, Alessandro Volta concluiu seu trabalho sobre o que ele chamou de "órgão elétrico artificial", hoje mais conhecido como pilha elétrica. Em 20 março de 1800 ele escreve uma carta a Sir Joseph Banks, presidente da Royal Society of London, comunicando estes resultados, sendo lida na referida sociedade em 26 de junho e publicada no número de setembro do Philosophical Transactions. Seus dispositivos eram constituídos de uma série de discos de dois metais diferentes, como prata e zinco, empilhados alternativamente, daí o nome pilha (figura 1). Entre cada disco havia um pedaço de tecido ou papel embebido com água, água com sal (cloreto de sódio) ou com lixívia (carbonato de potássio, principalmente). Além da prata podiam ser utilizados outros metais como cobre, estanho ou chumbo, sendo que das diferentes combinações, prata e zinco davam os melhores resultados (CHAGAS, 2000).



FIGURA 1: modelo da pilha de volta (in: QUEIROZ, 2009 P 36).

A pilha de Daniell 1836 é constituída por um eletrodo de zinco (Zn) e o outro de cobre (Cu), unidos através de um fio metálico, com solução de sulfato de zinco (ZnSO4) e sulfato de cobre (CuSO4). A reação no sistema ocorre entre o zinco e o cobre, como mostra a Figura 2 .(QUEIROZ, 2009)

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \rightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu^{0}_{(s)}$$

 $Zn^{0}_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu^{0}_{(s)}$

Figura 2- Reação oxi-redução da pilha de Daniel (In: BOCCHI et al, 2000, p36).

Ao introduzir uma barra de zinco em uma solução de CuSO₄, os íons Cu²⁺ reagem diretamente com a barra de Zn, sendo impossível obter uma corrente elétrica útil. Para que a reação possa ser utilizada como fonte de energia elétrica deve ocorrer uma transferência indireta de elétrons liberados pelos átomos Zn, que percorrem o circuito inteiro antes de reduzirem os íons Cu²⁺ a átomos de Cu⁰, O redutor entrega os elétrons ao oxidante, através de um circuito externo e são separados em compartimentos diferentes, Esta separação é feita pela ponte salina, que permite a passagem dos íons de uma solução para outra, mas impede o contato direto entre os átomos de Zinco e os íons cobre. O eletrodo de zinco sofre oxidação por ser mais reativa que o de cobre. O eletrodo de zinco é denominado ânodo (pólo negativo), pois libera os elétrons. A barra de zinco sofre corrosão por causa da oxidação (perda de elétrons). O eletrodo de cobre sofre redução por ser menos reativa que o zinco, conforme Figura 3. O eletrodo de cobre é denominado cátodo (pólo positivo), pois recebe os elétrons que vieram do ânodo através do circuito externo. A barra de cobre sofre um aumento de massa, pois após a redução do íon cobre há uma deposição de cobre metálico no eletrodo. (BOCCHI, et al., 2000).

Ânodo:
$$Zn_{(S)} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

Catodo: $2 e^{-} + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{0}$

Figura 3 – Demonstração da reação do catodo e do ânodo (In:BOCCHI, et al,2000).

O sentido do fluxo de elétrons é do mais reativo para o menos reativo, ou, do ânodo para o cátodo como mostrado na Figura 4 (ROCHA, 2000)

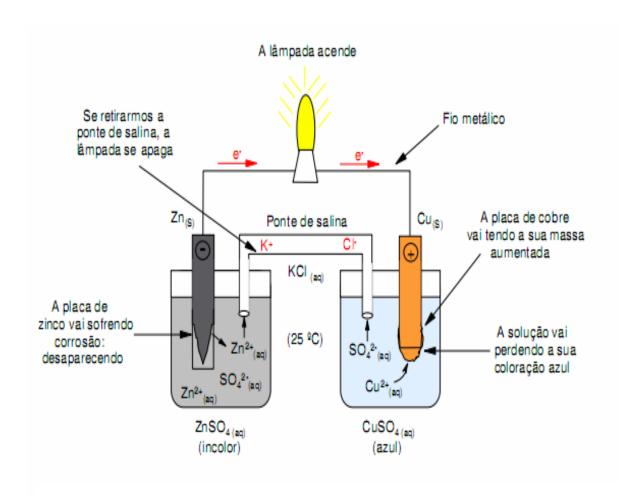


Figura 4 – Diagrama esquemático e o mecanismo da pilha de Daniel. (In:QUEIROZ, 2009, p38).

A pilha de Leclanché, inventada pelo químico francês George Leclanché em 1860, é a mais comum das baterias primárias. A pilha de zinco/dióxido de manganês usada hoje é muito parecida com a versão original. O eletrólito é uma pasta formada pela mistura de cloreto de amônio e cloreto de zinco. O anodo é de zinco metálico, usado, geralmente, na forma de chapa para confecção da caixa externa da pilha. O catodo é um bastão de grafite, geralmente cilíndrico, rodeado por uma mistura em pó de dióxido de manganês e grafite. Figura – 5

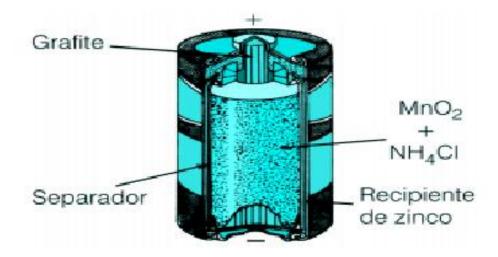


Figura 5: Pilha de zinco/ dióxido de manganês (BOCCHI, et al, 2000, p7).

