

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ADRIANA MOMBACH

**DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM PILHAS
POR ICP OES**

Porto Alegre, 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ADRIANA MOMBACH

**DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM PILHAS
POR ICP OES**

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de
Curso – QUI” do Curso de Química, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química

Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon
Orientadora

Porto Alegre, 2010

AGRADECIMENTOS

A meus pais e minha irmã por sempre acreditarem em mim, pelo incentivo e compreensão nos momentos em que estive ausente.

Ao meu marido, pela paciência, apoio, compreensão e amizade durante esses longos seis anos de graduação.

A professora Dirce Pozebon pela oportunidade que me proporcionou de fazer parte do seu grupo de pesquisa e pelo aprendizado.

A Fernanda Depoi por dividir comigo seus conhecimentos, pela dedicação, paciência, e amizade.

A Fabrina Bentlin pelos conhecimentos compartilhados, apoio e amizade.

Aos amigos que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

“Seja do teu pomar - teu próprio - o que tu colhas

Embora fruto, flor ou simplesmente folhas.”

Edmond Rostand - Cyrano de Bergerac

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas pilhas utilizadas em aparelhos portáteis, com respeito à concentração de diversos metais e metalóides presentes, utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Foram analisadas amostras de pilhas botão e cilíndricas, onde foi determinado As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Tl e Zn. As amostras foram decompostas mediante digestão ácida e aquecimento. Foi verificado ainda se os teores de Cd, Hg e Pb nas pilhas, comercializadas e/ou descartadas após o uso, estão de acordo com a resolução 401/2008 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Em nenhuma das amostras de pilhas botão foram encontrados Cd, Hg e Pb em concentrações superiores às permitidas pelo CONAMA, sendo que o Cd não foi detectado em nenhuma delas. Em apenas uma amostra de pilha cilíndrica foi encontrada concentração de Hg acima do limite máximo estabelecido pelo CONAMA. O Cd e o Pb não foram detectados em nenhuma das amostras desse tipo de pilha, sendo as concentrações abaixo dos limites de detecção desses elementos. Por outro lado, observou-se que as pilhas botão podem conter teores elevados de elementos tóxicos, tais como Tl e Hg. A concentração de Hg, apesar de estar de acordo com o que prevê o CONAMA, ainda assim representa um sério risco ao meio ambiente se as pilhas forem descartadas incorretamente. Observou-se ainda que pilhas à base de lítio, e do tipo NiMH (níquel metal hidreto), contêm teores apreciáveis de Li e Co, elementos de considerável valor econômico. O Tl, elemento bastante tóxico, mas não controlado pelo CONAMA, foi encontrado em concentração relativamente alta (ao nível de %) em pilhas botão.

Palavras-chave: pilhas, metais e metalóides, ICP OES, CONAMA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura interna de uma pilha. Adaptado da referência 6.....	4
Figura 2: Diagrama do sistema em fluxo contínuo usado para a geração de hidretos e geração de vapor frio de Hg.....	17
Figura 3: Concentração de Pb nas amostras de pilhas botão e comparação com o valor máximo permitido pelo CONAMA.....	29
Figura 4: Concentração de Hg nas amostras de pilhas botão e comparação com o valor máximo permitido pelo CONAMA.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições de operação do espectrômetro de ICP OES.....	16
Tabela 2: Programa de aquecimento do forno mufla para a calcinação do resíduo de decomposição de pilhas com água régia.....	20
Tabela 3: Condições de decomposição de pilhas botão do tipo zinco-ar.....	21
Tabela 4: Concentrações dos elementos determinados pelos diferentes métodos de decomposição das pilhas botão do tipo zinco-ar.....	24
Tabela 5: Resultados do teste de recuperação para os diferentes métodos de decomposição das amostras de pilhas botão do tipo zinco-ar e em amostra de pilha cilíndrica.....	26
Tabela 6: Concentrações de elementos em pilhas botão.....	28
Tabela 7: Concentrações de elementos em pilhas cilíndricas.....	31

SUMÁRIO

RESUMO	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE TABELAS	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 HISTÓRICO.....	3
3.2 COMPOSIÇÃO E TIPOS DE PILHAS	3
3.2.1. Pilhas Primárias	4
3.2.2. Pilhas Secundárias	5
3.2.3. Toxicidade dos elementos químicos presentes em pilhas	6
3.3 USO E DESCARTE DE PILHAS E BATERIAS.....	10
3.4 REGULAMENTAÇÃO DA FABRICAÇÃO E RECICLAGEM DE PILHAS	12
3.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM PILHAS E BATERIAS	13
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	16
4.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	17
4.3 LIMPEZA DO MATERIAL	18
4.4 AMOSTRAS	19
4.5 PREPARO DAS AMOSTRAS	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA.....	23
5.2 INTERFERÊNCIAS.....	24
5.3 TESTES DE RECUPERAÇÃO	25
5.4 ANÁLISE DAS PILHAS BOTÃO	26

5.5	ANÁLISE DAS PILHAS CILÍNDRICAS.....	30
6.	CONCLUSÕES.....	33
7.	REFERÊNCIAS	34
	APÊNDICES	36
	ANEXOS.....	37

1. INTRODUÇÃO

Pilhas e baterias são amplamente utilizadas e têm aplicações em uma enorme variedade de equipamentos eletrônicos. A produção crescente de aparelhos eletrônicos portáteis, cada vez menores, aumentou muito a demanda destes dispositivos. Cerca de 3 bilhões de pilhas e baterias são fabricadas no Brasil ao ano, isso sem considerar a produção de pilhas ilegais, que é estimada em 40% do consumo nacional.

Após o uso, geralmente são descartadas junto com o lixo doméstico, em aterros sanitários ou em lixões a céu aberto, tornando-se um sério poluente devido à presença de elementos tóxicos como contaminantes na sua composição. No Brasil, apenas 1% desse tipo de lixo é reciclado. A preocupação quanto à reciclagem e descarte adequado de pilhas é recente no país, e a maioria das pessoas não está consciente ainda das implicações ambientais. Quando são descartadas no lixo comum, entram em contato com umidade, calor e outras substâncias químicas, o que pode ocasionar a liberação do conteúdo tóxico, contaminando o solo, as plantas, os animais e a água. Dessa forma, é muito importante que se tenha um controle das concentrações de elementos tóxicos em pilhas e baterias, bem como do descarte ambientalmente adequado.

Considerando esses fatos, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determinou através das resoluções 257/1999 e 401/2008, que a fabricação, importação e comercialização de pilhas e pilhas botão no Brasil, com sistema eletroquímico do tipo zinco-carbono e zinco-dióxido de manganês, devem obedecer aos seguintes limites máximos: 0,10% de Pb, 0,0005% de Hg e 0,002% de Cd para pilhas seladas, e 2,0% de Hg para pilhas botão, todos percentuais em massa. Se os teores desses metais estiverem de acordo com os valores limites, é permitido o descarte das pilhas no lixo comum e posterior envio aos aterros sanitários.

Entretanto, apesar de estabelecer limites para as concentrações de Cd, Hg e Pb, a lei não recomenda como deve ser executada a análise química com relação a esses elementos para o controle de qualidade das pilhas. Por isso, é muito importante que metodologias de análise química de pilhas e baterias sejam desenvolvidas para controle das concentrações de elementos tóxicos ou de apreciável valor econômico.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a determinação das concentrações de metais e metalóides presentes em pilhas por ICP OES. O foco principal é a quantificação de Hg, Pb e Cd, elementos de grande interesse por causarem danos à saúde e ao ambiente, e também para verificar se as pilhas comercializadas e descartadas estão de acordo com a resolução 401/2008 do CONAMA, com relação aos teores desses elementos. Também tem a finalidade de investigar a presença de outros elementos tóxicos, tais como Tl, As e Be, e de elementos que são de interesse econômico, como Co e Li. Alguns elementos majoritários (Mn, Ni e Zn) são também determinados com o objetivo maior de identificar o tipo de pilha analisada e caracterizar a matriz, que pode interferir na determinação dos elementos traço.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO

A descoberta oficial de um aparelho para a produção de corrente elétrica contínua foi em março de 1800, data em que o físico Italiano Alessandro Volta enviou uma carta à *Royal Society* de Londres descrevendo sua invenção, a qual consistia em uma pilha de discos de zinco, cobre ou prata, e papelão encharcado em água salgada, dispostos alternadamente.¹⁻³ Esse arranjo ficou conhecido como pilha voltaica ou célula galvânica.

No século XIX, antes do gerador elétrico ser inventado, era muito comum o uso da Célula de Daniell em telégrafos e campainhas de portas. Esta célula era composta de líquidos contendo eletrólitos (sulfatos de cobre e zinco), e por isso era conhecida como “célula molhada”, em oposição à célula seca que se usa nos dias atuais.⁴

O desenvolvimento da pilha de carbono e zinco (C-Zn) teve início em 1860, na França, por George Leclanché. Nesta pilha, chamada de “célula úmida”, o ânodo era uma liga de zinco e mercúrio e o cátodo era dióxido de manganês (MnO_2) misturado com carbono em pó, e o eletrólito uma solução de cloreto de amônio (NH_4Cl).^{5,6} A pilha de Leclanché foi melhorada e substituída pela chamada célula ou “pilha seca” após 1880, onde o ânodo era um invólucro de zinco e o eletrólito uma pasta de cloreto de amônio e cloreto de zinco ($ZnCl_2$). Este é basicamente o sistema da pilha C-Zn que é utilizada atualmente.

A pilha alcalina só foi desenvolvida na década de 1950, e substituiu em grande parte as pilhas C-Zn por apresentar maior densidade energética e maior desempenho, além de ter menor dimensão.^{5,6}

3.2 COMPOSIÇÃO E TIPOS DE PILHAS

As pilhas são dispositivos que convertem energia química contida nos seus reagentes ativos em energia elétrica, através de uma reação eletroquímica de oxidação-redução.⁷ Quanto maior for o espaço interno da pilha, maior será a quantidade de substâncias químicas responsáveis pela geração de corrente elétrica e, portanto, maior será sua capacidade energética. A voltagem de uma pilha depende do seu sistema eletroquímico e não do seu tamanho. Entretanto, em pilhas com o mesmo sistema químico, as maiores geralmente duram mais do que as menores.^{7,8}

No interior da pilha, o ânodo é geralmente um metal, o cátodo é um óxido metálico e o eletrólito é um condutor iônico, que pode ser uma solução salina, um composto sólido ou pastoso⁷ (Figura 1). O termo pilha se refere a uma unidade desse arranjo, enquanto que o termo bateria é relativo a um conjunto de pilhas agrupadas em série ou em paralelo, dependendo do maior potencial ou corrente requerido, respectivamente.⁵

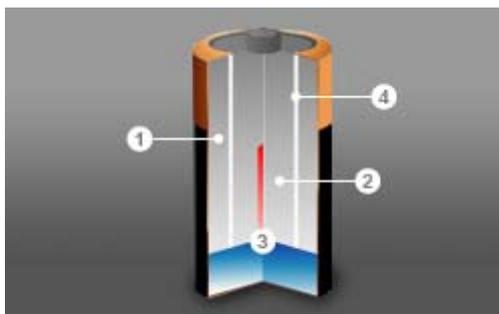


Figura 1: Estrutura interna de uma pilha. 1: ânodo (eletrodo negativo), onde ocorre a oxidação; 2: cátodo (eletrodo positivo), onde ocorre a redução; 3: eletrólito que transfere os íons entre o ânodo e o cátodo; 4: separador, material que impede o contato entre o cátodo e o ânodo. Adaptado da referência 6.

