

SÉRIE HISTÓRICA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE PILHAS ALCALINAS E ZINCO-CARBONO FABRICADAS ENTRE 1991 E 2009

Bruno Oliveira da Silva, Sílvio Carrielo Câmara e Júlio Carlos Afonso*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bl. A, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Reiner Neumann e Arnaldo Alcover Neto

Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, 21941-908 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 16/7/10; aceito em 30/11/10; publicado na web em 14/3/11

HISTORICAL SERIES OF CHEMICAL COMPOSITION OF ALKALINE AND ZINC-CARBON BATTERIES MANUFACTURED BETWEEN 1991 AND 2009. Mn, Zn, Fe, Cd, Pb and Hg were determined in Zn-C and alkaline batteries manufactured along almost 20 years. After samples disassembly the electroactive components were treated with aqua regia in bath ice for 24 h. Metals were analyzed by ICP-OES. Zn and Mn amounts did not vary significantly. Fe amount decreased, specially after 2000. Hg, Cd and Pb amounts dramatically decreased along time, being virtually absent in alkaline batteries manufactured after 2005. Pb still remains in Zn-C samples. Scanning electron microscopy of batteries manufactured in 1997 and 1998 showed the presence of Bi, In and Cr in the plastic/paper anode-cathode separator.

Keywords: batteries; chemical composition; heavy metals.

INTRODUÇÃO

Alessandro Volta (1745-1827), físico italiano, repetiu os experimentos de outro físico italiano, Luigi Galvani (1737-1798), concluindo que as contrações da perna de uma rã se deviam ao contato entre dois metais diferentes e que o tecido animal atuava como um sensor de eletricidade, detectando uma corrente de fraca intensidade.^{1,2} Volta detectou em um eletrômetro uma corrente elétrica ao pôr em contato lâminas de prata e zinco superpostas.² Em seguida, empilhou diversos discos desses metais, separados por um papelão umedecido com solução salina. Ele notou que as tensões elétricas se somavam, surgindo assim a primeira pilha elétrica.³ Volta aumentou a intensidade da corrente elétrica substituindo os discos de prata por discos de cobre.¹

A pilha de Volta teve papel central no desenvolvimento experimental e teórico da física e da química modernas, principalmente no campo da eletroquímica.⁴ Entretanto, a eficiência dessa pilha era limitada, devido ao fenômeno de polarização, resultante do surgimento de bolhas de gás (H_2) em torno dos discos de cobre, formando uma película não condutora sobre a superfície, reduzindo sua eficácia. Esse problema foi resolvido pelo químico John Daniell (1790-1845) em 1836, ao construir uma pilha com eletrodo de zinco mergulhado em uma solução de ácido sulfúrico diluído e um eletrodo de cobre em uma solução saturada de sulfato de cobre, sendo essas soluções separadas por uma ponte salina.⁵ Três anos depois, William Grove (1811-1896) substituiu o eletrodo de cobre da pilha de Daniell por platina circundada por um tubo poroso contendo ácido nítrico em seu interior.⁶

A evolução da pilha desde seus primeiros modelos até a situação atual se deu em um período de 200 anos. Ao longo desse tempo, alguns sistemas ganharam importância, seja por motivos históricos ou pelo uso consagrado em diversas aplicações no cotidiano.⁷

A pilha de Leclanché

Em 1866, George Leclanché (1839-1882) desenvolveu uma pilha que possuía uma placa de zinco (anodo), um bastão de grafite inserido em um tubo poroso contendo carbono em pó, dióxido de manganês (MnO_2) como agente despolarizante (catodo) e uma solução de cloreto de amônio (NH_4Cl) como eletrólito.^{2,5} Em 1886, Carl Gassner (1855-1942) aprimorou a pilha de Leclanché substituindo a solução de NH_4Cl por uma pasta eletrolítica e empregando zinco ao mesmo tempo como envoltório e anodo; surgia dessa forma a primeira pilha “seca” de uso único (pilha primária).⁵

A pilha de Leclanché representou um grande avanço na aplicabilidade das pilhas em aparelhos portáteis e se tornou extremamente popular. Nos Estados Unidos, primeiro grande mercado desse produto, por volta de 1900, a produção dessas pilhas alcançou 2 milhões de unidades, principalmente destinadas a lanternas elétricas. Desde então, houve dois períodos de crescimento rápido desse mercado: na década de 1920, com a popularização do rádio, e na segunda metade do século XX, com o crescente uso de equipamentos elétricos e eletroeletrônicos portáteis. No Brasil, a produção das pilhas de Leclanché teve início em 1951. Então, o mercado nacional restringia-se a poucos milhares de unidades anuais, basicamente para lanternas.^{7,8}

As versões atuais contêm um bastão de grafite inserido em uma mistura de MnO_2 e carbono em pó (catodo), imerso numa pasta úmida contendo NH_4Cl e/ou $ZnCl_2$ (eletrólito), contendo um pouco de MnO_2 , que atua como agente despolarizante. Esses componentes estão contidos em um recipiente cilíndrico de zinco que atua como anodo e suporte dos componentes internos.⁷⁻¹⁰ Esse recipiente é envolvido por um outro, de aço inoxidável.⁸ Um separador poroso de plástico ou papelão, inserido entre o ânodo e o cátodo, evita o contato elétrico entre eles.^{8,11}

Para melhorar suas propriedades mecânicas, chumbo e cádmio foram adicionados ao anodo de zinco.^{12,13} Mercúrio era também

*e-mail: julio@iq.ufrj.br

adicionado a ele (formando um amálgama), de forma a reduzir sua corrosão^{8,14,15} e evitar a geração de gases (H_2 essencialmente), que podem prejudicar o desempenho (devido à polarização) e a segurança da pilha (vazamento ou mesmo explosão).¹⁶ O mercúrio atua como um elemento passivo de inibição.¹⁶

As reações que ocorrem durante a descarga das pilhas Zn-C são complexas^{9,10,17,18} e alguns aspectos ainda não foram completamente elucidados.⁷ A voltagem obtida é +1,50 V a 25 °C.

O principal problema dessa pilha são as reações paralelas que ocorrem durante o armazenamento (antes de serem usadas) e no período sem uso entre distintas descargas, podendo levar a vazamentos⁷ (por isso, recomenda-se retirar a pilha do aparelho quando este não estiver em uso por longo período). Uma dessas reações é entre o anodo de zinco e o íon NH_4^+ , levando à corrosão do primeiro.¹⁰ As pilhas Zn-C estão hoje em declínio devido a algumas limitações:¹³ não são adequadas para aplicações de alto consumo; têm baixa vida útil; a faixa ideal de temperatura é entre 20-40 °C; fora dela há uma sensível diminuição de seu desempenho; têm baixa densidade de energia e, polarizam-se facilmente, aumentando o grau de descarga.

A pilha alcalina

Com o advento da indústria eletroeletrônica na segunda metade do século XX, surgiram aparelhos que necessitavam de pilhas que proporcionassem maior densidade de energia, uma das limitações da pilha de Leclanché. Nos anos 1950, Lewis Urry (1927-2004) desenvolveu a pilha alcalina.¹⁵ Elas foram introduzidas no mercado no início da década de 1960 e lideram o segmento mundial das pilhas primárias. As pilhas alcalinas começaram a ser produzidas no Brasil em 1978.

A diferença básica entre essa pilha e a de Zn-C é que a primeira emprega célula eletroquímica com materiais ativos de maior grau de pureza.⁷ O zinco (anodo) produzido por processos eletroquímicos ou por destilação com alto teor de pureza (99,85-99,00% m/m) possui grande área superficial e tamanho uniforme de partícula, diminuindo a resistência interna e gerando alta densidade de energia.^{15,19} O MnO_2 de origem eletrolítica é misturado com grafite em pó¹⁹ (catodo), minimizando problemas de corrosão. O grafite em pó aumenta a condutividade do catodo, ampliando a faixa de temperatura de trabalho e o nível de descarga.²⁰ Uma solução de KOH (~ 30%), com certa quantidade de ZnO (que retarda a corrosão do anodo), atua como eletrólito.^{8,15,19}

As pilhas alcalinas são mais resistentes a altas temperaturas, oferecem maior segurança contra vazamentos e duram de quatro a dez vezes mais que as Zn-C dependendo do uso.^{7,9,19}

As primeiras formulações das pilhas alcalinas exigiam mais mercúrio que as pilhas Zn-C.²⁰ Até cerca de 1989, a pilha alcalina podia conter mesmo mais de 1% m/m de mercúrio. A partir de 1990, pelo menos três grandes fabricantes começaram a fabricar versões contendo menos de 0,025% m/m de mercúrio. Além dele, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr estão presentes geralmente como impurezas no MnO_2 ou como aditivos para melhorar a eficiência da pilha.²¹ Outros elementos, tais como As, Co, Tl e Si, estão também presentes em quantidades-traço.^{15,18}

As reações que ocorrem durante a descarga das pilhas alcalinas, assim como as que ocorrem nas pilhas Zn-C, são complexas.^{7,9,22-25} A voltagem obtida é +1,54 V a 25 °C.^{9,10}

As pilhas e as questões ambientais

Nas últimas décadas, houve um extraordinário desenvolvimento tecnológico no setor da indústria eletroeletrônica, principalmente relacionado ao uso de aparelhos portáteis movidos a pilhas e baterias, alavancando expressivamente o consumo destas. Atualmente,

o mercado mundial movimenta mais de US\$ 40 bilhões; no Brasil o consumo *per capita* é de 6 pilhas/ano,²⁶ enquanto que nos países desenvolvidos este número é três vezes maior. Levando-se em conta a população mundial, o consumo é da ordem de 12 bilhões de pilhas por ano.

