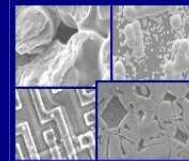




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO  
DE CHUMBO, CÁDMIO E MERCÚRIO EM PILHAS ALCALINAS**

**ALEXANDRA JANINE SCHUH**

QUÍMICO INDUSTRIAL E QUÍMICO LICENCIADO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

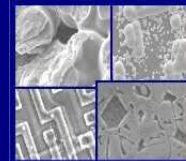
**Porto Alegre  
Março, 2012**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO E MERCÚRIO EM PILHAS ALCALINAS**

**ALEXANDRA JANINE SCHUH**

Químico Industrial e Químico Licenciado

ORIENTADOR: PROF. DR MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES.

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Março, 2012**

*Não devemos ter medo dos confrontos, até os planetas se chocam e do caos nascem as estrelas.*

*(Charles Chaplin )*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais Rosméri e Erni, aos meus irmãos Tialles e Erick, e ao meu namorado Gustavo pela dedicação, compreensão e apoio no desenvolvimento da minha dissertação.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador o Professor Marçal Pires, agradeço muito pela sua compreensão, ajuda e auxílio no desenvolvimento desta dissertação.

Às minhas colegas de trabalho, Caroline, Pâmela e Fernanda pelo seu apoio e motivação para que eu nunca desistisse independente das dificuldades encontradas.

Ao meu coordenador do LABELO, Luiz Paulo Alfama, por sua amizade nestes anos em que trabalhamos juntos.

Ao LABELO, unidade em que trabalho na PUCRS por ter me dado a oportunidade de poder realizar o mestrado.

Às minhas amigas Ana Paula, Renata e Bianca por sua compreensão nos momentos em que não pude estar presente.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>14</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>15</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>19</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Pilhas Alcalinas .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2. Legislações.....</b>	<b>31</b>
<b>3.3. Metais tóxicos encontrados em pilhas.....</b>	<b>36</b>
<b>3.4. Metais tóxicos.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4.1. Mercúrio.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4.2. Cádmio.....</b>	<b>45</b>
<b>3.4.3. Chumbo .....</b>	<b>45</b>
<b>3.5. Validação.....</b>	<b>48</b>
<b>3.5.1. Seletividade .....</b>	<b>50</b>
<b>3.5.2. Linearidade.....</b>	<b>51</b>
<b>3.5.3. Exatidão .....</b>	<b>52</b>
<b>3.5.4. Limite de detecção.....</b>	<b>54</b>
<b>3.5.5. Limite de quantificação .....</b>	<b>55</b>
<b>3.5.6. Precisão .....</b>	<b>56</b>
<b>3.5.7. Faixa de trabalho.....</b>	<b>56</b>
<b>3.5.8. Sensibilidade.....</b>	<b>58</b>
<b>3.5.9. Robustez.....</b>	<b>59</b>

3.5.10. Incerteza de medição.....	59
3.6. Considerações sobre o método de determinação utilizado .....	64
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>66</b>
4.1. Amostras.....	66
4.2. Instrumentos utilizados .....	69
4.3. Reagentes .....	70
4.4. Materiais diversos .....	72
4.5. Soluções .....	72
4.5.1. Preparação das soluções de calibração.....	72
4.5.1.1. Preparação da faixa de trabalho de cádmio.....	72
4.5.1.2. Preparação da faixa de calibração de chumbo .....	73
4.5.1.3. Preparação da faixa de calibração de mercúrio .....	73
4.5.2. Preparação das soluções matriz. ....	73
4.5.2.1. Solução matriz 1. ....	74
4.5.2.2. Solução matriz 2. ....	74
4.5.2.3. Solução matriz 3. ....	75
4.6. Método de ensaio.....	75
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>79</b>
5.1. Validação do método .....	79
5.1.1. Linearidade, faixa de trabalho e sensibilidade.....	79
5.1.1.1. Cádmio.....	79
5.1.1.2. Chumbo .....	80
5.1.1.3. Mercúrio .....	81
5.1.1.4. Matriz .....	82
5.1.2. Limite de detecção, limite de quantificação e seletividade.....	83
5.1.2.1. Cádmio.....	83
5.1.2.2. Chumbo .....	84
5.1.2.3. Mercúrio .....	84
5.1.3. Precisão e exatidão.....	85
5.1.3.1. Cádmio.....	85
5.1.3.2. Chumbo .....	86
5.1.3.3. Mercúrio .....	87
5.2. Determinação dos metais em amostras reais.....	88

5.2.1. Concentração de cádmio, chumbo e mercúrio encontrado em pilhas alcalinas do tipo AAA .....	92
5.2.2. Concentração de cádmio, chumbo e mercúrio encontrado em pilhas alcalinas do tipo AA .....	95
5.2.3. Concentração de cádmio, chumbo e mercúrio encontrado em pilhas alcalinas do tipo C.....	97
5.2.4. Concentração de cádmio, chumbo e mercúrio encontrado em pilhas alcalinas do tipo D.....	99
5.2.5. Considerações .....	101
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>105</b>
<b>7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>106</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>107</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Diferentes tipos de pilhas primárias (a) e diferentes tipos de pilhas secundárias (b) (Gonçalves, 2010). .....	22
Figura 3.2. Protótipo da pilha alcalina 1957 (Energizer, 2011).....	26
Figura 3.3. Primeira pilha alcalina comercializada pela empresa Hitachi Maxell Ltda (Pilhas, 2010). .....	26
Figura 3.4. Corte transversal de uma pilha alcalina (Energizer, 2011).....	28
Figura 3.5. Distribuição mássica de componentes numa pilha alcalina (Almeida, 2006).....	29
Figura 3.6. Percentual de componentes metálicos numa pilha alcalina (Almeida, 2006).....	30
Figura 3.7. Fluxo de chumbo(a) , cádmio (b) e mercúrio (b) em kg/ano (Lindvist, 1995).....	32
Figura 3.8. Evolução do número de municípios com coleta seletiva no Brasil (Inmetro,2011).....	33
Figura 3.9. Regionalização dos municípios com coleta seletiva no Brasil (Inmetro,2011).....	33
Figura 3.10. Distribuição percentual de metais tóxicos (cádmio, chumbo e mercúrio) em pilhas alcalinas (Almeida, 2006).....	38
Figura 3.11. Distribuição quantitativa de cádmio em pilhas alcalinas (Almeida, 2006).....	38
Figura 3.12. Distribuição quantitativa de chumbo em pilhas alcalinas (Almeida, 2006).....	39
Figura 3.13. Análise de pilhas alcalinas (Recknagel, 2009).....	40
Figura 3.14. Análise de pilhas zinco-carbono (Recknagel, 2009).....	41
Figura 3.15. Ciclo do mercúrio (Bisinoti, 2004).....	44
Figura 3.16. Roteiro de absorção, distribuição e excreção de compostos (Carvalho, 2004).....	48

Figura 3.17. Fontes atribuídas na avaliação de incerteza da concentração da amostra em $\mu\text{g/g}$ . .....	60
Figura 3.18. Fontes atribuídas na avaliação da incerteza da concentração dos analitos em $\mu\text{g/mL}$ . .....	61
Figura 4.1. Período de envio das amostras.....	67
Figura 4.2. Tipos de amostras ensaiadas por fabricante.....	68
Figura 4.3. Distribuição regional do envio das amostras ensaiadas.....	68
Figura 4.4. Fluxograma de ensaio.....	76
Figura 4.5. Fluxograma de tratamento realizado nas amostras. ....	78
Figura 5.1 Resíduos calculados para cádmio.....	80
Figura 5.2 Resíduos calculados para chumbo. ....	81
Figura 5.3 Avaliação dos resíduos na curva de mercúrio- branco.....	82
Figura 5.4 Número de pilhas do tipo AAA reprovadas por analito.....	94
Figura 5.5 Número de amostras do tipo AA reprovadas por analito.....	97
Figura 5.6 Número de amostras do tipo C reprovadas por analito. ....	99
Figura 5.7 Número de pilhas do tipo D reprovadas por analito. ....	101
Figura 5.8 Amostras reprovadas e ensaiadas por tipo de pilha.....	101
Figura 5.9. Número de reprovações por fabricante .....	102
Figura 5.10. Número de reprovações por fabricante .....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação de pilhas conforme o tamanho (Gonçalves, 2010). .....	22
Tabela 3.2. Fluxo de mercúrio através de baterias usadas na França em 1996 (Mukherjee, 2004). .....	36
Tabela 4.1. Número de amostras ensaiadas por modelo e número de fabricantes. .	67
Tabela 4.2. Valores certificados para MRC BCR 326. ....	72
Tabela 4.3. Tratamento ácido para digestão de amostras (Standard, 1998). ....	77
Tabela 5.1. Dados da faixa de trabalho de cádmio. ....	79
Tabela 5.2 Dados da faixa de trabalho de chumbo. ....	80
Tabela 5.3. Dados da faixa de trabalho de mercúrio.....	81
Tabela 5.4. Resultados das análises das matrizes. ....	83
Tabela 5.5 Limites de detecção e quantificação de cádmio. ....	84
Tabela 5.6. Limites de detecção e quantificação de chumbo.....	84
Tabela 5.7 Limites de detecção e quantificação de mercúrio.....	85
Tabela 5.8. Resultados dos dados de avaliação do MRC BCR 326 para a análise cádmio.....	86
Tabela 5.9 Resultados dos dados de avaliação do MRC BCR 326 para a análise chumbo .....	87
Tabela 5.10 Resultados dos dados de avaliação das soluções padrão de mercúrio.	88
Tabela 5.11 Massas médias e respectivos desvios das pilhas alcalinas AAA avaliadas por fabricantes.....	89
Tabela 5.12 Massas médias e respectivos desvios de pilhas alcalinas AA avaliadas por fabricantes.....	90
Tabela 5.13 Massas médias e respectivos desvios de pilhas alcalinas c avaliadas por fabricantes.....	91

Tabela 5.14. Massas médias e respectivos desvios de pilhas alcalinas D avaliadas por fabricantes.....	92
Tabela 5.15. Concentrações de Cd, Pb e Hg encontradas em pilhas alcalinas AAA.	92
Tabela 5.16. Concentração de Cd, Pb e Hg encontrado em pilhas alcalinas AA.....	95
Tabela 5.17. Quantidades encontradas de Cd, Pb e Hg em pilhas alcalinas C. ....	97
Tabela 5.18. Concentração de Cd, Pb e Hg encontradas em pilhas alcalinas D. ....	99

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Tipos de pilhas primárias (Pilhas, 2010).....	24
Quadro 3.2. Tipos de pilhas secundárias (Pilhas, 2010). .....	25
Quadro 3.3. Aplicação de pilhas e baterias (Furtado, 2003). .....	25
Quadro 3.4. Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio (Inmetro, 2010). ..	49
Quadro 3.5. Determinação do limite de detecção (Inmetro, 2010). .....	55
Quadro 3.6. Determinação do limite de quantificação ( Inmetro, 2010). .....	55
Quadro 3.7. Método para determinação da faixa de trabalho (Inmetro, 2010).....	57
Quadro 4.1. Condições de operação do equipamento de ICP OES.....	69
Quadro 4.2. Parâmetros do programa de sistema de digestão microondas (IEC 62321, 2008). .....	70
Quadro 5.1. Trabalhos envolvendo a determinação de elementos tóxicos em pilhas.	89
Quadro 5.2. Comparação do número de reprovações com o cenário mundial. ....	103

## LISTA DE SÍMBOLOS

CV AAS, Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, do inglês *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*

CV AFS, Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio, do inglês *Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*

DBO, Demanda bioquímica de oxigênio

EPBA, Associação europeia de baterias portáteis, do inglês *The European Portable Battery Association*

FAAS, Espectrometria de absorção atômica com chamas.

FEA, Instituto federal ambiental, do inglês *Federal Environment Agency*

GFEA, Instituto federal ambiental alemão, do inglês *German Federal Environment Agency*

IBAMA, Instituto brasileiro do meio ambiente e dos recursos naturais e renováveis

ICP-MS, Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES, Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

IEC, Comissão internacional de eletrotécnica, do inglês *International Electrotechnical Commission*

In, Elemento químico índio

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade

ISO, Organização internacional para padronização, do inglês *International Organization for Standardization*

LD, Limite de detecção

MIP OES, Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por microondas, do inglês *Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry*

MRC, Material de referência certificado, do inglês *Certified Reference Material*

NBR, Norma Brasileira Regulamentadora

NEMA, Associação de fabricantes de equipamentos de imagem medica e elétrica, do inglês *The Association of Electrical and Medical Imaging Equipment Manufactures*

## RESUMO

SCHUH, Alexandra Janine. **Validação de um método analítico para a determinação de chumbo, cádmio e mercúrio em pilhas alcalinas.** Porto Alegre. 2012. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A população tem consumido desenfreadamente pilhas e baterias, obtendo assim energia móvel de baixo custo e alta durabilidade. Muitas vezes não tendo o conhecimento de que estas pilhas e baterias possuem metais tóxicos em sua constituição, o descarte é feito de forma inadequada, milhares de pilhas sendo descartadas em lixo comum diariamente. Para minimizar os problemas causados pelas pilhas ao meio ambiente, legislações foram criadas em diversas partes do mundo. No Brasil a Resolução CONAMA 401 de 2008 estabelece os limites máximos de metais tóxicos em pilhas e baterias. Com o objetivo de verificar os níveis de cádmio, chumbo e mercúrio, o presente trabalho foi desenvolvido para validar um método analítico para a determinação destes elementos tóxicos presentes em pilhas alcalinas. Foram avaliadas 193 amostras coletadas no mercado brasileiro nos anos de 2010 e 2011. Nenhuma das amostras possuía quantidade de cádmio acima do estipulado (0,002%). Porém dez e oito amostras apresentaram concentração de Hg (0,0005%) e Pb (0,1%) excedendo o limite ambiental, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram percentual de reprovação elevado (9,30%) para as pilhas alcalinas ensaiadas, indicando a necessidade do controle desses metais.

Palavras-Chaves: validação, pilhas alcalinas, mercúrio, chumbo, cádmio.

## ABSTRACT

SCHUH, Alexandra Janine. **Validation of a method for the determination of lead, cadmium and mercury in alkaline batteries.** Porto Alegre. 2012. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

People have rampantly consumed batteries, thereby obtaining mobile, low cost and highly durable energy. However, many consumers do not recognize that these batteries may contain high level of heavy metals in their composition and so discard them inappropriately with their household trash daily. In order to minimize the problems caused by batteries to the environment, legislations have been created throughout the world. In Brazil, Resolution CONAMA 401 of 2008 established the maximum levels of toxic metals in batteries. This thesis was developed with the objective of verifying the levels of cadmium, lead and mercury in order to validate an analytical method for the determination of these toxic metals in alkaline batteries. 193 samples of alkaline batteries collected from the Brazilian market between 2010 and 2011 were evaluated; none of the evaluated samples had cadmium levels above the allowed maximum (0.002%). However, 10 samples were found to have levels of mercury that exceeded the allowed maximum of 0.0005% and 8 of the analyzed batteries had levels of lead that were higher than the allowed (0.1%). The results obtained show a high percentage of failure (9.3%) of the samples analyzed, which indicates the necessity of controlling the use of toxic metals.

Key-words: validation, alkaline batteries, mercury, cadmium, lead.



## 1. INTRODUÇÃO

Há muitos anos o ser humano busca meios de desenvolver novas tecnologias no interesse contínuo por melhores condições de vida. Nesta vontade contínua, inúmeras vezes não houve um entendimento pleno ou até um descaso com relação ao impacto que estas tecnologias poderiam ocasionar sobre o meio ambiente e indiretamente e diretamente na espécie humana.

Uma destas pequenas e portáteis tecnologias desenvolvidas, e que ao primeiro impacto parecem inofensivas, foi a produção e utilização de pilhas e baterias. Num primeiro momento, algo inovador que garantiria uma melhora significativa no desenvolvimento de produtos devido a estas energias portáteis.

Atualmente, percebe-se que há uma grande quantidade de produtos que possuem pilhas e baterias adaptadas a eles. Com o passar dos anos, novas técnicas e novos sistemas eletroquímicos foram surgindo para o desenvolvimento destas pilhas, como pilhas zinco-carbono, pilhas alcalinas, níquel metal-hidreto, níquel – cádmio, óxido de mercúrio, óxido de prata, íon lítio, lítio metal-hidreto. Todas utilizadas para fins específicos, com geração de energia móvel, baixo custo e obtendo-se alta produtividade.

Devido a todos estes fatores, há um acúmulo de pilhas e baterias em residências devido à falta de informação quanto à disposição adequada dessas. Esse acúmulo se deve principalmente ao aumento do consumo de produtos eletrônicos que possuem pilhas. As grandes questões que surgem são: onde será descartado o resíduo sólido que estas pilhas geram após o seu uso, quais são os perigos provindos e resíduos gerados, quais procedimentos a serem adotados para que esses resíduos não se tornem tão perigosas e se há possibilidade de redução destes resíduos.

Existe uma preocupação mundial com a destinação de pilhas e baterias, devido principalmente aos elementos tóxicos que essas possuem em sua constituição química e na busca contínua por técnicas de reciclagem. Os principais metais tóxicos encontrados em pilhas são: chumbo (Pb), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg).

Com o objetivo de minimizar os problemas causados por estas pilhas e baterias, legislações foram criadas em diversas partes do mundo instituindo limites máximos de elementos tóxicos na fabricação dessas. Na Europa, diretivas européias como a 91/157/ECC e 98/101/EC retratam esta preocupação de uma diminuição dos metais tóxicos encontrados nas pilhas e baterias, estipulando limites máximos para estes componentes. O mesmo acontece no Brasil, inicialmente com o desenvolvimento da Resolução CONAMA 257/99, e após uma atualização desta resolução, tornando-a mais restritiva em relação aos percentuais de metais tóxicos, com a Resolução CONAMA 401/2008.

A determinação destes elementos tóxicos requer garantia de qualidade de seus resultados e a utilização de técnicas de análise adequadas e com baixos limites de quantificação. Entre as técnicas mais utilizadas que garantem a obtenção de resultados satisfatórios de análise para a determinação dos metais em questão, pode-se citar: a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS).

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho tem como intuito validar o método analítico para a determinação de chumbo e cádmio em espectrometria por emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e mercúrio por ICP OES em conjunto com geração de vapor frio (CV) em pilhas alcalinas.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Validar método para a utilização como procedimento de ensaio na determinação de chumbo, cádmio e mercúrio em pilhas alcalinas.
- Quantificar elementos tóxicos encontrados em pilhas alcalinas comercializadas no Brasil.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os primeiros estudos sobre o desenvolvimento de pilha procedem do século XII, quando Otto Von Guericke inventou a primeira máquina que produzia eletricidade. Logo após, na segunda metade do século XVIII, Luigi Aloísio Galvani estudou a aplicação terapêutica da eletricidade, onde publicou, após dez anos, o trabalho *Sobre as forças da eletricidade nos movimentos musculares*, em que afirmava que os músculos armazenavam energia elétrica e esta era conduzida pelo sistema nervoso (Bocchi, 2000).

Foi este estudo que em 1800 incentivou o físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), que após por em prática um experimento de Luigi Galvani, notou que se dois metais forem postos em contato um com o outro, um deles ficará ligeiramente negativo, enquanto o outro ligeiramente positivo. O que gera entre eles uma diferença de potencial, ou seja, tensão elétrica. Isto o motivou a construir diversos dispositivos que eram constituídos por prata e zinco, prata e chumbo, prata e estanho e cobre e estanho, cada par metálico era separado por um disco de material poroso embebido em uma solução salina. Estas placas finais eram ligadas por fios metálicos para conduzir a eletricidade produzida. Após, Volta percebeu que se fossem utilizadas placas de zinco com cobre, empilhadas alternadamente e separadas por algodão embebido de solução de ácido sulfúrico, estas geravam grande diferença de potencial (Gonçalves, 2010).

A construção da primeira pilha trouxe conseqüências extremamente positivas para a época. Principalmente para o crescimento da ciência, o qual ajudou a desenvolver os fundamentos da eletricidade e abriu caminhos para a construção de diversos modelos de pilhas, que poderiam existir ao longo do tempo até os modelos atuais (Mukherjee, 2004).

Atualmente, os avanços tecnológicos no desenvolvimento de pilhas fazem parte de patentes industriais cujos segredos não são revelados ao público. As empresas de tecnologia buscam cada vez mais acumuladores (pilhas e baterias) menores, mais leves e de melhor desempenho. Devido a este fato encontramos atualmente uma vasta gama de acumuladores com diversos modelos de sistemas eletroquímicos. Sendo a constituição química de cada um que irá definir suas características, e muitas vezes o nome genérico pelo qual são conhecidos (Furtado, 2003).

No ano de 2004 o consumo médio de pilhas no Brasil foi de aproximadamente 900 milhões de unidades de pilhas e 17 milhões de baterias. Não há uma estimativa concreta atual do percentual de pilhas alcalinas vendidas no Brasil, apenas um dado de 2003 o qual informa que 23% das pilhas vendidas no país eram alcalinas. Há também um dado anterior a este de 2000, informando o percentual de pilhas vendidas no Brasil como sendo de: 68,31 % de pilhas zinco-carbono, 29,28% de pilhas alcalinas, 1,08% de baterias de celular, 1,30% de baterias automotivas e 0,02% de baterias industriais. Na Europa as pilhas alcalinas fizeram parte de 47% das pilhas vendidas no de 2002 e na Inglaterra esse percentual foi maior, no caso 65% das pilhas vendidas eram alcalinas (Furtado, 2003; Wolff, 2000).