Atualmente, diversas reações químicas são usadas para geração de energia por diferentes pilhas e baterias existentes no mercado, que podem ser classificadas quanto ao tipo de material que compõe seu sistema eletroquímico. As pilhas e baterias podem ser classificadas como primárias, que não são recarregáveis, e secundárias, que são recarregáveis através da passagem de corrente elétrica no sentido oposto ao da corrente de descarga.⁷

Os principais tipos de pilhas primárias e secundárias são os que seguem.^{5,7} As reações químicas envolvidas são mostradas no Anexo I.⁷

3.2.1. Pilhas Primárias

1) Zinco-dióxido de manganês ou zinco-carbono: também conhecidas como pilhas Leclanché, que são fabricadas em diferentes tamanhos. Existem há mais de 100 anos e é o tipo mais usado devido ao baixo custo, relativo bom desempenho e disponibilidade. O ânodo é de zinco metálico e o cátodo é um bastão de grafite rodeado por uma mistura em pó de dióxido de manganês e grafite. O eletrólito é uma pasta formada pela mistura de cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de zinco (ZnCl_2). O eletrodo de zinco pode conter Hg, que é adicionado como revestimento para diminuir a sua taxa de corrosão. Em células de cloreto de zinco, quanto mais baixo o pH do eletrólito, maior a formação gás hidrogênio devido à dissolução do Zn. Mediante a adição de Hg, o desprendimento de gás hidrogênio no interior

da pilha é reduzido e conseqüentemente a pressão interna das pilhas também, minimizando-se os vazamentos. Adicionalmente, o ânodo também pode conter Pb e Cd, que são adicionados em pequenas quantidades à liga de zinco para melhorar suas propriedades mecânicas.

2) Zinco-dióxido de manganês (alcalina): o ânodo é composto por zinco metálico e o cátodo por óxido de manganês (MnO_2), assim como no modelo descrito anteriormente. Porém, o eletrólito é pasta aquosa de hidróxido de potássio (KOH) concentrado e óxido de zinco (ZnO). Para prevenir vazamentos, o recipiente externo é feito com chapa de aço. Seu desempenho é aproximadamente quatro vezes maior do que o da pilha Lechanté.

3) Lítio: há vários sistemas químicos que empregam o lítio metálico como ânodo, muito investigados devido à alta durabilidade, grande capacidade energética das pilhas e pequeno tamanho das mesmas. Três grupos de compostos são utilizados como cátodo: sólidos com baixa solubilidade no eletrólito (MnO_2 , Ag_2CrO_4 , CuO , FeS_2), solúveis no eletrólito (SO_2), e líquidos (SOCl_2 , SO_2Cl_2 , POCl_3). Entretanto, em todas as pilhas de lítio o eletrólito é um sal de lítio disperso em solvente não aquoso, devido à elevada reatividade do lítio com a água.

4) Zinco-ar: também chamada de célula a combustível. Esse tipo de bateria primária especial usa o oxigênio do ar como reagente ativo no cátodo. O ânodo é zinco metálico e o eletrólito é KOH em água.

5) Zinco-óxido de mercúrio: o ânodo é composto de zinco metálico e o cátodo por óxido de mercúrio (HgO), e como eletrólitos são usados KOH ou NaOH. Possui alta densidade de energia e é geralmente fabricada no formato botão, usadas em aparelhos auditivos. Este tipo de pilha está em desuso devido a problemas ambientais associados ao Hg.

6) Zinco-prata: o ânodo é composto de zinco metálico e o cátodo por óxido de prata (Ag_2O), e como eletrólito é usado KOH ou NaOH. Tem alto custo e por isso são normalmente pequenas, do tipo botão. São restritas a algumas aplicações, como na indústria aeronáutica.

Muitos desses sistemas eletroquímicos são usados também em pilhas botão, como por exemplo, zinco-ar, zinco-óxido de prata, zinco-óxido de mercúrio e lítio-dióxido de manganês. Todos utilizam base forte em meio aquoso como eletrólito, com exceção do Li, que utiliza solvente não aquoso devido a sua reatividade com a água.

3.2.2. Pilhas Secundárias

1) Níquel-cádmio: o ânodo é formado por uma liga de cádmio e ferro, e o cátodo é composto de hidróxido ou óxido de níquel(III), imersos em solução aquosa de KOH. São consideradas as de maior impacto ambiental porque contêm Cd, que é um elemento tóxico.

Aproximadamente 70% das baterias recarregáveis comercializadas são de Ni-Cd, mas estão sendo substituídas por outros tipos que não contenham Cd.

2) Níquel-hidreto metálico: o eletrólito é KOH em meio aquoso, enquanto que o cátodo é feito de hidróxido ou óxido de níquel e o material ativo do ânodo é hidrogênio na forma de um hidreto metálico. Essa liga metálica é capaz de sofrer uma reação reversível de absorção/dessorção de hidrogênio conforme a bateria é carregada ou descarregada. Dois tipos de ligas metálicas são geralmente usados: ligas de terras raras, a base de lantânio e níquel (LaNi_5), e ligas a base de titânio e zircônio (TiNi_2). Em ambos os casos, um dos metais pode ser substituído por outro para melhorar as características de desempenho, tais como Ce, Nd, Pr e Y no lugar de La, e V, Cr, Co e Al no lugar de Ni. As baterias Ni/hidreto metálico possuem desempenho superior ao das baterias Ni-Cd e constituem a principal alternativa para a substituição destas, embora sejam ainda produzidas a um custo um pouco superior.⁹

3) Íons lítio: o eletrólito é formado por sais de lítio dissolvidos em solventes não aquosos. O ânodo mais comum é grafite e o cátodo é um óxido de estrutura lamelar, geralmente LiCoO_2 . Essas baterias apresentam bom desempenho e segurança, além de terem menor massa, tamanho e custo. São usadas em computadores portáteis e telefones celulares.

4) Chumbo-ácido: o cátodo é feito de dióxido de chumbo (PbO_2), que reage com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e produz sulfato de chumbo (PbSO_4). O ânodo é de chumbo, que reage com íons SO_4^{2-} formando PbSO_4 . São usadas em automóveis.

3.2.3. Toxicidade dos elementos químicos presentes em pilhas

Os organismos vivos, em sua maioria, precisam de certos metais e metalóides em quantidades muito pequenas. São os chamados micronutrientes, como por exemplo, o Zn, Mg, Co e Fe. Em maiores concentrações, estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana. Já o Pb, Hg, Cd, As e Tl são elementos que não ocorrem naturalmente nos organismos vivos, e tampouco desempenham funções nutricionais ou bioquímicas. Em qualquer concentração, a presença desses elementos é considerada prejudicial aos organismos vivos. Os principais aspectos quanto à toxicologia e importância dos elementos que foram determinados neste trabalho estão descritos a seguir.

1.2.3.1 Mercúrio

O Hg é encontrado no ambiente sob várias formas, sendo as orgânicas de maior toxicidade. São cumulativas nos seres vivos, uma vez que os mesmos não possuem rota

metabólica para sua eliminação.¹⁰ Os vapores de mercúrio e o metilmercúrio (CH_3Hg^+) são as formas de mercúrio que representam maior risco de contaminação, pois são lipossolúveis e rapidamente absorvidos pelo organismo animal. O Mal de Minamata, doença cerebral que causa distúrbios neurológicos, é causado pela ingestão de compostos organomercuriais.¹¹ A intoxicação por Hg provoca inflamações gastrointestinais, vertigens, alergias e irritações na pele, enquanto que os vapores inalados provocam danos aos pulmões e ao cérebro. O Hg é teratogênico, entretanto não foi provado ter efeitos carcinogênicos. Alguns compostos inorgânicos de mercúrio também são tóxicos se ingeridos, entre eles incluem-se HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , HgO , alguns presentes em pilhas secas. Mercúrio, Cd, Pb e Cr estão incluídos na lista “Top 20” da *United States Environmental Protection Agency*¹² (USEPA), ou seja, estão entre as 20 substâncias mais perigosas à saúde e ao ambiente.

1.2.3.2 Cádmio

O cádmio é um elemento não essencial aos organismos vivos e afeta negativamente o desenvolvimento e crescimento de plantas. O Cd é lançado ao ambiente através de indústrias metalúrgicas, termelétricas, sistemas de aquecimento e tráfego urbano. É reconhecido como um poluente extremamente significativo devido a sua alta toxicidade e alta solubilidade em água. Ocorre associado ao Pb e ao Zn em minérios.¹³

Os efeitos nocivos à saúde associados ao Cd foram divulgados inicialmente na década de 1940, mas foi só na década de 1960 que as pesquisas aumentaram, após a identificação deste metal como o principal responsável pela doença Itai-Itai,¹¹ que atingiu japoneses que ingeriram alimentos contaminados por Cd. O Cd tem uma meia-vida de décadas no corpo humano, quando ingerido se acumula principalmente nos rins e no fígado, podendo causar danos ao fígado, ossos e sangue, além de convulsões e falência renal. A fumaça do cigarro contém Cd e é carcinogênico se inalado. O Cd interfere na absorção de Cu, Zn, Fe e Ca, reduzindo as quantidades desses elementos no organismo, podendo até substituir o Zn em algumas enzimas, desativando-as.¹⁴

1.2.3.3 Chumbo

Os principais meios de exposição ao Pb é decorrente da utilização do elemento na indústria, pois esse metal faz parte de processos de produção de cerâmicas, baterias automotivas, armas de fogo e munições, além da mineração e fundição. A intoxicação devido à exposição ao Pb, a longo prazo, é muito grande entre trabalhadores, caracterizada como doença ocupacional.¹⁵

Assim como o Hg e o Cd, o Pb não apresenta função biológica, e é acumulado no organismo, sendo que somente os compostos orgânicos deste elemento são bioprocessados e excretados. A ingestão pode ocasionar interferência nas reações químicas das células vermelhas do sangue, atraso no desenvolvimento físico e mental em crianças e bebês, mesmo em baixos níveis de exposição. Em adultos, causa problemas cardiovasculares, insuficiência renal aguda, derrame e câncer.¹¹ Há indícios de que a ingestão pode causar a síndrome de Fanconi, a qual é uma disfunção que impede a absorção de alguns aminoácidos e compostos essenciais, entre eles a glicose. A inalação de vapores contendo Pb, inclusive a fumaça de cigarro, pode afetar os alvéolos pulmonares.¹⁵

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica¹⁶ (ABINEE), o Pb é utilizado apenas nas pilhas Zn-C, adicionado às pastilhas de zinco para evitar que a pilha contenha fissuras e esta venha a vaziar no seu período de vida útil.

1.2.3.4 Arsênio

Arsênio é um elemento extremamente tóxico para os seres humanos, é teratogênico, e os compostos inorgânicos de arsênio apresentam maior toxicidade do que os orgânicos. Entre os compostos inorgânicos, os que contêm a forma As(III) são mais tóxicos do que os que contêm a forma As(V).¹¹ A principal forma de exposição ao As se dá pelos subprodutos metalúrgicos da calcinação de minérios da classe dos sulfetos.¹⁰ Além disso, o As é usado como inseticida e fungicida, podendo ser acumulado em algumas plantas.

1.2.3.5 Tálíio

O tálíio não apresenta função biológica e é extremamente tóxico, acumulando-se nos organismos vivos, com maior tendência em seres aquáticos. Os compostos de tálíio oferecem riscos à saúde humana porque suprimem a atividade enzimática.¹⁰ O Tl é usado como veneno para rato (Tl_2SO_4) sendo 1 g do composto letal para humanos. A exposição pode causar diferentes reações químicas no sangue, irritação gastrointestinal, danos no sistema nervoso, fígado e rins.¹¹ Provoca inibição da respiração celular e interfere no processo de enzimas dependentes de potássio, substituindo-o.

1.2.3.6 Cromo

Dependendo da valência, o Cr assume diferentes características em relação à toxicidade em seres humanos. O Cr(III) é considerado relativamente inofensivo e está relacionado com a manutenção do nível correto de glicose no sangue e com o metabolismo de

lipídios e proteínas, enquanto que o Cr(VI) é altamente tóxico e carcinogênico. Em curto prazo, a exposição pode ocasionar irritação na pele ou ulcerações, e em longas exposições, pode causar danos ao fígado, rins e tecido nervoso.¹¹ Em grandes quantidades, os sais de cromo são cancerígenos se ingeridos ou em contato com a pele.¹⁰ A espécie hexavalente é solúvel em água, e possui efeito tóxico devido à habilidade de migrar através da membrana da célula e assim aumentar a concentração intracelular.¹⁷ Quando inalado, em doses relativamente elevadas, o Cr ataca o sistema respiratório, causando hemorragia, câncer, podendo levar o indivíduo à morte.