No entanto, esse desenvolvimento tecnológico tem provocado preocupações ambientais, devido à geração de grandes quantidades de resíduos eletroeletrônicos, incluindo pilhas e baterias.²⁸ De acordo com a norma NBR 10.004,²⁷ as pilhas e baterias apresentam características de corrosividade, reatividade e toxicidade, classificando-as como resíduos perigosos (classe I).

Até o fim dos anos 1980 as pilhas, exceto as de lítio, continham mercúrio em teores que variavam de 0,1 (pilhas Zn-C) a 30% m/m (pilha de HgO).^{13,19,28} Questões ambientais e de saúde pública motivaram muitos países a considerar as pilhas usadas resíduos perigosos, estabelecendo legislações rígidas para reduzir os teores de metais como Hg, Cd e Pb aos níveis mais baixos viáveis tecnologicamente, estabelecendo sistemas de coleta, reciclagem e disposição adequada para elas.

Em 1991, a Comunidade Europeia aprovou a Portaria 91/157/CE, que entrou em vigor em 1º de janeiro de 1994.²⁹ Ela preconizava que as pilhas alcalinas e Zn-C poderiam ter, no máximo, 0,025% m/m de Hg, 0,025% m/m de Cd e 0,400% m/m de Pb. O Brasil foi o primeiro país da América Latina a ter uma legislação para pilhas e baterias usadas: a Resolução 257/99 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).³⁰ Ao longo de 2000, os teores máximos admitidos para Hg, Cd e Pb nas pilhas alcalinas e Zn-C eram, respectivamente: 0,025; 0,025 e 0,400% m/m, para que elas pudessem ser destinadas a aterros sanitários licenciados, seguindo assim a portaria 91/157/CE. A partir de 1º de janeiro de 2001, os limites para os três metais supracitados foram reduzidos para, respectivamente, 0,010; 0,015 e 0,200% m/m. Em novembro de 2008, após quatro anos de discussões, foi publicada a nova Resolução 401/2008,³⁰ que entrou em vigor em 1º de julho de 2009. Ela prevê limites muito mais rígidos se comparada à Resolução anterior; os teores máximos admitidos de Hg, Cd e Pb foram reduzidos por um fator de 20, 15 e 2, respectivamente. Os novos limites equiparam-se àqueles estabelecidos pela Comunidade Europeia em 2006 (Portaria 2006/66/CE, que entrou em vigor em 26 de setembro daquele ano), exceto no caso do chumbo, que foi proibido na Europa.³¹ Fabricantes e importadores devem implementar sistemas de coleta, transporte, armazenamento, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final, mecanismos que são precários ou inexistentes, para as pilhas alcalinas e Zn-C.^{26,32} A redução ou mesmo banimento dos elementos químicos citados nas Resoluções 257/99 e 401/2008 na formulação das pilhas implica no desenvolvimento de novas tecnologias para as gerações mais recentes desses produtos.

Mesmo que pilhas e baterias estejam em conformidade com os teores-limite de Hg, Cd e Pb estabelecidos pela Resolução 401/2008, elas ainda contêm quantidades significativas de outros metais pesados (particularmente Mn e Zn), não contempladas pela legislação. A solução definitiva passa pela valorização das pilhas (e baterias) usadas como matéria-prima para recuperação dos elementos presentes em elevados teores nesses produtos, dentro da ótica do desenvolvimento sustentável.^{26,33} Isso exige uma logística reversa que garanta uma escala mínima para que a reciclagem seja viável.^{2,33} No Brasil menos de 6% de seus municípios desenvolvem programas de coleta seletiva, segundo pesquisa do Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE).³⁴

No estágio atual de conhecimento é difícil assumir que as pilhas usadas possam ser dispostas em aterros sanitários licenciados, sem pôr em risco as condições ambientais no futuro.^{33,35} Um controle ambiental apropriado somente pode ser obtido com uma coleta seletiva de pilhas e baterias usadas, seguida de inertização e/ou processos de reciclagem das mesmas.^{29,32,34,35}

Este trabalho se propôs a determinar as concentrações de zinco, manganês, ferro, mercúrio, cádmio e chumbo em pilhas Zn-C e alcalinas no contexto de uma série histórica baseada no acervo de pilhas e baterias existente no Laboratório de Reciclagem e de Resíduos do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UFRJ, a fim de se constatar alterações na composição química antes, durante e depois da implementação das Resoluções 257/99 e 401/2008. Zinco, ferro e manganês são os metais pesados mais abundantes, enquanto que mercúrio, cádmio e chumbo são os elementos cujos teores são (ou foram) regulamentados pelas Resoluções supracitadas. Foi também tentada a detecção de novos elementos incorporados à formulação desses produtos em substituição àqueles metais pesados eliminados ou drasticamente reduzidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Descrição das pilhas

Foram analisadas pilhas Zn-C (dois fabricantes) e alcalinas (um fabricante), fabricadas entre 1991 e 2009. A identificação tem como base a data de validade impressa no produto, de acordo com o Código de Defesa do Consumidor (Lei 8980/90),³⁶ e o fato de as pilhas serem fabricadas 6 anos (alcalinas) e 2 anos (Zn-C) antes do prazo de validade. Todas as pilhas são do tamanho AA (a mais consumida no mercado nacional) e oriundas de fabricantes tradicionais. Pelo menos duas pilhas de cada ano e de cada marca foram utilizadas nos ensaios.

Desmonte das pilhas

O manuseio das pilhas durante a abertura mecânica das mesmas foi feito utilizando-se todos os EPIs necessários, em uma capela sob exaustão. As pilhas foram abertas utilizando um torno elétrico. Os lacres dos polos positivo e negativo e o invólucro metálico externo foram removidos com um corte transversal nas extremidades das pilhas por uma peça cortante presa no torno. Em seguida, elas foram fixadas em um torno de bancada, rigorosamente limpo, e abertas com um corte longitudinal no invólucro de zinco (anodo) por meio de uma serra manual. Nesta etapa, utilizaram-se serras diferentes para cada tipo de pilha para evitar contaminação cruzada (a serra foi cuidadosamente limpa antes de um novo uso). A seguir, os componentes foram separados, mantidos à temperatura ambiente, pesados em balança analítica e conservados em dessecador.

Os componentes das pilhas alcalinas que foram analisados foram: pasta eletrolítica, Zn + ZnO pulverizado e, filme plástico (separador anodo-catodo) contendo Zn e ZnO. As partes metálicas da pilha - invólucro externo de aço, coletor de corrente, arruelas e lacres - não foram consideradas na caracterização, sendo anotadas apenas as suas massas. A mistura Zn + ZnO foi pulverizada em gral de vidro, obtendo-se uma granulometria <150 mesh (< 0,106 mm). No caso das pilhas Zn-C os componentes analisados foram: bastão de grafite, pasta eletrolítica + anodo de zinco e, separador anodo-catodo de papelão. As partes metálicas - invólucro externo, arruelas e lacres - tiveram apenas suas massas determinadas. Não foi possível separar o anodo de zinco da pasta eletrolítica. Desta forma, optou-se por deixá-los juntos para serem analisados, visando minimizar perdas por separação e consequentes erros.

Após o desmonte, os componentes de um mesmo tipo de pilha por ano foram juntados para as análises químicas.

Pré-tratamento da pasta eletrolítica

As pastas eletrolíticas foram submetidas a um pré-tratamento em estufa por 24 h a 40-45 °C a fim de eliminar a presença de umidade

nas amostras. A baixa temperatura visava reduzir (ou mesmo suprimir) perdas de mercúrio por volatilização. As pastas secas foram pulverizadas separadamente em gral de vidro, obtendo-se uma granulometria < 150 mesh (< 0,106 mm).