Com relação à terminologia, existe certa confusão, pois o termo *pilha* deveria referir-se somente a um dispositivo constituído unicamente de dois eletrodos e um eletrólito, arrançados de maneira a produzir energia elétrica. O termo *bateria* deveria referir-se a um conjunto de pilhas agrupadas em série ou paralelo dependendo da maior exigência por maior potencial ou corrente. A pilha é um sistema formado por dois eletrodos, mas constitui apenas uma unidade, enquanto a bateria é formada por um conjunto de pilhas ligadas em série. O termo *acumulador elétrico* também aparece muitas vezes mas é empregado, quase sempre, como sinônimo de bateria (Furtado, 2003; Gonçalves, 2010).

As pilhas e baterias são comercializadas em diferentes formatos, para as mais variadas aplicações, na maioria das vezes estas pilhas são encontradas em formato cilíndrico, isso é atribuído a sua facilidade de produção nesta forma quando comparada as demais possíveis formas. Pilhas de formato “botão” e de formato

“moeda” também são comuns em nosso mercado. Na Tabela 3.1. abaixo, apresenta-se uma classificação das principais pilhas e baterias portáteis e a respectiva designação comercial (Gonçalves, 2010).

Tabela 3.1. Classificação de pilhas conforme o tamanho (Gonçalves, 2010).

Forma	Designações			Dimensões	Peso aprox. (g).	Sistemas eletroquímicos
	IEC*	Outras				
Cilíndrica	R 03	AAA	Micro	$\phi \times h = 10,5 \times 44,5$	10 – 11	Zn – MnO <sub>2</sub> (salinas e alcalinas) Ni-Cd Ni-MH
	R 06	AA	Mignon	$\phi \times h = 14,5 \times 50,5$	20 – 23	
	R 14	C	Baby	$\phi \times h = 26,2 \times 50,0$	42 – 46	
	R 20	D	Mono	$\phi \times h = 34,2 \times 61,5$	90 – 93	
Prismática	6F22		E-Block	$cx \times lx \times h = 24 \times 14 \times 48$	34 – 35	Zn – MnO <sub>2</sub> (salinas e alcalinas)
Botão	Botão			$\phi = 20 - 24$	2,5 – 4,1	Li
				$\phi = 7 - 11$	0,4 – 2,5	Hg, Ag, Ni- Cd, Zn -ar

Nota: só se considera nesta classificação as pilhas mais comuns no mercado.

Nas dimensões apresentadas,  $\phi$  representa o diâmetro,  $h$  a altura e  $l$  a largura.

\* *International Electrothechnical Commission.*

As pilhas e baterias podem existir em formas e tamanhos específicos, dependendo do fabricante ou a que fim se destinam. Na Figura 3.1. são apresentados tipos de pilhas e baterias comercializadas (Gonçalves, 2010).



(a)



(b)

Figura 3.1. Diferentes tipos de pilhas primárias (a) e diferentes tipos de pilhas secundárias (b) (Gonçalves, 2010).

A classificação dessas pilhas é feita com base em diferentes critérios, começando pela composição ou natureza dos materiais usados nos eletrodos. Atualmente as pilhas comercializadas no Brasil possuem os seguintes materiais nos eletrodos (Furtado, 2003; Santos, 2008):

- Alcalinas;
- Zinco – carbono;
- Chumbo – ácido;
- Chumbo – cálcio;
- Lítio;
- Lítio – dissulfeto de ferro;
- Lítio – íon;
- Lítio – polímero;
- Magnésio – cloreto;
- Níquel – cádmio;
- Níquel – hidrogênio;
- Níquel – ferro;
- Níquel – hidreto metálico;
- Níquel – zinco;
- Óxido de mercúrio;
- Prata – cádmio;
- Prata – óxido;
- Prata – zinco;
- Sódio – enxofre;
- Zinco – ar;
- Zinco – cloreto;

Hoje as pilhas são divididas em duas classes: primária e secundária.

- Pilhas primárias: são os acumuladores não-recarregáveis, sendo alguns tipos mostrados no Quadro 3.1. (Gonçalves, 2010).

Quadro 3.1. Tipos de pilhas primárias (Pilhas, 2010).

<b>Tipo de pilha</b>	<b>Eletrodo positivo</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Eletrodo negativo</b>	<b>Voltagem nominal (V)</b>
<b>Zinco-Carbono</b>	Dióxido de manganês	Solução de cloreto de zinco	Zinco	1,5
<b>Lítio-fluorografite</b>	Fluorografite	Orgânico não aquoso	Lítio	3,0
<b>Lítio- dióxido de manganês</b>	Dióxido de manganês	Orgânico não aquoso	Lítio	3,0
<b>Lítio- cloreto de tionil</b>	Cloreto de tionil	Orgânico não aquoso	Lítio	3,6
<b>Lítio- sulfeto de ferro</b>	Sulfeto de ferro	Orgânico não aquoso	Lítio	1,5
<b>Lítio- óxido de cobre</b>	Óxido de cobre (II)	Orgânico não aquoso	Lítio	1,5
<b>Alcalina manganês</b>	Dióxido de manganês	Solução alcalina	Zinco	1,5
<b>Zinco-ar</b>	Oxigênio	Solução alcalina	Zinco	1,4
<b>Óxido de prata</b>	Óxido de prata	Solução alcalina	Zinco	1,55
<b>Níquel</b>	Níquel oxihidróxido	Solução alcalina	Zinco	1,5

- Pilhas secundárias: um sistema eletroquímico é considerado secundário quando é capaz de suportar 300 ciclos completos de carga e descarga com 80% de sua capacidade. Alguns exemplos são mostrados no Quadro 3.2. (Gonçalves, 2010).



Quadro 3.2. Tipos de pilhas secundárias (Pilhas, 2010).

Tipo de pilha	Eletrodo positivo	Eletrólito	Eletrodo negativo	Voltagem nominal (V)
Níquel- metal hidreto	Óxido níquel	Solução alcalina	Hidrogênio absorvido em ligas	1,2
Níquel- cádmio	Óxido de níquel	Solução alcalina	Cádmio	1,2
Íon lítio	Composto óxido de lítio	Orgânico não aquoso	Carbono	3,7
Chumbo-ácido	Dióxido de chumbo	Ácido sulfúrico diluído	Chumbo	2,0

No Quadro 3.3 são apresentadas algumas aplicações das pilhas e baterias.

Quadro 3.3. Aplicação de pilhas e baterias (Furtado, 2003).

Tipo	Aplicação típica
Pilha de lítio	Câmeras fotográficas, equipamentos de informática, calculadoras, controle remoto, equipamentos de imagem
Pilha botão de óxido de prata	Relógios
Pilha Alcalina	Equipamentos portáteis de som, jogos, câmaras fotográficas
Pilha de Zinco-carbono	Brinquedos, alarmes, relógios, lanternas.
Pilha de botão : zinco-ar, monóxido de manganês e lítio	Relógios, aparelhos auditivos, calculadoras.
Níquel- cádmio	Telefones celulares, telefone sem fio, ferramentas, iluminação de emergência.
Níquel – hidreto metálico	Telefone celulares, telefones sem fio, câmeras fotográficas
Lítio – íon	Telefone celulares, computadores portáteis
Chumbo-ácido	Automotivas, motocicletas, iluminação e ignição, sistemas de alarme, reservas emergenciais.

### 3.1. Pilhas Alcalinas

As pilhas alcalinas possuem uma ampla gama de aplicações e são integrantes da vida cotidiana. A introdução comercial da pilha alcalina-manganês se

deu em 1959 e ela avançou para uma posição dominante no mercado de acumuladores portáteis. Os primeiros protótipos datam de 1947 (Figura 3.2.) e com o aumento do preço da prata as baterias de óxido de prata e a busca por um sistema mais eficiente que as baterias zinco-carbono, muitas empresas iniciaram a produção e comercialização da pilha alcalina (Gonçalves, 2010).



Figura 3.2. Protótipo da pilha alcalina 1957 (Energizer, 2011)

A empresa Hitachi Maxell Ltda foi uma das pioneiras na produção em massa para venda das pilhas alcalinas em 1964. Na Figura 3.3. é apresentada a pilha comercializada. O avanço e desenvolvimento do sistema alcalino são reconhecidos por ter várias vantagens sobre as pilhas do tipo zinco-carbono (Pilhas, 2010).



Figura 3.3. Primeira pilha alcalina comercializada pela empresa Hitachi Maxell Ltda (Pilhas, 2010).

Dentre as vantagens das pilhas alcalinas temos:

- Maior densidade energética;
- Superior desempenho de serviços em todas as taxas de drenagem;
- Superior desempenho em baixas temperaturas;

- Menor resistência interna;
- Maior vida útil;
- Maior resistência a fuga.

A utilização deste tipo de pilha é muito amplo, mas as principais aplicações são em :

- Rádios;
- Controle remoto;
- Relógios;
- Brinquedos;
- Lanternas;
- Câmeras digitais.

As pilhas alcalinas são produzidas com uma alta área de superfície anódica formada de zinco, um cátodo com alta densidade de dióxido de manganês, e solução de hidróxido de potássio concentrada como eletrólito, com aproximadamente 30% em massa, contendo uma dada quantidade de óxido de zinco (Gonçalves, 2010). Na Figura 3.4. é mostrado um corte transversal típico de uma pilha alcalina cilíndrica.

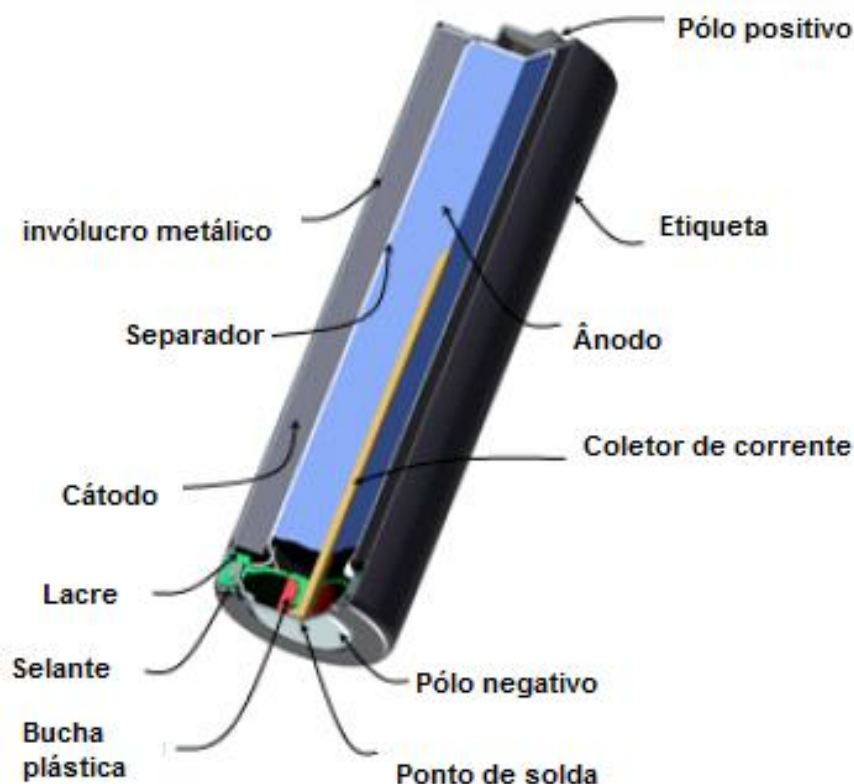


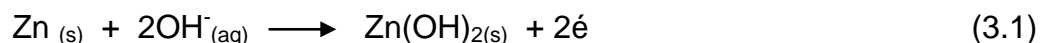
Figura 3.4. Corte transversal de uma pilha alcalina (Energizer, 2011).

Os principais constituintes de uma pilha alcalina são os descritos abaixo:

- Cátodo: mistura eletrolítica de dióxido de manganês de alta pureza com condutor de carbono;
- Ânodo: mistura de pó de zinco geleificada com eletrólitos;
- Separador: material especialmente selecionado para evitar a migração de partículas sólidas na pilha;
- Invólucro de aço: invólucro do sistema e coletor do cátodo;
- Pólo negativo e positivo: superfície de contato de aço niquelado;
- Etiqueta: película plástica não condutora para isolamento da pilha;
- Selante: normalmente feito em nylon fornece um mecanismo de segurança de ventilação.

A reação de oxi-redução de descarga do anodo é a oxidação do zinco em meio básico que gera íons zinco(II) ( $Zn^{+2}$ ). Quando a solução de hidróxido de

potássio é saturada com íons zinco, o produto da reação de oxidação passa a ser o hidróxido de zinco, conforme a reação 3.1 (Bocchi, 2000).



No cátodo ocorre a reação de redução do Mn(IV) a Mn (II), conforme a equação 3.2.



A reação global é apresentada na equação 3.3.



Segundo a literatura, as pilhas alcalinas tem a distribuição mássica apresentada na Figura 3.5. (Almeida, 2006).

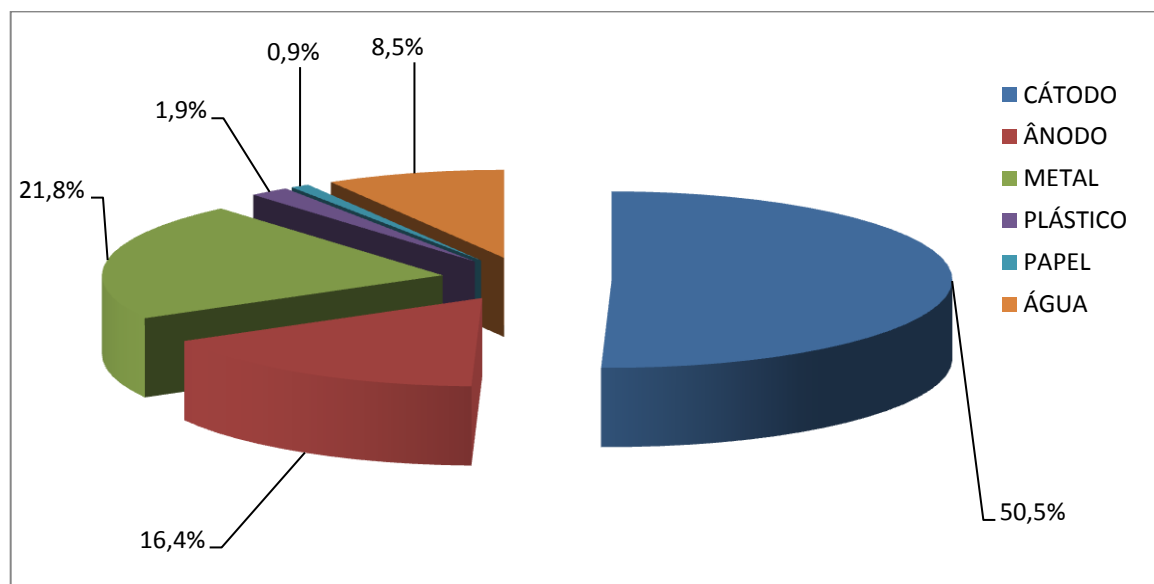


Figura 3.5. Distribuição mássica de componentes numa pilha alcalina (Almeida, 2006).

O percentual de componentes metálicos são mostrados na Figura 3.6., os elementos ao quais se intitulam outros, são quantidades baixas que englobam metais e metalóides como As, Cd, Co, Hg, Pb, Sb, Si, Tl, e V (Almeida, 2006).

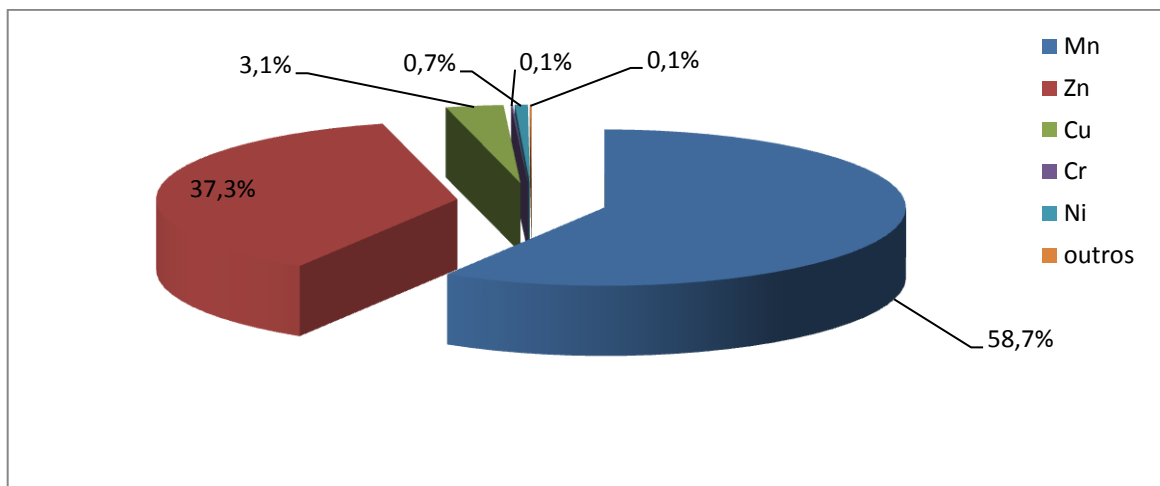


Figura 3.6. Percentual de componentes metálicos numa pilha alcalina (Almeida, 2006).

Um dos grandes problemas da pilha alcalina é a concentração de elementos tóxicos. Há inúmeros estudos relatando a determinação destes elementos ao longo dos anos, os quais são: mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênio (As) (Afonso, 2008).

O mercúrio é encontrado nestas pilhas devido a reações paralelas que podem ocorrer. Estas reações muitas vezes são chamadas de “reações de prateleira”, e ocorrem devido ao longo armazenamento ou durante o período em que se encontra em repouso entre distintas descargas, podendo gerar vazamentos. Na tentativa de minimizar estes vazamentos muitos fabricantes adicionam pequenas quantidades de sais de mercúrio solúveis ao eletrólito destas pilhas, agentes tensoativos e quelantes e/ou cromatos e dicromatos (Afonso, 2008).

Estes aditivos diminuem a taxa de corrosão do zinco metálico e, conseqüentemente, a formação de gás hidrogênio no interior da pilha. Com isso, a pressão interna é reduzida o que reduz a probabilidade de vazamentos, no caso da adição de mercúrio este forma uma amálgama com o zinco, impedindo a formação de gás hidrogênio. Em pilhas livres de mercúrio, algumas vezes é adicionado índio (In) ou sais de índio, usados para substituir o mercúrio (Recknagel, 2008).

O mesmo acontece com o chumbo, o material que é usado no ânodo consiste de uma liga de zinco que contem pequenas quantidades de chumbo. Estas pequenas porções são adicionadas pelos fabricantes destas ligas para se obter

propriedades mecânicas adequadas para conformá-las da maneira ao qual se deseja (Bocchi, 2000). Por outro lado, o cádmio está somente presente como impureza nos materiais constituintes da pilha (Recknagel, 2008).

### **3.2. Legislações**

Atualmente, existe preocupação mundial com relação à disposição adequada deste tipo de pilha, como também inúmeros estudos para o tratamento dessas com a finalidade de reciclagem. Devido à preocupação mundial com esta disposição diversos organismos governamentais de diferentes países têm proposto diversas leis e/ou resoluções para que haja redução da quantidade destes elementos tóxicos nestas pilhas. Obrigando no momento de fabricação ou importação deste produto o controle de elementos tóxicos (Gonçalves, 2010).

Existem diversas discussões sócio-ambientais devido ao consumo desenfreado desse tipo de dispositivo de energia móvel, principalmente devido ao despejo destes dispositivos em lixo domiciliar. É preciso reconhecer que as inovações tecnológicas não contribuíram significativamente para a solução de problemas socioambientais, embora se busque diferentes tipos de eletrólitos e eletrodos, com capacidade de recargas e durabilidade das pilhas. Políticas públicas e legislações específicas para a produção e gestão de baterias também não foram suficientes para abordar o problema da comercialização e do descarte, tendo-se em vista os riscos e impactos sócio-ambientais (Santos, 2008).

As atividades humanas são responsáveis pela dispersão de metais e outros elementos, que tem aumentado ao longo do tempo. É crescente, em uma escala linear, desde a revolução industrial a poluição antropogênica de mercúrio, chumbo e cádmio (Mukhejee, 2004). A Figura 3.7. ilustra uma acumulação contínua de metais tóxicos em uma área típica florestal de 10 km<sup>2</sup>, com um lago de 1 km<sup>2</sup> na Suíça, apresentando o aporte de metais em kg/ano (Lindqvist, 1995).

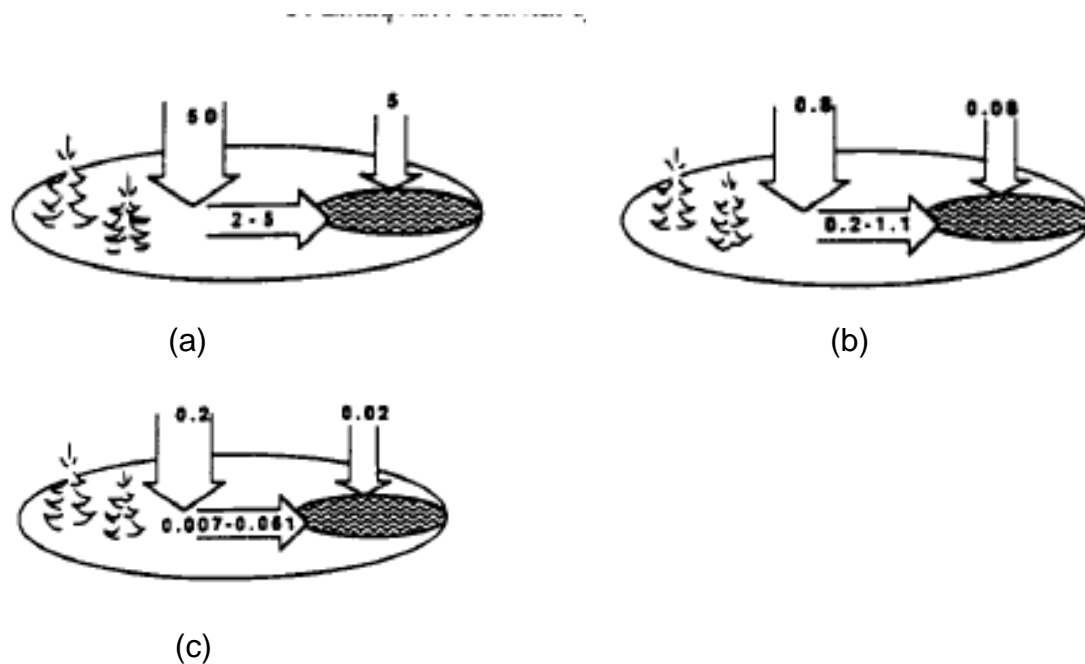


Figura 3.7. Fluxo de chumbo(a) , cádmio (b) e mercúrio (b) em kg/ano (Lindvist, 1995).