1.2.3.7 Berílio

O Be também não apresenta função biológica, e é altamente tóxico e carcinogênico. Tanto o metal como seus compostos causam alergias. O envenenamento agudo por inalação dos sais de Be causa febre, tosse dolorosa e acúmulo de fluidos nos pulmões, podendo levar à morte. A exposição crônica pode danificar ossos e pulmões, podendo causar câncer.¹¹ A toxicidade dos compostos de Be(II) deve-se a sua capacidade de deslocar o Mg(II) em enzimas.

1.2.3.8 Lítio

O Li é relativamente raro na crosta terrestre, é um átomo leve de núcleo instável, com baixas energias de ligação nuclear,¹⁸ o que faz com que tenha uma importância econômica muito grande. Tem baixa toxicidade e é essencial ao organismo, influenciando no equilíbrio entre Na^+/K^+ e $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$.¹⁰ Uma baixa concentração de Li nos seres humanos está associada a desordens mentais.¹¹ Por outro lado, altas concentrações do elemento podem causar disfunções renais e respiratórias e teratogenicidade.

1.2.3.9 Cobalto, Manganês, Níquel e Zinco

Com exceção do Ni, esses metais são essenciais para todos os organismos vivos, apresentando baixa toxicidade. O Ni é relativamente pouco tóxico, entretanto alguns compostos do elemento são carcinogênicos (NiCl_2 e outros sais). A exposição crônica a altas concentrações do elemento pode levar a alergia, perda de peso, problemas cardíacos e hepáticos,¹¹ sendo geralmente de origem ocupacional. O Ni pode causar lesões no sistema respiratório, distúrbios gastrointestinais e alterações no sistema imunológico.

O Co é o átomo central da vitamina B12 e, dessa forma, é mais comum ocorrerem problemas relacionados mais com a deficiência do elemento do que pela sua toxicidade.

Entretanto, torna-se tóxico para os seres humanos se ingeridos em doses acima de 25 mg ao dia. Fuligens contendo Co são consideradas carcinogênicas. O Co pode causar lesões no sistema respiratório, na pele, distúrbios hematológicos e gastrointestinais, além de efeitos cardíacos. Tem alto valor comercial, sendo usado na produção de aço, foguetes e aviões, como catalisador na indústria e em medicina (isótopo ^{60}Co).¹¹ Está também associado ao Li nas baterias de íons Li, o que torna importante a reciclagem das mesmas, não somente para a recuperação do Li, mas também do Co.

O Mn é um importante elemento nas enzimas animais e vegetais. Apresenta toxicidade moderada, e o seu mecanismo de ação tóxica não é bem conhecido. A intoxicação crônica por poeira de MnO_2 afeta o sistema nervoso central e os pulmões, a qual é conhecida como manganismo.¹⁹ Este tipo de intoxicação pode causar teratogenicidade, disfunções renais e hepáticas.

O Zn é essencial para muitas funções metabólicas e enzimáticas nos seres humanos.¹⁰ É um elemento que tem baixa toxicidade, mas o principal perigo é que o metal pode conter traços de outros elementos tóxicos, tais como Cd, Se, Hg, Sn, As, Tl e Sb.¹¹ Embora o Zn não seja considerado tóxico, a inalação de certos sais do elemento pode provocar lesões nos pulmões e estender a todo o sistema respiratório. Uma exposição aguda a compostos de zinco pode resultar em óbito,¹⁹ devido a alterações hematológicas, distúrbios gastrointestinais e lesões no pâncreas.

3.3 USO E DESCARTE DE PILHAS E BATERIAS

A produção crescente de aparelhos eletrônicos portáteis cada vez menores e mais baratos tem aumentado muito a demanda por pilhas e baterias. Dados do *National Electrical Manufacturers Association*²⁰ (NEMA) estimam que sejam anualmente vendidas nos EUA 3,5 pilhas C-Zn e 4,5 pilhas alcalinas por habitante. No Brasil, cerca de três bilhões de pilhas e baterias para uso doméstico são produzidas anualmente.²¹ A maior parte tem sido descartada no lixo comum, em aterros sanitários e muitas vezes em lixões a céu aberto. Nesses ambientes as pilhas entram em contato com a umidade, água, calor ou ainda outras substâncias químicas, que podem fazer com que o conteúdo tóxico seja liberado, contaminando o solo, as plantas, os animais e a água, que chega à cadeia alimentar humana através do consumo direto ou da irrigação na agricultura. É muito recente no Brasil a preocupação quanto à reciclagem e descarte de pilhas e baterias, sendo que a maioria das pessoas não está ainda consciente das

implicações ambientais, e também do valor econômico de alguns elementos presentes neste tipo de lixo.

Outro problema é a venda de pilhas fabricadas ilegalmente, estimada em 40% do consumo nacional,¹⁶ que não seguem normas na fabricação e vazam com facilidade, podendo conter teores de elementos tóxicos até dez vezes maiores do que os presentes nas pilhas legais, que passam por um controle de qualidade.

Aproximadamente 1% do lixo urbano é constituído de resíduos sólidos que contém elementos tóxicos,²² sendo as pilhas e baterias os produtos mais comumente descartados. Muitos estudos já foram realizados com respeito ao desenvolvimento de metodologias para reutilização dos metais e óxidos presentes nos diferentes tipos de pilhas,^{21,23-25} e os materiais recuperados são aplicados em diversas áreas. Entretanto, no Brasil menos de 1% das pilhas descartadas são recicladas.²⁶ Uma diretiva da União Européia, em vigor desde setembro de 2008, estabelece que todas as pilhas, após a utilização, devem obrigatoriamente ser coletadas separadamente do lixo doméstico e recicladas.^{27,28}

Até o final da década de 1980, as pilhas alcalinas comuns continham mais de 1% de mercúrio em massa, mas a partir de 1990 os principais fabricantes começaram a comercializá-las contendo menos de 0,025% do metal. As indústrias de pilhas continuam trabalhando para desenvolver novas alternativas para substituir o Hg e o Cd. Por exemplo, as baterias de níquel-hidreto metálico e as de íons lítio representam um risco ambiental muito menor do que as de níquel-cádmio.

Atualmente, a maior parte das pilhas para consumo doméstico é comercializada como sendo livre de mercúrio e cádmio. Mesmo assim, traços destes e de outros elementos potencialmente tóxicos, tais como Pb, Tl, Be e As, continuam presentes nas pilhas, principalmente as de mercúrio, de níquel-cádmio e de chumbo-ácido. Se forem descartadas de maneira incorreta ou em grandes quantidades, elas podem causar prejuízos ao meio ambiente. Além desses elementos tóxicos, as pilhas contêm grande quantidade de outros metais que oferecem relativamente menor risco. Agourakis *et al.*²⁶ estudaram o comportamento do Zn e Mn no solo sob o efeito da lixiviação por chuva ácida simulada, em um período de um ano. Apesar da baixa a moderada toxicidade do Zn e do Mn, o descarte de pilhas no solo tende a aumentar as concentrações destes elementos. Houve um aumento nas concentrações desses elementos em todas as camadas de solo estudadas, principalmente na camada superficial. Foi mostrado também que houve alteração no pH do solo, causada pelo eletrólito da pilha.

3.4 REGULAMENTAÇÃO DA FABRICAÇÃO E RECICLAGEM DE PILHAS

A padronização na fabricação de pilhas começou em 1919 com a publicação de um apêndice na extinta circular *National Bureau of Standards*, hoje chamada *American National Standards Institute* (ANSI), nos Estados Unidos. Atualmente, existem regulamentações internacionais publicadas pelo *International Electrotechnical Commission*⁷ (IEC). Organizações nacionais também estabelecem normas quanto à manufatura desses produtos, como por exemplo, a Associação Brasileira de Normas Técnicas²⁹ (ABNT).

Na Alemanha, o governo federal decretou em 1998 uma portaria chamada "*Batteries Ordinance*".²⁸ Através dessa diretiva garante que as pilhas sejam recicladas ou devolvidas aos fabricantes para serem depositadas em um ambiente correto. A partir de 2001, o "*Battery Ordinance*"²⁸, baseado em diretivas da Comissão Européia, estabeleceu níveis máximos permitidos para os metais Cd, Pb e Hg nas pilhas zinco-carbono, alcalinas e zinco-ar, para que pudessem ser comercializadas. De acordo com esse decreto, pilhas secas não devem conter mais do que 0,025% de Cd; 0,4% de Pb e 0,0005% de Hg, para pilhas do tipo alcalina e zinco-carbono, e 2,0% para pilhas do tipo zinco-ar.^{28,30,31}

No Brasil, a ABNT é o órgão responsável pela normalização técnica. Para fins de padronização na produção de pilhas e baterias, foi publicada pela ABNT, em 1986, a NBR 9514 que regulamenta a fabricação de pilhas elétricas baseadas em qualquer sistema eletroquímico, desde suas dimensões até informações para transporte e manuseio.²⁹

Entretanto, essa norma técnica não estabelece a quantidade permitida dos metais constituintes da pilha, principalmente aqueles que oferecem maiores riscos ao meio ambiente e à saúde. Foi por isso que, em 1999, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu, através da resolução 257,³² os limites máximos de Pb, Cd e Hg para pilhas e baterias comercializadas no Brasil, e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado. Esta resolução foi revogada pela de nº 401,³³ válida desde novembro de 2008, que no artigo 7º determina que as pilhas e baterias com sistema eletroquímico do tipo zinco-carbono e zinco-manganês (alcalina), que sejam fabricadas, importadas ou comercializadas no Brasil, devem atender aos seguintes limites máximos, quanto às concentrações dos metais de interesse: até 0,0005% em peso de Hg e 0,002% em massa de Cd para pilha ou acumulador portátil (que sejam seladas), até 2,0% em massa de Hg para pilha miniatura, botão ou bateria de pilha botão, e traços de até 0,10% em massa de Pb para todos os tipos de pilhas que a lei contempla.

Dessa forma, as pilhas e baterias que contenham Cd, Pb e Hg e que atendam aos limites previstos pelo CONAMA, poderão, após o uso, ser dispostas juntamente com os resíduos domésticos em aterros sanitários licenciados. Existem lacunas na legislação em vigor, como por exemplo, em relação aos produtos à base de lítio, pois essa tecnologia é relativamente recente, da mesma forma que pilhas do tipo Ni-hidreto metálico. De acordo com a legislação, que não contempla esses tipos de pilhas, as mesmas poderão ser descartadas em aterros sanitários.

A mais recente resolução do CONAMA³³ orienta ainda o descarte apropriado de pilhas e baterias do tipo níquel-cádmio e zinco-óxido de mercúrio após o uso. Não é permitida a incineração e a disposição final dessas baterias em qualquer tipo de aterro sanitário. Elas devem ser 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 através de terceiros, os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento, ou disposição final ambientalmente adequada. Contudo isso não significa que estas normas serão cumpridas, pois dependem também da conscientização dos consumidores.

Apesar de o CONAMA estabelecer limites máximos de Hg, Cd e Pb, não há qualquer recomendação de como os fabricantes ou órgãos controladores devam executar a análise química de pilhas para o controle de qualidade das mesmas. Além disso, a presença de outros elementos potencialmente tóxicos também precisa ser investigada em todos os tipos de pilhas e baterias que são fabricadas e comercializadas atualmente, uma vez que muitos destes dispositivos vão parar em aterros sanitários. Para este fim, é muito importante que metodologias de análise química de pilhas e baterias sejam desenvolvidas para o controle das concentrações de elementos tóxicos ou de apreciável valor econômico, tanto em produtos novos comercializados quanto nos que são descartados.

3.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM PILHAS E BATERIAS

Até o presente momento, foram encontrados poucos trabalhos^{30,31} realizados com a finalidade de determinar a concentração de elementos tóxicos em pilhas, principalmente Hg, Pb e Cd, cujas concentrações não são apenas controladas no Brasil, mas também em outros países. Os métodos de preparação de amostras de pilhas para a determinação dos elementos controlados, além de outros, envolvem digestão ácida, que diferem essencialmente no tipo e volume de ácido utilizado e sistema de digestão.