O processo de descarga básica consiste na oxidação do zinco no anodo, juntamente com a redução do Mn (IV) para Mn (III) no catodo, resultando na equação global, conforme figura 6 (BOCCHI et al., 2000).

Catodo: $2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2MnOOH_{(s)} + 2OH_{(aq)}$

Anodo: $Zn_{(s)} + 2NH_4CI + 2OH_{(aq)}^- \rightarrow Zn(NH_3)_2CI_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^-$

Equação global: $Zn_{(s)} + 2MnO_{2(s)} + 2NH_4Cl_{(aq)} \rightarrow Zn(NH_3)_2 Cl_{2(s)} + 2MnOOH_{(s)}$

Figura 6: Reações da pilha de Leclanché (In: BOCCHI, et al., 2000).

2. DEFINIÇÃO TÉCNICA DE PILHAS E BATERIAS

A pilha é uma mini usina portátil que transforma energia química em energia elétrica. Atua como uma bomba de elétrons, removendo-os de um pólo positivo (anodo) e empurrando-os para um pólo negativo (catodo). A reação química que consome/libera elétrons no interior da célula, é denominada reação de oxidaçãoredução. Neste dispositivo, têm-se dois eletrodos que são constituídos geralmente de metais diferentes, que fornecem a superfície na qual ocorrem as reações de oxidação e redução. Estes eletrodos são postos em dois compartimentos separados, imersos por sua vez em um meio contendo íons em concentrações conhecidas e separados por uma placa ou membrana porosa, podendo ser composta por argila não-vitrificada, porcelana ou outros materiais. As duas metades desta célula eletroquímica são chamadas de compartimentos e têm por finalidade separar os dois reagentes participantes da reação de óxido-redução, do contrário, os elétrons seriam transferidos diretamente do agente redutor para o agente oxidante. Finalmente, os dois eletrodos são conectados por um circuito elétrico, localizado fora da célula, denominado circuito externo, garantindo o fluxo de elétrons entre os eletrodos. Enquanto está ocorrendo a reação, há um fluxo constante de íons, com obtenção de uma corrente elétrica. A bateria, nada mais é do que um conjunto de acumuladores elétricos (pilhas) interligadas convenientemente, composta por catodos e anodos múltiplos. As pilhas e baterias podem se apresentar sob várias formas (cilíndricas, retangulares, botões), conforme a finalidade a que se destinam. São classificadas de acordo com seus sistemas químicos. Além disso, podem ser divididas em primárias e secundárias, sendo esta última recarregável. Para que isto aconteça, uma corrente elétrica, oriunda de uma fonte externa (carregador), deve passar pela pilha, fazendo com que esta retorne a sua condição inicial (QUEIROZ, 2009).

3. PRINCIPAIS TIPOS DE PILHAS E BATERIAS E O CONSUMO NO BRASIL

As pilhas e baterias mais consumidas no Brasil encontram-se listadas na Tabela 1, para as quais foram identificadas as suas principais utilizações:

| | | ESPÉCIE | ESPÉCIE | | | |
|-------------|----------------------|-------------------|---------|-------------------------------------|------------|---|
| | TIPO | REDUZIDA | OXIDADA | ELETRÓLITO | FORMATOS | USO COMUM |
| AS | Zinco carvão | MnO ₂ | Zn | Cloreto de Zinco ou Amônio | Cilíndrico | Brinquedos, lanternas, walkman, controle remoto, etc. |
| | Alcalina | MnO ₂ | Zn | Alcalino | Cilíndrico | Brinquedos, lanternas, walkman, controle remoto, etc. |
| PRIMÁRIAS | Lítio | Não Espec. | Li | Alcalino ou Solvente Orgânico | Vários | Relógios e equipamentos fotográficos |
| _ | Óxido de mercúrio | HgO | Zn | Alcalino | Botão | Aparelhos auditivos e equipamentos fotográficos |
| | Óxido de prata | Ag ₂ O | Zn | Alcalino | Botão | Relógios eletrônicos e calculadoras |
| | Zinco Ar | O ₂ | Zn | Alcalino | Botão | Aparelhos auditivos |
| RIAS | Níquel cádmio | NiO ₂ | Cd | Alcalino | Vários | Celulares, ferramentas eletros-portáteis sem fio |
| SECUNDARIAS | Chumbo ácido | PbO ₂ | Pb | H ₂ SO ₄ | Retangular | Baterias Automotivas, luzes de emergência, sistemas de alarme e equipamentos hospitalares |

Tabela 1 - Tipos de pilhas e baterias mais consumidas no Brasil (In: CEMPRE; CETEM; ABINEE e CEFETEQ-RJ).

4. IMPACTOS AMBIENTAIS E EFEITOS NOCIVOS À SAÚDE HUMANA

Alguns metais, como o ferro, cálcio zinco e potássio, são indispensáveis ao bom funcionamento dos organismos vivos, enquanto outros, como chumbo, mercúrio e cádmio, não possuem função biológica conhecida sendo, portanto, considerados não essenciais. Por conseguinte, estes metais podem causar efeitos tóxicos, mesmo quando ingeridos em baixas concentrações, devido a sua capacidade de bioacumulação. Em alguns casos, os sintomas da intoxicação só serão observados em longo prazo (RODRIGUES, 2011).