Programas de educação pública não tiveram sucesso suficiente para evitar o descarte incontrolado dos produtos ao fim da vida útil e não promoveram ao consumidor responsabilidade e nem informações para o descarte sócio-ambientalmente correto. Em 2004, uma pesquisa realizada na Nova Zelândia mostrou que 80 a 90 % da população sabia que pilhas e baterias devem ser recicladas e encaminhadas à disposição correta, porém apenas 30 a 50% da população realmente o fez. No Brasil, dados de 2006 apontam que somente 11 das pilhas consumidas no país são recolhidas, já o recolhimento das baterias chumbo-ácido chega a 98% (Afonso, 2007).

Independente do Brasil apresentar indicativos do crescimento da coleta seletiva, Figura 3.8., dados apresentados pelo Inmetro (2011), demonstram que somente 443 municípios brasileiros possuem coleta seletiva, isso representa somente 8% dos municípios brasileiros. A maioria dos municípios está localizados na região sul e sudeste, Figura 3.9., evidenciando assim a necessidade de políticas públicas para a expansão dessa demanda.



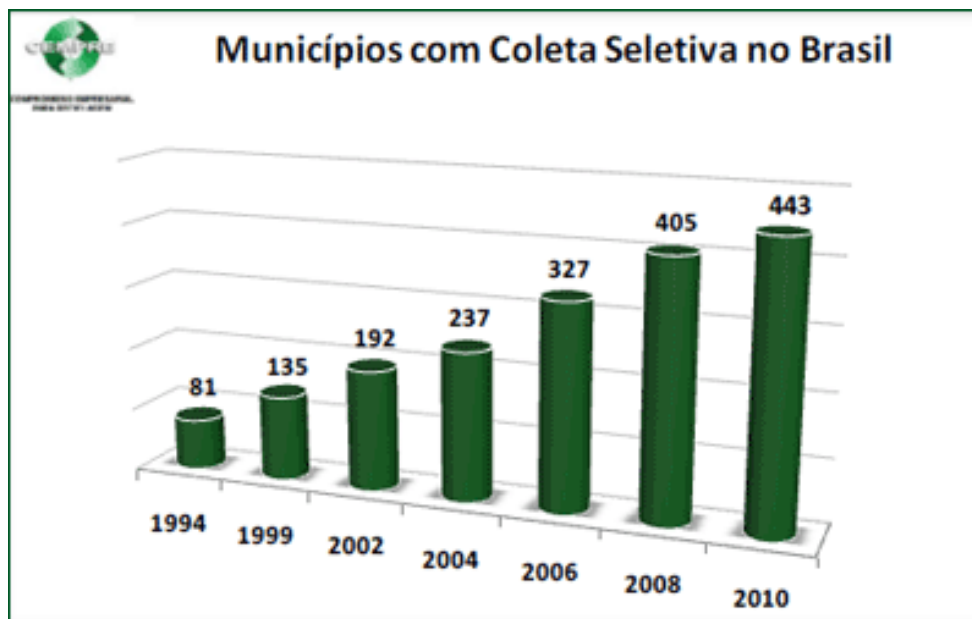


Figura 3.8. Evolução do número de municípios com coleta seletiva no Brasil (Inmetro,2011).

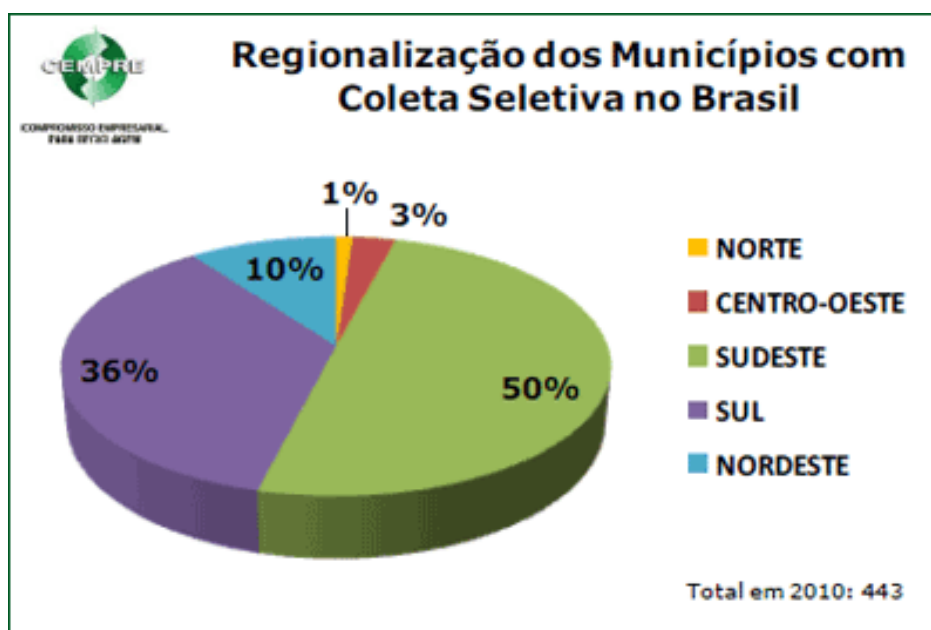


Figura 3.9. Regionalização dos municípios com coleta seletiva no Brasil (Inmetro,2011).

Na Comunidade Européia, segundo dados de 2006, são coletados ao ano 50 a 130 g de pilhas primárias por habitante. Estimativas feitas nos Estados Unidos da América, no ano de 2007 indicaram que 88% (m/m) do mercúrio e 50% (m/m) do cádmio presentes em aterros municipais provinham do descarte inadequado de pilhas e baterias usadas (Afonso, 2008). No Egito, são produzidas e importadas

aproximadamente 200 milhões de peças por ano, um equivalente de 12 toneladas de pilhas (Daound, 2007). Na Alemanha e Áustria legislações mais restritivas diminuíram o consumo de pilhas, lâmpadas e amálgamas dentárias (Mukhejee, 2004).

Atualmente no mundo há três alternativas de disposição de pilhas primárias, que são utilizadas mundialmente.

- Aterros: é uma das disposições mais utilizadas, porém muitas vezes devido à falta de controle e manutenção destes aterros, materiais tóxicos entram em contato com o solo e contaminam os lençóis freáticos.
- Estabilização: na realidade este tratamento apenas prevê um tratamento prévio das pilhas, que são enviadas aos aterros, porém este tratamento é de alto custo.
- Incineração: é uma técnica muito utilizada na Europa, porém com ela o mercúrio é volatilizado para o ambiente contaminando-o, enquanto que o chumbo e o cádmio continuam nas cinzas, as quais irão para um aterro.

Sendo assim, existe a preocupação com relação à destinação destas pilhas, pois não há técnicas estabelecidas viáveis para sua efetiva reciclagem. Portanto, seria importante haver uma conscientização da população com relação à utilização de pilhas recarregáveis, para que estes efeitos sejam minimizados. Muitos fabricantes europeus questionam a importância que órgãos governamentais e ambientais dão a destinação de pilhas, principalmente com base nos seguintes argumentos: as pilhas e baterias são responsáveis por menos de 0,001% em massa do lixo urbano, e que apesar de testes extensivos, nunca houve evidências de que pilhas e baterias acarretassem impactos ambientais, inclusive através do descarte em aterros ou por incineração (Afonso, 2007).

Com a busca da minimização dos efeitos que estes metais tóxicos podem causar nos ecossistemas, políticas mais severas sobre a fabricação de pilhas foram sendo instituídas em diversos locais do mundo. Neste contexto, o Brasil foi o

primeiro país da América Latina a instituir uma resolução federal exigindo limites estabelecidos de elementos tóxicos para pilhas importadas ou fabricadas no Brasil. A primeira resolução brasileira sobre pilhas publicada pelo CONAMA foi a Resolução 257 de 1999, publicada no Diário Oficial da União em 22 de julho 1999. Esta resolução tinha como objetivo regular o descarte adequado e o gerenciamento dos resíduos provindos destas pilhas (Bocchi, 2000; Furtado, 2003; Brasil, 1999; Afonso, 2008).

Além de tratar da coleta, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final, essa resolução instituía limites para cádmio, chumbo e mercúrio, aos quais deveriam ser respeitados pelos fabricantes. Estes limites deveriam ser cumpridos a partir de janeiro de 2001 e se não fossem, fabricantes e importadores seriam passíveis de altas multas. As pilhas deveriam ser fabricadas ou importadas com um limite máximo de 0,010% Hg, 0,015% Cd e 0,20% Pb em peso (Brasil, 1999).

Seguindo a tentativa de diminuir estes percentuais, para que houvesse a redução contínua destes três elementos, em novembro de 2008 foi estabelecida uma nova resolução do CONAMA, a Resolução CONAMA 401, a qual tornou estes limites mais restritivos. Essa resolução obrigou o fabricante e importador a apresentar anualmente ao IBAMA laudos de análise de cada modelo de pilha comercializada e/ou produzida, com os percentuais determinados, por laboratório acreditado junto ao INMETRO, que comprove os baixos limites e o seu sistema de gerenciamento de reciclagem das pilhas (Brasil, 2008).

Os novos percentuais chegam aos limites de 0,0005% de Hg, 0,002% de Cd e 0,1% de Pb em peso. Chegando a serem limites tão restritivos quanto os de Diretiva Européia 91/157/EEC e 98/101/EC a qual estabelece os mesmos limites para pilhas e baterias. A partir de então, diversas análises foram realizadas mundialmente na tentativa de quantificar estes três elementos tóxicos (Gonçalves, 2010).

O consumo de pilhas contendo mercúrio aumentou, mas o teor de mercúrio diminuiu. Em 1996 o percentual médio de mercúrio em pilhas alcalinas usadas na França era 0,10%. A Tabela 3.2 indica o fluxo do mercúrio no setor de pilhas da França (Mukherjee, 2004):

Tabela 3.2. Fluxo de mercúrio através de baterias usadas na França em 1996 (Mukherjee, 2004).

Tipo	Baterias usadas (toneladas)	Mercúrio (% Hg(m/m))
Pilha Cilíndrica Zinco – carbono	12340	0,05 %
Pilha Cilíndrica Alcalinas	9600	0,10 %
Pilha Botão de MnO <sub>2</sub> - Zn	10	0,5 %
Pilha Botão de Zn- ar	16	1,0 %
Pilha Botão Ag <sub>2</sub> O – Zn	16	0,5 %
Pilha Botão HgO-Zn	18	30,0 %

### 3.3. Metais tóxicos encontrados em pilhas

Na Suécia em 1995 80 toneladas de pilhas primárias coletadas em Grteborg, continham 900 mg/kg de mercúrio, tendo sido um fato preocupante para a comunidade, pois naquela época empresas que comercializavam essas pilhas declaravam-nas “livres de mercúrio” (Lindqvist, 1995).

Em 1996, a FEA (*Federal Environment Agency*) analisou 30 tipos diferentes de pilhas e encontrou em 9 delas limites de elementos tóxicos acima do permitido. Em 1999, na Holanda em 118 pilhas de diferentes tipos analisadas, em 17 delas o limite de elementos tóxicos era excedido (Wetsteyn, 1999).

Na Suíça, em 2004 também foi realizado um estudo com 42 tipos de pilhas, entre elas, havia as de zinco-carbono e alcalinas, mas nenhuma das pilhas possuía elementos tóxicos acima do limite permitido, conforme legislação local. Neste estudo, chumbo e cádmio foram determinados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e o mercúrio por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS) (Kammermann, 2004).

Para a extração destes metais foi utilizada a técnica publicada por Rastogi em 1989, o qual determinou cádmio e mercúrio por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), em pilhas zinco-carbono. Para a extração dos metais, Rastogi (1989) expôs a pilha em uma solução HCl:HNO<sub>3</sub> (2:1 v/v) por 16h a 18h à

temperatura ambiente, após pré-tratamento mecânico. A quantificação dos analitos procurados foi realizada na solução filtrada (Rastogi, 1989).

Em 2006, um estudo realizado em Portugal tinha como objetivo determinar a quantidade de elementos tóxicos e se estes eram localizados em uma determinada parte das pilhas. Para este estudo foram utilizadas 14 pilhas alcalinas AA da marca DURACELL®. As pilhas inicialmente passaram por separação mecânica de cada de suas partes para que a quantificação destes metais fosse feita separadamente (Almeida, 2006).

O tratamento ácido das partes da pilha foi realizado conforme metodologia adaptada (aos métodos 3050B e 3052 da Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos). Para a determinação de chumbo e cádmio no invólucro de plástico da pilha, a digestão foi realizada conforme o método 3052 adaptado, que consiste na oxidação da amostra em alta pressão com solução de peróxido de hidrogênio. Já para a quantificação de chumbo e cádmio no ânodo, cátodo e outros componentes, foi realizada digestão com ácido nítrico e solução de peróxido de hidrogênio a 95 °C, conforme o método 3050B adaptado. A quantificação destes metais foi realizada por FAAS (Almeida, 2006).

Para a quantificação de mercúrio no ânodo e cátodo, os únicos locais onde foi realizada a quantificação desse metal, a digestão foi realizada com solução de ácido sulfúrico, ácido nítrico a 60°C e com permanganato de potássio. A quantificação de mercúrio foi realizada por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS) (Almeida, 2006).

Conforme este estudo, os elementos tóxicos localizavam-se na pilha, conforme apresentado na Figura 3.10. O cádmio localiza-se apenas em algumas partes da pilha, o que permitiria, para fins de tratamento e/ou quantificação, a retirada seletiva apenas dos componentes que contém cádmio. Na Figura 3.11 são mostrados os percentuais e a localização do cádmio na pilha. Porém o chumbo se encontra bastante disperso na pilha, conforme apresentado na Figura 3.12. Já o mercúrio só foi determinado no ânodo e no cátodo, o qual foi somente detectado no cátodo (Almeida, 2006).

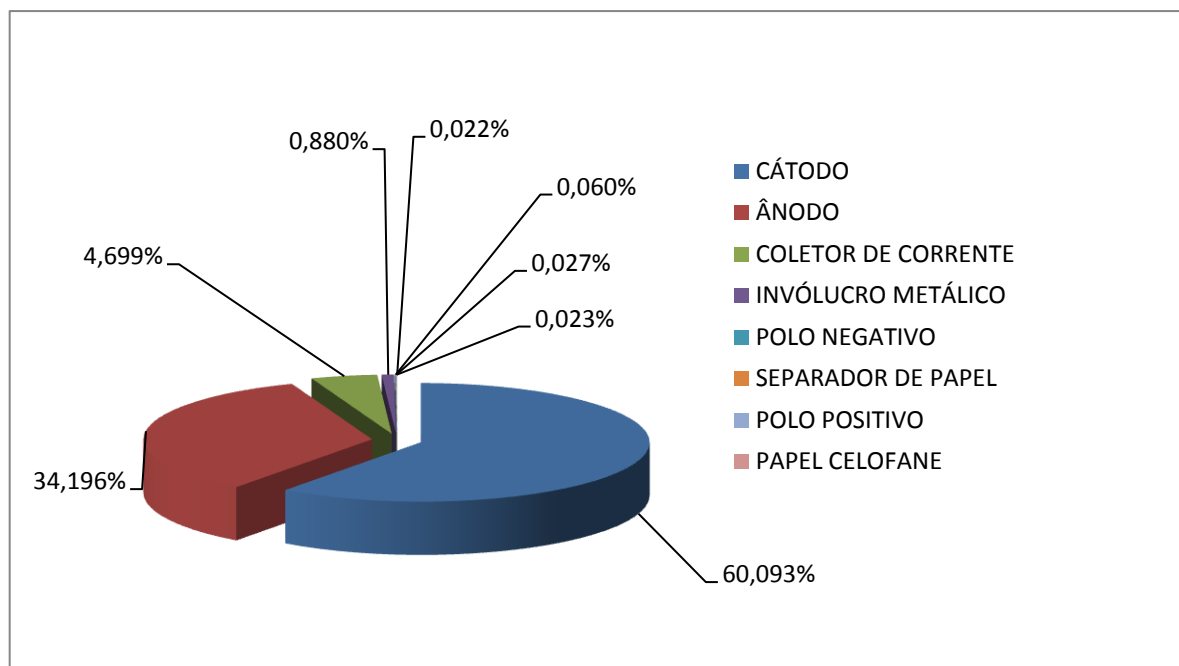


Figura 3.10. Distribuição percentual de metais tóxicos (cádmio, chumbo e mercúrio) em pilhas alcalinas (Almeida, 2006).

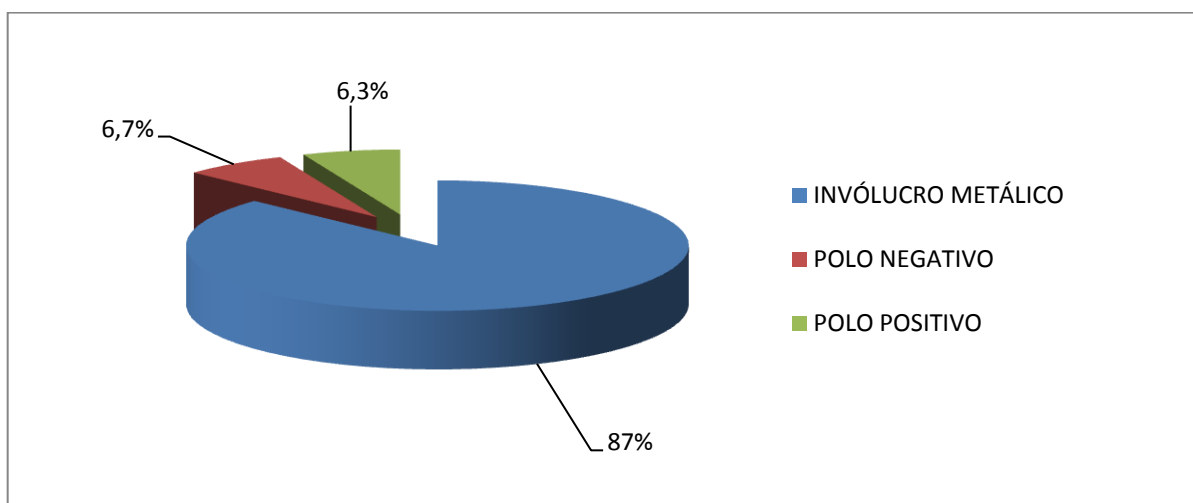


Figura 3.11. Distribuição quantitativa de cádmio em pilhas alcalinas (Almeida, 2006).

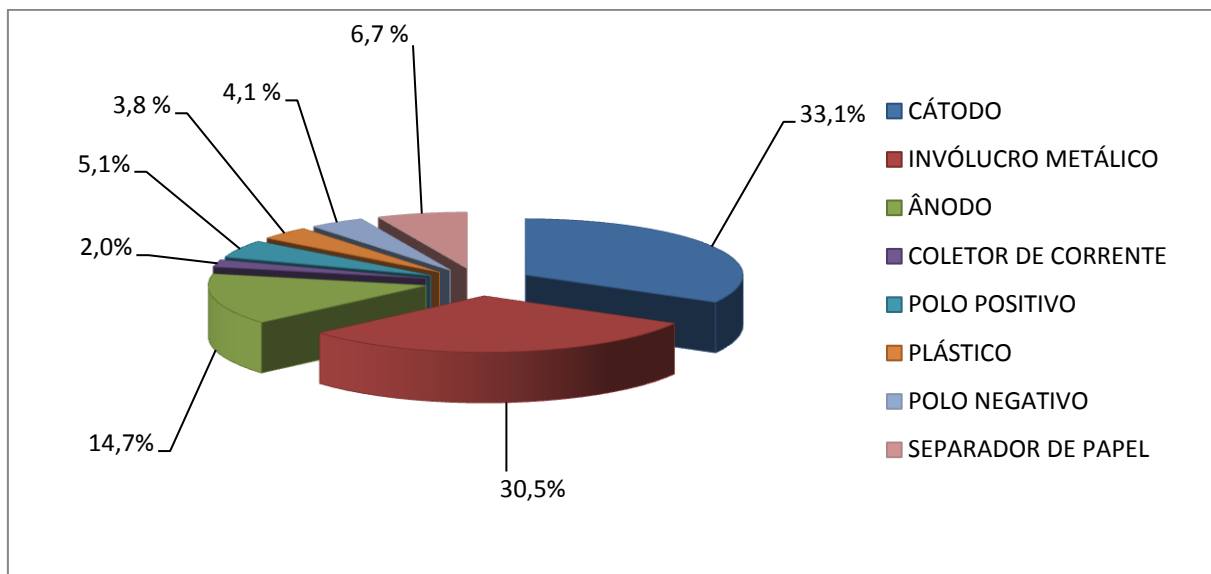


Figura 3.12. Distribuição quantitativa de chumbo em pilhas alcalinas (Almeida, 2006).