Richter *et al.*³¹ determinaram Hg, Cd e Pb em pilhas botão do tipo zinco-ar. Foram analisadas pilhas com massa entre 0,3 a 2,0 g, sendo colocadas inteiras para decomposição ou cortadas em 2 partes, no caso de serem muito grandes para digestão completa. Em cada amostra foram adicionados 8 mL de água régia, e após um tempo de contato com a mistura ácida, as amostras foram decompostas em forno de microondas. A determinação das concentrações de Pb e Cd foi realizada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), enquanto que para a determinação de Hg foi utilizada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Foram analisadas 18 amostras e em apenas 2 delas foi encontrada concentração de Hg acima do limite estabelecido pelo “*German Battery Ordinance*”.²⁸ As concentrações de Pb encontradas foram muito abaixo do limite estabelecido, enquanto que o Cd não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas, ou seja, ficou abaixo do limite de detecção (LD), que foi $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$.

Em estudo posterior, Recknagel *et al.*³⁰ conduziram um trabalho envolvendo outros tipos de pilha, onde todos os componentes das pilhas foram separados e tratados diferentemente. Foram determinadas as concentrações de Cd, Hg e Pb em 25 amostras de pilhas cilíndricas do tipo Zn-carbono e Zn-MnO₂. Os componentes foram separados mecanicamente, pesados e decompostos. Aproximadamente 0,5 g de amostra do ânodo foram pesados e decompostos com ácido nítrico (HNO₃) concentrado. A capa protetora das pilhas foi cortada em pedaços e 0,5 g foram pesados e decompostos com 8 mL de água régia sob aquecimento. Em ambos os casos, a decomposição foi realizada em forno de microondas, após reação prévia da amostra com o ácido. As frações contendo dióxido de manganês (MnO₂) foram pesadas (alíquotas de 0,5 g) e transferidas para copos béquer, aos quais foram adicionados 8 mL de ácido clorídrico (HCl) e a mistura aquecida em chapa elétrica. O resíduo dessa decomposição foi tratado com 3 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e aquecimento, e depois com 1 mL de HNO₃, seguido de aquecimento. Este processo foi repetido até que o resíduo fosse completamente dissolvido. Contudo, em muitas amostras um resíduo ainda permaneceu. Em todas as amostras, as concentrações de Cd, Hg e Pb foram determinadas por ICP-MS. Esses três elementos foram também determinados no pó de grafite por vaporização eletrotérmica (ETV) acoplada a ICP OES. Em nenhuma das amostras os elementos estavam presentes em concentrações acima do estabelecido pelo “*German Battery Ordinance*”.²⁸

Além dos metais que são controlados por órgãos governamentais, outros elementos presentes em pilhas também são objetos de estudo. Em uma pesquisa desenvolvida por Rebhandl *et al.*³⁴ foram investigadas as quantidades de elementos liberados por pilhas botão quando ingeridas e expostas ao suco gástrico. Neste estudo, oito tipos de pilhas botão foram

analisadas com relação às concentrações de diversos elementos (Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Te, Tl, V, W e Zn), as quais permaneceram em contato com HCl 0,15 mol L⁻¹ a 37 °C por 4, 24, 72 e 120 horas. A cada intervalo de tempo, 5 mL da solução foram retirados e os elementos de interesse determinados por ICP-MS, mediante uso de espectrômetro de alta resolução. As amostras foram pesadas no início e no final do experimento, para determinar a quantidade de massa que foi liberada para a solução ácida. Após 120 h de exposição, as quantidades de Cd, Hg, Pb, Sb, Sn, Te e W liberadas para a solução foram na ordem de ng, enquanto que as de Al, Cr, Li, Mn, Tl e Zn foram na ordem de µg. Apenas as quantidades de Fe e Ni foram na ordem de mg, enquanto que Ba, Cu, Mg, Sr e V não foram detectados. Em apenas 3 pilhas não foi detectado Hg, enquanto que o Tl foi encontrado somente em pilhas do tipo Li-Mn.

A técnica de ICP OES pode ser utilizada para a determinação de elementos traço e minoritários em pilhas. Além de alta sensibilidade, a técnica é de caráter multielementar (capacidade de determinação simultânea de um grande número de elementos), permite a vantagem da escolha da vista de observação do plasma (radial e/ou axial) que, dependendo da situação, proporciona aumento da sensibilidade (no caso da vista axial) e redução de interferências (no caso da vista radial).³⁵ Deve-se acrescentar ainda a possibilidade de fazer determinações de elementos em uma ampla variedade de materiais, tais como os de origem geológica, ambiental, siderúrgica, biológica, alimentar, vegetal, entre outros.

Em linhas gerais, pode-se afirmar que quando se faz necessária a determinação de um grande número de elementos traço e minoritários, as técnicas de escolha são ICP OES e ICP-MS, uma vez que são multielementares e conferem boa precisão, boa exatidão e rapidez de análise. Em comparação com ICP OES, a técnica de ICP-MS é bastante seletiva em relação às interferências espectrais e tem maior sensibilidade. Entretanto, a técnica de ICP-MS é mais passível a interferências de matriz, como o conteúdo de sólidos dissolvidos na solução da amostra, por exemplo.³⁶ A matriz das pilhas é bastante complexa e, de um modo geral, apresenta alto teor de sais dissolvidos. Tendo-se em vista essas características, a técnica mais adequada para a determinação de elementos diversos em pilhas é ICP OES, com a utilização de uma câmara de nebulização ciclônica (que proporciona maior sensibilidade) acoplada a um nebulizador para soluções contendo alto teor de sólidos dissolvidos, para introduzir a amostra no plasma. Embora as interferências físicas não sejam tão severas em ICP OES, esta tem a desvantagem da menor sensibilidade (os limites de detecção são da ordem de mg g⁻¹ e µg g⁻¹).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Todos os elementos foram determinados por ICP OES, mediante um espectrômetro Optima™ 2000 DV da PerkinElmer. Os parâmetros utilizados, relacionados na Tabela 1, são os recomendados pelo fabricante, ou já estabelecidos no laboratório onde as determinações foram realizadas. O equipamento utilizado realiza medições sequencialmente e possui configuração com vista de observação axial e radial do plasma.

Tabela 1: Condições de operação do espectrômetro de ICP OES.

Potência do plasma	1500 W
Vazão do gás do plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,6 - 0,8 L min ⁻¹
Purga do nitrogênio	Normal (2,5 mL min ⁻¹)
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	GemCone®
Tubo injetor	Alumina (2 mm de diâmetro interno)
Resolução	Alta
Processamento do sinal	7 pontos
Vazão da amostra	2,0 mL min ⁻¹
Replicatas	2
Vista de observação	Axial
Linhas de emissão*, nm	As(I), 193,696; Be(II), 313,107; Cd(I), 228,802; Co(II), 228,616; Cr(II), 267,716; Hg(II), 194,168; Li(I), 670,784; Mn(II), 257,610; Ni(II), 231,604; Pb(II), 220,353; Tl(I), 276,787 e Zn(II), 206,200.

* Escolhidas como sugestão do fabricante do instrumento, exceto Hg e Tl. Os símbolos (I) e (II) indicam linha atômica e iônica, respectivamente.

Para fins de melhorar a sensibilidade para As e Hg e eliminar interferências de matriz, foi acoplado ao espectrômetro de ICP OES um sistema de geração de hidretos/geração química de vapor, feito em laboratório (Figura 2). A bomba peristáltica do próprio espectrômetro de ICP OES foi utilizada para a propulsão das soluções em fluxo contínuo no separador. Além de As, este sistema foi utilizado para a determinação de Hg através da geração de vapor frio, para determinação deste elemento nas amostras de pilhas cilíndricas. Devido à alta concentração de Hg nas amostras de pilha botão, para estas foi utilizado o sistema convencional de nebulização e introdução da amostra no plasma (informado na Tabela 1).

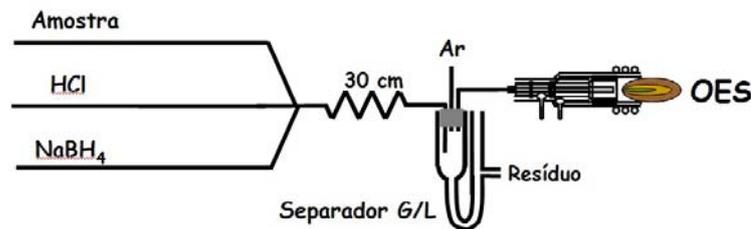


Figura 2: Diagrama do sistema em fluxo contínuo usado para a geração de hidretos e geração de vapor frio de Hg. G/L: separador gás-líquido. As vazões das soluções da amostra, HCl e NaBH₄ foram 1,0, 1,8 e 1,5 mL min⁻¹, respectivamente. As concentrações de HCl e NaBH₄ estão descritas na seção 3.2.

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Foi utilizado argônio comercial da White Martins/Praxair como gás de nebulização, geração e manutenção do plasma e auxiliar, no equipamento de ICP OES, sendo este gás também utilizado como gás carregador no sistema de geração de vapor frio de mercúrio e hidretos de arsênio (Figura 2). Como gás de purga do sistema óptico do equipamento de ICP OES foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,996%, também da White Martins/Praxair.

Foram utilizados reagentes de grau analítico e água desionizada ultrapura (purificada em sistema Milli-Q[®] da Millipore), com resistividade de 18,2 MΩ cm, para a preparação de todas as amostras e soluções. Foram utilizados os ácidos nítrico (HNO₃) 65% (m/m) e clorídrico (HCl) 37% (m/m) para a decomposição das amostras, bem como para a diluição das mesmas.

Para a determinação de As foi utilizado NaBH₄ 0,5% (m/v) em solução de NaOH 0,03% (m/v) como agente redutor, sendo que foi utilizado HCl 20% (v/v) como auxiliar na redução do analito. Esses valores são relativos à otimização realizada com solução aquosa, descrita na literatura.³⁷ Para a determinação de Hg nas pilhas cilíndricas, foi utilizado NaBH₄

0,1% (m/v) em solução de NaOH 0,03% (m/v) como agente redutor, e como auxiliar de redução foi utilizado HCl 1% (v/v). Esses valores são relativos à otimização realizada com solução aquosa, descrita na literatura.³⁸ Em todos os casos, as soluções foram preparadas no dia do uso.

As soluções de calibração para a determinação de As, Cr, Hg, Mn, Ni e Zn foram preparadas a partir de diluição adequada de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ (Titrisol®, Merck) de cada elemento. Para os demais elementos, as soluções de calibração foram preparadas a partir de diluição adequada de solução estoque multielementar SCP 33MS contendo 10 mg L⁻¹ do elemento de interesse. Para todas as determinações foi utilizada calibração externa. Os dados relativos às soluções de calibração e respectivas curvas de calibração estão relacionadas no Apêndice 1.

As amostras de pilhas botão foram decompostas em sistema de aquecimento constituído por bloco metálico com controlador de temperatura (modelo TE-007D da TECNAL) e frascos de politetrafluoretileno (PTFE), com capacidade máxima para 50 mL, com tampa rosca, ou em chapa elétrica (Presto). As amostras de pilhas cilíndricas foram decompostas em bloco metálico fornecido pela QUIMIS. Para a centrifugação, foi utilizada a centrífuga BIO Eng modelo BE-4004. Para a calcinação dos resíduos de decomposição, foi utilizada uma mufla Bravac.

4.3 LIMPEZA DO MATERIAL

Os frascos utilizados para armazenar as soluções das amostras foram previamente descontaminados através de contato com uma solução de HNO₃ 10 % (v/v) por, no mínimo, 48 horas. Após este período foram lavados com água desionizada. Os copos béquer utilizados para a decomposição das amostras foram lavados e descontaminados através de contato com uma solução de HNO₃ 50% (v/v) por, no mínimo, 48 horas, sendo em seguida lavados com água desionizada. Os frascos de PTFE utilizados para a decomposição das amostras foram lavados e descontaminados através da adição de 6 mL de HNO₃ e aquecimento a 150 °C durante 5 horas. A vidraria utilizada foi descontaminada através de contato com uma solução de HNO₃ 50% (v/v) durante 24 horas, sendo em seguida lavada com água destilada e enxaguada com água ultra-pura.