Digestão dos componentes separados das pilhas

3,00 g do bastão de grafite das pilhas Zn-C, 9,00 g da pasta eletrolítica seca pulverizada, 5,00 g de ZnO pulverizado, 1,00 g do separador anodo-catodo das pilhas Zn-C ou 2,00 g do separador anodo-catodo das pilhas alcalinas foram colocados em reatores termocinéticos de 250 mL contendo gelo em uma capela. 100 mL de água-régia recém-preparada foram lentamente adicionados em duas porções de 50 mL ao reator, que foi depois tampado com dedo-frio contendo água + gelo para evitar perdas de mercúrio por volatilização. As amostras foram homogeneizadas por agitação manual ocasional e permaneceram em repouso por 24 h, visando garantir a digestão completa. Os extratos foram filtrados em papel de filtro para balões volumétricos de 200 mL e avolumados com água Milli-Q.

Os metais de interesse neste trabalho (Fe, Mn, Zn, Pb, Cd, Hg) foram determinados analiticamente por ICP-OES (Jobin Yvon Ultima 2, com corretor de *background*). Os limites de detecção foram: Fe, 1 mg L⁻¹; Zn e Mn, 0,5 mg L⁻¹; Cd e Pb, 0,2 mg L⁻¹; Hg, 0,1 mg L⁻¹.

Deteção de novos elementos nos componentes eletroativos das pilhas

Essa análise foi aplicada às pilhas fabricadas em 1997 e 1998, quando vigia a primeira Portaria da Comunidade Europeia sobre pilhas e baterias (de 1991) e estava em discussão no CONAMA a futura Resolução 257/99. A técnica utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi um microscópio de varredura LEO S440, equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia (EDS) Link Isis L300 com detector de SiLi, janela ultrafina ATW II, de resolução 133 eV para 5,9 keV. Todas as análises foram executadas com 20 kV de tensão de aceleração de elétrons. As pilhas foram submetidas a um corte transversal, retirando-se uma metade da pilha. A outra metade foi imersa em uma resina sob vácuo, o conjunto foi seco e posteriormente polido para expor a superfície do corte transversal. Em seguida, ela recebeu uma cobertura de carbono superficial com a ajuda de um metalizador (*sputter*), visto que a resina não é condutora. O invólucro interno foi fixado em uma fita adesiva de dupla face de carbono. As imagens foram geradas por detectores de elétrons retroespalhados (*backscatter electrons detector* – BSD), sendo também utilizado o detector de elétrons secundários (SE) para observação de detalhes morfológicos. As imagens de BSD fornecem tons de cinza proporcionais à massa atômica média dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura. Os tons mais claros representam fases com massas atômicas médias mais elevadas. A resolução da microanálise por EDS é da ordem de 1 µm de raio do ponto desejado e uma profundidade da ordem de 1,5 a 3,5 µm, dependendo da densidade do material no ponto analisado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição das pilhas

Decorridos quase 20 anos, a massa total das pilhas se manteve dentro de limites bastante estreitos: 23,78 ± 0,78 g (pilha alcalina); 17,81 ± 0,60 g (pilha Zn-C I) e 17,75 ± 0,45 g (pilha Zn-C II). As pilhas também apresentaram uma composição bastante regular para os quatro componentes básicos das mesmas, conforme observado na Tabela 1. A principal diferença entre as pilhas é o invólucro ex-

Tabela 1. Composição média das pilhas analisadas*

Tipo de pilha	Pasta eletrolítica úmida (g) + anodo**	Separador anodo-catodo (g)	Invólucro externo (g)	Pino de aço ou bastão de grafite (g)
Alcalina	12,21 ± 0,22 (51,3%)	0,62 ± 0,07 (2,6%)	10,15 ± 0,55 (43,1%)	0,21 ± 0,02 (0,9%)
Zn-C I	10,21 ± 0,22 (57,3%)	0,39 ± 0,05 (2,2%)	6,00 ± 0,50 (33,7%)	0,95 ± 0,05 (5,3%)
Zn-C II	9,41 ± 0,32 (54,6%)	0,48 ± 0,05 (2,7%)	6,15 ± 0,45 (34,6%)	0,95 ± 0,03 (5,9%)

* O balanço completa 100% m/m com a inclusão de arruelas e lacres dos polos positivo e negativo. ** As massas são apresentadas juntas para a pilha alcalina porque não foi possível isolar esses componentes nas pilhas Zn-C

terno, feito de aço em todos os casos, mas mais espessa nas pilhas alcalinas, devido ao fato destas apresentarem uma pasta eletrolítica mais corrosiva do que as pilhas Zn-C. A composição apresentada na Tabela 1 concorda com os resultados vistos na literatura.^{15,28,33,37-39}

Perda de massa da pasta eletrolítica após secagem a 40-45 °C

As perdas de massa foram sensivelmente as mesmas para cada série de pilha: 9,91 ± 0,69% (pilha alcalina), 4,20 ± 0,12% (pilha Zn-C I) e 2,90 ± 0,14% (pilha Zn-C II). A diferença entre os resultados se reflete na característica visual das pastas eletrolíticas: a das pilhas alcalinas é mais úmida e untuosa do que a das pilhas Zn-C.

Análise de zinco e manganês

Os teores desses elementos mantiveram-se dentro de certos limites: 24-32% m/m (Mn, pilha alcalina); 11-16% m/m (Mn, pilhas Zn-C); 15-20% m/m (Zn, pilha alcalina), e 12-18% m/m (Zn, pilhas Zn-C). Essas faixas englobam os teores nessas pilhas relatados na maioria dos estudos anteriores.^{15,28,33,37-39}

Análise de ferro

Os teores encontrados são inferiores a 0,35% m/m em todas as pilhas examinadas. Deve-se esclarecer que o ferro analisado é aquele presente nos componentes internos das pilhas e não no invólucro externo de aço. Da mesma forma que para o manganês e o zinco, os teores concordam com dados da literatura,^{15,34} embora valores mais altos também tenham sido relatados.^{38,39} Os valores obtidos para as duas séries de pilhas Zn-C são concordantes. Uma tendência observada ao longo das séries históricas é o decréscimo do teor de ferro, particularmente nas pilhas alcalinas e Zn-C II fabricadas a partir de 2000.

Análise de cádmio, chumbo e mercúrio

As Figuras 1 a 3 apresentam as concentrações (mg kg⁻¹ pilha) desses elementos nas pilhas alcalinas (Figura 1) e Zn-C (Figuras 2 e 3). Houve uma considerável redução na concentração desses elementos em todas as pilhas, embora com evoluções diferentes ao longo do tempo para cada metal e tipo de pilha considerado.

Cádmio

Em todas as pilhas analisadas, observou-se forte queda entre 1991 e 1998 e uma queda mais gradual até 2003. Para os modelos fabricados desde 2004, os teores encontrados situam-se abaixo de 1 mg kg⁻¹. O enquadramento do cádmio às restrições das Portarias europeias e do CONAMA²⁹⁻³¹ foi relativamente fácil: apenas os exemplares fabricados em 1994 ainda não atendiam à Portaria 91/157/EC;²⁹ o atendimento à Resolução 257/99³⁰ foi obtido de 2 a 6 anos antes de sua entrada em vigor; o atendimento à Resolução 401/08³⁰ foi observado de 6 a 9 anos antes de sua entrada em vigor e o ajuste à Portaria 2006/66/CE³¹ ocorreu de 3 a 6 anos antes do previsto.