Em 2008, a “*German Federal Environment Agency*” decidiu testar 18 pilhas botão do tipo zinco-ar, de diferentes tamanhos e diferentes fabricantes da Alemanha. O peso médio das pilhas botão foi de 0,273 a 1,98 g, todas foram tratadas em frascos de digestão de 50 mL, sem nenhum tratamento mecânico prévio da pilha. Adicionados a estes frascos 8 mL de água régia e a digestão feita em forno microondas (Recknagel, 2008).

Para a determinação de mercúrio foram utilizados dois equipamentos, de ICP OES e analisador elementar de mercúrio (AMA). Chumbo e cádmio foram determinados por ICP-MS. O controle de qualidade das análises foi realizado através da análise de material de referência certificado (MRC) de zinco puro (BCR-325) com percentuais de cádmio e chumbo conhecidos. Este MRC foi utilizado, pois o zinco é o principal constituinte das pilhas estudadas, portanto utilizado para simulação de análise. Devido à falta de material de referência certificado com matriz semelhante aos materiais analisados, com respeito ao mercúrio, foram adicionadas quantidades conhecidas e próximas aos limites estabelecidos, para a avaliação da qualidade de análise para o mercúrio (Recknagel, 2008).

Em 2009, na Alemanha foi feito um estudo com 50 pilhas de tamanhos AA e D dos tipos zinco-carbono e alcalina. A digestão das amostras, para cada sistema

eletrolítico, foi diferente e está esquematizado nas Figuras 3.13. (para as pilhas alcalinas) e 3.14 ( para as pilhas zinco carbono) (Recknagel, 2009).

Após o tratamento das amostras, os elementos de interesse foram determinados por ICP-MS ou AMA. Para a determinação dos metais no bastão de carbono (eletrodo positivo) nas pilhas zinco-carbono foi utilizado ICP OES. Todas as 50 pilhas foram analisadas e nenhuma apresentou percentuais dos metais de interesse acima do limite estipulado pela resolução alemã, que é baseada na diretiva europeia (Recknagel, 2009).

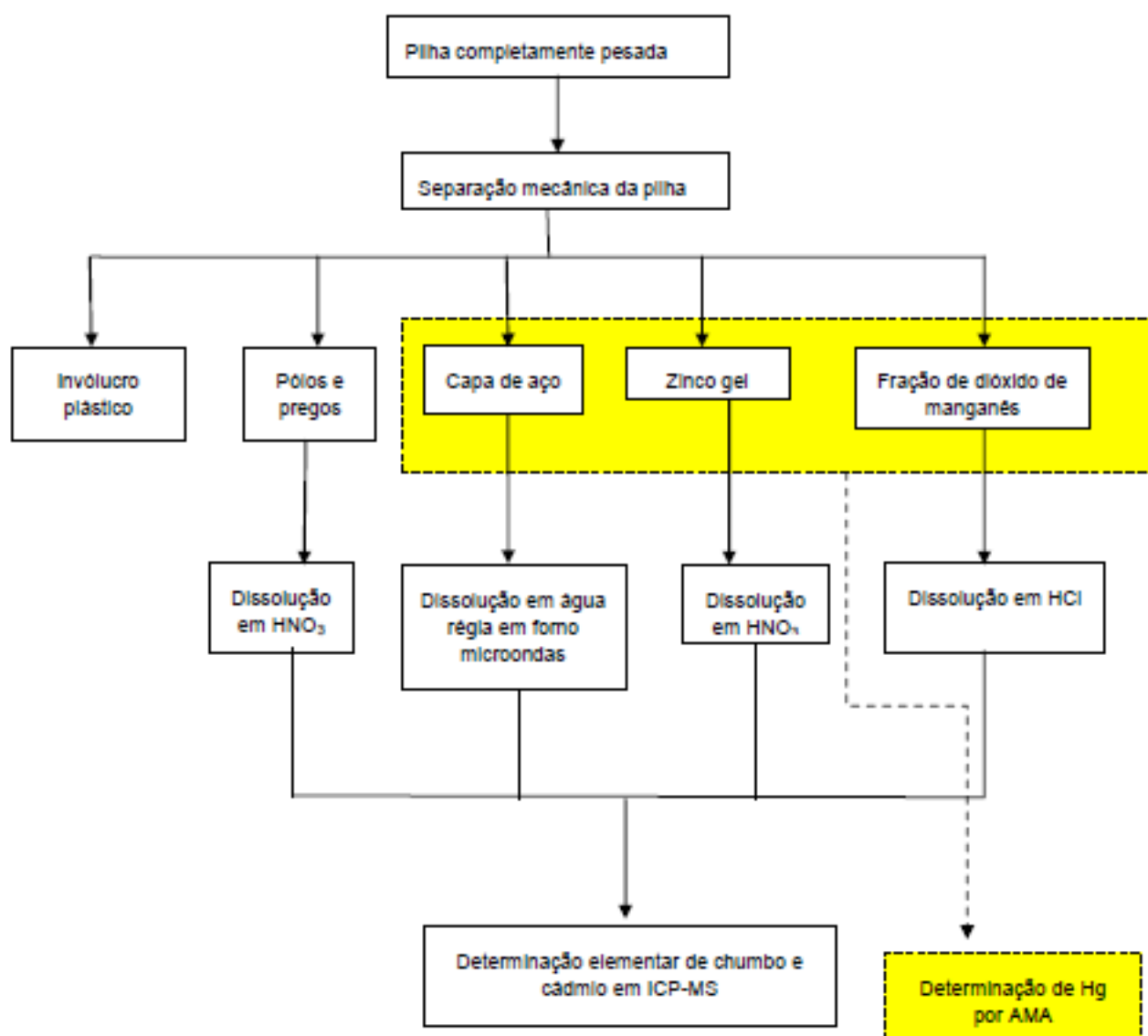


Figura 3.13. Análise de pilhas alcalinas (Recknagel, 2009).



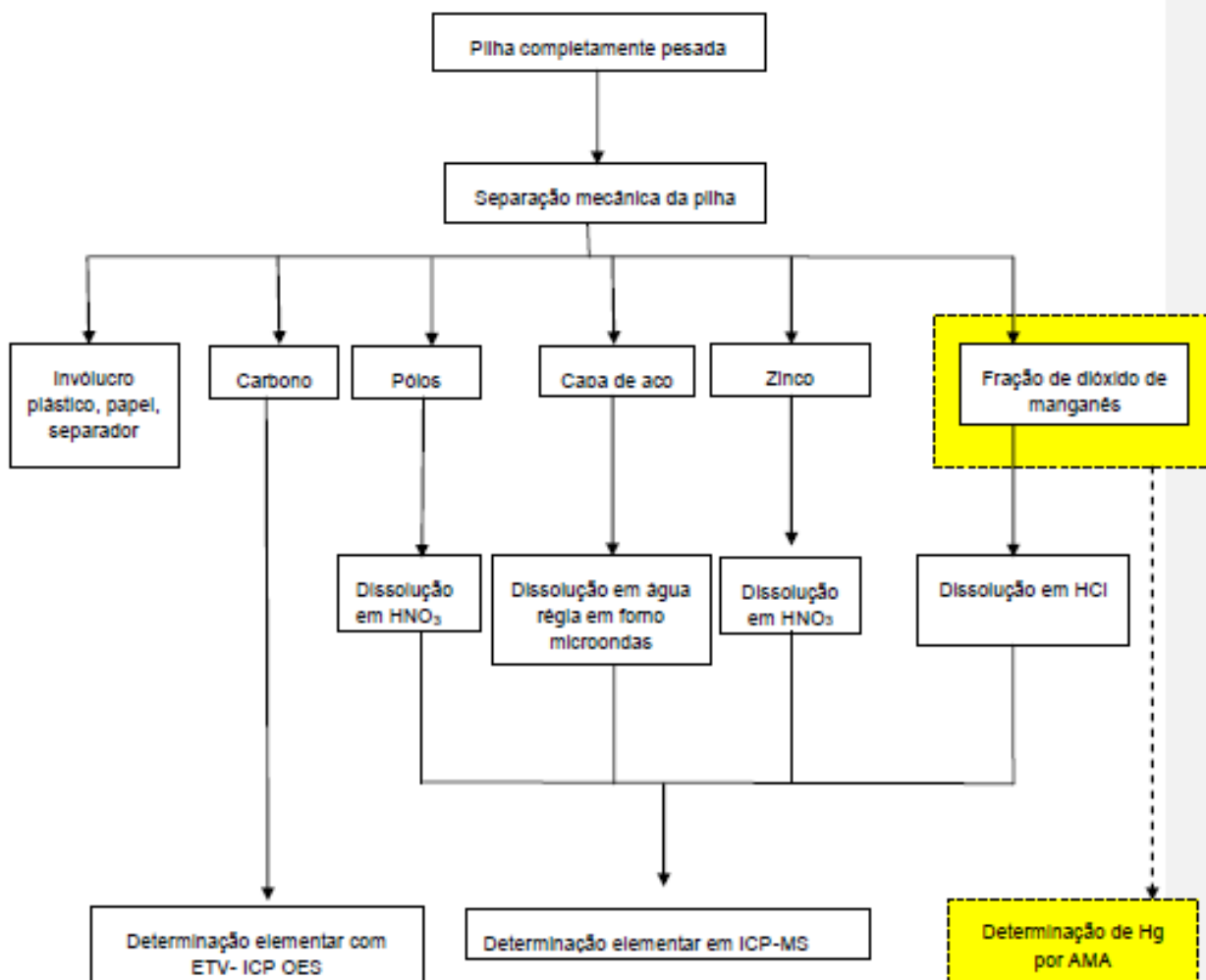


Figura 3.14. Análise de pilhas zinco-carbono (Recknagel, 2009).

### 3.4. Metais tóxicos

#### 3.4.1. Mercúrio

Nas últimas décadas, a avaliação da toxicidade e o impacto de mercúrio no ecossistema, devido a sua mobilidade, volatilidade e potencial de bioacumulação tem sido estudada. O mercúrio encontra-se em diversos pontos no meio ambiente, resultante de emissões naturais e da ação antropogênica. Ele pode ser encontrado em rios, solos, organismos vivos e também no ar. Devido a sua alta toxicidade, pois o mercúrio é um agente neurotóxico, ele pode causar danos neurológicos irreversíveis até, em casos extremos, a morte. Uma das principais causas de

intoxicação humana é a contaminação por meio da cadeia alimentar (Azevedo, 2003, Mukherjee, 2004).

O nome mercúrio foi dado ao elemento logo após descobrirem o planeta Mercúrio. O mercúrio era conhecido pelos hindus e chineses e tem sido encontrado em túmulos egípcios de 1500 a.C. Foi utilizado clinicamente para tratar a sífilis na pandemia europeia do século 15, por volta do século 19 vários artigos foram escritos renunciando seus benefícios medicinais e professando sua toxicidade. Em 1868, dois químicos estavam estudando a valência dos metais mercúrio utilizando dimetilmercúrio e acabaram intoxicados e foram à óbito. Estes óbitos foram divulgados e passados a outros químicos, porém a natureza das mortes era desconhecida. Somente em 1940, dois médicos, Hunter e Russell, avaliando a biópsia de quatro trabalhadores mortos por intoxicação em uma fábrica que produzia agentes mercuriais como fungicidas para cereais, descreveram sobre a intoxicação desses por metilmercúrio. Uma das autópsias dos trabalhadores revelou acentuada destruição neural e atrofia cerebral com perda cortical. Devido à sua descrição de envenenamento por metilmercúrio, este tipo de envenenamento ficou conhecida como síndrome de Hunter- Russell (Graeme, 1998).

Entretanto, em 1920 a 1960, uma fábrica química Japonesa utilizava o mercúrio como catalisador na produção de acetaldeído e cloreto de vinila. O cloreto de metilmercúrio estava sendo despejado como efluente na baía de Minamata, no sudoeste do Japão, onde este era seqüestrado por plactons e microorganismos e assim era introduzido na cadeia alimentar da vida marinha. Muitas pessoas e animais que consumiam estes peixes ficaram doentes e muitos foram a óbito. Em 1959, foi provado que o agente causador da intoxicação de peixes era o metilmercúrio, e a pesca na baía foi banida até 1965. Porém, a fábrica chegou a despejar em quatro décadas 150 toneladas de metilmercúrio na baía de Minamata (Graeme, 1998).

Na década de 1960 a 1970, lesões cerebrais crônicas, retardo mental, distúrbios de desenvolvimento, doenças do fígado, hipertensão arterial e metabólismos pobres foram notados nos filhos de mães expostas a peixe contaminado. Crianças expostas ao metilmercúrio, quando estavam no útero,

exibiram após seu nascimento ataxia, tremores e convulsões. A segunda epidemia de Minamata também ocorreu em Niigata no Japão, devido a atividade industrial da região. Exposições semelhantes ocorreram no Canadá, Iraque, Paquistão, Gana, Guatemala e no México entre o período de 1960 a 1972 (Silveira, 2004).

O envenenamento por mercúrio pode resultar da ingestão, inalação, injeção ou absorção dérmica de mercuriais. O efeito na saúde humana do mercúrio depende principalmente da toxicocinética de suas formas químicas, que são o mercúrio elementar, o mercúrio inorgânico, e o mercúrio orgânico. Devido ao seu baixo ponto de ebulição (357 °C a 1 atm), este metal se evapora e depois de entrarem no meio aquático, o mercúrio inorgânico é transformado em compostos de metilmercúrio através da atividade microbiana e na bioacumulação nas cadeias alimentares aquáticas (Mukherjee, 2004).

A inalação de vapor de mercúrio é extremamente perigosa, pois 75 % do mercúrio é absorvido. Os principais órgãos alvos do mercúrio após inalação são o cérebro, rins, trato intestinal e pulmões. Dentro de algumas horas o paciente pode desenvolver tosse, dispnéia, aperto no peito, calafrios, fraqueza e febre, podendo também ocorrer insuficiência renal. O mercúrio elementar é pouco absorvido no trato intestinal e é eliminado quase que totalmente nas fezes. Já os sais inorgânicos de mercúrio são muito corrosivos para o trato gastrointestinal e se acumulam nos rins (Graeme, 1998).

O metilmercúrio é a espécie mais tóxica do mercúrio, após ser absorvido o metilmercúrio é distribuído para todos os tecidos do corpo, em processo que pode demorar até 6 dias. Nos seres humanos, o metilmercúrio tem um tempo de meia-vida biológico relativamente longo, 44 a 80 dias, e sua excreção ocorre via fezes, leite materno e urina. Os sintomas decorrentes da exposição ao metilmercúrio são de origem neurológica e consistem de distúrbios visuais como escotomas (visão turva), redução do campo visual, ataxia (baixa coordenação para andar), parestesia (insensibilidade na pele), neurestenia (dor nos nervos), perda da audição, disartria (dificuldade na articulação das palavras), deterioração mental, tremor muscular, distúrbio da motibilidade e, nos casos de exposição grave, paralisia e morte. Além

disso, em ratos foi comprovado que o metilmercúrio exerce ação cancerígena (Jardim, 2004).

O conhecimento do ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente é de extrema importância para se entender o grau de toxicidade do mercúrio e seus compostos. A Figura 3.15 apresenta um esquema do ciclo do mercúrio na natureza, indicando as principais reações que podem ocorrer no solo, na água e atmosfera.

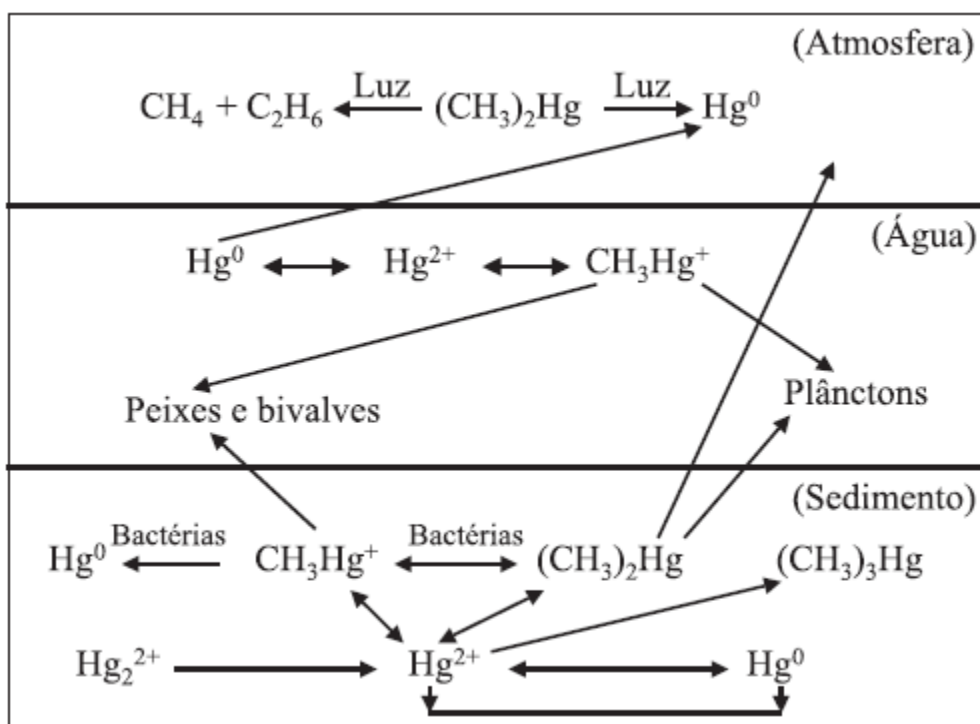


Figura 3.15. Ciclo do mercúrio (Bisinoti, 2004).

É interessante mencionar que existem estudos publicados envolvendo a intoxicação pela ingestão de pilhas. Teste "in vitro" com suco gástrico sintético (HCl 0,10 mol/L) e "in vivo" com animais à temperatura de aproximadamente 37°C, mostraram que, após 4 horas, ocorreu liberação de metais tóxicos, ainda que na escala de micro e nanogramas (Dupas, 2007; Afonso, 2008).

Dentre as espécies de mercúrio, temos as orgânicas e as inorgânicas, neste trabalho trataremos da determinação do mercúrio total. Este pode se complexar e ser metilado por dois meios, no meio ambiente devido a ação de bactérias ou por

reação química, formando complexos orgânicos, os quais são os mais tóxicos, pois apresentam maior lipossolubilidade, sendo transportados mais facilmente e acumulados em tecidos (Azevedo,2003).

### **3.4.2. Cádmio**

O cádmio é encontrado naturalmente na água, no solo e na atmosfera. Porém devido a sua grande aplicabilidade industrial, está muitas vezes disponível em altas concentrações em centros industriais. A intoxicação por cádmio produz um quadro clínico característico, após 4 horas há o surgimento de dificuldades para respirar, acompanhadas de vômitos, fadiga, cefaléia e dores musculares acentuadas. Em casos graves pode ocorrer insuficiência renal.

Estes efeitos que o cádmio gera sobre o corpo são devido sua interação dele com micro e macro elementos essenciais como zinco, cobre, ferro e selênio. O cádmio entra no organismo pelos pulmões, alimentos ou águas de encanamento com soldas galvanizadas. Este elemento é monitorado devido a exposição ocupacional, pois o cádmio se acumula em tecidos e é um indicador da carga corporal total. O cádmio é um potente inibidor de sistemas enzimáticos a nível hepático (Hoehne, 2007).

Estudos mostram que a absorção de cádmio por via cutânea é lenta, chega a ser 0,5%, porém pode atingir situações relevantes quando soluções de cádmio estiverem em altas concentrações e durante horas em contato com a pele. O cádmio, quando inalado, pode ser 20% a 50 % absorvido pelas vias aéreas. Já pelo trato intestinal essa absorção é somente de 5%. (Carvalho, 2004). Porém, este tende a se acumular nos rins e fígado, devido à baixa velocidade de eliminação por excreção. A excreção do cádmio pelo corpo humano é muito longa, pois estimas-se uma meia vida de 17 a 38 anos (Goyer, 1996).

### **3.4.3. Chumbo**

A utilização do chumbo vem de longa data, quem sabe seja por isso que se têm tantos dados de sua história e intoxicação. Há evidências de sua utilização na Ásia Menor em 4.000 a.C, pois este foi um dos primeiros metais que o homem aprendeu a utilizar. Mas foi Hipócrates o primeiro a constatar os sinais de intoxicação por chumbo (Carvalho, 2004).

Durante muito tempo a intoxicação causada pelo chumbo foi esquecida, e somente no Século XVI ela novamente apareceu na literatura quando Paracelso descreveu a “doença dos mineiros”. Esta doença é conhecida atualmente como saturnismo ou plumbismo, sendo muito comum em países desenvolvidos (Carvalho, 2004).

A ingestão tolerável de chumbo pelo organismo adulto é de 0,1 mg/kg a 2 mg/kg. Os casos de toxicidade resultam tanto da exposição ambiental como da industrial. (Sadao, 2002). No Brasil, estima-se uma ingestão diária em torno de 13 µg de chumbo por kg de massa corpórea, proveniente de alguns alimentos consumidos, como frutas, vegetais, carnes, leites, peixes e outros produtos de pesca (Oga, 2003).

Normalmente a intoxicação por chumbo é lenta e gradual devido à sua exposição freqüente e acúmulos. Os compostos inorgânicos possuem duas vias de intoxicação, a respiratória e a digestiva. A intoxicação por via respiratória pode variar, devido a forma que o chumbo se apresenta, como sua granulometria, e também as variações patológicas e fisiológicas de cada indivíduo. Esta intoxicação tanto a respiratório quanto a digestiva por aumentar se houver deficiência orgânica de ferro, cálcio ou zinco no indivíduo (Sadao, 2002).