Ainda segundo Rodrigues (2011) muitas pessoas usam as pilhas e baterias e depois as jogam no lixo, nos rios, em terrenos baldios, enfim no meio ambiente, sem saber que poderão estar envenenando seres humanos.

Essas pilhas e baterias jogadas no meio ambiente podem ser manuseadas por crianças. Muitas vezes pessoas guardam essas pilhas em casa junto com alimentos e remédios; com o passar do tempo as pilhas podem oxidar e vazar substâncias tóxicas. Agricultores compram adubos orgânicos. que podem estar contaminados por metais pesados das pilhas e baterias de celular, estas pilhas consumidas constituem um veneno para nosso meio ambiente (FREDI, 2011).

O perigo ocorre quando se joga uma pilha ou bateria no lixo comum, pois há o risco dessas substâncias entrarem na cadeia alimentar humana, causando sérios danos à saúde. Quando se joga uma pilha no lixo, pode ocorrer oxidação ou então algumas deformações mecânicas fazem com que as substâncias vazem para o meio ambiente. Essas substâncias atingem os lençóis freáticos, córregos e riachos. Entra na cadeia alimentar através da ingestão da água ou de produtos agrícolas irrigados com água contaminada, podemos ver os efeitos nocivos desses metais, em seguida na tabela 2 (FREDI, 2011).

| METAL | EFEITOS | | | | |
|---------------|--|--|--|--|--|
| | | | | | |
| Cádmio (Cd) | Câncer | | | | |
| | Disfunção renal | | | | |
| | Disfunções digestivas (náusea, vômito, diarréia) | | | | |
| | Problemas pulmonares | | | | |
| | Pneumonite (quando inalado) | | | | |
| | | | | | |
| Chumbo (Pb) | Anemia | | | | |
| | Disfunção renal | | | | |
| | Dores abdominais (cólica, espasmo e rigidez) | | | | |
| | Encefalopatia (sonolência, manias, delírio, convulsões e coma) | | | | |
| | Neurite periférica (paralisia) | | | | |
| | Problemas pulmonares | | | | |
| | | | | | |
| Lítio (Li) | Disfunção renal | | | | |
| | Disfunção do sistema neurológico | | | | |
| | Cáustico sobre a pele e mucosas (hidróxido de lítio) | | | | |
| | | | | | |
| Manganês (Mn) | Disfunção do sistema neurológico | | | | |
| | Efeitos neurológicos diversos | | | | |
| | Gagueira e insônia | | | | |

Continua

Mercúrio (Hg)

- Congestão, inapetência, indigestão
- Dermatite
- Diarréia (com sangramento)
- Dores abdominais (especialmente epigástrico, vômitos, gosto metálico)
- Elevação da pressão arterial
- Estomatites, inflamação da mucosa da boca, ulceração da faringe e do esôfago, lesões renais e no tubo digestivo
- Gengivite, salivação
- Insônia, dores de cabeça, colapso, delírio, convulsões.
- Lesões cerebrais e neurológicas provocando desordens psicológicas

Níquel (Ni)

Câncer

Zinco (Zn)

- Alterações no quadro sanguíneo, particularmente ferritina e hematócrito.
- Problemas pulmonares.

Tabela 2 - Efeitos nocivos à saúde humana ocasionados por alguns metais presentes nas pilhas e baterias (In: COMLURB e EPA, 2010).

5. DESCARTE DAS PILHAS E BATERIAS

Para alguns tipos de pilhas e baterias, é imprescindível um descarte correto. É o caso principalmente das que têm uma advertência no corpo do produto com um x em uma lata de lixo. De qualquer modo, a iniciativa de jogar em lixo com estinação certa pode amenizar o problema que já apontamos, mesmo que não haja nenhuma indicação específica, além de ser um caminho contra o desperdício. (CHAGAS, 2000).





Figura – 7: Modelo de indicadores para descarte das Pilhas. (In: Unicamp. Laboratorio de química do estado Sólido).

Algumas empresas como supermercados, bancos ou redes de farmácia têm seus cestos para descarte de pilhas e baterias. Essas iniciativas são muito interessantes já que, por causa do pequeno volume, esse processo acaba sendo pago pela própria empresa, dentro dos seus programas de responsabilidade social, prontificando-se a recolher os produtos.

Além disso, No Brasil, para as baterias de automóveis, podem ser usadas como base de troca quando for adquirir uma nova (CHAGAS, 2000).

Como visto anteriormente, algumas das baterias primárias e secundárias comercializadas no país ainda podem conter em sua composição metais pesados altamente tóxicos, como mercúrio, cádmio ou chumbo, e representam, consequentemente, sérios riscos ao meio ambiente. Uma delas é a pilha zinco/dióxido de manganês, que pode conter uma ou mais dessas substâncias tóxicas com teores acima do limite estabelecido pela Resolução nº 257 do CONAMA, a saber: 0,010% de mercúrio, 0,015% de cádmio e 0,200% de chumbo. As outras duas são as baterias chumbo/ácido e níquel/cádmio, uma vez que os metais chumbo e cádmio são usados como eletrodos dessas respectivas baterias. Em conformidade com a Resolução citada acima, essas pilhas e baterias usadas jamais devem ser lançadas in natura a céu aberto, tanto em áreas urbanas como rurais, queimadas a céu aberto ou em recipientes, instalações ou equipamentos não adequados; lançadas em corpos d'água, praias, manguezais, terrenos baldios, praias, manguee, rede de drenagem de águas pluviais, esgotos, entre outros, a destinação final mais apropriada para pilhas e baterias usadas, são os estabelecimentos que as comercializam, bem como a rede de assistência técnica autorizada pelos fabricantes e importadores desses produtos. Este serão responsável pelos procedimento de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada para as pilhas e baterias coletadas. (CHAGAS, 2000).