Chumbo

Nas pilhas alcalinas e na Zn-C I houve forte queda entre 1991 e 1998; para a pilha Zn-C II a queda se deu entre 1991 e 1995. A partir daí a queda foi mais gradual em todos os casos até atingir níveis inferiores a 0,1 ppm (alcalinas fabricadas a partir de 2006) e 100 ppm (Zn-C I)/80 ppm (Zn-C II) (ambas fabricadas a partir de 2006). O cumprimento das pilhas alcalinas às Resoluções do CONAMA se sucedeu pelo menos 5 anos do prazo previsto nelas. Elas também obedecem às Portarias europeias 91/157/EC e 2006/66/EC exatamente desde o ano em que elas entraram em vigor (1994 e 2006, respectivamente). As pilhas Zn-C cumprem a Portaria 91/157/EC a partir exatamente do ano em que ela entrou em vigor, e as duas Resoluções do CONAMA com pelo menos 4 anos de antecedência, mas as fabricadas a partir

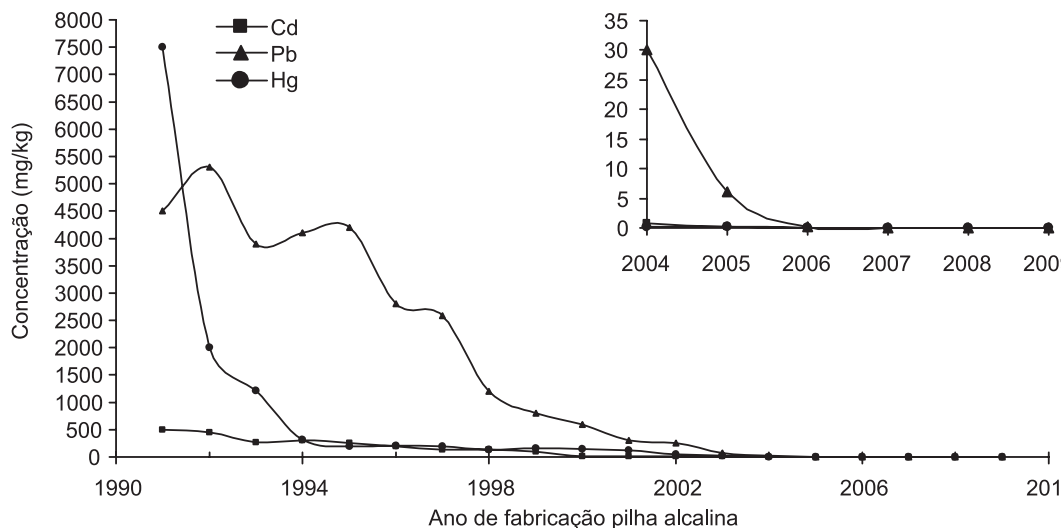


Figura 1. Teores de chumbo, cádmio e mercúrio na série histórica de pilhas alcalinas

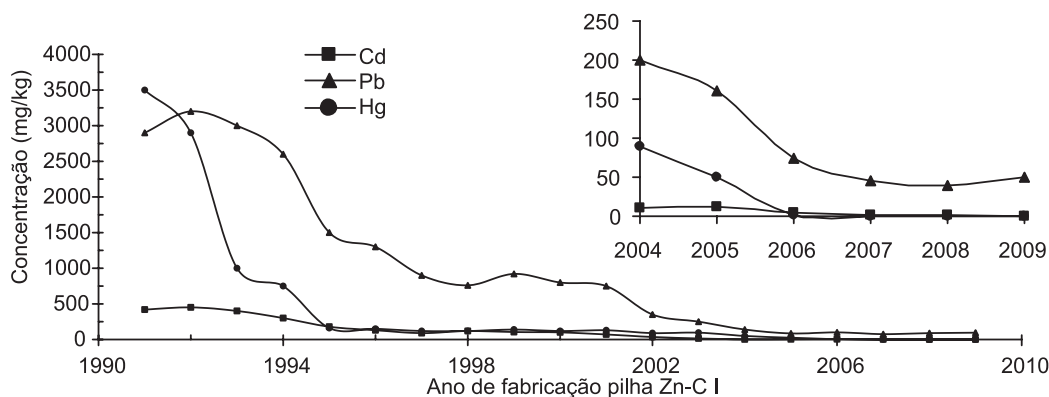


Figura 2. Teores de chumbo, cádmio e mercúrio na série histórica de pilhas Zn-C I

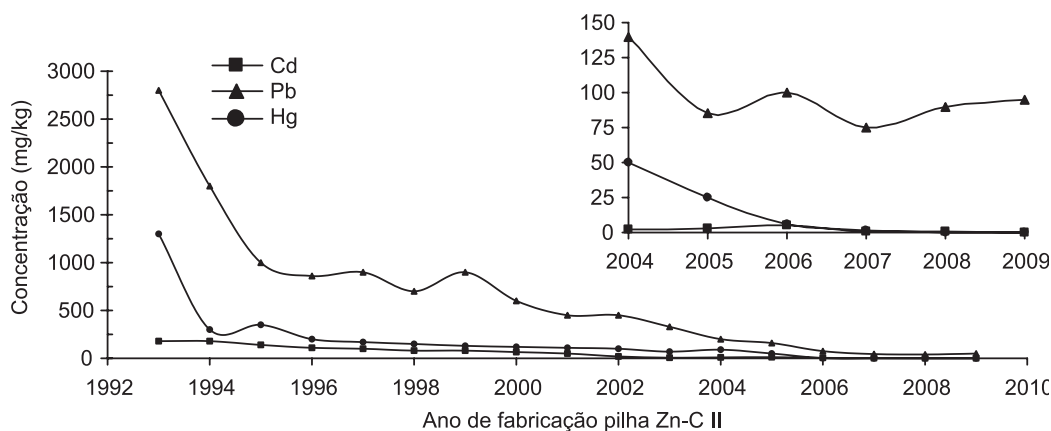


Figura 3. Teores de chumbo, cádmio e mercúrio na série histórica de pilhas Zn-C II

de 2006 não obedecem à Portaria 2006/66/EC. Embora proibido na Europa, o chumbo se faz necessário na fabricação do anodo de zinco para a pilha Zn-C segundo a ABINEE,¹² porque o emprego de zinco puro aumenta sobremodo os riscos de surgimento de fissuras, com consequente vazamento da pasta eletrolítica com o tempo.

Mercúrio

A eliminação desse elemento pareceu ser um desafio bem mais complexo. Embora se observe uma forte queda nos teores desse elemento em todas as pilhas fabricadas entre 1991 e 1994, a queda foi bem mais vagarosa nos anos seguintes. Teores abaixo de 100 mg kg⁻¹ somente foram encontrados em pilhas fabricadas a partir de 2003, sugerindo que a adequação à Resolução 257/99 se deu com cerca de 2 anos de atraso. A adequação à Portaria 91/157/EC também se deu com cerca de 1 ano de atraso. A adequação à norma 2006/66/CE se deu exatamente no ano em que entrou em vigor (2006), enquanto que a obediência à Resolução 401/2008 se deu com 1 ou 2 anos de antecedência, período mais curto se comparado ao chumbo e ao cádmio. As pilhas fabricadas a partir de 2006 (alcalina) ou 2007 (Zn-C) contêm teores insignificantes de mercúrio.

Pelos resultados apresentados nas Figuras 1 a 3 observa-se que

as composições das pilhas alcalinas e Zn-C fabricadas no país nos lotes analisados e a partir de 2007 obedecem às normas da Resolução 401/2008 no que diz respeito aos metais Pb, Cd e Hg, mostrando uma pré-adequação da indústria às exigências ambientais, o mesmo se aplicando às normas europeias, exceto no caso do Pb nas pilhas Zn-C. A adequação das pilhas à Resolução 257/99 foi particularmente difícil para o mercúrio.

Outro dado de interesse é que as pilhas alcalinas fabricadas até 1994 contêm mais mercúrio que as de Zn-C, o que concorda com a literatura.²⁰ A partir daí os teores são comparáveis nos dois tipos de pilha.

Localização preferencial dos elementos analisados

De conformidade com a composição das pilhas, o zinco se distribui preferencialmente no anodo ou nos componentes que o contêm, enquanto que o manganês se localiza preferencialmente no catodo, independente do tipo de pilha. O bastão de grafite presente nas pilhas Zn-C ou o pino de aço das pilhas alcalinas contêm muito pouco Mn e Zn, respondendo por menos de 0,05% m/m do total desses elementos na pilha. Para Cd, Pb e Hg os dados estão na Tabela 2.