4.4 AMOSTRAS

Foram analisadas amostras de pilhas botão e cilíndricas adquiridas no comércio local. Também foram analisadas amostras de pilhas usadas fornecidas por estabelecimentos que comercializam e efetuam troca de pilhas. No total, 21 pilhas botão e 21 pilhas cilíndricas foram analisadas, com respeito às concentrações de As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Tl e Zn. Dentre as amostras de pilha botão, 14 foram do tipo Zn-ar, 2 de Li e 5 do tipo alcalina (Zn-MnO₂). Entre as pilhas cilíndricas, 15 foram do tipo alcalina, 1 do tipo Zn-carbono, 3 de Li e 2 do tipo Ni-hidreto metálico.

4.5 PREPARO DAS AMOSTRAS

Considerando-se que as amostras analisadas possuem matriz essencialmente composta por metais, e carbono no caso das pilhas cilíndricas, a digestão das mesmas foi realizada com água régia, mistura ácida de alto poder oxidante (composta por 3 partes de HCl e 1 parte de HNO₃ concentrado, em volume).

As pilhas cilíndricas foram abertas e seu conteúdo interno (óxidos, sais e pó de carbono) armazenado em frascos de polipropileno para posterior análise. Desse material, foram pesadas em balança analítica três alíquotas de aproximadamente 0,3 gramas cada e transferidas para tubos de Nessler. Foram adicionados 4 mL de água régia a cada tubo contendo a amostra e a outros três tubos limpos, para caracterizar os brancos. Em seguida foram todos levados a um bloco metálico, onde permaneceram em repouso por uma noite (em torno de 16 h). Após esse período, a mistura foi aquecida a 70 °C durante 4 horas. Depois de resfriadas, as misturas foram transferidas para frascos de polipropileno e seus volumes aferidos a 50 mL com água ultra-pura. Esse procedimento foi executado para as 21 amostras de pilhas cilíndricas coletadas. Em todas as amostras, a decomposição foi incompleta, restando um resíduo sólido, o qual foi também coletado juntamente com a solução e transferido para o frasco de polipropileno. A mistura foi posteriormente centrifugada por 10 min (2800 rpm) para separar o resíduo sólido. Posteriormente, foram adicionados 6 mL de HNO₃ concentrado a cada frasco contendo o resíduo sólido e a mistura foi transferida para um béquer de 50 mL, que foi depois aquecida em chapa elétrica a 300 °C até a evaporação total do ácido. Após essa etapa, o béquer contendo a mistura foi colocado em um forno mufla para calcinação do resíduo. As temperaturas e tempos de aquecimento da mufla foram testados

previamente, e os valores nos quais obteve-se o melhor resultado está apresentado na Tabela 2.

Após esse procedimento de queima, foram adicionados 6 mL de HNO₃ 5% (v/v) ao resíduo contido no béquer, que foi colocado em chapa elétrica a aproximadamente 250 °C por 12 horas. Após a solubilização do resíduo, a solução resultante foi transferida para frasco de polipropileno e o volume aferido a 25 mL com HNO₃ 5% (v/v). Apenas os elementos majoritários foram investigados na solução resultante da calcinação desse resíduo, e a massa encontrada foi somada com aquela encontrada no sobrenadante antes da centrifugação, resultante da primeira decomposição. Para todos os casos, diluições apropriadas das soluções foram feitas para determinação das concentrações dos elementos de interesse por ICP OES.

Tabela 2: Programa de aquecimento do forno mufla para a calcinação do resíduo de decomposição de pilhas com água régia.

<i>Temperatura</i>	<i>Tempo de aquecimento, min</i>
0 a 200 °C	30
200 °C	20
200 °C a 400 °C	30
400 °C	20
400 °C a 600 °C	60
600 °C	120

As pilhas botão foram analisadas inteiras, sem nenhum tratamento mecânico prévio. Foram analisadas pilhas com massas variando entre 0,3 a 0,9 g, e no caso da massa ser maior, a pilha foi cortada em 2 ou 4 partes. Para compor as amostras, 3 pilhas foram pesadas separadamente e cada uma foi tratada como uma replicata.

No caso das amostras de pilhas botão, foram inicialmente testados três métodos de decomposição, variando-se a quantidade de reagentes e o tipo de sistema (aberto ou fechado). Para cada um dos métodos descritos a seguir, foram decompostas 3 amostras em triplicata, de tamanhos diferentes com massas aproximadas de 0,3, 0,5 e 0,8 grama, sendo todas as pilhas do mesmo tipo (zinco-ar), mas possivelmente de lotes diferentes.

No primeiro método de decomposição em sistema aberto (método A), as replicatas das pilhas pesadas foram transferidas para copos béquer, aos quais foram adicionados inicialmente 8 mL de água régia. Os copos contendo as amostras, juntamente com os três brancos, foram imediatamente colocados sobre chapa elétrica, onde permaneceram sob

aquecimento por 8 horas a 70 °C. Após 5 horas de aquecimento, foram adicionados 3 mL de HNO₃ concentrado, seguindo-se o aquecimento por mais 3 horas. Ao final desse período, as soluções resultantes foram transferidas para frascos de polipropileno e seus volumes elevados a 50 mL com água ultra-pura.

No segundo método de decomposição, também em sistema aberto (método B), foram adicionados 8 mL de água régia em cada béquer contendo a amostra. Os béqueres foram tampados e a amostra permaneceu durante uma noite em contato com a mistura ácida. Após esse período, os copos foram colocados em chapa elétrica e a mistura mantida sob aquecimento por 6 horas a 70 °C. Depois de resfriadas, as soluções resultantes foram transferidas para frascos de polipropileno e seus volumes elevados a 50 mL com água ultra-pura.

No terceiro método de decomposição, este em sistema fechado (método C), as triplicatas pesadas foram transferidas para frascos de PTFE, aos quais foram adicionados 6 mL de água régia, incluindo três provas em branco. Os frascos foram parcialmente fechados e a mistura deixada em contato com a água régia por uma noite. Após esse período, os frascos foram fechados e colocados em bloco metálico, onde a mistura permaneceu sob aquecimento por 5 horas, sendo que na primeira hora a temperatura foi 100 °C e nas 4 horas restantes a temperatura foi 150 °C. Depois de resfriadas, as soluções obtidas foram transferidas para frascos de polipropileno graduados e seus volumes elevados a 50 mL com água ultra-pura. O resumo dos três procedimentos avaliados é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Condições de decomposição de pilhas botão do tipo zinco-ar.

<i>Método</i>	<i>Sistema/ aquecimento</i>	<i>Volume de ácido</i>	<i>Tempo de contato, h</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Tempo de digestão, h</i>
A	Aberto em chapa elétrica	8 mL de água régia + 3 mL HNO ₃	-	70 °C	8
B	Aberto em chapa elétrica	8 mL de água régia	16	65 - 70 °C	6
C	Fechado em bloco metálico	6 mL de água régia	16	100 °C 150 °C	1 4

Em virtude dos resultados obtidos, foi escolhida a metodologia C por causa da melhor decomposição das amostras, uma vez que foi observado pouco ou nenhum resíduo sólido, ou partículas não decompostas nas soluções resultantes. Foi observado apenas um disco separador, já reportado na literatura,³¹ comum a todas as pilhas botão. Nas soluções obtidas mediante os métodos A e B foi observada grande quantidade de resíduo sólido, e este

foi maior à medida que a massa de amostra aumentou. Para algumas amostras foi até necessário aguardar a decantação do resíduo antes de prosseguir com as diluições. A fim de preservar o sistema de introdução da amostra no plasma de possíveis danos, garantir resultados exatos e minimizar interferência da matriz nas determinações, o método C foi adotado para as demais amostras de pilha botão.

O trabalho foi integralmente realizado no Instituto de Química da UFRGS, com exceção de algumas determinações feitas por ICP-MS (no Setor de Química Industrial e Ambiental da UFSM) para comprovação de resultados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA

Na Tabela 4 são mostradas as concentrações encontradas em pilhas botão do tipo zinco-ar de diferentes tamanhos analisadas mediante três métodos diferentes de decomposição. Os resultados foram semelhantes em alguns casos, contudo não foram suficientes para a escolha do método de decomposição, devido à variabilidade entre as pilhas, (possivelmente de diferentes lotes). São observados teores mais altos de Hg nas pilhas decompostas mediante os métodos A e B, ambos empregando sistema aberto. Esperava-se o contrário pelo fato de os métodos A e B envolverem sistema aberto, considerando-se as possíveis perdas por volatilização do analito. Pode-se observar ainda que as concentrações de Hg encontradas são dissimilares entre as amostras, enquanto que para o método C não é observada uma grande variação, assim como para outros elementos. Entretanto, isto não foi decisivo para a escolha do método C, uma vez que o Hg está presente nessas pilhas para proteger o ânodo (Zn) da corrosão, o que significa que a quantidade presente pode realmente variar de uma pilha para outra. Dessa mesma forma, as quantidades de Pb e Cd também podem variar, pois cumprem a mesma função no ânodo, bem como a de As, uma vez que este elemento é contaminante do Zn. De acordo com o que foi exposto no item 3.5, não foram observadas quantidades significativas de resíduo (material não decomposto) nas soluções obtidas pelo método C, motivo pelo qual este foi escolhido para a decomposição das demais pilhas. Em todas as amostras testadas (referidas na Tabela 4) Be, Cd, Li e Tl não foram detectados, cujos limites de detecção foram 0,480, 1,59, 0,597 e 21,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 4: Concentrações dos elementos determinados pelos diferentes métodos de decomposição das pilhas botão do tipo zinco-ar. Os valores mostrados são a média e o desvio padrão de três determinações (uma pilha botão para cada determinação). LD: limite de detecção; os limites de detecção de Cr e Pb foram 1,40 e 21,3 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

<i>Método</i>	<i>As, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Co, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Cr, %</i>	<i>Hg, %</i>	<i>Mn, %</i>	<i>Ni, %</i>	<i>Pb, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Zn, %</i>
A (0,3 g)	3,25 ± 0,29	185 ± 22	1,45 ± 0,25	0,338 ± 0,045	2,07 ± 0,91	3,66 ± 1,22	25,8 ± 13,8	6,53 ± 0,49
A (0,5 g)	2,96 ± 0,03	194 ± 3	3,65 ± 0,01	1,11 ± 0,01	0,476 ± 0,046	4,83 ± 0,22	123 ± 7	28,8 ± 1,2
A (0,8 g)	1,11 ± 0,07	128 ± 27	< LD	1,02 ± 0,04	0,397 ± 0,033	3,53 ± 0,09	145 ± 4	32,8 ± 1,8
B (0,3 g)	2,03 ± 0,01	195 ± 4	< LD	0,799 ± 0,039	0,170 ± 0,006	4,41 ± 0,14	134 ± 6	28,1 ± 0,3
B (0,5 g)	1,87 ± 0,27	195 ± 8	< LD	1,23 ± 0,02	0,487 ± 0,005	4,65 ± 0,07	124 ± 1	27,2 ± 0,5
B (0,8 g)	0,572 ± 0,214	157 ± 4	< LD	1,07 ± 0,10	0,122 ± 0,004	2,77 ± 0,09	139 ± 2	32,0 ± 1,5
C (0,3 g)	2,74 ± 0,19	225 ± 18	2,32 ± 0,35	0,625 ± 0,001	0,484 ± 0,018	6,16 ± 0,41	163 ± 3	32,0 ± 0,5
C (0,5 g)	2,50 ± 0,09	252 ± 100	1,33 ± 0,03	0,730 ± 0,010	0,182 ± 0,012	4,84 ± 0,24	167 ± 6	42,6 ± 0,9
C (0,8 g)	2,77 ± 0,54	151 ± 14	1,22 ± 0,03	0,830 ± 0,199	0,155 ± 0,005	4,00 ± 0,18	157 ± 7	44,4 ± 1,2

5.2 INTERFERÊNCIAS

Em muitas amostras de pilhas cilíndricas foi observado material insolúvel, após a digestão ácida. Conforme relatado na literatura,^{30,39} este resíduo corresponde ao carbono, presente no cátodo das pilhas em estudo. A presença dessas partículas pode causar problemas no espectrômetro, razão pela qual foi utilizado um nebulizador para soluções contendo alto teor de sólidos dissolvidos ou dispersos para introduzir a amostra no plasma.