6. TIPOS DE RECICLAGEM

A reciclagem de pilhas envolve geralmente três fases: a triagem, o tratamento físico e o tratamento metalúrgico. O tratamento físico consiste na moagem e posterior separação de constituintes. O tratamento metalúrgico consiste de um de dois processos, consoante a tecnologia adaptada pela unidade de reciclagem (AFONSO, 2003).

O autor destaca como relevantes os seguintes processos:

Processo pirometalúrgico - após a moagem, o ferro é separado magneticamente. Os outros metais são separados tendo em conta os diferentes pontos de fusão. Uma queima inicial permite a total recuperação do mercúrio e do zinco nos gases de saída. O resíduo é então aquecido acima de 1000°C com um agente redutor, ocorrendo nesta fase a reciclagem do manganês e de mais algum zinco. Trata-se, portanto, de um processo térmico que consiste em evaporar à temperatura precisa cada metal para recuperá-lo depois, por condensação.

Processo Hidrometalúrgico opera geralmente a temperaturas que não excedem os 100°C. As pilhas usadas sujeitas a moagem prévia, são lixiviador com ácido hidroclórico ou sulfúrico, seguindo-se a purificação das soluções através de operações de precipitação ou eletrolise para recuperação do zinco e do dióxido de manganeses, ou do cádmio e do níquel. Muitas vezes o mercúrio é removido previamente por aquecimento.

7. A IMPORTÂNCIA DO ESTÍMULO A RECICLAGEM DE PILHAS E BATERIAS NO ENSINO MÉDIO.

Por se tratar de um assunto tão importante e com conseqüências diretas ao meio ambiente o tema reciclagem de baterias e pilhas deve ser abordado nas escolas, a fim de levar informação e aumentar a consciência ambiental da população de forma gradativa e contínua já nos primórdios de sua formação, onde os valores são construídos (RODRIGUES, 2010).

Pode ser realizado junto a alunos do ensino médio, um trabalho de pesquisa, com aplicação de um questionário com questões que buscam saber os locais onde depositar as pilhas e baterias usadas, os procedimentos adotados em caso de contaminação, diferenças entre pilhas alcalinas e comuns, e as conseqüências causadas ao meio ambiente quando depositadas em locais inapropriados (DIAS, 2000).

A secretaria de educação do estado de São Paulo, tem como objetivos gerais da Educação Ambiental:

- Formar e preparar cidadãos para a reflexão crítica e para uma ação social corretiva ou transformadora do sistema, de forma a tornar viável o desenvolvimento integral dos seres huma.
- O incentivo à participação individual e coletiva, permanente e responsável na preservação do equilíbrio do meio ambiente, entendendo-se a defesa da qualidade ambiental como um valor inseparável do exercício da cidadania.

No Estado de São Paulo, foi criada em 2007, a Lei Estadual de Educação Ambiental - nº 12.780, de 30 de novembro de 2007. Atualmente, a Secretaria da Educação do Estado de São Paulo está participando com outras instituições e a sociedade civil do processo de discussão da regulamentação a lei, que viabilizará a construção participativa do Programa Estadual de Educação Ambiental (secretaria da educação

do estado de São Paulo).

8. MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 Materiais:

- Alicate
- Cadinho de porcelana
- Espátula
- Almofariz
- Pistilo
- Balança analítica (tecnal AG 200)
- Vidro relógio
- Mufla (Quimis)
- Estufa para Secagem (tecnal 397/4)
- Bomba de vácuo (tecnal TE 058)
- Cadinho filtrante de vidro sintetizado
- Erlenmeyer de 250 ml
- Béquer de 500 e 1000 ml

8.2 REAGENTES:

- NaOH Concentrado (Nuclear)
- NaOH 6M (Nuclear)
- $Na_2S_2O_5$ 0.1M (Synth)
- H₂SO₄ 3M (Dinâmica)
- Na₂HPO₄ 0.1M (Synth)

8.3 PROCEDIMENTOS:

8.3.1 Preparação do material para ser reciclado:

- Realizou-se o desmonte manual da pilha, visando a separação dos seus componentes, invólucro externo (papelão, plástico, blindagem e o copo de zinco), a pasta eletrolítica e o catodo, pesando tudo em balança analítica.

8.3.2 Tratamento da pasta eletrolítica por fusão com NaOH

- Após a pesagem da pasta eletrolítica adicionou-se NaOH concentrado na proporção de 1,6g de NaOH/ g da pasta eletrolítica.
- homogeneizou as substâncias em almofariz com pistilo .
- transferiu-se para um cadinho de porcelana, e levou-se à mufla com temperatura variando entre 600-650° C, por 5 horas, para ocorrer o processo de fusão.
- Disolveram-se os sólidos em um béquer de 1litro com cerda de 600 ml de água destilada, mantendo o pH em torno de 13.
- Filtraram-se os sólidos em cadinho filtrante de vidro satirizado ligado a uma bomba a vácuo.
- Lavou-se os sólidos com NaOH (6 Mol L⁻¹), até resultado negativo para Zn e Mn (ensaio por via úmida).