Tabela 2. Localização do cádmio, chumbo e mercúrio nas pilhas

Pilha	Cd	Pb	Hg
Alcalina	99% (anodo) 1% (separador anodo-catodo) < 1% (pasta eletrolítica)	95% (anodo) 4% (pasta eletrolítica) 1% (separador anodo-catodo)	92% (separador anodo-catodo) 5% (pasta eletrolítica) 3% (anodo)
Zn-C I	> 99,9% (pasta eletrolítica + anodo)	98% (pasta eletrolítica + anodo)	> 99% (separador anodo-catodo)
Zn-C II	< 0,1% (separador anodo-catodo)	2% (separador anodo-catodo)	< 1% (pasta eletrolítica + anodo)

* o invólucro externo (em aço) e o bastão de grafite (ou pino de aço) não contêm quantidades significativas desses elementos

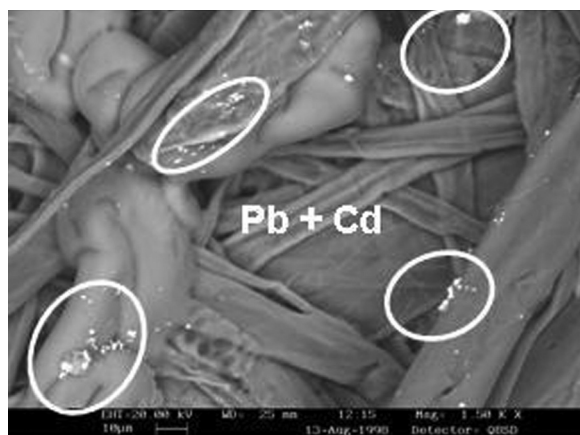


Figura 4. Imagem de MEV do anodo de zinco de uma pilha alcalina fabricada em 1997 (aumento 1500 vezes). As áreas claras contêm chumbo e cádmio

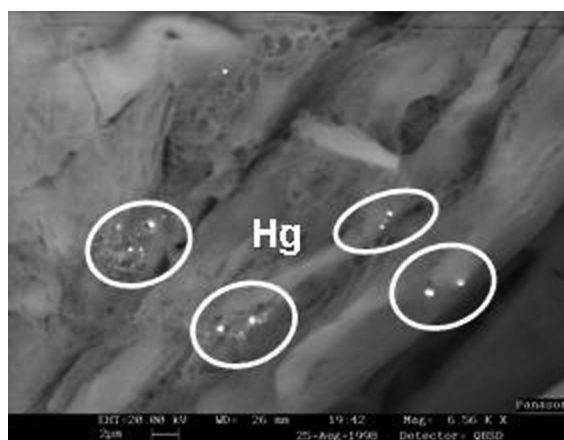


Figura 5. Imagem de MEV do separador anodo-catodo de uma pilha alcalina fabricada em 1997 (aumento 6500 vezes). As áreas claras contêm mercúrio

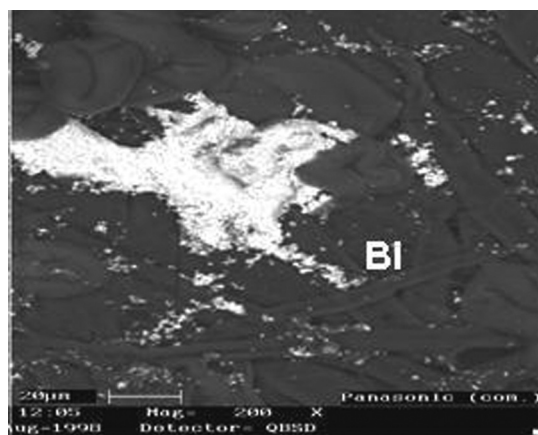


Figura 6. Imagem de MEV do separador anodo-catodo de uma pilha alcalina fabricada em 1998 (aumento 200 vezes). As áreas claras contêm bismuto

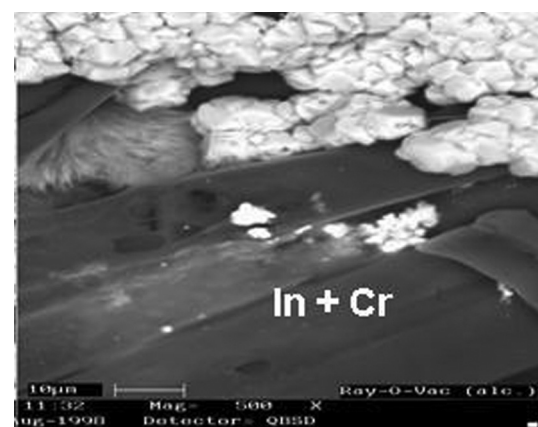


Figura 7. Imagem de MEV do separador anodo-catodo de uma pilha alcalina fabricada em 1998 (aumento 500 vezes). As áreas claras contêm índio e cromo

Na fabricação do anodo de zinco da pilha Zn-C, o chumbo se faz necessário,¹² de sorte que este se encontra preferencialmente no anodo de todas as pilhas, exceto as alcalinas fabricadas nos últimos anos. Nestas, os teores de chumbo são tão baixos que ele pode ser considerado impureza dos demais componentes, e não um elemento deliberadamente adicionado como no passado. Do mesmo modo, os teores de cádmio e de mercúrio indicam o total banimento dos mesmos nas pilhas de fabricação mais recente.

As Figuras 4 e 5 apresentam os resultados de MEV para pilhas alcalinas fabricadas em 1997. O mercúrio concentra-se preferencialmente no invólucro (plástico) que separa o anodo e o catodo (o mesmo ocorre no invólucro de papelão das pilhas Zn-C⁴⁰). O cádmio e o chumbo localizam-se preferencialmente no anodo, confirmando dados da literatura^{12,13} e os da Tabela 2.

Novos elementos nas formulações das pilhas

As Figuras 6 e 7 apresentam os resultados de MEV para pilhas alcalinas fabricadas em 1997 e 1998 (os resultados para as pilhas Zn-C são os mesmos). Os novos metais identificados foram bismuto, índio e cromo (este último em pequenas quantidades), todos localizados no invólucro interno (separador anodo-catodo), exatamente a mesma localização preferencial do mercúrio (Figura 5).

Bismuto e índio têm a capacidade de formar hidretos,^{41,42} o que sugere que visam evitar a formação do gás H₂, exatamente uma das finalidades da presença do mercúrio nas formulações anteriores.¹⁶ Esse fato já é conhecido na literatura há bastante tempo.⁴¹ O papel

desempenhado por esses elementos se assemelha bastante aos metais usados na constituição do catodo das baterias níquel-metal hidreto (Ni-MH: lantanídios, cobalto etc.),⁴³⁻⁴⁵ que substituíram as baterias níquel-cádmio (Ni-Cd) em muitas aplicações.

CONCLUSÕES

Os teores de zinco e manganês para cada tipo de pilha analisada mantiveram-se dentro de certos limites ao longo da série histórica avaliada, enquanto que o ferro mostrou uma tendência de redução, particularmente na pilha alcalina. Por outro lado, é notável a redução dos teores de chumbo, cádmio e mercúrio em todas as pilhas, chegando mesmo a valores insignificantes nos exemplares fabricados nos últimos anos, excetuando-se o chumbo nas pilhas Zn-C. A eliminação de cádmio, mercúrio e chumbo foi acompanhada pelo aparecimento de novos metais (bismuto, índio, cromo) localizados onde o mercúrio era adicionado (invólucro interno ou separador anodo-catodo).

Os teores de chumbo e cádmio enquadraram-se na Resolução 257/99 do CONAMA para as pilhas fabricadas pelo menos 2 anos antes da época prevista (janeiro de 2001), enquanto que o mercúrio foi o elemento cuja adequação foi a mais crítica: somente exemplares fabricados a partir de 2003 se enquadram na Resolução supracitada. No que diz respeito à Resolução 401/2008, todas as pilhas atendem aos limites estabelecidos pelo menos desde 2 anos antes da entrada em vigor da mesma. Como essa resolução brasileira se espelha no padrão europeu em vigor desde 2006, não é de se estranhar que a indústria nacional de pilhas tenha se adequado por antecipação a

esses padrões. Esses resultados indicam que a Resolução 401/2008 teve repercussão diferente da 257/99. De qualquer modo, parece que a entrada em vigor de resoluções restringindo os teores de metais pesados potencialmente danosos ao meio ambiente obrigou os fabricantes a fazer investimentos, reduzindo ou mesmo eliminando esses elementos nas novas formulações das pilhas.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbjq.org.br> na forma de arquivo PDF, apresenta as seguintes figuras: componentes das pilhas alcalinas (Figura 1S) e das pilhas Zn-C (Figura 2S); teores de Mn e Zn na série histórica das pilhas alcalinas (Figura 3S) e das pilhas Zn-C (Figura 4S); teor de Fe na série histórica das pilhas alcalinas (Figura 5S) e das pilhas Zn-C (Figura 6S); espectro de dispersão de energia (EDS) do anodo de zinco de uma pilha alcalina fabricada em 1997 (Figura 7S); espectro de EDS do separador anodo-catodo de uma pilha alcalina fabricada em 1997 (Figura 8S); espectros de EDS do separador anodo-catodo de pilhas alcalinas fabricadas em 1998 (Figura 9S e 10S).