Por se tratar de uma matriz muito complexa, é esperado que haja efeitos de matriz e assim causar interferências que aumentam ou diminuem o sinal do analito por supressão, alterações das condições de nebulização e de excitação no plasma.³⁵ A fim de amenizar ou corrigir essas interferências, as amostras foram diluídas ao máximo, dependendo da concentração do elemento a ser determinado.

Outro problema comum em determinações com matrizes complexas, como é o caso das pilhas analisadas, é a interferência espectral, que é a coincidência de linhas de emissão, tanto iônica como atômicas. A interferência espectral é uma das principais causas de erros nas medições por ICP OES, e ocorre quando outras espécies presentes na matriz apresentam linhas espectrais muito próximas ou coincidentes com a do analito. Esse problema pode ser contornado selecionando-se uma linha alternativa que não sofra interferência e que tenha sensibilidade suficiente, o que foi buscado no presente trabalho.

O limite de detecção (LD) correspondente à linha de emissão mais sensível do Tl (190,801 nm), e recomendada pelo fabricante do espectrômetro, foi muito alto ($101 \mu\text{g g}^{-1}$) e, com exceção das pilhas botão à base de lítio, todos os resultados ficaram abaixo do LD. Foram realizados testes utilizando as duas linhas seguintes, por ordem de sensibilidade, mas observou-se que a segunda linha mais sensível do Tl coincide com a linha de emissão do titânio (276,787 nm), enquanto que a terceira linha não foi sensível o suficiente para a detecção, apesar de não sofrer interferência de outros elementos. Devido a essas interferências, em muitas amostras não foi possível detectar o Tl, somente nos casos em que a concentração do elemento era mais alta na amostra.

5.3 TESTES DE RECUPERAÇÃO

Para verificar a exatidão dos resultados das análises, materiais de referência certificados (CRM), que contém a mesma matriz das amostras, devem ser decompostos e analisados nas mesmas condições dessas. Entretanto, nem sempre isso é possível, uma vez que não há CRMs para todas as matrizes envolvidas e, além disso, o laboratório não dispunha de nenhuma matriz semelhante, como zinco puro, por exemplo. Para contornar esse problema, quantidades conhecidas dos analitos foram adicionadas em três amostras de pilhas botão, cada uma decomposta por um método distinto, e em uma amostra de pilha cilíndrica, para verificar as taxas de recuperação, a fim de avaliar a interferência da matriz. Na Tabela 5 podem ser vistos os resultados obtidos. Para o cálculo foi considerada a quantidade de analito adicionada (concentração desejada em $\mu\text{g L}^{-1}$), o volume inicial da solução da amostra, o fator de diluição (50 vezes em todas as amostras) e a massa média de cada triplicata (em torno de 0,3 g). Os testes de recuperação foram realizados apenas para os elementos controlados pelo CONAMA, e para as amostras de pilha botão o teste de recuperação de Hg não foi feito, devido à alta concentração do elemento na amostra e a necessidade de altas diluições, o que elimina o efeito da matriz. Além disso, para a determinação de Hg nestas pilhas foi usado nebulizador pneumático (GemCone[®]) para introduzir a amostra no plasma, diferentemente das pilhas cilíndricas, para as quais foi utilizada a geração de vapor frio. De acordo com a Tabela 5, somente a recuperação de Hg não foi satisfatória. Para uma avaliação mais rigorosa, faz-se necessário um estudo mais detalhado sobre as interferências da matriz na determinação de Hg e dos outros elementos investigados (além do Cd e do Pb), o que será feito em futuros trabalhos.

Tabela 5: Resultados do teste de recuperação para os diferentes métodos de decomposição das amostras de pilhas botão do tipo zinco-ar e em amostra de pilha cilíndrica; LD: limite de detecção.

<i>Método</i>	<i>Analito</i>	<i>Presente na amostra, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Adicionado, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Valor encontrado, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Recuperação, %</i>
A	Cd	< LD	66,4	60,2	91
	Pb	25,8	66,4	96,3	104
B	Cd	< LD	79,5	70,4	89
	Pb	134	79,5	228	107
C	Cd	< LD	77,5	68,1	88
	Pb	163	77,5	230	95
Pilha Cilíndrica	Cd	< LD	160	158	99
	Hg	< LD	160	116	73
	Pb	< LD	160	175	109

5.4 ANÁLISE DAS PILHAS BOTÃO

Os resultados obtidos para as amostras de pilhas botão estão mostrados na Tabela 6. As pilhas 1 a 3 têm massa em torno de 0,3 g; as 4 e 5 aproximadamente 0,5 g, e as pilhas 6 a 8 tem massa em torno de 0,8 g, todas pilhas do tipo zinco-ar, mas provenientes de diferentes fontes. As demais pilhas têm massa entre 0,3 e 0,9 g. Em todas as pilhas analisadas a concentração de Be ficou abaixo do limite de detecção, e apenas na pilha 11 (alcalina) foi detectado Cd, cuja concentração encontrada foi $4,07 \pm 0,12 \mu\text{g g}^{-1}$, ou seja, 0,0004% (m/m), inferior ao limite máximo estabelecido pelo CONAMA, que é 0,002% (m/m). Considerando-se o limite de detecção do Cd ($1,59 \mu\text{g g}^{-1}$, ou 0,00012%), pode-se afirmar que o conteúdo deste metal nas demais pilhas botão é no mínimo 16 vezes mais baixo do que o valor máximo permitido.

Pequenas diferenças podem ser observadas entre as pilhas alcalinas, com relação às concentrações encontradas para alguns elementos, como é o caso do Pb, Tl, Hg e As. A principal diferença é com relação à pilha 13. Alguns dos elementos foram encontrados em concentrações muito inferiores nessa pilha, como, por exemplo, Zn, Pb, Tl e Mn. O mesmo se observa em relação à pilha 3, onde as concentrações de Zn, Pb, Ni, Hg e Co são também inferiores às encontradas nas demais pilhas zinco-ar. Ainda em relação a essa pilha, nota-se um valor de Mn muito acima do encontrado nas pilhas do mesmo tipo. Essas diferenças podem ser devidas à qualidade das pilhas comercializadas, uso da pilha e/ou possível perda de massa durante a decomposição (no caso das pilhas 3 e 13), ou contaminação, no caso do Mn na pilha 3. Pelas quantidades de Mn e Li encontradas, as pilhas 9 e 10 são do tipo Li-MnO₂. Em relação a essas pilhas, nota-se que foi o único tipo de pilha em que foi encontrado Li, ao mesmo tempo em que não foram encontrados Hg e Zn, o que está de acordo com o esperado,

pois se tratando de ânodo de Li, o Zn não é utilizado, bem como Hg e Pb, uma vez que em outras pilhas estes elementos são adicionados ao ânodo de Zn para evitar a corrosão. A concentração de Tl encontrada nessas pilhas foi relativamente alta, sendo que a presença deste elemento em pilhas de Li já foi relatada na literatura.³⁴ Observa-se ainda que o conteúdo de As encontrado foi também maior nestas pilhas, o que provavelmente está relacionado ao fato do As ocorrer naturalmente associado ao Tl.¹¹ Como pode ser visto nas demais pilhas em que Tl foi encontrado (alcalinas), a concentração de As é maior do que nas pilhas nas quais esse elemento não foi detectado.

Afim de melhor comparar e avaliar os resultados com respeito aos elementos controlados pelo CONAMA, nas Figuras 3 e 4 são mostradas as concentrações de Pb e Hg, respectivamente, encontradas nas amostras de pilhas botão. Vale lembrar que o Cd não foi detectado nas pilhas analisadas. Observa-se que tanto para o Pb quanto para o Hg, as concentrações determinadas estão muito abaixo do nível máximo permitido. Esses valores estão de acordo com o que foi reportado por Richter *et al.*³¹ No estudo realizado por estes autores, foram encontradas concentrações de Pb entre 0,015 e 0,026%, e de Hg entre 0,75 e 2,2% de Hg. Conforme esperado, o Hg foi encontrado nas pilhas botão do tipo alcalina e Zn-ar,⁷ e não naquelas no tipo Li-Mn (amostras 9 e 10), conforme já discutido anteriormente. Pode-se observar ainda nas Figuras 3 e 4, exceto para a pilha 3, que as concentrações de Pb e Hg são maiores nas pilhas do tipo Zn-ar (amostras 1 a 8) do que nas alcalinas (amostras 11 a 15).

Tabela 6: Concentrações de elementos em pilhas botão. Os valores mostrados são a média e o desvio padrão de três determinações (três pilhas botão do mesmo tipo). Os limites de detecção de Co, Cr, Hg, Li, Pb, Tl e Zn foram 1,49; 1,40; 27,8; 0,597; 21,3; 21,2 e 1,25 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

<i>Pilhas botão</i>	<i>As, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Co, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Cr, %</i>	<i>Hg, %</i>	<i>Li, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>
Zinco-ar (1)	2,74 ± 0,19	225 ± 18	2,32 ± 0,35	0,625 ± 0,001	1,62 ± 0,55
Zinco-ar (2)	0,757 ± 0,227	202 ± 21	3,59 ± 0,01	1,05 ± 0,05	< LD
Zinco-ar (3)	1,76 ± 2,12	17,1 ± 0,1	< LD	0,309 ± 0,005	< LD
Zinco-ar (4)	2,50 ± 0,09	252 ± 100	1,33 ± 0,03	0,730 ± 0,010	< LD
Zinco-ar (5)	1,68 ± 0,49	187 ± 4	3,39 ± 0,16	1,07 ± 0,06	< LD
Zinco-ar (6)	2,77 ± 0,54	151 ± 14	1,22 ± 0,03	0,830 ± 0,199	0,635 ± 0,268
Zinco-ar (7)	1,05 ± 0,07	17,7 ± 1,1	2,98 ± 0,10	0,827 ± 0,050	< LD
Zinco-ar (8)	1,30 ± 0,42	144 ± 7	1,19 ± 0,04	0,791 ± 0,007	< LD
Lítio (9)	7,89 ± 0,06	55,0 ± 2,0	6,18 ± 0,35	< LD	1,34 ± 0,04 ^a
Lítio (10)	6,59 ± 0,27	637 ± 2	7,82 ± 0,21	< LD	1,12 ± 0,01 ^a
Alcalina (11)	3,51 ± 0,27	< LD	< LD	0,216 ± 0,009	< LD
Alcalina (12)	3,05 ± 0,19	274 ± 2	2,06 ± 0,02	0,353 ± 0,002	< LD
Alcalina (13)	4,97 ± 0,33	136 ± 11	1,26 ± 0,05	0,355 ± 0,007	< LD
Alcalina (14)	4,36 ± 0,09	< LD	0,200 ± 0,282	0,361 ± 0,003	< LD
Alcalina (15)	4,53 ± 0,16	< LD	0,093 ± 0,044	0,224 ± 0,014	4,90 ± 0,40
	<i>Mn, %</i>	<i>Ni, %</i>	<i>Pb, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Tl, %</i>	<i>Zn, %</i>
Zinco-ar (1)	0,484 ± 0,018	6,16 ± 0,41	163 ± 3	< LD	32,0 ± 0,5
Zinco-ar (2)	0,408 ± 0,002	4,33 ± 0,05	114 ± 11	< LD	25,8 ± 0,8
Zinco-ar (3)	10,1 ± 0,1	0,474 ± 0,034	< LD	< LD	4,66 ± 0,23
Zinco-ar (4)	0,182 ± 0,012	4,84 ± 0,24	167 ± 6	< LD	42,6 ± 0,9
Zinco-ar (5)	0,478 ± 0,014	4,68 ± 0,12	134 ± 6	< LD	27,7 ± 0,9
Zinco-ar (6)	0,155 ± 0,005	4,00 ± 0,18	157 ± 7	< LD	44,4 ± 1,2
Zinco-ar (7)	0,066 ± 0,009	1,34 ± 0,01	148 ± 3	< LD	32,6 ± 1,0
Zinco-ar (8)	0,141 ± 0,001	2,82 ± 0,16	141 ± 3	< LD	31,4 ± 1,2
Lítio (9)	19,8 ± 0,4	0,532 ± 0,040	< LD	0,158 ± 0,007	< LD
Lítio (10)	11,2 ± 0,1	3,27 ± 0,03	< LD	0,070 ± 0,001	< LD
Alcalina (11)	17,0 ± 0,2	0,685 ± 0,023	52,8 ± 3,6	0,125 ± 0,003	8,73 ± 0,22
Alcalina (12)	12,1 ± 0,2	4,79 ± 0,09	< LD	0,089 ± 0,004	4,32 ± 0,04
Alcalina (13)	2,84 ± 0,03	3,48 ± 0,10	< LD	< LD	0,842 ± 0,080
Alcalina (14)	14,6 ± 0,3	0,500 ± 0,028	40,3 ± 3,0	0,101 ± 0,002	5,74 ± 0,29
Alcalina (15)	17,0 ± 0,6	0,572 ± 0,104	40,7 ± 2,4	0,127 ± 0,001	6,54 ± 0,21