8.3.3 Recuperação do manganês.

-Adicionou-se ao filtrante, gota-gota de Na₂S₂O₅ (0,1 Mol L⁻¹), até o descoramento a temperatura ambiente.

- -Filtraram-se os sólidos em cadinho filtrante de vidro sinterizado ligado a uma bomba à vácuo.
- Lavou-se os sólidos com NaOH (6 Mol L⁻¹), até resultado negativo para Zn.
- -Transferiu-se o resíduo insolúvel (MnO₂), para uma estufa a 150° C por uma hora para secagem.
- -Retirou-se da estufa e deixou-se em um dissecador até esfriar,
- -Pesou-se o solido seco

8.3.4 Recuperação do ZnO

- -Adicionou-se ao filtrante H₂SO₄, para ajustar o pH entre 7-8.
- -filtrou-se o precipitado em filtro de vidro sinterizado.
- -lavou-se o filtrado com água destilada, até não aparecerem íons Na⁺e SO₄
- Transferiu-se o filtrado para um vidro relógio, e levou-se para uma estufa a 150° C por uma hora para secagem.
- -Retirou-se da estufa e deixou-se em um dissecador até esfriar.
- -Pesou-se o solido seco.

9. RESULTADO E DISCUSSÃO

A tabela 3 mostra os dados obtidos no desmonte da pilha de Zn/Mn0₂. Sua pasta eletrolítica representa quase a metade do peso total das pilha.

| % dos componentes da pilha | | | | | | |
|----------------------------|-------------|----------------------|----------|----------------------|--|--|
| Peso da pilha (g) | Invólucro % | pasta eletrolítica % | Catodo % | Perdas na abertura % | | |
| 16,265 g | 43.52 % | 47.23 % | 5.99 % | 3.26 % | | |

Tabela 3 – Percentual dos componentes da pilha reciclada.

A manipulação da pasta eletrolítica desta pilha mostrou-se difícil devido a sua maneira untuosa e encrustante, que leva a perdas no momento da manipulação.

9.1 Recuperação do zinco e do manganês após a fusão da pasta eletrolítica.

9.1.1 Preparação da pasta eletrolitica

No processo de fusão da pasta eletrolítica com o NaOH, as seguintes reações ocorrem para os elementos principais da pasta eletrolítica :

$$1/2$$
 O₂ + 2NaOH + MnO₂ \rightarrow NaMnO₄ + H₂O \uparrow
ZnO + NaOH \rightarrow NaZnO₄ + H₂O

Figura 8 - Reação da fusão da pasta eletrolitica com NaOH

O sal NaMnO₄ (manganato de sódio) é um sólido verde escuro, solúvel em água, estável em pH acima de 12,conforme figura 9.



figura 9 - Pasta eletrolítica após ser fundida com NaOH

9.1.2 Recuperação do MnO₂

Foram adicionados 650 mL de água na pasta eletrolitica. A suspensão foi filtrada, resultando num resíduo sólido. Este foi lavado até resultado negativo para zinco e manganês.

Foi adicionado ao filtrado o agente redutor $Na_2S_2O_5$ (0,1 M), até o descoramento total da solução em temperatura ambiente, o uso do redutor faz com que a reação ocorra rapidamente em temperatura ambiente. O precipitado é MnO_2 , como demonstra a reação na figura 10.

 $H_2O + 2NaMnO_4 + Na_2S_2O_5 \rightarrow 2NaSO_4 + 2NaOH + 2MnO_2 \downarrow$

Figura 10 – Reação da precipitação do bioxido de manganês

Na figura 11, pode-se observar a solução com o precipitado do bióxido de mangânes.



Figura 11 - Precipitado de MnO₂

A solução contendo bióxido de manganês foi filtrada (a vácuo em cadinho filtrante de vidro sinterizado) e o bióxido de manganês insolúvel foi lavado com NaOH (6,0 M) até se obter resultado negativo para Zinco. Na figura 12 pode –se observar o solido do Bioxido de mangânes ja separado.

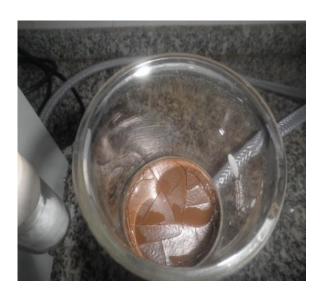


Figura 12 - Filtração do MnO₂

Após a filtração o MnO2 foi secado em uma estufa a 150 ° para secagem, .onde obtivemos o MnO₂, conforme a Figura 13.

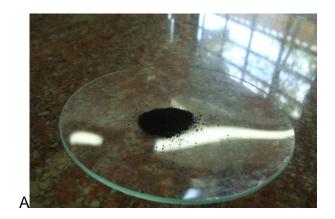


Figura 13 - MnO₂ após secagem.

9.1.3 Recuperação do ZnO.

Após a separação do MnO₂, ajustou-se o pH das águas de lavagem do MnO₂ para 7,5 com H₂SO₄, ocorrendo a formação de um precipitando de hidróxido de zinco conforme a reação na figura 14:

$$Na_2[Zn(OH)_4] + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + Na_2SO_4 + Zn(OH)_2 \downarrow$$

Figura 14 – Reação da prescipitação do hidroxido de zinco.

Na figura 15, pode-se observar o precipitado de Hidróxido de zinco.