As partículas de chumbo, quando inaladas são depositadas na nasofaringe, traqueobrônquicas e alveolares, onde serão eliminadas ou absorvidas pelo trato intestinal. Este absorção pelo trato intestinal é de aproximadamente 10 % em adultos, mas o índice pode chegar a 50 % quando ingerido como solução, e em crianças esse índice pode ser de 40%. Estes percentuais podem ser alterados tanto para mais como para menos dependendo da dieta do indivíduo exposto (Silva, 1996).

A intoxicação acidental, dependendo da concentração e quantidade que o indivíduo é exposto, esta pode ser fatal. Porém a absorção regular desse componente pode levar a sérios casos de saúde, pois este se deposita no fígado, rins, baço, pulmões, cérebro e na medula óssea (Pavanetto, 1989).

Numa intoxicação aguda, os primeiros sintomas são dor de cabeça e muscular, fadiga, emagrecimento, constipação, vômitos, anemia e dificuldade de concentração. Se esta intoxicação for muito grande pode ocorrer irritação, agitação, perda de memória e de coordenação, vertigens, depressão, fortes dores abdominais, náuseas, debilidade muscular e encefalopatia. A absorção, distribuição e excreção de compostos tóxicos no organismo humano são ilustradas na Figura 3.16, segundo Goes (1998).

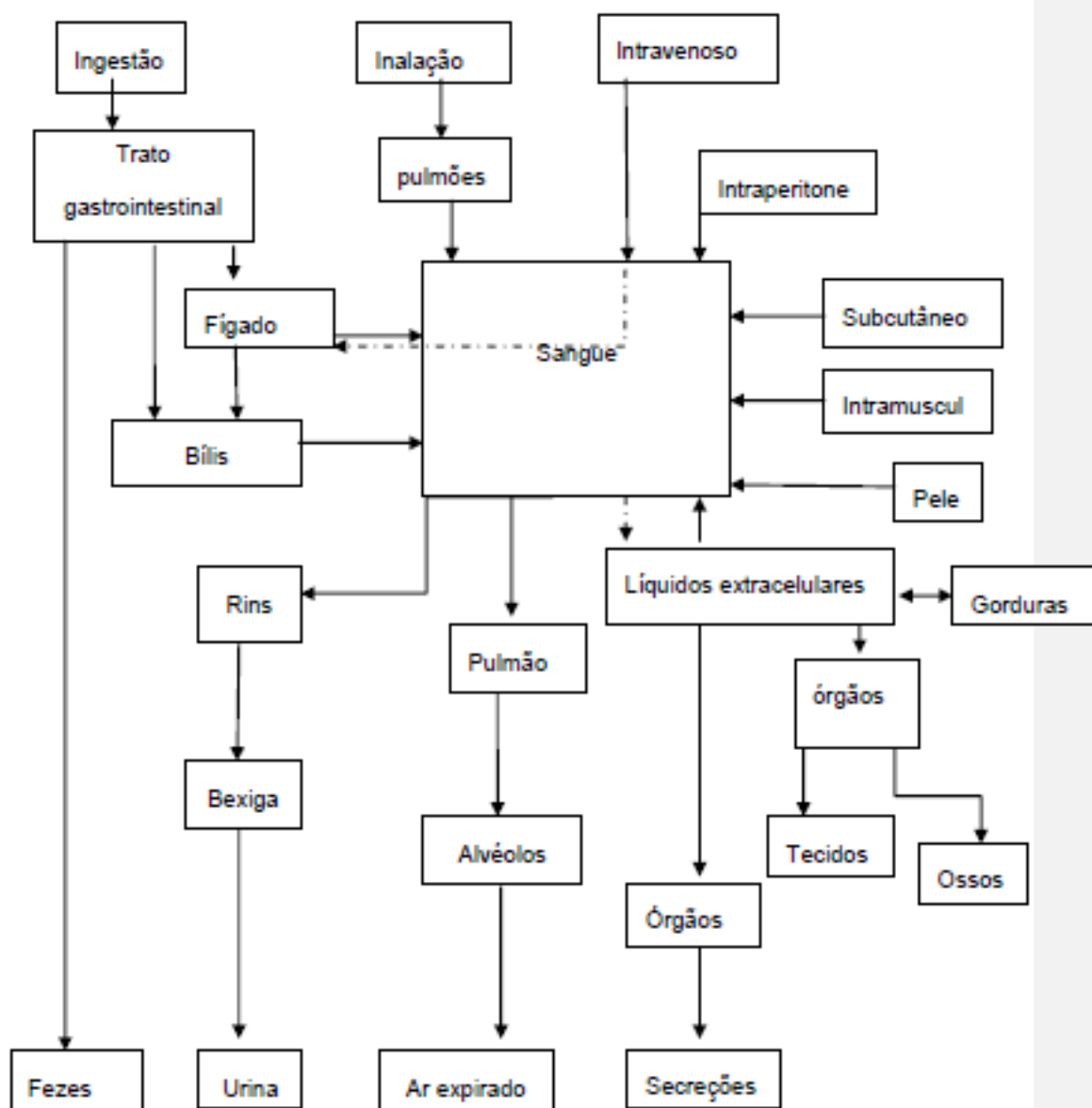


Figura 3.16. Roteiro de absorção, distribuição e excreção de compostos (Carvalho, 2004).

### 3.5. Validação

Um método deverá ser validado quando este não foi desenvolvido por organismo de normalização. Ou seja, métodos desenvolvidos por laboratórios, ou adaptados a partir de métodos normalizados e validados, ou métodos publicados por revistas técnicas ou métodos de fabricantes devem ser validados (NBR ISO/IEC 9000, 2005).



O método de validação deve estar descrito e todos os parâmetros de desempenho devem ser avaliados, tanto dos equipamentos quanto do processo de ensaio. É importante, para a validação de método que este seja comparado com método normalizado, ou seja, com a mesma amostra realiza-se o ensaio pelo método avaliado e pelo método de referência, o qual seja normalizado ou já validado. O objetivo é estudar o grau de proximidade entre os dois resultados, obtidos avaliando-se a exatidão do método proposto com o de referência (Inmetro, 2010).

As análises devem ser efetuadas em replicatas utilizando-se mesmas amostras. Estas análises comparativas tendem ser numa faixa restrita de concentração que se pretende validar o método. Após, é importante que haja uma comparação entre os resultados, e para isso existem várias técnicas, como teste de hipóteses, regressão linear e planejamento de experimentos. Os parâmetros que devem ser avaliados dependem de qual tipo de ensaio e qual tipo de método pretende-se validar, para esta validação estes parâmetros devem ser calculados (Ulrich, 2008). Estes parâmetros são alterados e variam, conforme Quadro 3.4. abaixo estão apresentados todos os parâmetros que devem ser avaliados conforme o ensaio:

Quadro 3.4. Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio (Inmetro, 2010).

Parâmetros	Tipo de ensaio			
	Qualitativo	Determinação do componente (ou analito) em maior teor(1)	Análise de elementos menores e Traços (2)	Propriedades Físicas
Precisão		√	√	√
Seletividade	√	√	√	√
Tendência / recuperação		√	√	√
Robustez	√	√	√	√
Sensibilidade / linearidade / faixa de trabalho		√	√	√
Limite de detecção	√		√	
Limite de quantificação			√	

Para o método de ensaio pretendido, o qual trata da determinação de baixas concentrações de elementos tóxicos, todos os parâmetros citados no Quadro 3.4 devem ser avaliados. A adequação do método é avaliada conforme os parâmetros de validação de método (linearidade, efeitos de matriz, seletividade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação experimentais).

### **3.5.1. Seletividade**

A seletividade para métodos de ensaio produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir um analito do outro (Silva, 2006; Skoog, 2006). A questão mais importante é: o que se mede é o que se pensa que se mede? Esta é uma das perguntas que leva à avaliação deste parâmetro, pois com a alteração de algum componentes da amostra esse parâmetro pode ser alterado. Por exemplo, com a alteração da matriz em que o analito está inserido os outros componentes podem alterar a sensibilidade de um detector e/ou o comportamento do analito (Ulrich, 2008).

Para sanar estes problemas podemos utilizar inúmeros recursos, como a análise da matriz sem o analito, uso de padrão interno, comparação de resultados, variação das condições de medição e análise, ou até utilizar técnicas adicionais (Inmetro, 2010).

Portanto, para fins de avaliação, se o método em questão possui seletividade, devemos monitorar certos parâmetros, para avaliar se o sinal do analito é inibido ou distorcido. Estes erros podem ser propagados, sendo erros sistemáticos que devem ser considerados.

Existem diversas recomendações para a avaliação da seletividade. A maioria envolve o seguinte procedimento de avaliação: quantificar o analito adicionado em uma solução matriz, analisar somente uma solução que contenha o analito em água deionizada, analisar a solução matriz e utilizar duas técnicas diferentes, com sistemas de detecção diferentes.

O método pode ser considerado seletivo se ele formar resultados positivos para amostras contendo o analito e resultados negativos para amostras que não contenham o analito (Souza, 2007).

### 3.5.2. Linearidade

Este parâmetro é avaliado tendo como critério a relação linear entre a concentração do analito na faixa de concentração em questão e o sinal de resposta.. A linearidade pode ser obtida a partir de um gráfico dos resultados gerados, pela concentração “versus” sinal do analito. Utiliza-se freqüentemente o coeficiente de correlação linear ( $r$ ) para indicar o quanto a curva de calibração pode ser considerada adequada. Há uma intensa discussão quanto à utilização do coeficiente de correlação como parâmetro de avaliação da linearidade, pois se estes pontos estão ajustados o valor de correlação será próximo a um. Isso, necessariamente, não informa que a relação é linear, pois a curva pode estar ajustada. Porém referências, como Green (1996); Bruce (1998) e o Inmetro (2010) estabelecem que o coeficiente de correlação pode ser um dado aceitável para a verificação da linearidade, sendo os valores aceitáveis de 0,999; 0,995 e 0,90, respectivamente, como fator de linearidade. A equação da reta é definida por (Ulrich, 2008):

$$y = ax + b \quad (3.1)$$

Onde:

$y$  = resposta medida;

$x$  = concentração do analito;

$a$  = inclinação da curva de calibração;

$b$  = intersecção com o eixo  $y$ , quando  $x = 0$ .

É importante ressaltar que os desvios de linearidade são muito difíceis de serem detectados. Para a detecção destes pode ser usado o cálculo dos resíduos entre os valores medidos e os calculados e estes devem apresentar uma distribuição randômica em torno do valor zero para a confirmação da linearidade. Também pode ser avaliado o valor de  $t$  entre o dado calculado e o obtido, por (Inmetro, 2010):

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\text{resíduo}}{S_r / n^{1/2}} \quad (3.2)$$

Onde:

resíduo =  $|x_{\text{medido}} - x_{\text{calculado}}|$ ;

$S_r$  = desvio padrão dos resíduos;

$n$  = número de pontos.

Se o valor de  $t$  para um ponto da curva for menor ou igual ao valor de  $t$  unilateral, para a confiança desejada e  $(n-1)$  graus de liberdade, considera-se que o ponto pertence à curva e a faixa até ele é linear (Inmetro, 2010). Diversos autores defendem parâmetros diferentes de avaliação da linearidade. A maior parte dos autores recomenda a estimativa dos parâmetros dos resíduos de regressão, inspeção visual além do coeficiente de correlação linear.

A recuperação é calculada conforme apresentado na equação abaixo:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

$C_1$  = Concentração do analito na amostra fortificada;

$C_2$  = Concentração do analito na amostra não fortificada;

$C_3$  = Concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

### 3.5.3. Exatidão

Conforme Green (1996) apresenta, exatidão é a avaliação da proximidade do valor medido ao valor verdadeiro para a amostra. Para fins de avaliação da exatidão de análise do método, poderíamos utilizar a comparação com outro método normalizado, o qual não é o caso, ou avaliar a exatidão pelo uso de materiais de referência certificados, ou adição de analito, o qual foi utilizado no presente trabalho.

Com estes dados podemos avaliar a exatidão usando teste t, erro relativo, índice z-score e o erro normalizado para comparação das médias e o teste F para a comparação das variâncias. Em trabalhos onde há adição nas amostras pode-se usar a avaliação de recuperação aparente.

Para o presente trabalho foi utilizada teste de recuperação, o índice z – score, erro normalizado além de ser avaliada a tendência (recuperação) do método. O método é exato se a taxa de recuperação for entre 80% a 110%%, o índice z-score for menor ou igual ao módulo de dois ( $z \leq |3|$ ) e o módulo do erro normalizado menor ou igual a um ( $e \leq |1|$ ). A determinação da tendência (recuperação) é importante, pois esta estabelece rastreabilidade no ensaio (Silva, 2006; Ulrich, 2008; Inmetro, 2010). O índice z-score foi calculado conforme a equação 3.4.

$$z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{s} \quad (3.4)$$

Onde:

$X_{lab}$  = valor obtido pelo laboratório;

$X_v$  = valor considerado verdadeiro;

$s$  = desvio padrão do laboratório.

O erro normalizado foi calculado conforme o apresentado na equação 3.5. abaixo.

$$E_n = \frac{(X_{lab} - X_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (3.5)$$

Onde:

$X_{lab}$  = valor obtido pelo laboratório;

$X_v$  = valor considerado verdadeiro;

$U_{lab}$  = Incerteza do laboratório;

$U_{ref}$  = Incerteza da referência.

#### **3.5.4. Limite de detecção**

É importante avaliar este parâmetro, pois este indica para um determinado método qual o menor valor de concentração detectável do analito ou da propriedade que se tem por objetivo avaliar. O limite de detecção do equipamento é diferente do limite de detecção do método. O limite de detecção do equipamento é definido como a concentração do analito que produz um sinal de três a cinco vezes a razão sinal/ruído do equipamento. Já, o limite de detecção do método é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O limite de detecção varia em função do tipo da amostra (Silva, 2006; Skoog, 2006).

Muitas vezes é suficiente avaliar apenas o nível em que a detecção do analito começa a ficar problemática, por exemplo, “branco + 3 s (desvio padrão)” e “0 +3s (desvio padrão)”, considerando a análise de no mínimo sete amostras de branco e de brancos com adição, respectivamente. No Quadro 3.5 abaixo estão apresentados os itens avaliados para a determinação do limite de detecção do método, conforme proposto pelo Inmetro (2010), a qual foi utilizada no presente trabalho.

Quadro 3.5. Determinação do limite de detecção (Inmetro, 2010).

Matriz	Cálculos	Observações
Branco da amostra	$LD = \bar{X} + t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot s$ sendo: $\bar{X}$ = média dos valores dos brancos da amostra; $t$ é a distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança e, $s$ = desvio-padrão amostral dos brancos da amostra.	A média e o desvio-padrão amostral dos brancos da amostra são dependentes da matriz. Válido somente quando os valores dos brancos apresentarem um desvio-padrão amostral diferente de zero.
Ou		
Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito	$LD = 0 + t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot s$ sendo: $t$ = distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança e, $s$ = desvio-padrão amostral dos brancos da amostra, com adição.	A “menor concentração aceitável” é aquela tida como a concentração mais baixa para a qual um grau aceitável de incerteza pode ser alcançado.

### 3.5.5. Limite de quantificação

É a menor concentração do analito que pode ser quantificada com exatidão e precisão. O Quadro 3.6. apresenta métodos para a determinação do limite de quantificação (Skoog, 2006).

Quadro 3.6. Determinação do limite de quantificação ( Inmetro, 2010).

Matriz	Determinação
Branco da amostra	$LQ = \bar{X} + 5s$ ou $LQ = \bar{X} + 6s$ ou $LQ = \bar{X} + 10s$ onde: $\bar{X}$ = média dos valores dos brancos $s$ = desvio-padrão amostral dos brancos
Branco com adição de concentrações variadas do analito, próximas ao LD	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Medir, uma vez cada replicata independente, a cada nível de concentração.</li> <li>- Calcular o desvio-padrão amostral “s” do valor do analito, para cada concentração.</li> <li>- Fazer o gráfico “concentração” versus “s”, e atribuir um valor para o LQ, por inspeção.</li> </ul>

### 3.5.6. Precisão

A precisão diz respeito à distribuição dos erros aleatórios de um sistema de medição e esses são associados à estimativa de incerteza da medição. Para a avaliação da precisão é normalmente utilizado o método da recuperação aparente, com a avaliação de diversas replicatas. Na literatura é recomendado que haja uma avaliação de no mínimo três níveis de concentração com avaliação de três a dez replicatas (Eurachem, 2003).

Para avaliação da precisão, é utilizado o limite de repetitividade, obtido à partir da equação abaixo, para um nível de significância de 95%, sendo:

$$r = 2,8 \times Sr \quad (3.6)$$

Onde:

$Sr$  = desvio-padrão de repetitividade associados aos resultados considerados.

### 3.5.7. Faixa de trabalho

Para um método quantitativo como o apresentado neste trabalho, deve-se estabelecer uma faixa de trabalho, ou seja, uma faixa de concentração a qual se pretende avaliar a resposta do analito. A extensão da faixa é avaliada durante a



avaliação da faixa de trabalho. Esta faixa é definida quando é demonstrado ser possível dentro daquela faixa de trabalho a determinação precisa, exata e com linearidade de resposta do analito em estudo (Silva, 2006).

Inicialmente pode-se escolher uma faixa a qual se pretende ensaiar a amostra, é interessante ressaltar que a concentração esperada esteja quase ao centro dessa faixa de trabalho. Para a construção da faixa de trabalho é importante usar mais de seis pontos para calibração. As faixas de trabalho podem ser diferentes para cada tipo de matriz, devido as interferências provenientes destas. Abaixo segue Quadro 3.7. de tipos de métodos utilizados para a determinação da faixa de trabalho (Inmetro, 2010).

Quadro 3.7. Método para determinação da faixa de trabalho (Inmetro, 2010).

Número de replicatas	Matriz	Procedimento
<p><b>Etapa (1):</b>  ≥ 7 (sete)</p>	<p>- Branco com adição de concentrações variadas do analito ou, - Branco da amostra com adição de concentrações variadas do analito.  Obs.: preparar diferentes concentrações de modo independente e não alíquotas da mesma solução mãe.</p>	<p>Objetivo: identificar inicialmente, por observação visual, a faixa linear aproximada e os limites superior e inferior da faixa de trabalho.</p> <p>- Colocar no eixo x as concentrações do analito e no eixo do y as respostas das medições.  - Ir para a etapa (2).</p>
<p><b>Etapa (2):</b>  ≥ 7 (sete) na faixa linear</p>	<p>- Materiais de referência (diferentes concentrações), na faixa linear, ou  - Branco da amostra com adição de concentrações variadas do analito, na faixa linear.</p>	<p>Objetivo: determinar a faixa de trabalho e confirmar a linearidade.</p> <p>- Colocar no eixo x as concentrações do analito e no eixo do y as respostas das medições.</p> <p>- Verificar visualmente a existência de dispersos que possam interferir na regressão (antes de remover os dispersos fazer determinações nas proximidades das concentrações).</p> <p>- Calcular os coeficientes da reta de regressão.</p> <p>- Calcular e fazer o gráfico dos valores dos resíduos para cada valor de x (resíduo é a diferença entre o valor observado e o valor calculado pela equação da reta de regressão). A distribuição aleatória em torno da linha reta confirma a linearidade.</p> <p>- Ir para a etapa (3).</p>
<p><b>Etapa (3):</b>  ≥ 7 (sete)</p>	<p>Branco da amostra com adição de concentrações variadas do analito, próximas ao LD</p>	<p>Objetivo: determinar o Limite de Quantificação (LQ), que efetivamente forma o limite mais baixo da faixa de trabalho.</p> <p>- Expressar o LQ como a concentração mais baixa do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de incerteza.</p>

### 3.5.8. Sensibilidade

Este é um dos itens que avalia a variação da resposta em função da concentração do analito, sendo determinada simultaneamente com os testes de linearidade. Na equação 3.7 está representada a equação que avalia esta resposta concentração do analito analisado.

$$S = \frac{dx}{dc} \quad (3.7)$$

Onde:

S= sensibilidade;

dx = variação da resposta;

dc = variação da concentração.

### **3.5.9. Robustez**

É a determinação de qual é a sensibilidade que o método apresenta face a pequenas variações. Se este for insensível a estas variações o método é considerado robusto (Silva, 2006).

É a avaliação de como cada uma das variações em um método influenciam na variação dos resultados. Como, por exemplo, a temperatura de extração de um analito, a duração da extração, entre outros. Este parâmetro é utilizado para avaliar a precisão do método (Inmetro, 2010). No presente trabalho este parâmetro não será avaliado, pois para fins de avaliação da precisão será utilizado o parâmetro de repetitividade, coeficiente de variação e limite de repetitividade.

### **3.5.10. Incerteza de medição**

O desenvolvimento de uma validação de método gera dados de desempenho desse e fatores individuais que implicam na variabilidade dos resultados, que podem ser aplicados na estimativa de incerteza. A incerteza de medição é um parâmetro associado a um resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores de um mensurando (Silva, 2006; Ulrich, 2008).