^a: concentração em % (m/m)

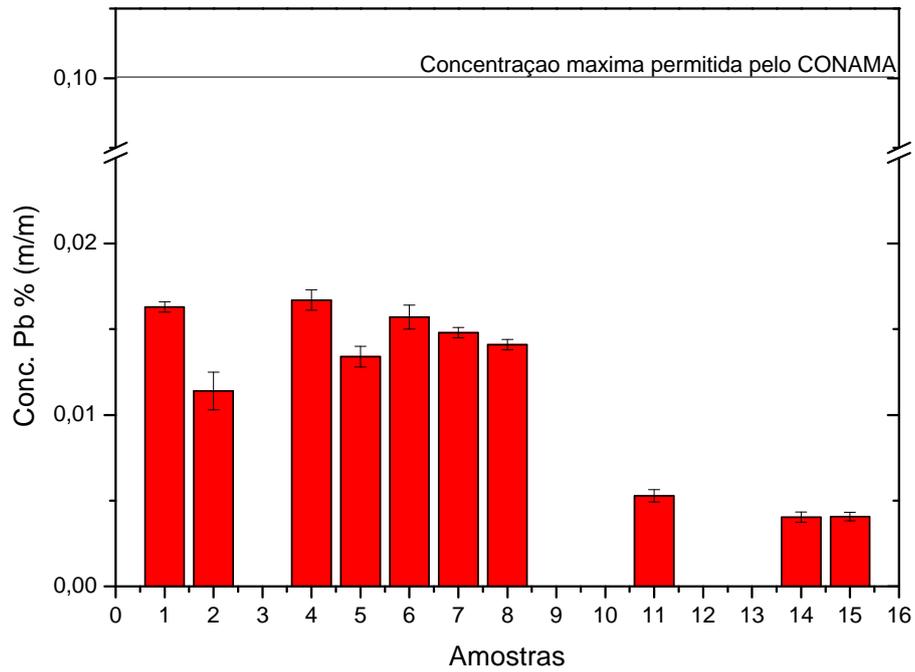


Figura 3: Concentração de Pb nas amostras de pilhas botão e comparação com o valor máximo permitido pelo CONAMA.

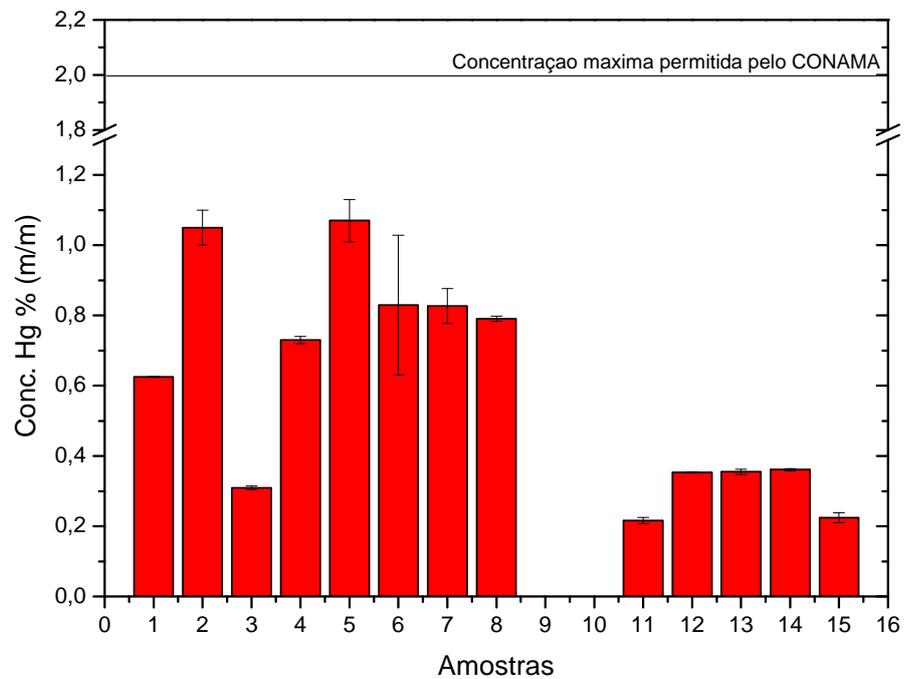


Figura 4: Concentração de Hg nas amostras de pilhas botão e comparação com o valor máximo permitido pelo CONAMA.

5.5 ANÁLISE DAS PILHAS CILÍNDRICAS

Os resultados obtidos nas amostras de pilhas cilíndricas estão mostrados na Tabela 7. Cada uma tem massa aproximadamente igual a 0,3 g. Em todas as amostras, as determinações de Cd, Hg, Pb e Tl ficaram abaixo do limite de detecção. O Be só foi detectado nas pilhas 16, 17 e 18, e as respectivas concentrações e os desvios padrão foram $2,63 \pm 0,16$; $2,38 \pm 0,04$ e $2,17 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$.

Tendo em vista que não foi possível determinar a concentração de Cd, Hg e Pb (elementos controlados pelo CONAMA) nas pilhas cilíndricas, para fins de comprovação dos resultados obtidos por ICP OES, foi realizada análise por ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado), uma vez que esta é uma técnica mais sensível e que proporciona menores LDs. As análises foram realizadas em laboratório externo à UFRGS. De acordo com essa técnica, os LDs de Cd e Hg foram 0,00001%, e o do Pb foi 0,00005%, todos em fração mássica. Foi detectado Hg apenas na amostra 1 de pilha alcalina (Tabela 7), cuja concentração foi 1,07% (m/m). Este valor está acima do limite estabelecido pelo CONAMA para este tipo de pilha. O Pb foi detectado em duas amostras de pilhas de lítio (17 e 18 na Tabela 7), mas a concentração, que foi 0,0002% (m/m) em ambas as amostras, é cerca de 500 vezes mais baixa do que o valor especificado na legislação vigente, a saber, 0,10% (m/m) de Pb.

O Cd não foi detectado em pilhas cilíndricas dos tipos alcalinas e Zn-carbono, e isto está de acordo com o que foi reportado por Recknagel *et al.*³⁰ Os autores também encontraram concentrações de Hg e Pb inferiores aos limites permitidos pela *Battery Ordinance*,²⁸ da Alemanha. Contudo, o valor de controle estabelecido por essa lei é superior para o Pb, cujo limite é de 0,4% (m/m). Os autores encontraram concentrações deste elemento na faixa de 0,022 a 0,191% (m/m), que está abaixo do limite estabelecido pela Alemanha, mas acima do valor estabelecido no Brasil, significando que pilhas importadas podem conter teores de Pb acima do que a lei brasileira permite.

Novamente, nas pilhas de Li não foi encontrado Zn, e apenas nas pilhas de Li-MnO₂ foi encontrado Mn, indicando que as pilhas 17 e 18 provavelmente empregam outros materiais como cátodo. Ainda nessas pilhas foram encontradas as maiores concentrações de As, entretanto não foi possível determinar Tl devido às interferências associadas a esse elemento, conforme anteriormente discutido.

Tabela 7: Concentrações de elementos em pilhas cilíndricas. Os valores mostrados são a média e o desvio padrão de três determinações (análise em triplicata) LD: limite de detecção; os limites de detecção de As, Co, Li, Mn, Ni e Zn foram 0,101; 1,49; 0,597; 0,350; 5,55 e 1,25 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

<i>Pilha</i>	<i>As, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Co, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Li, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Mn, % (m/m)</i>	<i>Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Zn, % (m/m)</i>
Alcalina (1)	< LD	< LD	9,27 \pm 2,49	32,1 \pm 0,7	57,2 \pm 10,6	18,1 \pm 0,6
Alcalina (2)	< LD	< LD	5,39 \pm 0,23	31,9 \pm 0,3	209 \pm 8	17,5 \pm 0,5
Alcalina (3)	< LD	< LD	< LD	33,3 \pm 0,6	45,8 \pm 0,3	18,0 \pm 0,6
Alcalina (4)	< LD	11,4 \pm 1,9	2,40 \pm 0,34	30,5 \pm 0,1	34,3 \pm 1,2	18,4 \pm 0,2
Alcalina (5)	< LD	23,1 \pm 1,1	2,81 \pm 0,15	34,3 \pm 0,2	95,7 \pm 8,7	16,3 \pm 0,6
Alcalina (6)	< LD	33,1 \pm 0,5	6,50 \pm 0,14	32,0 \pm 0,2	107 \pm 2	15,0 \pm 0,6
Alcalina (7)	6,96 \pm 0,36	120 \pm 2	9,21 \pm 0,23	28,2 \pm 0,7	329 \pm 4	3,44 \pm 0,02
Alcalina (8)	4,81 \pm 0,55	84,2 \pm 2,0	7,22 \pm 0,20	28,3 \pm 0,1	258 \pm 6	3,48 \pm 0,03
Alcalina (9)	1,64 \pm 0,05	35,1 \pm 0,8	4,88 \pm 0,08	32,9 \pm 0,6	96,4 \pm 3,2	4,75 \pm 0,06
Alcalina (10)	< LD	5,80 \pm 1,97	3,18 \pm 0,25	33,4 \pm 0,8	245 \pm 1	17,5 \pm 0,2
Alcalina (11)	< LD	16,4 \pm 0,5	13,7 \pm 0,3	34,5 \pm 0,1	94,7 \pm 1,9	18,4 \pm 0,1
Alcalina (12)	< LD	17,2 \pm 1,4	21,5 \pm 1,3	29,9 \pm 0,3	69,6 \pm 5,9	2,60 \pm 0,15
Alcalina (13)	< LD	4,28 \pm 0,23	5,17 \pm 0,24	31,5 \pm 0,1	< LD	2,54 \pm 0,05
Alcalina (14)	< LD	15,0 \pm 1,2	4,68 \pm 0,06	32,3 \pm 0,4	56,7 \pm 4,2	2,46 \pm 0,23
Alcalina (15)	< LD	< LD	< LD	29,8 \pm 0,3	14,3 \pm 10,6	17,0 \pm 0,2
Zn-carbono (16)	< LD	37,5 \pm 0,8	13,0 \pm 0,4	26,7 \pm 0,3	68,8 \pm 0,4	3,59 \pm 0,08
Lítio (17)	106 \pm 7	486 \pm 9	3,34 \pm 0,02 ^a	< LD	1462 \pm 9	< LD
Lítio (18)	102 \pm 10	170 \pm 2	2,34 \pm 0,04 ^a	< LD	17,9 \pm 2,1	< LD
Lítio-MnO ₂ (19)	< LD	2,04 \pm 0,01	3,67 \pm 0,07 ^a	40,7 \pm 0,9	< LD	< LD
NiMH (20)	< LD	5,44 \pm 0,24 ^a	505 \pm 32	1,17 \pm 0,06	46,7 \pm 0,8 ^a	0,186 \pm 0,018
NiMH (21)	< LD	4,67 \pm 0,29 ^a	521 \pm 48	1,21 \pm 0,13	42,7 \pm 1,0 ^a	0,110 \pm 0,016