Figura 15 - Precipitado de Hidróxido de zinco.

Filtrou-se á vácuo em cadinho filtrante de vidro sintetizado. O sólido resultante foi lavado com água até que os líquidos de lavagem não apresentassem mais íons Na+ e SO₄²⁻, como pode-se observar na figura 16.



Figura 16 - Filtrado de hidróxido de zinco

Transferiu-se o filtrado para um vidro relógio, e levou-se para uma estufa a 150° C por uma hora para secagem, para que o hidróxido de zinco libera-se água e obterse o ZnO, conforme da figura 17:

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$$

Figura 17 - Reação na secagem, obtendo o produto final.

Na figura 18, observa-se o óxido de zinco seco.



Figura 18 - ZnO seco.

9.1.4 - Métodos analíticos

Em paralelo foram feitos testes qualitativos, para controlar a presença ou não de Zinco e Manganês, tanto nos precipitados quanto no filtrados finais, o manganês sendo observado atraves de presciptado da coloração rosa de fosfato de manganês, e o inco foi detectado em forma de presciptado branco de fosfato de zinco, através da adição de fosfato de sódio Na₂HPO₄, conforme a reação abaixo. (VOGEL 1981).

$$3Mn^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Mn_3(PO_4)_2 \downarrow + 2H^+$$

Figura 19- reação do teste de manganês

$$Zn^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Zn_3(PO_4)_2 \downarrow + 2H^+$$

Figura 20 - Reação do teste de zinco

9.2 Rendimento do processo de reciclagem.

A tabela 4 demonstra a massa da pasta eletrolitica no inicio do processo, massa dos produtos recuperados e a massa perdida.

| Peso em gramas (g), do processo de recuperação | | | | | | |
|---|--------------------|-------------------|------------------------|-----------------------------------|--|--|
| Peso da Inicial da Pasta eletrolitica (g) | MnO₂ recuperado | ZnO recuperado | Massa total recuperado | Massa de perdas no processo | | |
| 7,628 g | 3,258 g | 1,480 g | 4,738 g | 2,890 g | | |

Tabela 4 – Massas (g), obtidas do processo de reciclagem.

A tabela 5 abaixo demonstra a porcentagem de produtos recuperados e perdidos obtidos no final do processo de reciclagem.

| Percentual em % de produtos recuperados e perdas do processo, da pasta | | | | | | | |
|--|------------------|----------|---------------|---|--|--|--|
| eletrolítica inicial | | | | | | | |
| | | | | _ | | | |
| % MnO ₂ recuperado | % ZnO recuperado | % Perdas | % de produtos | | | | |

| % MnO ₂ recuperado | % ZnO recuperado | % Perdas | % de produtos totais |
|-------------------------------|------------------|----------|-------------------------|
| | | | recuperados |
| 42,70 % | 19,40 % | 37,89 % | 62,10 % |

Tabela 5 - Resultados finais em %.

A porcentagem de ZnO e MnO₂ recuperados resultou num total de 62,10% de produtos recuperados. Esta porcentagem de recuperação deve ser maior, pois a pasta possui outros componentes, como, por exemplo, o cloreto de amônio que deveria ser descontado do peso inicial.

Afonso et al (2003) reciclaram pilhas utilizando o mesmo método. Entretanto, não foi possível comparar os resultados diretamente porque os cálculos foram realizados de maneira diferente. Além disso, não foram avaliadas as purezas dos produtos.

Deveria ser avaliada a viabilidade econômica da reciclagem, pois este fator torna a reciclagem mais atraente, visto que pode gerar lucros.

10. CONCLUSÃO

Foi possível reciclar pilhas de zinco/dióxido de manganês através do método hidrometalúrgico. Foram recuperados em torno de 62,1% em massa da pasta inicial na forma de óxido de zinco e bióxido de manganês. Para avaliar a viabilidade econômica deste método, seria necessário também avaliar o custo da coleta e do processamento, além do valor final dos produtos obtidos.

Além do lucro financeiro, o custo ambiental e a possibilidade de geração de empregos deveriam ser também estimados.

REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C. et al. Processamento das pastas eletrolítico de pilhas usadas, **Química Nova** vol.26 n. 4, agosto, 2003.

BANCO REAL. Papa-Pilhas Programa Real de Reciclagem de Pilhas e Baterias banco real. Disponível em: . Acesso em: 21 abr. 2010.

BOCHI, N.; FERRACIM, L. C.; BAGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**. São Paulo, Maio, 2000.

CHAGAS. A P.. Os 200 anos da pilha eletrica. **Química Nova**, vol.23, n.3, junho, 2000.

COMLURB e EPA. IV. **Experiência Nacionais**. Disponivel em: http://www.lixo.com.br. Acesso em: 25 maio de 2011.

DIAS, Genebaldo Freire. **Educação Ambiental: Principios e pratíca**, São Paulo: Gaia, 2000.

FREDI, J.. **Pilhas e baterias**. Disponível em: http://www.trabalhosfeitos.com/Trabalho-Sobre-Pilhas-e-baterias/37725.html. Acesso em: 31 de maio de 2011.

NOGUEIRA, T. A. R. et al. Metais pesados e patógenos em milho e feijão caupi consorciados, adubados com lodo de esgoto. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, vol.11, n. 3, junho, 2007, p.331-338.

QUEIROZ, A. C. M. **Máquina Eletrostática**. 2009. Disponível em: http://www.coe.ufrj.br. Acesso em: 31 de maio de 2011.