AGRADECIMENTOS

À Fundação José Bonifácio (FUJB), à Fundação de Apoio ao Desenvolvimento da Computação Científica (FACC) e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Stock, J. T.; *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 576.
2. Martins, R. A.; *Acta Scientiarum* **1999**, *21*, 823.
3. Tolentino, M.; Rocha-Filho, R. C.; *Quim. Nova na Escola* **2000**, nº 11, 35.
4. Oliveira, L. A. A.; Valle, G. G.; Zanluqui, L. A.; *Eclética Química* **2001**, *26*, 235.
5. Coimbra, M. A.; Libardi, W.; Morelli, M. R.; *Cerâmica* **2004**, *50*, 300.
6. Barbosa, J. F.; Monografia de curso de especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 1999.
7. Bocchi, N.; Ferracin, L. C.; Biaggio, S. R.; *Quim. Nova na Escola* **2000**, nº 11, 3.
8. Bernardes, A. M.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.; *J. Power Sources* **2004**, *130*, 291.
9. Linden, D.; Reddy, T. B.; *Handbook of Batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill: New York, 2002.
10. Kotz, J. C.; Treichel, P.; *Química & Reações Químicas*. 4^a ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2002, vol. 2, p. 167-202.
11. Shivkumar, R.; Kalaigan, G. P.; Vasudevan, T.; *J. Power Sources* **1995**, *55*, 53.
12. *Justificativa para a Utilização do Chumbo na Fabricação de Pilhas*, carta da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletroeletrônica (ABINEE) ao Grupo de Trabalho para Revisão da Resolução 257/99 do CONAMA, São Paulo, 18 de agosto de 2008.
13. Dell, R. M.; *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 139.
14. Bartolozzi, M.; *Resources, Conservation and Recycling* **1990**, *3*, 233.
15. Almeida, M. F.; Xará, S. M.; Delgado, J.; Costa, C. A.; *Waste Manage.* **2006**, *26*, 466.
16. Reidler, N. M. V. L.; Günther, W. M. R.; *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental*, Cancún, México, 2002.
17. Larcin, J.; Maskell, W. C.; Tye, F. L.; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2649.
18. Larcin, J.; Maskell, W. C.; Tye, F. L.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 191.
19. <http://cws.gtc.edu/faculty/hopped/alkaline.pdf>, acessada em Maio 2010.
20. Reidler, N. M. V. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.
21. Agourakis, D. C.; Camargo, I. M. C.; Cotrim, M. B.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 960.
22. Zhang, Y.; Cheh, H. Y.; *J. Power Sources* **1999**, *87*, 174.
23. Kriegsmann, J. J.; Cheh, H. Y.; *J. Power Sources* **1999**, *84*, 52.
24. Johansen, J. F.; Farrell, T. W.; Please, C. P.; *J. Power Sources* **2006**, *156*, 645.
25. Kriegsmann, J. J.; Cheh, H. Y.; *J. Power Sources* **1999**, *79*, 262.
26. *Revista do IDEC*, nº 131, abril de 2009, p. 27-29; *Revista Sustentabilidade Ambiental*, 3 de agosto de 2009, Editorial.
27. Associação Brasileira de Normas Técnicas; *NBR 10004*, ABNT: Rio de Janeiro, 2004.
28. Furtado, J. S.; *Baterias Esgotadas: Legislações & Gestão*, Relatório elaborado para o Ministério do Meio Ambiente, São Paulo, Brasil, fevereiro 2004.
29. Directiva 91/157/CEE do Conselho, de 18/03/1991, *Jornal Oficial da União Européia*, 26/03/1991.
30. Resolução N° 257 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 30/06/1999, *Diário Oficial da União*, 22/07/1999; Resolução N° 401 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 04/11/2008, *Diário Oficial da União*, 05/11/2008.
31. Directiva 2006/66/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 06/09/2006, *Jornal Oficial da União Européia*, 26/09/2006.
32. *Jornal O Estado de São Paulo*, São Paulo, 12 de setembro de 2008, Nacional, p. A-12.
33. Souza, C. C. B. M.; Tenório, J. A. S.; *J. Power Sources* **2004**, *136*, 191.
34. http://cempre.tecnologia.ws/cempre_informa.php?lnk=ci_2001-0506_inter.php, acessada em Maio 2010.
35. Panero, S.; Romoli, C.; Achilli, M.; Cardarelli, E.; Scrosati, B.; *J. Power Sources* **1995**, *57*, 9.
36. Lei N° 8078 (Código de Proteção e Defesa do Consumidor), 11/09/1990, *Diário Oficial da União*, 12/09/1990.
37. Afonso, J. C.; Barandas, A. P. M. G.; Silva, G. A. P.; Fonseca, S. G.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 573.
38. Ferella, F.; De Michelis, I.; Vegliò, F.; *J. Power Sources* **2008**, *183*, 805.
39. Souza, C. C. B. M.; Oliveira, D. C. O.; Tenório, J. A. S.; *J. Power Sources* **2001**, *103*, 120.
40. Nicolli, F. C.; Alcover Neto, A.; Neumann, R.; *International Congress on Electron Microscopy*, Cancun, México, 1998.
41. Mideen, A. S.; Ganesan, M.; Anbukulandainathan, M.; Sarangapani, K. B.; Balaramachandran, V.; Kapali, V.; Iyer, S. V.; *J. Power Sources* **1989**, *27*, 235.
42. Minakshi, M.; Mitchell, D. R. G.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6323.
43. Ananth, M. V.; Raju, M.; Manimaran, K.; Balachandran, G.; Nair, L. M.; *J. Power Sources* **2007**, *167*, 228.
44. Giza, K.; Iwasieczko, W.; Pavlyuk, V. V.; Bala, H.; Drulis, H.; *J. Power Sources* **2008**, *181*, 38.
45. Geng, M.; Feng, F.; Gamboa, S. A.; Sebastian, P. J.; Matchett, A. J.; Northwood, D. O.; *J. Power Sources* **2001**, *96*, 90.

SÉRIE HISTÓRICA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE PILHAS ALCALINAS E ZINCO-CARBONO FABRICADAS ENTRE 1991 E 2009

Bruno Oliveira da Silva, Sílvio Carrielo Câmara e Júlio Carlos Afonso*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bl. A, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Reiner Neumann e Arnaldo Alcover Neto

Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, 21941-908 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

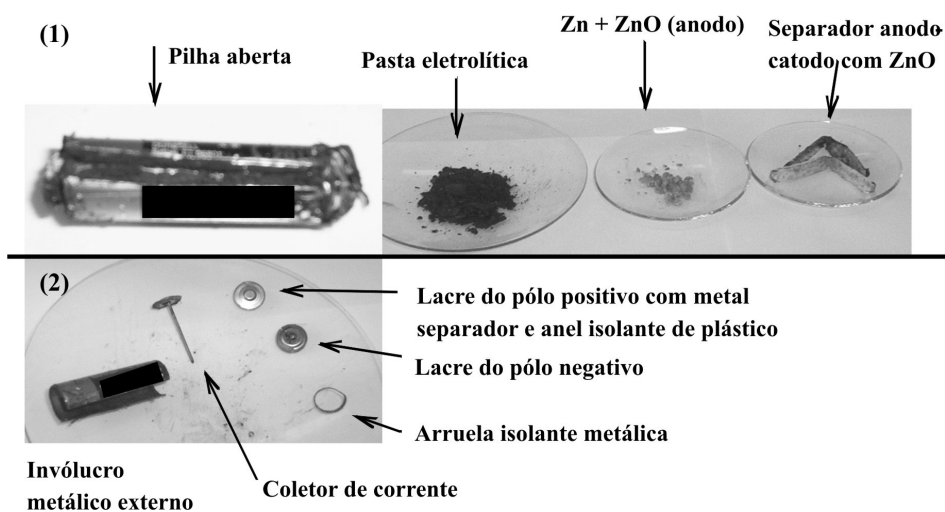


Figura 1S. Componentes constituintes de uma pilha alcalina: (1) pilha aberta com os componentes removidos que foram analisados; (2) componentes que foram separados, mas não analisados

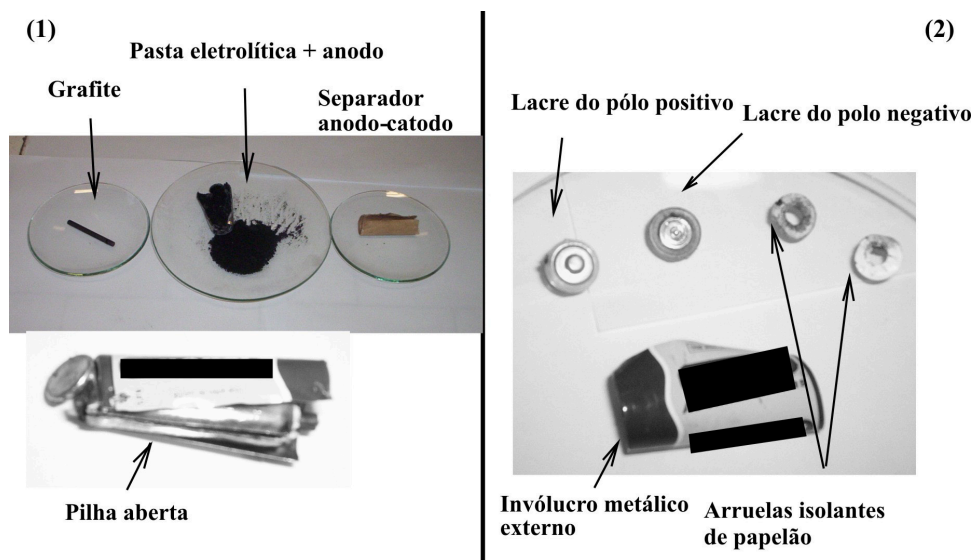


Figura 2S. Componentes separados das pilhas Zn-C: (1) pilha aberta com os componentes removidos que foram analisados; (2) componentes que foram separados, mas não analisados