^a: concentração em % (m/m)

Comparando-se os resultados obtidos para pilhas botão (Tabela 6) e para pilhas alcalinas cilíndricas (Tabela 7), pode-se observar que nas últimas as concentrações encontradas foram muito mais similares entre os mesmos tipos de pilhas do que para as pilhas botão. No caso das pilhas botão, para cada triplicata foi utilizada uma unidade diferente de pilha, o que significa que cada amostra é a média de 3 pilhas diferentes. Obviamente, essas pilhas não são homogêneas no que diz respeito às quantidades de alguns elementos, principalmente aqueles que não estão envolvidos diretamente na reação eletrolítica. Isso resultou em maiores desvios padrão quando comparados com os das pilhas cilíndricas. E quando se comparam amostras de pilha botão entre si (do mesmo tipo, mas de diferentes fontes) a variação é ainda maior. No caso das pilhas cilíndricas se observam desvios padrão

menores, indicando maior homogeneidade entre as triplicatas, e maior similaridade entre as pilhas, o que indica um controle maior na fabricação de pilhas com essa forma do que nas de forma botão. Entretanto, foi assumido que as alíquotas pesadas para compor as triplicatas das pilhas cilíndricas fossem homogêneas em relação ao conteúdo dos elementos analisados. Essa suposição não foi analiticamente verificada, portanto os resultados apresentados possuem uma incerteza que não foi estimada.

6. CONCLUSÕES

O procedimento para a determinação dos metais e metalóides descrito possibilitou a decomposição de pilhas botão em uma única etapa, sem nenhum pré-tratamento mecânico, apenas a divisão em 2 ou 4 partes para casos em que a pilha era muito grande para a decomposição completa. O método de análise por ICP OES foi adequado para a determinação dos elementos de interesse. A boa sensibilidade proporcionada pelo uso da vista axial do plasma permitiu que as soluções contendo as amostras fossem diluídas para que diminuísse o efeito de matriz. O estudo mostrou que as pilhas botão dos tipos Zn-ar, alcalinas e Li-MnO₂ geralmente estão de acordo com os níveis máximos de Hg, Pb e Cd permitidos pela resolução 401/2008 do CONAMA, e especialmente para os dois últimos elementos as concentrações encontradas estão muito abaixo do limite estabelecido.

Apesar de ser realizado em mais de uma etapa, o procedimento de decomposição adotado para as pilhas cilíndricas constitui uma ótima alternativa para a análise dessas amostras em relação ao teor de metais e metalóides, por se tratar de um método relativamente barato e que não requer equipamentos muito sofisticados. O estudo mostrou que em nenhuma das amostras foram encontradas concentrações de Pb e Cd superiores aos níveis máximos estabelecidos pelo CONAMA. Por outro lado, pilhas cilíndricas podem conter teor de Hg superior ao limite estabelecido pela lei brasileira.

Como pôde ser visto, as pilhas comercializadas no país podem conter elementos tóxicos em alta concentração, como é o caso do Tl e do Hg em pilhas botão, que apesar de estarem de acordo com o que prevê a lei, ainda assim representam um sério risco ao meio ambiente se descartadas incorretamente. Além de metais e metalóides que causam danos à saúde e ao ambiente, as pilhas podem conter teores apreciáveis de alguns elementos de interesse econômico, como é o caso do Co e do Li. Considerando-se todos esses fatores, a reciclagem de pilhas e baterias é de extrema importância, tanto para minimizar impactos ambientais como para a reutilização de matéria prima.

Em conformidade com a Resolução do CONAMA, a destinação final mais apropriada para pilhas e baterias usadas que contém teores de Cd, Hg e Pb acima dos níveis permitidos, e para todas as pilhas do tipo Ni-Cd, óxido de Hg e Pb-ácido, devem ser os estabelecimentos que as comercializam, bem como a rede de assistência técnica autorizada pelos fabricantes e importadores, ou ainda podem ser encaminhadas a empresas recicladoras licenciadas. Estas serão responsáveis pelos procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequado para estes produtos.

7. REFERÊNCIAS

- [1] TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C. *Quím. Nova na Escola*. **2000**, 11, 35-39.
- [2] <<http://fisica.cdcc.usp.br/Cientistas/AlessandroVolta.html>>, acessado em 06/11/2010.
- [3] CHAGAS, A.P. *Quím. Nova*. **2000**, 23, 3, 427-429.
- [4] ATKINS, P. W. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, **2006**.
- [5] BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. *Quím. Nova na Escola*. **2000**, 11, 3-9.
- [6] <<http://www.duracell.pt>>, acessado em 14/11/2010.
- [7] LINDEN, D.; REDDY, T. B. *Handbook of batteries*. 3ed. New York: McGraw-Hill, **2002**.
- [8] <<http://www.duracell.com.br>>, acessado em 08/11/2010.
- [9] AMBROSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. *Quím. Nova*. **2001**, 24, 2, 243-246.
- [10] LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*. 5ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, **1999**.
- [11] REIMANN, C.; CARITAT, P. *Chemical Elements in the Environment*. Germany: Springer, **1998**.
- [12] United States Environmental Protection Agency (USEPA), <<http://www.epa.gov/lawsregs/laws/cercla.html>>, acessado em 14/11/2010.
- [13] BENAVIDES, M. P.; GALLEGOS, S. M.; TOMARO, M. L. *Braz. J. Plant Physiol.* **2005**, 17, 1, 21-34.
- [14] United Nations Environment Programme: Draft final review of scientific information on cadmium. Disponível em <<http://www.chem.unep.ch/>>, acessado em 19/09/2010.
- [15] United Nations Environment Programme: Draft final review of scientific information on lead. Disponível em <<http://www.chem.unep.ch/>>, acessado em 19/09/2010.
- [16] Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica <<http://www.abinee.org.br/>>, acessado em 20/09/2010.
- [17] POSTA, J. et al. *Anal. Chim. Acta*. **1996**, 325, 3, 185-193.
- [18] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, **2003**.
- [19] SANTANA, E. Q. *Determinação de macroelementos, oligoelementos e contaminantes metálicos em própolis por espectrofotometria de absorção atômica em chama e em forno de grafite*. Araraquara, 2003. Tese de Doutorado em Ciências Farmacêuticas, UNESP.
- [20] National Electrical Manufacturers Association <<http://www.nema.org>>, acessado em 10/11/2010.

- [21] RASCIO, D. C. et al. *Quím. Nova*. **2010**, 33, 3, 730-733.
- [22] Instituto de Pesquisas Tecnológicas <<http://www.ipt.br>>, acessado em 25/07/2010.
- [23] SALGADO, A. L. et al. *J. of Power Sources*. **2003**, 115, 367-373.
- [24] ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. *J. of Power Sources*. **2006**, 157, 600-604.
- [25] SCHWABE, W. K.; MANSUR, M. B.; CRUZ, B. A. S. *Desenvolvimento de um processo para o tratamento de pilhas zinco-carbono e alcalinas...* 2007. Trabalho apresentado no 24. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, **2007**.
- [26] AGOURAKIS, D. C. et al. *Quím. Nova*. **2006**, 29, 5, 960-964.
- [27] European portable battery association <<http://www.epbaeurope.net/>>, acessado em 14/11/2010.
- [28] Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety <<http://www.bmu.de/english>>, acessado em 14/11/2010.
- [29] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9514/1986 Pilhas elétricas – Especificação.
- [30] RECKNAGEL, S.; RICHTER, A.; RICHTER, S. *Waste Management*. **2009**, 29, 1213-1217.
- [31] RICHTER, A.; RICHTER, S.; RECKNAGEL, S. *Waste Management*. **2008**, 28, 1493-1497.
- [32] Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 257/1999. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/conama/>>, acessado em 07/09/2010.
- [33] Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 401/2008. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/conama/>>, acessado em 07/09/2010.
- [34] REBHANDL, W. et al. *J. of Pediatric Surgery*. **2002**, 37, 1, 87-92.
- [35] PETRY, C. F. *Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES*. Porto Alegre, 2005. Dissertação de Mestrado em Química, UFRGS.
- [36] POZEBON, D. *Uso da Vaporização Eletrotérmica para a Introdução de Amostras no ICP-MS*. Florianópolis, 1998. Tese de Doutorado em Química, UFSC.
- [37] BENTLIN, F. R. S. et al. *Analytical Sciences*. **2007**, 23, 1097-1101.
- [38] DEPOI, F. S.; BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D. *Anal. Methods*. **2010**, 2, 180-185.
- [39] SILVA, C. N. da; AFONSO, J. C. *Quím. Nova*. **2008**, 31, 6, 1567-1572.

APÊNDICES

Soluções de calibração dos elementos determinados.

<i>Elemento</i>	<i>Faixa de concentração, $\mu\text{g L}^{-1}$</i>	<i>Equação de regressão linear</i>	<i>Coefficiente de correlação linear</i>
As	0,5 – 4,0	$y = 309,3x + 14,7$	0,999215
Be	20 – 100	$y = 21370x - 20685,6$	0,999673
Cd	20 – 100	$y = 664,1x - 458,2$	0,999819
Co	20 – 100	$y = 420,3x - 265,2$	0,999816
Cr	0,2 – 1,0*	$y = 501600x + 4194,7$	0,999874
Hg	10 – 30	$y = 7,982x + 1,5$	0,999636
Li	20 – 100	$y = 55240x - 86469,1$	0,998798
Mn	30 – 150	$y = 4352x - 1165,0$	0,999966
Ni	100 – 800	$y = 162,4x + 428,4$	0,999906
Pb	20 – 100	$y = 25,35x - 34,2$	0,999124
Tl	20 – 100	$y = 33,64x - 37,3$	0,999422
Zn	1,0 – 8,0*	$y = 570700x - 38577,7$	0,999745

* concentração em mg L^{-1} .

ANEXOS

Reação global nos eletrodos de pilhas primárias.

<i>Tipo de pilha</i>		<i>Reação global</i>
Zn-carbono	Eletrólito: cloreto de amônio	$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \rightarrow 2MnOOH + Zn(NH_3)_2Cl_2$
	Eletrólito: cloreto de zinco	$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O + ZnCl_2 \rightarrow 2MnOOH + 2Zn(OH)Cl$
Alcalina		$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnOOH + Zn(OH)_2$
Zinco-ar		$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$
Zn-óxido de prata		$Zn + Ag_2O \rightarrow 2Ag + ZnO$
Zn-óxido de mercúrio		$Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$
Lítio	Cátodo: SO ₂	$2Li + 2SO_2 \rightarrow 2Li_2S_2O_4$
	Cátodo: SOCl ₂	$4Li + 2SOCl_2 \rightarrow 4LiCl + S + SO_2$
	Cátodo: SO ₂ Cl ₂	$2Li + SO_2Cl_2 \rightarrow 2LiCl + SO_2$
	Cátodo: FeS ₂	$4Li + FeS_2 \rightarrow 2Li_2S + Fe$
	Cátodo: CuO	$2Li + CuO \rightarrow Li_2O + Cu$
	Cátodo: MnO ₂	$Li + Mn^{(IV)}O_2 \rightarrow Mn^{(III)}O_2(Li^+)$

Reação global nos eletrodos de pilhas secundárias.

<i>Tipo de pilha</i>	<i>Reação global</i>
Ni-Cd	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \Leftrightarrow Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2^*$
Ni-hidreto metálico	$MH + NiOOH \Leftrightarrow M - Ni(OH)_2^*$
Íons Li	$LiMO_2 + C \Leftrightarrow Li_xC + Li_{1-x}MO_2^{**}$
Pb-ácido	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \Leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O^*$

* reação direta: descarga

** reação direta: carga