ROCHA. C.S. Reações de oxi-reduções e cela galvanica UFMG - Belo Horizonte nov. 2007

RODRIGUES, A. M.; SILVIA, A. G.; FILHO, H. A. R.; VARÃO, L. H. R. A importância do estímulo a reciclagem de pilhas e baterias no ensino medio. 2010. Disponivel em: < http://www.xveneq2010.unb.br/resumos/R0603-1.pdf> . Acesso em: 28 Março de 2012.

RODRIGUES, J. **Preservação da vida no planeta terra**. Disponível em: <a href="http://www.espacoecologiconoar.com.br/index.php?option=comcontent&task=view&id=17992<emid=66">http://www.espacoecologiconoar.com.br/index.php?option=comcontent&task=view&id=17992<emid=66>. Acesso em: 11 de abril de 2011.

Secretaria da Educação da estado de São Paulo, 2012. Disponivel em: http://www.educação.sp.gov.br/cgeb_planejescolar2012_degeb_temastransversais% 20copy.pdf. Acessado em: 14 de outubro de 2012.

SOUZA, C. S. Eletroquimica: reações de oxidação e células galvânicas.

Unicamp. Laboratório de quimica do estado sólido. DisponiveL em: http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_responde/lqes_responde_pilhas_des carte.html. Acesso em 14 de Junho de 2012.

VOGEL, A. I. **Quimica Analitica Qualitativa** 1981. 5° Edição, editora mestre Jou. p 298 e 302.

ANEXO

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 257, de 30 de junho de 1999

O Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama, no uso das atribuições e competências que lhe são conferidas pela Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981 e pelo Decreto no 99.274, de 6de junho de 1990, e conforme o disposto em seu Regimento Interno, e Considerando os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado de pilhas e baterias usadas;

Considerando a necessidade de se disciplinar o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas, no que tange à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final;

Considerando que tais resíduos além de continuarem sem destinação adequada e contaminando o ambiente necessitam, por suas especificidades, de procedimentos especiais ou diferenciados, resolve:

Art. 1º As pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, necessárias ao funcionamento de quaisquer tipos de aparelhos, veículos ou sistemas, móveis ou fixos, bem como os produtos eletroeletrônicos que as contenham integradas em sua estrutura de forma não substituível, após seu esgotamento energético, serão entregues pelos usuários aos estabelecimentos que as comercializam ou à rede de assistência técnica autorizada

pelas respectivas indústrias, para repasse aos fabricantes ou importadores, para que estes adotem, diretamente ou por meio de terceiros, os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada.

Parágrafo Único. As baterias industriais constituídas de chumbo, cádmio e seus compostos, destinadas a telecomunicações, usinas elétricas, sistemas ininterruptos de fornecimento deenergia, alarme, segurança, movimentação de cargas ou pessoas, partida de motores diesel e uso geral industrial, após seu esgotamento energético, deverão ser entregues pelo usuário ao fabricante ou ao importador ou ao distribuidor da bateria, observado o mesmo sistema químico, para os procedimentos referidos no caput deste artigo.

Art. 2º Para os fins do disposto nesta Resolução, considera-se:

- I bateria: conjunto de pilhas ou acumuladores recarregáveis interligados convenientemente.(NBR 7039/87);
- II pilha: gerador eletroquímico de energia elétrica, mediante conversão geralmente irreversível de energia química.(NBR 7039/87);
- III acumulador chumbo-ácido: acumulador no qual o material ativo das placas positivas é constituído por compostos de chumbo, e os das placas negativas essencialmente por chumbo, sendo o eletrólito uma solução de ácido sulfúrico. (NBR 7039/87):
- IV acumulador (elétrico): dispositivo eletroquímico constituído de um elemento, eletrólito e caixa, que armazena, sob forma de energia química a energia elétrica que lhe seja fornecida e que a restitui quando ligado a um circuito consumidor.(NBR 7039/87);
- V baterias industriais: são consideradas baterias de aplicação industrial, aquelas que se destinam a aplicações estacionárias, tais como telecomunicações, usinas elétricas, sistemas ininterruptos de fornecimento de energia, alarme e segurança, uso geral industrial e para partidas de motores diesel, ou ainda tracionárias, tais como as utilizadas para movimentação de cargas ou pessoas e carros elétricos;
- VI baterias veiculares: são consideradas baterias de aplicação veicular aquelas utilizadas para partidas de sistemas propulsores e/ou como principal fonte de

energia em veículos automotores de locomoção em meio terrestre, aquático e aéreo, inclusive de tratores, equipamentos de construção, cadeiras de roda e assemelhados;

VII - pilhas e baterias portáteis: são consideradas pilhas e baterias portáteis aquelas utilizadas em telefonia, e equipamentos eletro-eletrônicos, tais como jogos, brinquedos, ferramentas elétricas portáteis, informática, lanternas, equipamentos fotográficos, rádios, aparelhos de som, relógios, agendas eletrônicas, barbeadores, instrumentos de medição, de aferição, equipamentos médicos e outros;

VIII - pilhas e baterias de aplicação especial: são consideradas pilhas e baterias de aplicação especial aquelas utilizadas em aplicações específicas de caráter científico, médico ou militar e aquelas que sejam parte integrante de circuitos eletro-eletrônicos para exercer funções que requeiram energia elétrica ininterrupta em caso de fonte de energia primária sofrer alguma falha ou flutuação momentânea.