Para a avaliação da incerteza na determinação de metais tóxicos em pilhas alcalinas, diversas fontes são atribuídas. As fontes atribuídas na determinação da incerteza para os analitos em concentração massa por massa está apresentada na Figura 3.17, e na determinação da fonte de incerteza da concentração do analito determinada em microgramas por mililitro está apresentada na Figura 3.18

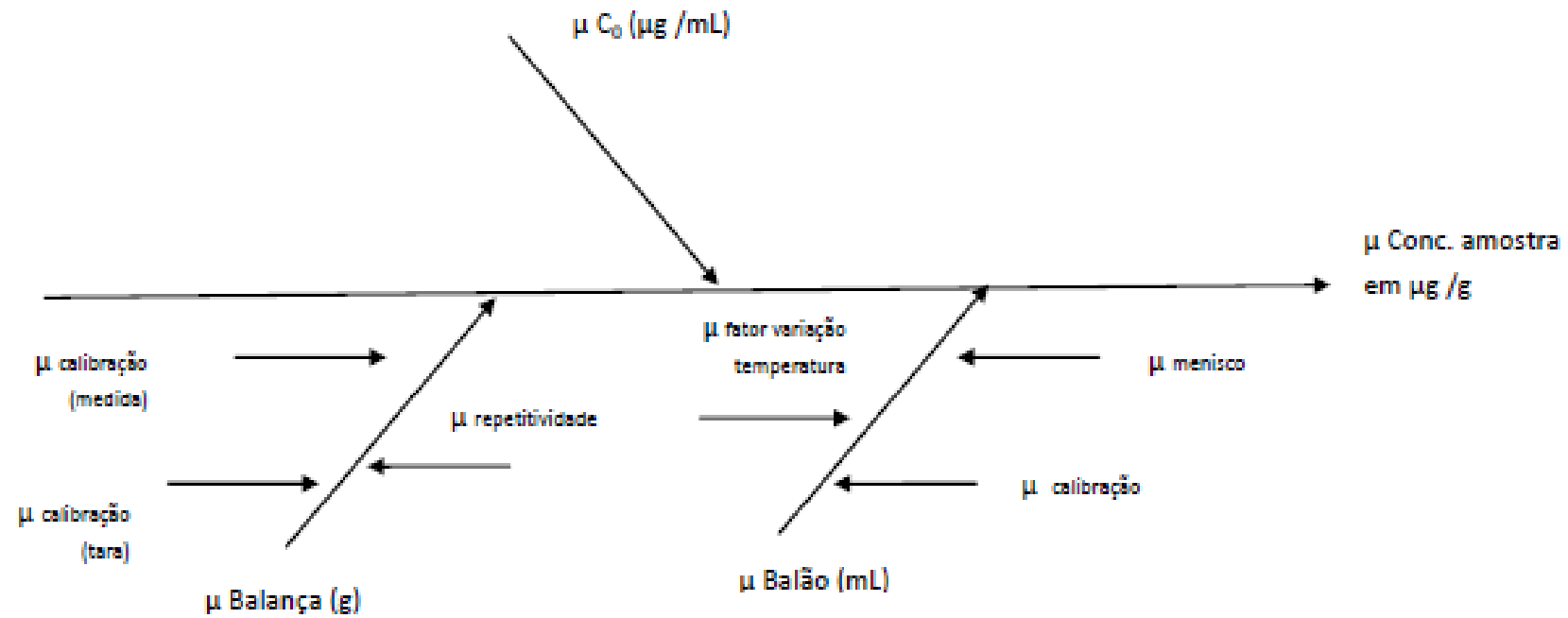


Figura 3.17. Fontes atribuídas na avaliação de incerteza da concentração da amostra em  $\mu\text{g/g}$ .

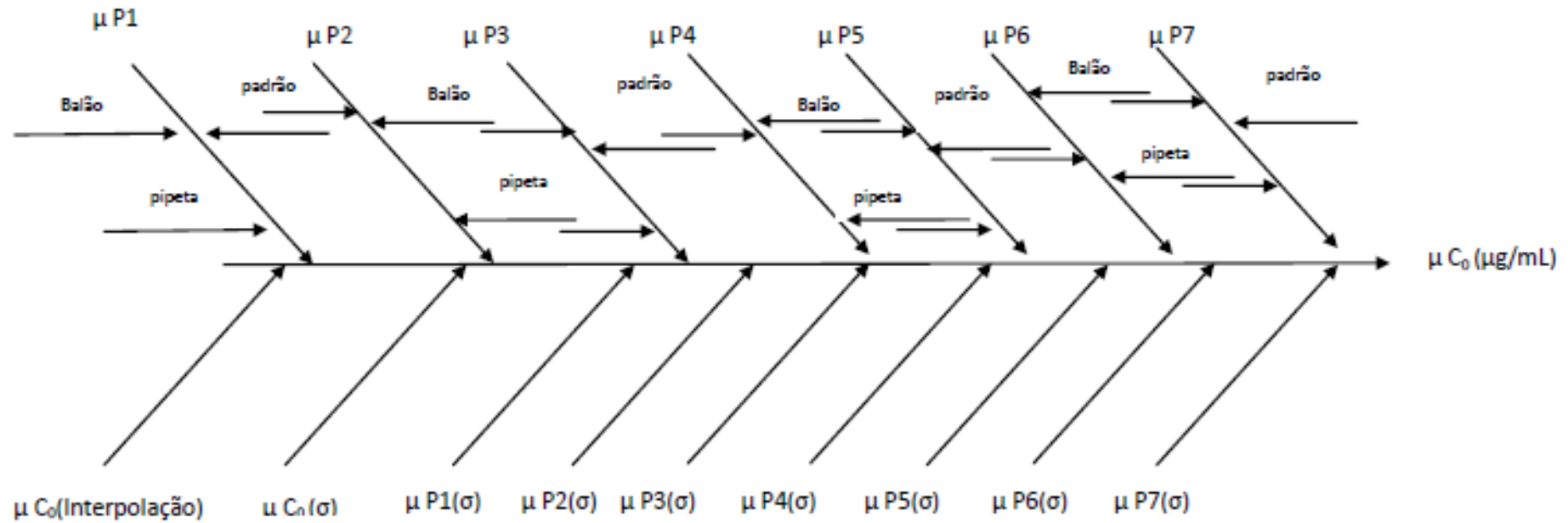


Figura 3.18. Fontes atribuídas na avaliação da incerteza da concentração dos analitos em  $\mu\text{g/mL}$ .

Para a avaliação da incerteza, inicialmente devem ser avaliadas as incertezas provindas dos padrões de calibração. Tendo em vista que o padrão certificado é diluído, alterando sua incerteza. Todas as fontes foram avaliadas e estão apresentadas na equação 3.8 abaixo. Onde é avaliada a incerteza da pipeta utilizada para a coleta do padrão ( $\mu V1$ ), a incerteza do balão volumétrico ( $\mu V2$ .) e a incerteza do padrão ( $\mu P$ ).

$$\mu C_0 = \sqrt{\mu V1^2 + \mu V2^2 + \mu P^2} \quad (3.8)$$

Para a avaliação dos desvios das respostas dos padrões em análise, seus desvios são fontes de incerteza e são calculados conforme equação 3.9.

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{i \text{ calc.}})^2}{n-2}} \quad (3.9)$$

Onde:

$S_r$ = desvio padrão experimental;

$n$ = número de replicatas

O cálculo para avaliação da incerteza na interpolação das curvas de calibração está indicado na equação 3.10.

$$\mu C_0 = \frac{\sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{i \text{ calc.}})^2}{np-2}}}{b} + \sqrt{\frac{1}{na} + \frac{1}{np} + \frac{(y_a - y_m)^2}{b^2 \times \sum (x_i - x_{mi})^2}} \quad (3.10)$$

Onde:



A estimativa de incerteza expandida (U) está apresentada na equação 3.12 abaixo, onde foi avaliado um nível de confiança de 95%.

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (3.12)$$

### 3.6. Considerações sobre o método de determinação utilizado

Para verificação de qualquer requisito em um dado produto, material, processo ou serviço deve-se utilizar normas técnicas para que haja um procedimento padronizado. Para o ensaio de pilhas e baterias, na determinação de metais tóxicos, atualmente, não há uma norma específica, nem nacional (NBR), nem internacional (ISO, IEC, ASTM, etc). Porém, existe uma norma regulamentadora para ensaio em produtos eletroeletrônico para a determinação desses metais tóxicos.

Esta norma foi publicada pela Comissão Internacional em Eletroeletrônica (IEC), é a *IEC 62321:2008 – Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)*. Porém nesta norma está esclarecido que para pilhas e baterias o procedimento de ensaio descrito não é o adequado, e sim, esta indica um método para a realização deste ensaio (IEC 62321, 2008).

O método indicado, *Standard Analytical Method for the Determination of Mercury, Cadmium and Lead in Alkaline Manganese Cells using AAS, ICP-OES and “Cold Vapor”*, foi publicado em 1998, e elaborado por três organizações: *The European Portable Battery Association (EPBA)*, uma associação de indústrias de pilhas e baterias da Europa, *Battery of Association of Japan (BJA)*, associação de fabricantes de pilhas do Japão, e *The Association of Electrical and Medical Imaging Equipment Manufactures (NEMA)*, associação de fabricantes de pilhas e baterias



dos Estados Unidos da América. É importante evidenciar, que este método não é uma normativa, mas sim um método recomendado.

Portanto, este método apenas é sugerido, isto não o torna isento da realização da validação de método. O método vem com o intuito apenas de realizar ensaio em pilhas alcalinas, não indicando nenhuma referência para os demais tipos de pilhas que podem possuir estes metais tóxicos como as pilhas zinco-carbono, bateria chumbo-ácido, etc.

Este método possui inúmeras variáveis que podem gerar dúvidas de garantia de resultados de ensaio, como por exemplo: o método não especifica a temperatura de digestão ácida das amostras, o programa que deve ser aplicado ao digestor microondas e qual os parâmetros que devem ser usados no equipamento de detecção utilizado. Os itens apresentados acima são apenas alguns pontos críticos aos quais não são tratados explicitamente no método, podendo haver interpretações divergentes quanto ao desenvolvimento do método de ensaio. Este trabalho também tratou de avaliar todos esses parâmetros e validá-los.

Outro quesito importante é a concentração final de ácido na solução amostra, que fica em torno de 20 %. Em equipamentos de ensaio para a análise de metais traços a tolerância de acidez máxima é em torno de 10%. Portanto, há a necessidade de uma nova diluição das soluções amostra.

## 4. METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados no LABELO (Laboratório especializado em eletro-eletrônica) que é um órgão suplementar da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), vinculado à pró-reitoria de administração. O Labelo tem 45 anos e há 21 é acreditado pelo Inmetro para a realização de calibração e ensaios. A crescente procura de ensaios para determinação de metais tóxicos em pilhas e baterias ensejou ao laboratório de ensaios Químicos do LABELO a oportunidade de também atender esta nova demanda. E em 2010 foi o primeiro laboratório acreditado pelo INMETRO a realizar ensaios na determinação de metais tóxicos em pilhas.

Seguindo as recomendações previstas pela normativa vigente do laboratório a NBR ISO 17025, todo o ensaio foi realizado em ambiente com umidade e temperatura controladas,  $50 \pm 10\%$  e  $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. O processo foi controlado para que se obtivesse rastreabilidade e garantia da qualidade nos resultados de ensaio.

### 4.1. Amostras

As análises foram realizadas em 193 pilhas alcalinas de 21 fabricantes diferentes, sendo 71 pilhas alcalinas do tipo AAA de 16 fabricantes, 66 pilhas alcalinas do tipo AA de 17 fabricantes, 27 pilhas alcalinas do tipo C de 10 fabricantes e 29 pilhas alcalinas do tipo D de 10 fabricantes, apresentada na Tabela 5.4.

Tabela 4.1. Número de amostras ensaiadas por modelo e número de fabricantes.

Tipos de pilhas	Número de amostras	Número de fabricantes
AAA	71	16
AA	66	17
C	27	10
D	29	10
<b>Total</b>	<b>193</b>	<b>21</b>

Todas as amostras ensaiadas foram enviadas de diversas regiões brasileiras no período de 2010 e 2011, não sendo apenas amostras retiradas do comércio local. Na Figura 4.1 abaixo está representado a quantidade de amostras enviadas e os tipos em cada período.

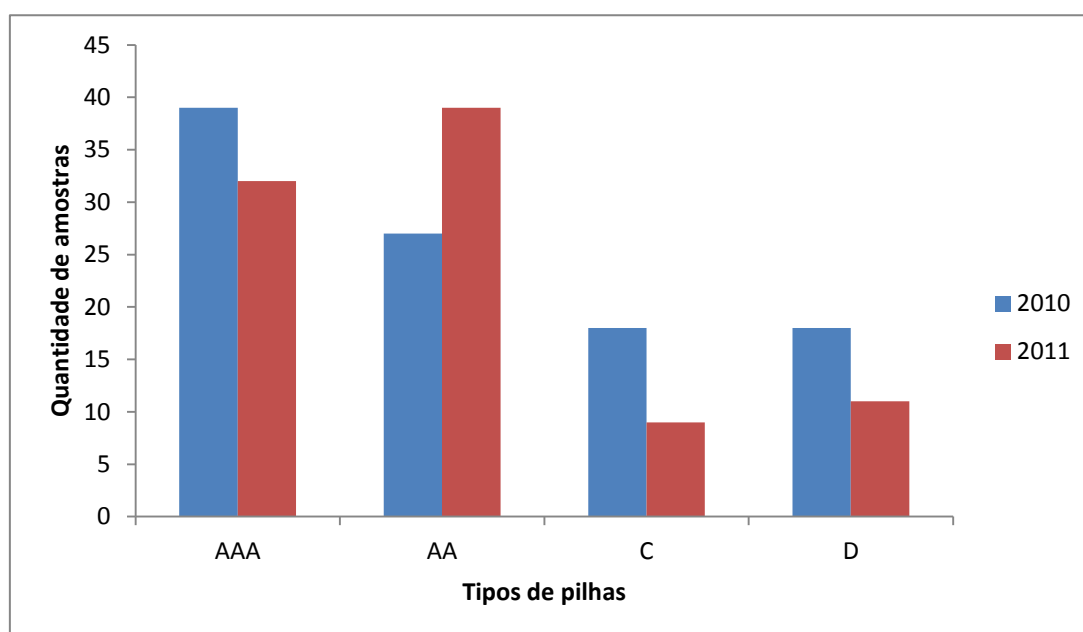


Figura 4.1. Período de envio das amostras.

Cada fabricante e/ou importador enviou tipos e quantidades diferentes de pilhas para ensaio, na Figura 4.2 abaixo foi representado o número e o tipo de amostras enviadas por fabricante. Os fabricantes foram identificados por letras para garantir a confidencialidade de suas marcas comerciais.

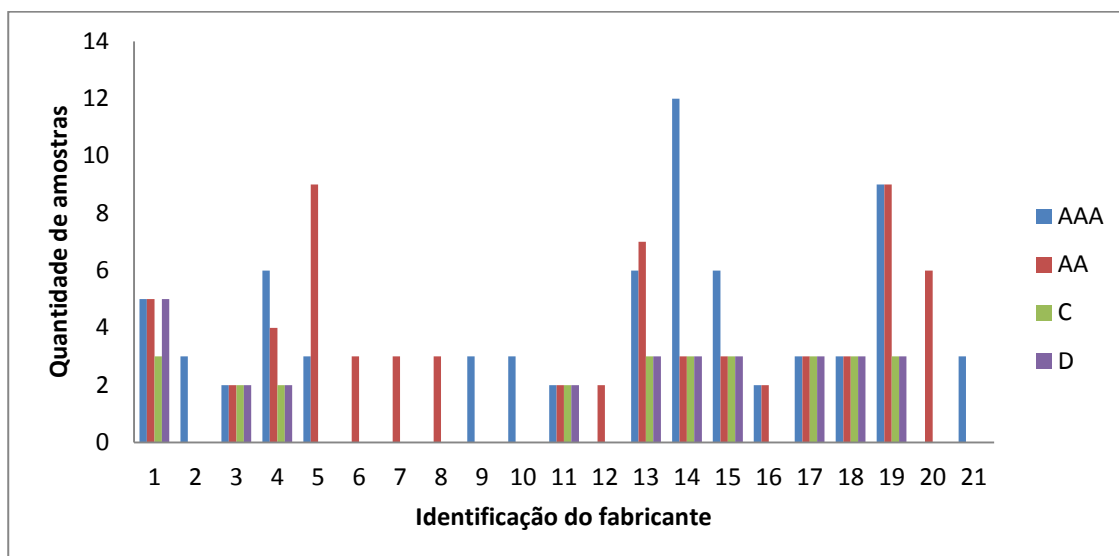


Figura 4.2. Tipos de amostras ensaiadas por fabricante.

Conforme apresentado anteriormente as amostras foram enviadas de diversas regiões brasileiras, segue abaixo na Figura 4.3 a distribuição das regiões de onde as pilhas ensaiadas foram enviadas.

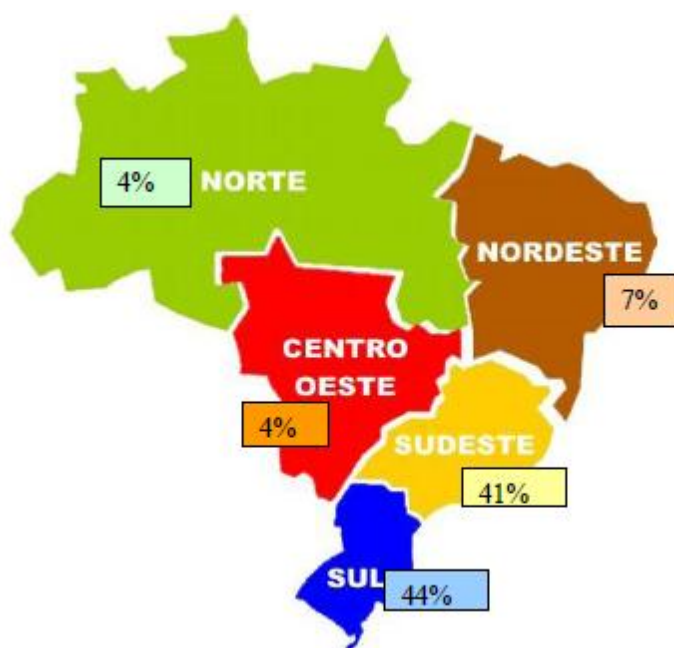


Figura 4.3. Distribuição regional do envio das amostras ensaiadas.

## 4.2. Instrumentos utilizados

As determinações de mercúrio, chumbo e cádmio foram feitas por um espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado Thermo Scientific iCAP 6300, com tocha radial e axial. Com os parâmetros apresentados no Quadro 4.2. abaixo:

Quadro 4.1. Condições de operação do equipamento de ICP OES.

Parâmetro	Especificação
Nebulizador	Vidro concêntrico
Diâmetro do tubo de quartzo	Furo de dois milímetros
Gás plasma	12 litros/min
Gás auxiliar	0,5 litros/min
RF	1050 W
Espectrômetro	Tipo Echelle
Detector	Alta performance CID 86
Captação da amostra	1ml/min
Frequência do gerador RF	27,12MHz
Pressão de argônio	0,16MPa
Vista da observação	Axial
Linhas de emissão	Pb: 220,35 nm; Cd: 214,44 nm e Hg: 184,96 nm

O gás carregador utilizado foi argônico (99,996 % de pureza da White Martins, Brasil). O equipamento possui um sistema de geração de vapor frio que pode ser acoplado para a determinação de mercúrio.

As massas das amostras foram determinadas em uma balança analítica da Bells, modelo 210A, com resolução 0,0001 g e tara máxima de 210 g, com calibração RBC. Foram realizadas também verificações intermediárias durante o período de ensaio, com pesos padrão calibrados na Rede Brasileira de Calibração (RBC), nas seguintes massas: 1g, 10g, 50g, 100g, 150g e 200g, os erros sistemáticos e aleatórios foram avaliados juntamente com as estimativas de incerteza.

Foram utilizadas pipetas volumétricas digitais Transferpette®S da Brand nas seguintes faixas : 0,5 – 5 mL; 100 – 1000 µL; 10-100 µL e 0,5 -10 µL, todas com

calibração RBC. Seus erros sistemáticos e aleatórios foram atribuídos na avaliação da estimativa de incerteza. Os balões volumétricos utilizados eram da Brand com volumes de 25; 50; 100; 250; 500; 1000 e 2000 mL e todos com calibração RBC e seus erros também foram atribuídos na estimativa da incerteza.

A centrífuga utilizada foi a Sieger modelo Sirius 4000 com capacidade para 8 frascos de 15 mL. Para a decomposição das amostras foi utilizado um forno de microondas Multiwave 3000 da Anton Paar rotor do tipo 8SXF100 com jaquetas de pressão de cerâmica. Sendo que o programa de digestão do microondas utilizado foi conforme o apresentado pela IEC 62321 (2008) , indicado no Quadro 4.2 abaixo.

Quadro 4.2. Parâmetros do programa de sistema de digestão microondas (IEC 62321, 2008).

Etapa	Tempo min	Potencia de saída W	Limite de pressão para MPa
1A	5	300	2,5
2A	5	350	2,5
3A	17	450	2,5
4A	2	300	2,5
Etapa de ventilação A	3	0	2,5
1B	5	300	2,5
2B	5	400	2,5
3B	17	450	2,5
Etapa de ventilação B	3	0	2,5
<sup>a</sup> Potência de saída para cinco frascos.			

### 4.3. Reagentes

Para a determinação de metais tóxicos à nível de traços, os reagentes utilizados foram de alta pureza. Pois a contaminação pode ser uma importante fonte de erro quando estamos avaliando analitos numa faixa de micro e nanogramas. Todos os cuidados foram utilizados para que não houvesse contaminação na água utilizada para o ensaio. A água utilizada para os ensaios foi avaliada conforme os parâmetros apresentados pela ISO 3696, e o grau utilizado foi um. O pH da água e sua condutividade eram monitorados com pHmetro e condutímetro calibrados em

laboratório RBC, e os padrões utilizados foram os MRC adquiridos do INMETRO. Os ácidos utilizados foram o ácido nítrico (65%, 1,4 kg/L, Merck, Alemanha) e o ácido clorídrico (37%, 1,19 kg/L, Merck, Alemanha).