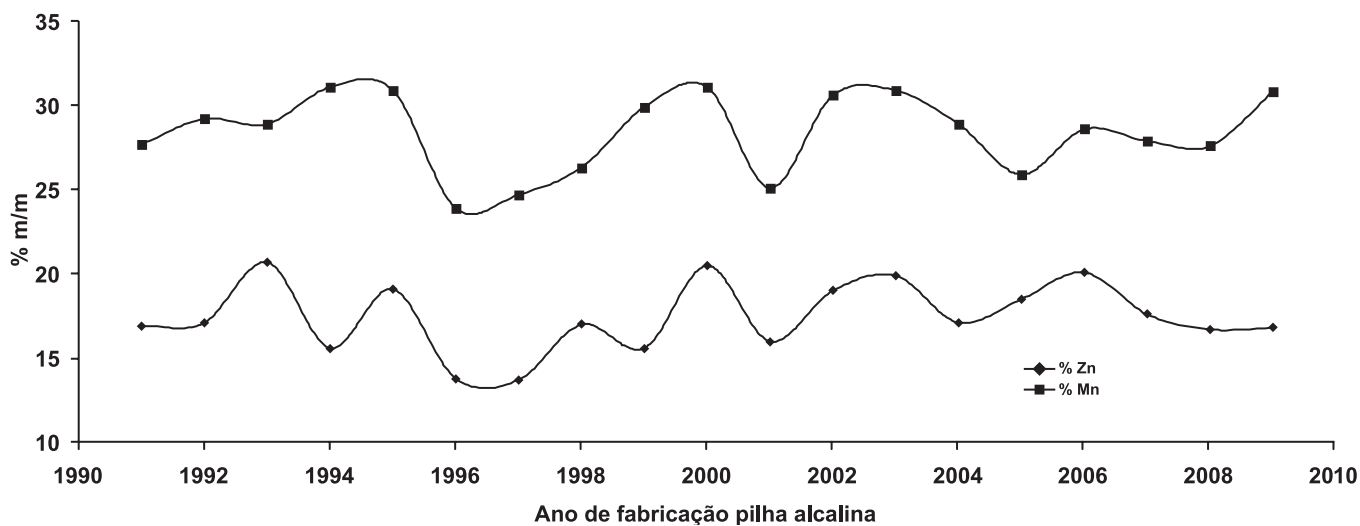


Figura 3S. Teores de manganês e zinco na série histórica de pilhas alcalinas

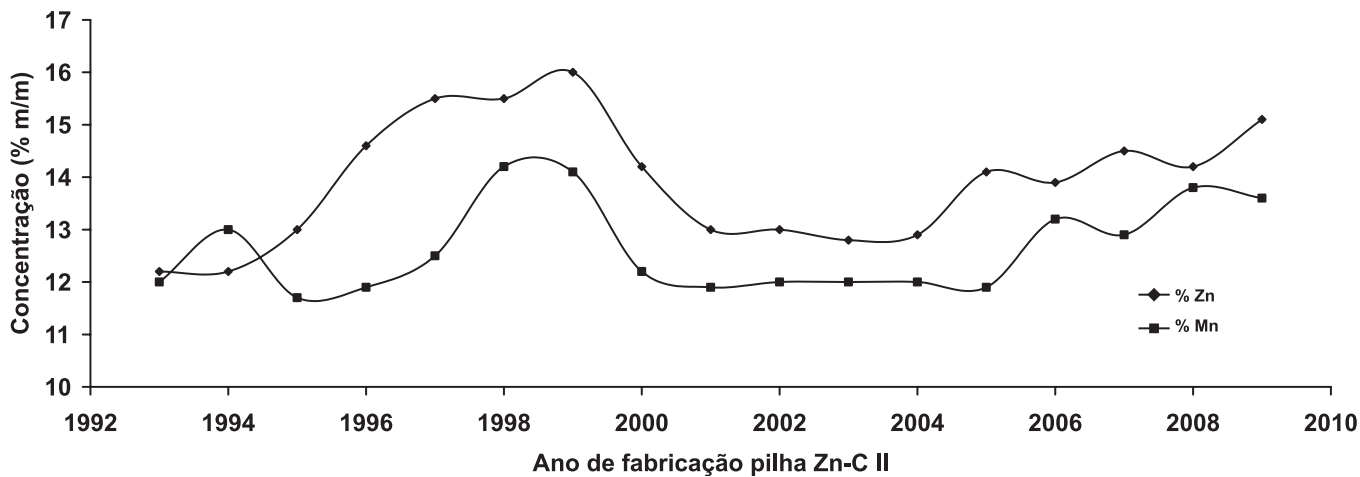
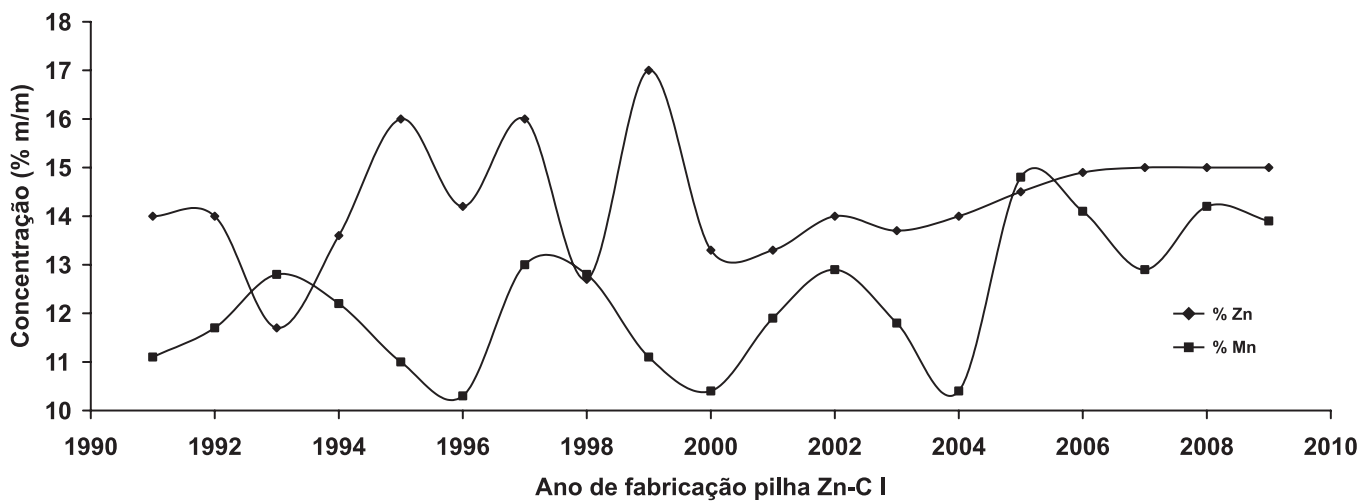