Art. 3 Os estabelecimentos que comercializam os produtos descritos no art.10, bem como a rede de assistência técnica autorizada pelos fabricantes e importadores desses produtos, ficam obrigados a aceitar dos usuários a devolução das unidades usadas, cujas características sejam similares àquelas comercializadas, com vistas aos procedimentos referidos no art. 10.

Art. 4º As pilhas e baterias recebidas na forma do artigo anterior serão acondicionadas adequadamente e armazenadas de forma segregada, obedecidas as normas ambientais e de saúde pública pertinentes, bem como as recomendações definidas pelos fabricantes ou importadores, até o seu repasse a estes últimos.

Art. 50 A partir de 10 de janeiro de 2000, a fabricação, importação e comercialização de pilhas e baterias deverão atender aos limites estabelecidos a seguir:

- I com até 0,025% em peso de mercúrio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- II com até 0,025% em peso de cádmio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- III com até 0,400% em peso de chumbo, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;

- IV com até 25 mg de mercúrio por elemento, quando forem do tipo pilhas miniaturas e botão.
- Art. 60 A partir de 10 de janeiro de 2001, a fabricação, importação e comercialização de pilhas e baterias deverão atender aos limites estabelecidos a seguir:
- I com até 0,010% em peso de mercúrio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- II com até 0,015% em peso de cádmio, quando forem dos tipos alcalina-manganês e zinco-manganês;
- III com até 0,200% em peso de chumbo, quando forem dos tipos alcalinamanganês e zinco-manganês.
- Art. 7º Os fabricantes dos produtos abrangidos por esta Resolução deverão conduzir estudos para substituir as substâncias tóxicas potencialmente perigosas neles contidas ou reduzir o teor das mesmas, até os valores mais baixos viáveis tecnologicamente.
- Art. 8º Ficam proibidas as seguintes formas de destinação final de pilhas e baterias usadas de quaisquer tipos ou características:
- I lançamento "in natura" a céu aberto, tanto em áreas urbanas como rurais;
- II queima a céu aberto ou em recipientes, instalações ou equipamentos não adequados, conforme legislação vigente;
- III lançamento em corpos d'água, praias, manguezais, terrenos baldios, poços ou cacimbas, cavidades subterrâneas, em redes de drenagem de águas pluviais, esgotos, eletricidade ou telefone, mesmo que abandonadas, ou em áreas sujeitas à inundação.
- Art. 9º No prazo de um ano a partir da data de vigência desta resolução, nas matérias publicitárias, e nas embalagens ou produtos descritos no art. 1º deverão constar, de forma visível, as advertências sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente, bem como a necessidade de, após seu uso, serem devolvidos aos revendedores ou à rede de assistência técnica autorizada para repasse aos fabricantes ou importadores.

Art. 10 Os fabricantes devem proceder gestões no sentido de que a incorporação de pilhas e baterias, em determinados aparelhos, somente seja efetivada na condição de poderem ser facilmente substituídas pelos consumidores após sua utilização, possibilitando o seu descarte independentemente dos aparelhos.

Art. 11. Os fabricantes, os importadores, a rede autorizada de assistência técnica e os comerciantes de pilhas e baterias descritas no art. 1º ficam obrigados a, no prazo de doze meses contados a partir da vigência desta resolução, implantar os mecanismos operacionais para a coleta, transporte e armazenamento.

Art. 12. Os fabricantes e os importadores de pilhas e baterias descritas no art. 10 ficam obrigados a, no prazo de vinte e quatro meses, contados a partir da vigência desta Resolução, implantar os sistemas de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final, obedecida a legislação em vigor.

Art. 13. As pilhas e baterias que atenderem aos limites previstos no artigo 6o poderão ser dispostas, juntamente com os resíduos domiciliares, em aterros sanitários licenciados.

Parágrafo Único. Os fabricantes e importadores deverão identificar os produtos descritos no caput deste artigo, mediante a aposição nas embalagens e, quando couber, nos produtos, de símbolo que permita ao usuário distinguí-los dos demais tipos de pilhas e baterias comercializados.

Art. 14. A reutilização, reciclagem, tratamento ou a disposição final das pilhas e baterias abrangidas por esta resolução, realizadas diretamente pelo fabricante ou por terceiros, deverão ser processadas de forma tecnicamente segura e adequada, com vistas a evitar riscos à saúde humana e ao meio ambiente, principalmente no que tange ao manuseio dos resíduos pelos seres humanos, filtragem do ar, tratamento de efluentes e cuidados com o solo, observadas as normas ambientais, especialmente no que se refere ao licenciamento da atividade.

Parágrafo Único. Na impossibilidade de reutilização ou reciclagem das pilhas e baterias descritas no art. 1o, a destinação final por destruição térmica deverá obedecer as condições técnicas previstas na NBR - 11175 - Incineração de Resíduos Sólidos Perigosos - e os padrões de qualidade do ar estabelecidos pela

Resolução Conama no 03, de 28 de junho de 1990.

Art. 15. Compete aos órgãos integrantes do SISNAMA, dentro do limite de suas competências, a fiscalização relativa ao cumprimento das disposições desta resolução.

Art. 16. O não cumprimento das obrigações previstas nesta Resolução sujeitará os infratores às penalidades previstas nas Leis no 6.938, de 31 de agosto de 1981, e no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998.

Art. 17. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.