A solução trabalho de mercúrio utilizada foi preparada a partir das soluções padrão de mercúrio da CertiPUR® 1000 µg/mL com incerteza de 2 µg/mL da Merck rastreável a NIST SRM 682 e do padrão de mercúrio 1000 mg/g da Specsol® da Quimlab com certificado 021357, sendo rastreável ao NIST SEM 999b, possuindo incerteza de 0,004 mg/g e densidade de 1,0253 a 25°C. Para a elaboração da curva de calibração de cádmio foi utilizada as seguintes soluções padrão de cádmio: CertiPUR® de 1000 µg/mL Merck rastreável ao NIST SRM 682 e incerteza de 2 µg/mL e o solução padrão de Specsol® da Quimlab com certificado 022268, sendo rastreável ao NIST SRM 928 com incerteza de 0,005 mg/g e densidade de 1,0276 g/mL a 25°C. Na curva de chumbo foi utilizada a solução padrão de chumbo CertiPUR® da Merck. CertiPUR® de 1000 µg/mL Merck rastreável ao NIST SRM 682 e incerteza de 2 µg/mL e o solução padrão de Specsol® da Quimlab com certificado 021347, sendo rastreável ao NIST SRM 928 com incerteza de 0,005 mg/g e densidade de 1,0474 g/mL a 25°C.

As soluções de NaBH<sub>4</sub> 3% (m/v) (Merck, Alemanha, pureza acima de 99%) foram preparadas diariamente, em solução de NaOH 0,5 % (m/v) (Merck, Alemanha). Para a limpeza do sistema do equipamento foi utilizado solução de limpeza Decon 2% (v/v) recomendada pelo fabricante. No alinhamento da toca, foi utilizado solução de zinco 2mg/L produzido a partir de solução padrão de zinco da CertiPUR® de 1001 µg/mL da Merck rastreável a NIST SRM 682 e incerteza de 2 µg/mL. Para confeccionar a solução matriz foi utilizado zinco em pó CertiPUR® derivado de material de referência certificado NIST e óxido de manganês da Merck. Também foi utilizado peróxido de hidrogênio 30% (Merck, Alemanha) para a avaliação da oxidação das amostras.

O material de referência certificado utilizado para a verificação da garantia dos resultados foi o zinco puro MRC BCR 326 do *Instituto for reference material and measurements – European Commission*, pois o MRC BCR325 utilizado por

Recknagel (2009) não está mais disponível no mercado. O MRC BCR 326 possui as mesmas características de matriz que o BCR 325, os elementos certificados, suas concentrações e incertezas estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Valores certificados para MRC BCR 326.

Elementos	Valor certificado ( $\mu\text{g/g}$ )	Incerteza ( $\mu\text{g/g}$ )
<b>Cd</b>	203,0	2,0
<b>Cu</b>	104,8	2,7
<b>Fe</b>	264,8	2,1
<b>Pb</b>	307,0	1,6

#### 4.4. Materiais diversos

Toda a vidraria utilizada neste trabalho inicialmente foi lavada com Extran Alcalino (Merck, Alemanha), após com água deionizada, depois foi lavada por imersão em  $\text{HNO}_3$  10 % (v/v) por um período de 24 horas e, posteriormente, enxaguada com água grau 2, conforme ISO 3696.

#### 4.5. Soluções

##### 4.5.1. Preparação das soluções de calibração.

Na preparação das curvas de calibração foram utilizados balões volumétricos e pipetas digitais todos com calibração RBC. Os erros sistemáticos e aleatórios desses instrumentos foram avaliados e as suas fontes atribuídas na avaliação da incerteza.

##### 4.5.1.1. Preparação da faixa de trabalho de cádmio

Para a elaboração da faixa de trabalho na calibração do espectrômetro de emissão ótica (ICP OES) as seguintes concentrações nas soluções foram preparadas: 0,05; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300 e 0,350 mg/L. As soluções foram preparadas com a adição de alíquotas de solução padrão de cádmio, indicadas no



item 4.3 à solução matriz apresentada pela metodologia (4.5.2.1). A solução matriz foi preparada também com fator de diluição 5 como tratado com as amostras. Após as soluções foram aferidas em balões volumétricos com água grau 1 (ISO 3696). Todas as soluções de calibração foram preparadas com até 5% de acidez.

#### 4.5.1.2. Preparação da faixa de calibração de chumbo

A curva de calibração de chumbo foi construída com a seguinte concentração das soluções padrões: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 mg/L. Todas essas soluções foram preparadas com acidez de 5% de ácido nítrico, em solução matriz apresentada pela metodologia (4.5.2.1) e o padrão utilizado está apresentado no item 4.3. Todos os instrumentos utilizados possuíam calibração RBC e seus erros foram atribuídos à estimativa de incertezas.

#### 4.5.1.3. Preparação da faixa de calibração de mercúrio

A curva de calibração de mercúrio foi desenvolvida com concentração de 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150 e 0,175 mg/L. Estas soluções foram preparadas com até 5% de acidez, sendo 2,5% da acidez provinda do ácido nítrico e 2,5% da acidez provinda do ácido clorídrico, conforme a recomendação do fabricante para análise de mercúrio em solução matriz apresentada no item (4.4.2.1). A solução matriz antes de seu uso também foi rediluída devido a mesma justificativa apresentada no item 4. As curvas com solução matriz foram produzidas para fins de avaliação de possíveis interferentes espectrais e de sinal.

### 4.5.2. Preparação das soluções matriz.

Para fins de avaliação de possíveis interferentes provindos da matriz das pilhas alcalinas, foi realizada a preparação de uma solução matriz conforme a apresentada pela metodologia *Standard analytical method for determination cadmium, lead and mercury in alkaline manganese cells* (1998). Também foram preparadas, duas soluções matrizes (2 e 3) conforme os constituintes apresentados

por Almeida (2006) e Garcia (2010). Dessa forma foi possível avaliar a possível influência da composição da matriz. A preparação das soluções é indicada abaixo:

#### 4.5.2.1. Solução matriz 1.

Esta solução foi apresentada pela metodologia avaliada. Para a produção dessa solução, foram pesados 20 g de zinco em pó, 40 g de óxido de manganês e 6 g de hidróxido de potássio. O hidróxido de potássio foi diluído em 400 mL de água deionizada, após foi adicionada a quantidade de zinco e de óxido de manganês, a solução foi misturada. Lentamente foi adicionada à solução, 400 mL de ácido nítrico concentrado. A solução, após a reação inicial, foi aquecida até a completa digestão, que foi verificada com adição de gotas de peróxido de hidrogênio 30%, conforme metodologia. Ao término dessa etapa, a solução foi filtrada em sistema de filtração à vácuo, Holder de vidro da Sartorius, com membrana filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$  de acetato de celulose. Após a solução foi aferida com balão volumétrico de 2000 mL.

#### 4.5.2.2. Solução matriz 2.

Esta solução foi criada com base nos dados publicados por Garcia (2010). Conforme apresentado por Garcia (2010) a composição percentual mássica média dos principais constituintes em pilhas alcalinas, avaliando-se diversos fabricantes, ficou em torno de 16,0 à 27,5 % (m/m) de zinco e 12,5 à 38,3 % (m/m) de manganês. Para a simulação desta solução matriz utilizamos o caso mais crítico apresentado pela referência. Avaliando-se o peso médio das pilhas alcalinas AA, este se encontra em aproximadamente 23,5 g (Almeida, 2006). Com base nesta referência, foi pesado aproximadamente 6,5300 g de zinco em pó, 15,8200 g de óxido de manganês e 1,5 g de hidróxido de potássio, a amostra foi solubilizada com 200 mL de água deionizada e após foi adicionado 100 mL de  $\text{HNO}_3$ . Ao término da reação, a solução foi filtrada com Holder de Vidro da Sartorius com membrana filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$  de acetato de celulose e aferida a 500 mL em balão volumétrico.

#### 4.5.2.3. Solução matriz 3.

Esta solução foi preparada conforme informações retiradas de Almeida (2006), onde o autor informa que o cátodo possui uma massa média de 11,9 g contendo 45 % manganês e o ânodo de 3,86 g contem 62,9 % de zinco. Para esta solução foi realizado o mesmo procedimento que para a solução matriz 2, porém a massa pesada de zinco em pó foi de aproximadamente 2,4330 g e a massa de manganês de 9,4160 g e a massa de hidróxido de potássio foi de 1,5 g.

#### 4.6. Método de ensaio.

Sendo as amostras pilhas inteiras e heterogêneas o objetivo inicial é fazer com que haja a extração completa dos analitos. Inicialmente todas as amostras foram descarregadas, após a descarga, foi determinada a massa das pilhas.

A amostra (pilha) foi aberta com um alicate de corte dentro de um saco plástico, caso houvesse vazamento de eletrólitos. O terminal negativo foi removido com o condutor e com a ajuda de pinças, o separador de papel foi removido contendo o ânodo da pilha. Cuidadosamente, todo o material do ânodo foi removido para dentro de um tubo da centrífuga, e o ânodo foi centrifugado para que houvesse separação do geleificante do zinco. A porção de geleificante foi transferida para o tubo de digestor de microondas e este foi digerido com 5 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado e 2 mL peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) p.a 30% a cada 0,5 g de geleificante. Na Figura 4.4 abaixo está representado todo o processo de tratamento a qual as amostras são submetidas:

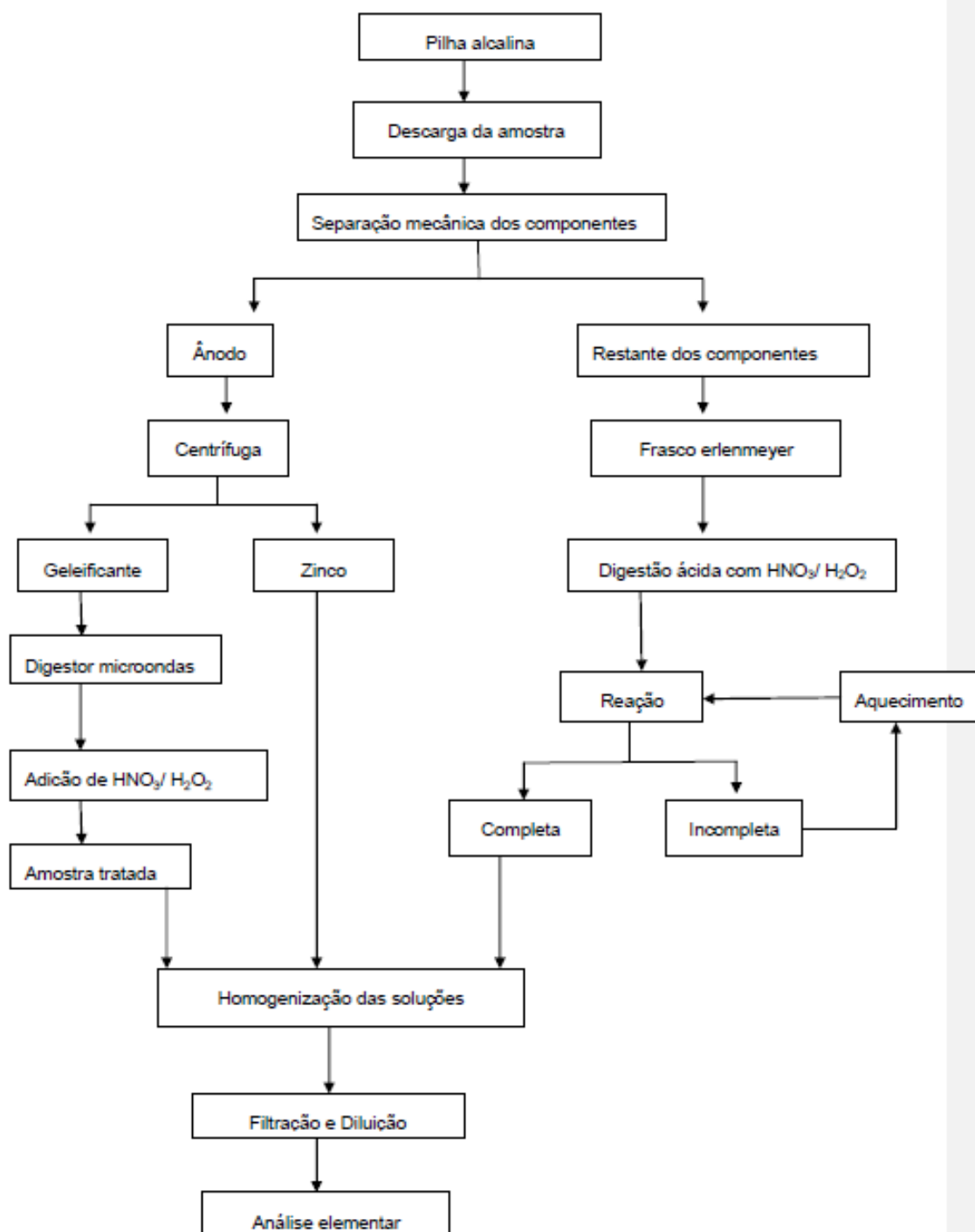


Figura 4.4. Fluxograma de ensaio.

O programa do digestor micro-ondas utilizado foi o mesmo apresentado pela normativa IEC 62321 (2008) e está apresentado no Quadro 4.3. O restante dos componentes da pilha, como invólucro, cátodo, eletrólito, separador, condutor incluindo o anel plástico e a porção de zinco foram transferidos para um frasco

Erlenmeyer. Esses materiais foram decompostos com solução ácida indicada na Tabela 4.3 conforme o tipo de pilha:

Tabela 4.3. Tratamento ácido para digestão de amostras (Standard, 1998).

Tamanho da Pilha	Água deionizada (mL)	Ácido nítrico concentrado (mL)	Volume Final de diluição com água deionizada (mL)
D	400	400	2000
C	400	200	1000
AA	200	100	500
AAA	100	50	250

Gotas de peróxido de hidrogênio 30% p.a foram adicionadas na solução amostra para avaliar a ocorrência completa da digestão, em alguns casos em que a reação não esteve completa, estas amostras foram aquecidas até seu ponto de vaporização conforme o utilizado por Recknagel (2009), até sua completa digestão. Após a digestão do geleificante no digestor por microondas, esse foi transferido para o frasco Erlenmeyer onde estava o restante da amostra. A solução amostra foi misturada e resfriada. Após a digestão as amostras foram resfriadas e filtradas em Holder de vidro, com membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ , por fim a solução é avolumada em balão volumétrico conforme a Tabela 4.1.

Conforme apresentado anteriormente, as amostras necessitavam ser rediluídas devido alta concentração de acidez e alta concentração da matriz, podendo contaminar e estragar o equipamento. Portanto, as amostras foram rediluídas com fator de diluição 5 e após analisadas. Para a detecção de mercúrio a estas amostras foi adicionado HCl p.a. para que houvesse uma concentração máxima de acidez de 2,5% de HCl. Abaixo na Figura 4.5. está representado o fluxograma do tratamento realizado nas amostras na rediluição.

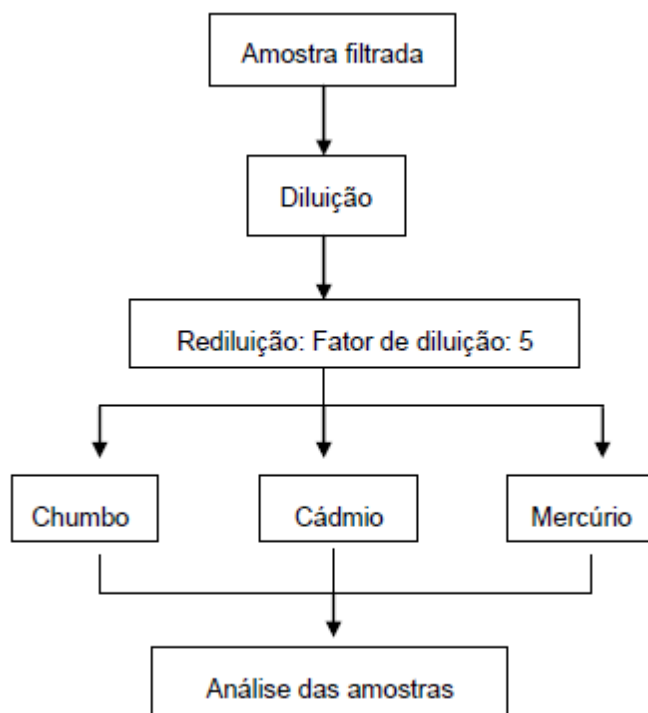


Figura 4.5. Fluxograma de tratamento realizado nas amostras.

Para fins de avaliação de perdas do analito, que poderiam ficar retidos nos filtros utilizados e/ou junto aos resíduos sólidos, todos os filtros com amostras quantificadas foram enviados para o Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo para fins de avaliação destes analitos retidos nos filtros. Porém em nenhum dos filtros foi detectados quantidades significativas dos analitos estudados. Evidenciando que não houve perda de analitos por retenção nos resíduos sólidos.

Todo o processo foi realizado de tal forma que não houvesse perda de metais tóxicos e nem contaminações. Essas contaminações e perdas poderiam ser oriundas de evaporações (por exemplo, volatilização devido ao calor), perdas durante o processo mecânico e químico, ou até a contaminação provinda a partir dos equipamentos e vidrarias utilizadas. Por este motivo os equipamentos e materiais foram tratados por processos de limpeza adequados. A comprovação destas condições é a avaliação efetiva realizada a partir da análise de materiais de referência certificados (MRC) e a adição o analito nas soluções amostras como tratamento na avaliação da taxa de recuperação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Validação do método

#### 5.1.1. Linearidade, faixa de trabalho e sensibilidade

##### 5.1.1.1. Cádmio

Para a determinação de cádmio, foram preparadas as soluções padrões conforme o apresentado no item 4.5.1, com a seguinte faixa de trabalho: 0,050 mg/L a 0,350 mg/L. Para que não houvesse influência de efeito de alavanca e a linearidade dessa forma influenciada, as soluções padrão foram elaboradas com concentrações equidistantes.

A equação de regressão linear da curva de calibração do cádmio é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Dados da faixa de trabalho de cádmio.

Analito	Faixa de concentração (mg/L)	Equação de regressão linear	Coefficiente de correlação linear
Cádmio	0,050 a 0,350	$y = 30035x + 154,6$	0,9996

Na avaliação da linearidade, conforme Green(1996), Bruce (1998) e Inmetro (2010), o coeficiente de correlação evidencia a linearidade na faixa de concentração calibrada. Para fins de avaliação, se a faixa de trabalho não está sob influência de outros efeitos, foi feito cálculo do resíduo na Figura 5.1 é mostrado a distribuição

randômica dos resíduos ao redor de 0, evidenciando assim a linearidade da faixa de trabalho.

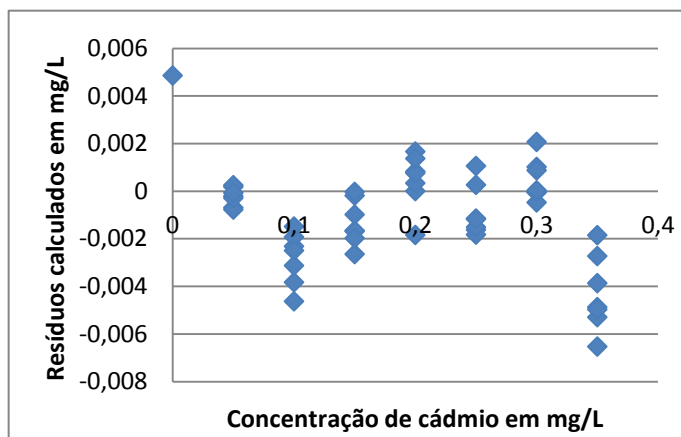


Figura 5.1 Resíduos calculados para cádmio.

A sensibilidade foi calculada segunda a equação 3.5.8. A sensibilidade encontrada para a curva de calibração foi de 780 contagens/mg.L<sup>-1</sup>. A alta sensibilidade demonstra que o único efeito da matriz presente é a interferência natural causada pelo nível do analito (Souza, 2007).

#### 5.1.1.2. Chumbo

A faixa de trabalho utilizada para chumbo foi a apresentada no item 4.5.1.2. Na Tabela 5.2 são mostrados os parâmetros da curva de calibração para este elemento

Tabela 5.2 Dados da faixa de trabalho de chumbo.

Analito	Faixa de concentração (mg/L)	Equação de regressão linear	Coefficiente de correlação linear
Chumbo	2,0 a 14,0	$y = 2503x + 99,5$	0,9996

A faixa de concentração pode ser considerada linear, pelo valor encontrado para o coeficiente de correlação, o qual foi 0,9996. Também foram avaliados os



resíduos de cada ponto e estes foram plotados na Figura 5.2 onde é demonstrada a distribuição randômica dos pontos, confirmando a linearidade (Souza, 2007).