Figura 4S. Teores de manganês e zinco nas séries históricas de pilhas Zn-C

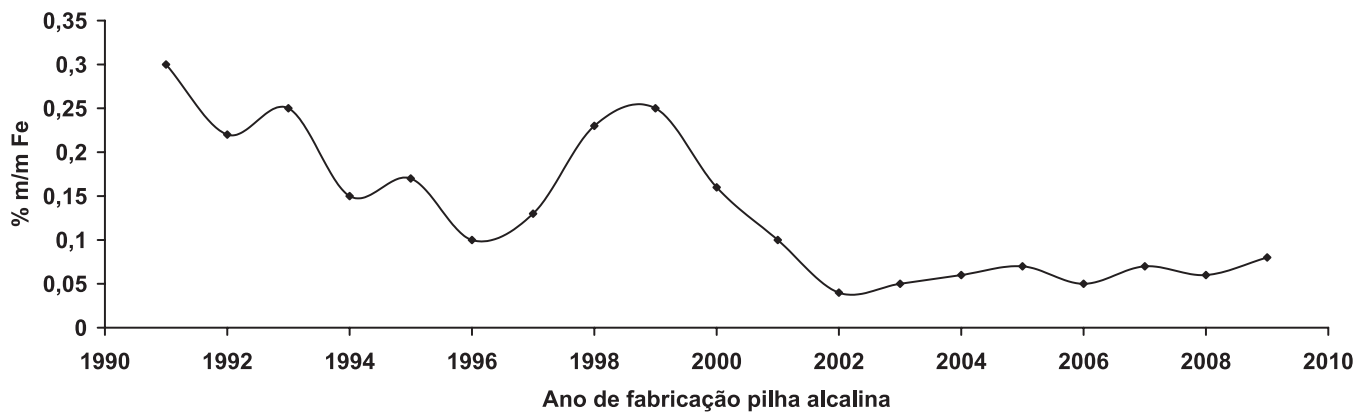


Figura 5S. Teor de ferro na série histórica de pilhas alcalinas

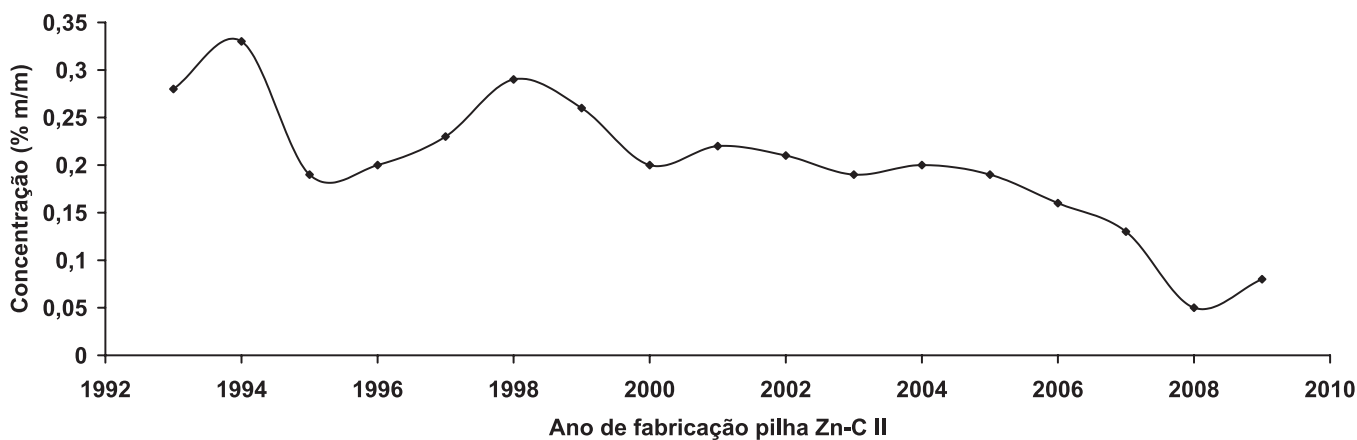
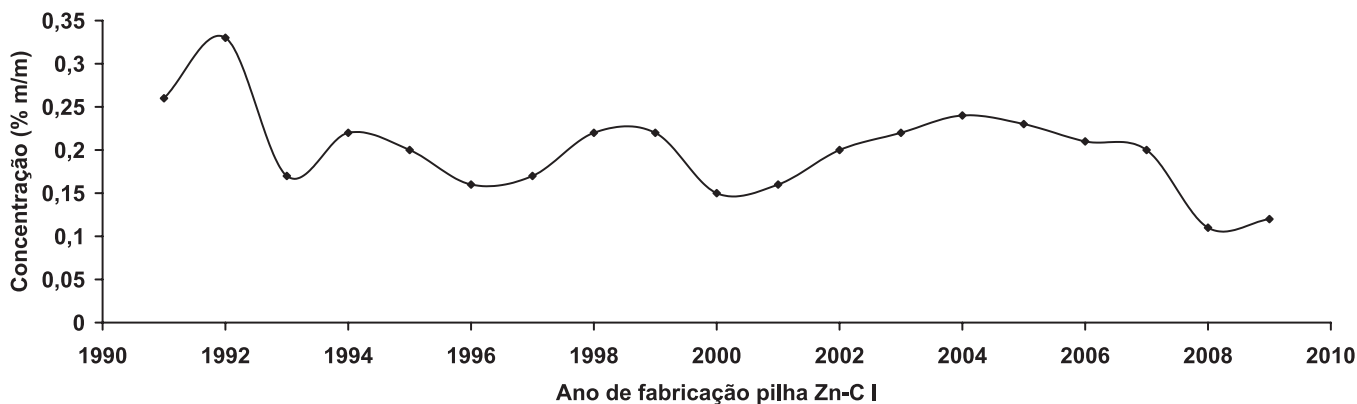


Figura 6S. Teor de ferro nas séries históricas de pilhas Zn-C

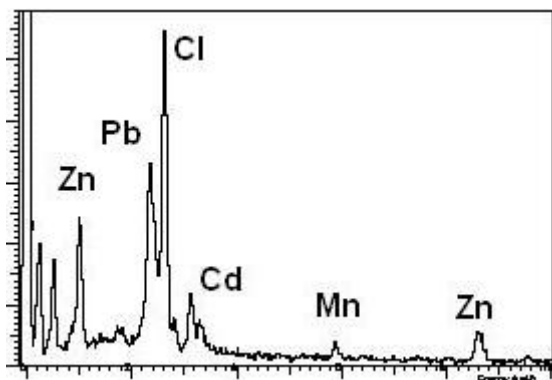


Figura 7S. Espectro de dispersão de energia (EDS) do anodo de zinco de uma pilha alcalina fabricada em 1997, mostrando a presença de chumbo e de cádmio

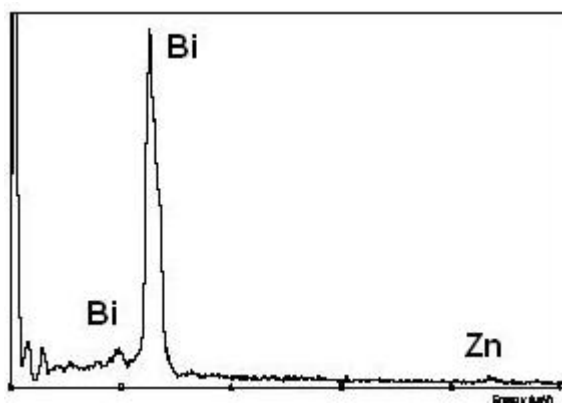


Figura 9S. Espectro de dispersão de energia do separador anodo-catodo de uma pilha alcalina fabricada em 1998, mostrando a presença de bismuto

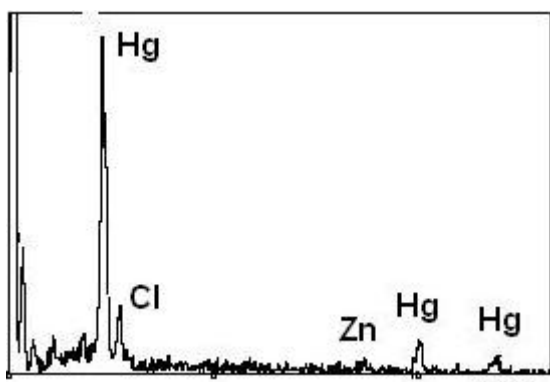


Figura 8S. Espectro de dispersão de energia do separador anodo-catodo de uma pilha alcalina fabricada em 1997, mostrando a presença de mercúrio

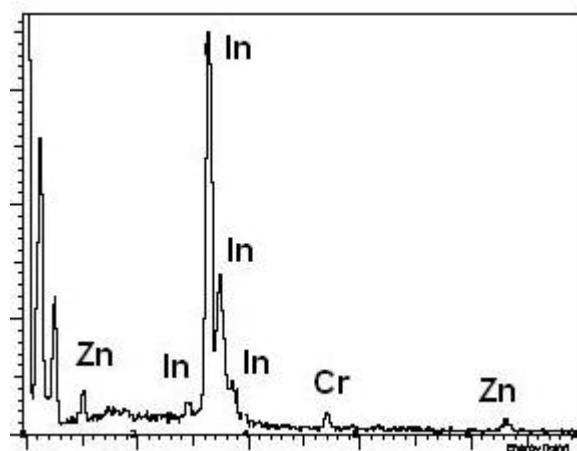


Figura 10S. Espectro de dispersão de energia do separador anodo-catodo de uma pilha alcalina fabricada em 1998, mostrando a presença de índio e de cromo