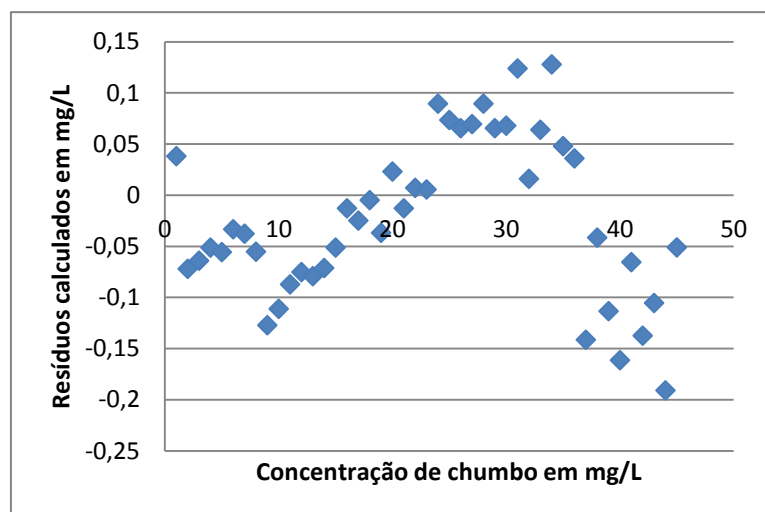


Figura 5.2 Resíduos calculados para chumbo.

A sensibilidade encontrada para a faixa de trabalho estudada foi de 2522 contagens/mg.L<sup>-1</sup>. A faixa é bastante sensível, pois pequenas variações de concentração resultam em maiores variações de resposta.

#### 5.1.1.3. Mercúrio

A faixa de trabalho utilizada para a determinação de mercúrio foi a apresentada no item 4.5.3. Os parâmetros da curva de calibração são citados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Dados da faixa de trabalho de mercúrio.

Analito	Faixa de concentração (mg/L)	Equação de regressão linear	Coefficiente de correlação linear
Mercúrio	0,025 a 0,175	$y = 20763x + 18,1$	0,9987

A faixa de trabalho utilizada pode ser considerada linear devido ao valor encontrado para o coeficiente de correlação que foi de 0,9978. Os resíduos foram

avaliados e apresentaram distribuição randômica ao redor do valor 0 confirmando a linearidade na faixa da concentração considerada, apresentado na Figura 5.3 (Souza, 2007).

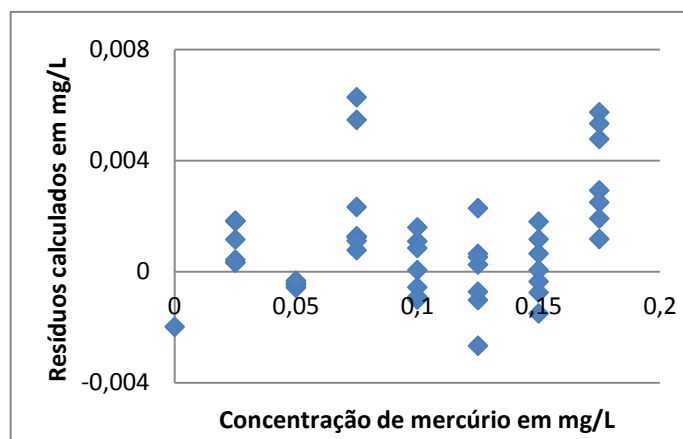


Figura 5.3 Avaliação dos resíduos na curva de mercúrio- branco.

A sensibilidade encontrada para a curva de calibração  $258 \text{ contagens/mg.L}^{-1}$ . Demonstrando a sensibilidade, pois pequenas variações de concentração resultam em maiores variações de resposta. (Souza, 2007).

#### 5.1.1.4. Matriz

Para fins de avaliação de interferentes que a matriz poderia induzir, foram elaboradas três soluções com matrizes diferentes, conforme discutido no item 4.5.2. Na avaliação das três soluções, os sinais dos analitos foram muito similares dentro da faixa de desvio, conforme a Tabela 5.4. Dessa forma, evidenciando que a variação de concentração dos constituintes de matriz não interfere na detecção dos analitos.

Tabela 5.4. Resultados das análises das matrizes.

	Cádmio (mg/L)			Chumbo (mg/L)			Mercúrio (mg/L)		
	Matriz 1	Matriz 2	Matriz 3	Matriz 1	Matriz 2	Matriz 3	Matriz 1	Matriz 2	Matriz 3
<b>Replicata 1</b>	0,0026	0,0014	0,0019	0,0038	0,0030	0,0046	0,0018	0,0010	0,0018
<b>Replicata 2</b>	0,0025	0,0010	0,0021	0,0048	0,0024	0,0052	0,0019	0,0013	0,0020
<b>Replicata 3</b>	0,0022	0,0020	0,0023	0,0039	0,0032	0,0053	0,0017	0,0014	0,0019
<b>Replicata 4</b>	0,0030	0,0018	0,0024	0,0042	0,0028	0,0054	0,002	0,0008	0,0015
<b>Replicata 5</b>	0,0023	0,0014	0,0021	0,0048	0,0023	0,0045	0,0023	0,0016	0,0019
<b>Replicata 6</b>	0,0021	0,0023	0,0020	0,0048	0,0028	0,0047	0,0017	0,0014	0,0020
<b>Replicata 7</b>	0,0021	0,0022	0,0022	0,0037	0,0029	0,0053	0,0014	0,0012	0,0013
<b>Média</b>	<b>0,0024</b>	<b>0,0017</b>	<b>0,0021</b>	<b>0,0043</b>	<b>0,0028</b>	<b>0,0050</b>	<b>0,0018</b>	<b>0,0012</b>	<b>0,0018</b>
<b>Desvio</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0004</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0003</b>

### 5.1.2. Limite de detecção, limite de quantificação e seletividade

#### 5.1.2.1. Cádmio

Quanto à seletividade, podemos considerar que o método é seletivo, pois o analito foi detectado quando adicionado às soluções, mas não detectado quando não adicionado as mesmas.

Para a avaliação dos limites de detecção e quantificação, a solução matriz foi avaliada, pois esta representava o ponto branco da faixa de trabalho. Para a avaliação do limite de quantificação do método em mg/kg foi utilizada a massa média global de uma pilha alcalina AA com diluição a 500 mL. Os dados são mostrados na Tabela 5.5:

Tabela 5.5 Limites de detecção e quantificação de cádmio.

<b>Limite de detecção (mg/L)</b>	0,003
<b>Limite de quantificação (mg/L)</b>	0,006
<b>Limite de quantificação do método (mg/kg)</b>	0,60

#### 5.1.2.2. Chumbo

Podemos considerar que o método é seletivo, pois apresentou resultados de detecção positivos para soluções contendo o analito e resultados negativos para amostras que não possuíam o analito.

Para a avaliação do limite de detecção e quantificação de resposta do equipamento, a solução matriz 4.5.2.1 foi avaliadas, pois esta representava o ponto branco da faixa de trabalho. Para a avaliação do limite de quantificação do método em mg/kg foi utilizada a massa média global de uma pilha alcalina AA apresentada no item 5.2, com diluição de 500 mL. Os dados foram plotados na Tabela 5.6 abaixo:

Tabela 5.6. Limites de detecção e quantificação de chumbo.

<b>Limite de detecção (mg/L)</b>	0,0057
<b>Limite de quantificação (mg/L)</b>	0,0090
<b>Limite de quantificação do método (mg/kg)</b>	0,90

Podemos observar na Tabela 5.6 que os limites são baixos quando comparados a faixa de trabalho utilizada.

#### 5.1.2.3. Mercúrio

Podemos considerar que o método é seletivo, pois apresentou resultados de detecção positivos para soluções contendo o analito e resultados negativos para amostras que não possuíam o analito.

Para a avaliação do limite de detecção e quantificação de resposta do equipamento, a solução matriz 4.5.2.1 também foi avaliada, pois esta representava o ponto branco da faixa de trabalho. Para a avaliação do limite de quantificação do método em mg/kg foi utilizada a massa média global de uma pilha alcalina AA apresentada no item 5.2, com diluição de 500 mL. Os limites foram plotados na Tabela 5.7. abaixo:

Tabela 5.7 Limites de detecção e quantificação de mercúrio.

<b>Limite de detecção (mg/L)</b>	0,0027
<b>Limite de quantificação (mg/L)</b>	0,0049
<b>Limite de quantificação do método (mg/kg)</b>	0,49

### 5.1.3. Precisão e exatidão

#### 5.1.3.1. Cádmi

A precisão foi avaliada a partir do desvio padrão dos resultados obtidos na análise, e foram atribuídos às incertezas associadas. O limite de repetitividade foi avaliado em dois pontos da curva, para soluções contendo de 0,23 e 0,34 mg/L dos analitos. As soluções foram preparadas com material de referência certificado BRC 326. O limite de repetitividade foi avaliado para um nível de significância de 95% . Os resultados confirmam a precisão dos resultados tendo em vista que não são discrepantes entre si, indicando que a diferença entre as análises não é significativa (INMETRO, 2010; ISO 5725-2). Na Tabela 5.7 também está avaliado o coeficiente de variação das análises.

Os ensaios de exatidão foram avaliados através de testes de recuperação do analito para verificar se há alguma interferência ou perda do analito durante a digestão da amostra, filtração da solução obtida da amostra e detecção desses. Além de testes de índice z-score e erro normalizado.

O MRC BCR 326 foi tratado e analisado. Na Tabela 5.8. são apresentados os resultados dos parâmetros avaliados:

Tabela 5.8. Resultados dos dados de avaliação do MRC BCR 326 para a análise cádmio.

<b>Parâmetros</b>	<b>Solução 1</b>	<b>Solução 2</b>
<b>Concentração certificada (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	206,0	206,0
<b>Incerteza certificada (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	2,0	2,0
<b>Massa de padrão utilizada (g)</b>	1,3890	2,0846
<b>Volume de diluição (mL)</b>	250	250
<b>Fator de diluição utilizado</b>	5	5
<b>Concentração (mg/L)</b>	0,23	0,34
<b>Média obtida (mg/L)</b>	0,22	0,33
<b>Desvio (mg/L)</b>	0,01	0,01
<b>Resultado (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	197,7	197,9
<b>Desvio (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	9,6	4,9
<b>Taxa de recuperação</b>	96,9	97,5
<b><i>r</i> (limite de repetitividade)</b>	26,9	13,7
<b>CV (%)</b>	4,9	2,5
<b>z-score</b>	0,7	1
<b>Erro normalizado</b>	0,6	1

Conforme Amarante (2002), o intervalo aceito para a exatidão, para o presente trabalho, é 80 a 110% de recuperação dos analitos e valores de índice z-escore menores ou iguais a  $|2|$  e o erro normalizado menor ou igual a  $|1|$ . Portanto, podemos assim evidenciar com os dados obtidos e mostrados na Tabela 5.7 que o método é exato e preciso.

#### 5.1.3.2. Chumbo

Para a determinação da precisão e exatidão do chumbo também foi utilizado o MRC BCR 326. A precisão e exatidão foram avaliados produzindo-se duas soluções a partir do referido MRC. As análises foram repetidas sete vezes, o MRC foi tratado como uma pilha alcalina do tipo AAA. O limite de repetitividade foi

avaliado com significância de 95% para dois pontos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 Resultados dos dados de avaliação do MRC BCR 326 para a análise chumbo

<b>Parâmetros</b>	<b>Solução 1</b>	<b>Solução 2</b>
<b>Concentração certificada (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	307	307
<b>Incerteza certificada (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	1,6	1,6
<b>Massa de padrão utilizada (g)</b>	8,5764	11,2346
<b>Volume de diluição (mL)</b>	250	250
<b>Fator de diluição realizado</b>	5	5
<b>Concentração (mg/L)</b>	2,106	2,759
<b>Média obtida (mg/L)</b>	2,08	2,79
<b>Desvio (mg/L)</b>	0,03	0,03
<b>Resultado (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	303,2	309,9
<b>Desvio (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	3,9	3,1
<b>Taxa de recuperação</b>	98,8	101,0
<b><i>r</i> (limite de repetitividade)</b>	11,1	8,6
<b>CV (%)</b>	1,3	1,0
<b>z-score</b>	1	1
<b>Erro normalizado</b>	1	1

Conforme os dados apresentados na Tabela 5.9, a taxa de recuperação se encontra na faixa aceita, como também o z-score e o erro normalizado, confirmando a precisão e a exatidão do método. (Inmetro, 2010; ISO 5725-2; Amarante, 2002).

#### 5.1.3.3. Mercúrio

Na determinação da precisão e exatidão do mercúrio, os mesmos parâmetros dos ensaios de cádmio foram utilizados. Tendo em vista que não foi encontrado disponível no mercado MRC com matriz similar as amostras ensaiadas e com concentração de mercúrio conhecido. Foi adicionado a 2 amostras do tipo AAA alíquotas de padrão de mercúrio Certipur (Merck, Alemanha) com os seguintes volumes: 0,10 e 0,20 mL. Cada uma das análises foram repetidas sete vezes. O

limite de repetitividade foi avaliado com significância de 95% nos dois pontos. Todos os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.10 abaixo.

Tabela 5.10 Resultados dos dados de avaliação das soluções padrão de mercúrio.

Parâmetros	Solução 1	Solução 2
Concentração certificada ( $\mu\text{g/mL}$ )	1000	1000
Incerteza certificada ( $\mu\text{g/mL}$ )	2	2
Volume da alíquota (mL)	0,10	0,20
Volume de diluição (mL)	250	250
Fator de diluição utilizado	5	5
Concentração (mg/L)	0,080	0,160
Média obtida (mg/L)	0,080	0,17
Desvio (mg/L)	0,002	0,013
Taxa de recuperação	102,1	107,1
$r$ (limite de repetitividade)	0,005	0,038
CV (%)	2,2	7,8
z-score	1,0	0,8
Erro normalizado	0,1	0,8

Todos os dados apresentados na Tabela 5.10 confirmam a precisão e a exatidão do método (Inmetro, 2010; ISO 5725-2; Amarante, 2002).

## 5.2. Determinação dos metais em amostras reais.

Conforme citado anteriormente foram analisadas 193 pilhas alcalinas, um número expressivo quando comparado com o número de pilhas ensaiado apresentados na bibliografia. No Quadro 5.1. está representado o número de amostras ensaiadas nas referências bibliográficas consultadas.



Quadro 5.1. Trabalhos envolvendo a determinação de elementos tóxicos em pilhas.

Referência	País	Ano	Sistema eletroquímico	Tipo de pilha	Número de amostras
Wetsteyn	EUA	1996	Pilhas primárias	Não identificado	30
Wetsteyn	Holanda	1999	Pilhas primárias	Não identificado	118
Kammerman	Suíça	2004	Zinco- carbon e alcalinas	Não identificado	42
Almeida	Portugal	2008	Alcalinas	AA	14
Recknagel	Alemanha	2008	pilha zinco-ar	Pilha botão	18
Recknagel	Alemanha	2009	Alcalina e zinco-carbono	AA e D	50
Mombach	Brasil	2010	Pilhas alcalinas, zinco carbon, zinco-ar	Pilha botão, cilíndrica,	42
Esse Trabalho	Brasil	2011	Alcalinas	AAA, AA, C e D	193

As massas de todas as amostras foram estimadas, suas massas médias, e o desvio padrão encontrado para cada fabricante e em cada modelo. Na Tabela 5.11. estão apresentadas as massas e seus respectivos desvios para pilhas do tipo AAA.

Tabela 5.11 Massas médias e respectivos desvios das pilhas alcalinas AAA avaliadas por fabricantes.

Fabricante	Número de amostras	Massa média (g)	Desvio padrão (g)
<b>A</b>	5	11,4427	0,1825
<b>B</b>	3	11,7251	0,0914
<b>C</b>	2	11,3202	0,0409
<b>D</b>	6	11,3457	0,0732
<b>E</b>	3	11,0486	0,0953
<b>F</b>	3	11,6611	0,0658
<b>G</b>	3	11,3882	0,0444
<b>H</b>	2	11,4885	0,0980
<b>I</b>	6	11,3724	0,1927
<b>J</b>	12	8,5555	1,8948
<b>K</b>	2	9,4254	0,2275
<b>L</b>	3	11,4805	0,0430
<b>M</b>	3	11,3297	0,1122
<b>N</b>	9	11,4676	0,1242
<b>O</b>	3	11,2621	0,0967
<b>P</b>	6	11,4502	0,0784
<b>Massa média global (g)</b>			10,8768

<b>Desvio padrão global (g)</b>	1,3454
<b>Massa máxima global (g)</b>	11,7819
<b>Massa mínima global (g)</b>	6,4364

De acordo com a Tabela 5.11, grande parte das pilhas analisadas não está dentro dos parâmetros de massa estipulados pela normativa vigente da IEC. Conforme apresentado por Gonçalves (2010), as pilhas alcalinas AAA devem apresentar massas no intervalo entre 10 a 11 gramas. Porém o apresentado pelos ensaios é massa mínima de 6,4364 gramas e máxima de 11,7819 gramas. Conforme Inmetro (2011), massas de eletrólitos em menor quantidade proporcionam menor durabilidade energética das pilhas e massas de eletrólitos em maior quantidade podem gerar diferenças de potenciais maiores podendo danificar equipamentos onde estas são usadas.

Na Tabela 5.12. são mostrados os dados obtidos para pilhas do tipo AA analisadas.

Tabela 5.12 Massas médias e respectivos desvios de pilhas alcalinas AA avaliadas por fabricantes.

<b>Fabricante</b>	<b>Número de amostras</b>	<b>Massa média (g)</b>	<b>Desvio padrão (g)</b>
<b>A</b>	5	24,3194	0,2209
<b>C</b>	2	22,7350	0,0942
<b>D</b>	4	23,6578	0,0719
<b>E</b>	9	23,6638	0,5507
<b>R</b>	3	22,7084	0,0806
<b>S</b>	3	23,9228	0,1286
<b>T</b>	3	23,5949	0,1526
<b>H</b>	2	23,9898	0,1238
<b>U</b>	2	22,8734	0,0834
<b>I</b>	7	23,6231	0,3325
<b>J</b>	3	23,3481	0,1036
<b>P</b>	3	24,2973	0,1906
<b>K</b>	2	24,3562	1,0841
<b>L</b>	3	23,5637	0,0786
<b>M</b>	3	23,5640	0,0707

<b>N</b>	9	23,0568	0,5492
<b>Q</b>	3	24,0179	0,0824
<b>Massa média global (g)</b>			23,5910
<b>Desvio padrão global (g)</b>			0,5720
<b>Massa máxima global (g)</b>			25,1228
<b>Massa mínima global (g)</b>			22,2302

As avaliações das massas das amostras de pilhas do tipo AA, possuíam a massa mínima dentro dos parâmetros estipulados pela IEC que é de no mínimo 20 gramas, porém a massa máxima ficou acima do estipulado que é de 23 gramas. Já na Tabela 5.13 são apresentados os dados obtidos para as pilhas alcalinas do tipo C.

Tabela 5.13 Massas médias e respectivos desvios de pilhas alcalinas c avaliadas por fabricantes.

<b>Fabricante</b>	<b>Número de amostras</b>	<b>Massa média (g)</b>	<b>Desvio padrão (g)</b>
<b>A</b>	3	72,1393	0,9005
<b>C</b>	2	67,6-79	0,1324
<b>D</b>	2	70,4228	0,3399
<b>H</b>	2	71,7763	0,6906
<b>I</b>	3	65,1222	0,1166
<b>J</b>	3	65,2034	0,0333
<b>P</b>	3	68,7145	0,0230
<b>L</b>	3	71,5428	0,1232
<b>M</b>	3	66,1420	0,3745
<b>N</b>	3	65,8232	0,1848
<b>Massa média global (g)</b>			68,2843
<b>Desvio padrão global (g)</b>			2,8045
<b>Massa máxima global (g)</b>			72,9603
<b>Massa mínima global (g)</b>			65,0161

Todas as amostras do tipo C tinham massa acima do estipulado pela normativa IEC (Gonçalves, 2010) que é de 42 a 46 gramas. Para as pilhas do tipo D os dados de massa são apresentados na Tabela 5.14. E as massas estão em média 40% acima do estipulado pela IEC (Gonçalves, 2010) que é de 90 a 120 gramas.

Tabela 5.14. Massas médias e respectivos desvios de pilhas alcalinas D avaliadas por fabricantes.

Fabricante	Número de amostras	Massa média	Desvio padrão
A	5	140,4382	0,8114
C	2	139,8647	0,1412
D	2	146,9146	0,6378
H	2	142,9192	0,8045
I	3	143,7906	1,0378
J	3	136,7166	0,3536
P	3	140,9669	0,2252
L	3	145,2690	0,5479
M	3	136,5763	0,2080
N	3	131,3981	0,1839
<b>Massa média global (g)</b>			131,3981
<b>Desvio padrão global (g)</b>			4,4136
<b>Massa máxima global (g)</b>			147,3656
<b>Massa mínima global (g)</b>			131,1859

### 5.2.1. Concentração de cádmio, chumbo e mercúrio encontrado em pilhas alcalinas do tipo AAA

Das 71 amostras ensaiadas para a determinação de cádmio em pilhas do tipo AAA nenhuma das amostras possuía a concentração acima do estipulado pela Resolução CONAMA 401/2008 que é de 0,002% em peso. Três amostras possuíam concentrações de chumbo acima do estipulado que é de 0,1% e duas amostras com concentrações de mercúrio superiores ao limite que é de 0,0005%. O detalhamento dos resultados para cada tipo de analito esta na Tabela 5.15., onde está apresentada todos os níveis encontrados e suas incertezas por ano e fabricante avaliado.

Tabela 5.15. Concentrações de Cd, Pb e Hg encontradas em pilhas alcalinas AAA.

Fabricante	Ano	Cd (%)	Pb (%)	Hg (%)
A	2010	0,00108 ± 0,00006	< LQ método	< LQ método
A	2010	0,00086 ± 0,00008	< LQ método	< LQ método
A	2010	0,00088± 0,00008	< LQ método	< LQ método
A	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método



O	2010	0,000107 ± 0,00006	0,043 ± 0,010	< LQ método
O	2010	0,000112 ± 0,00006	0,039 ± 0,010	< LQ método
P	2010	0,00061 ± 0,00008	0,0354 ± 0,011	< LQ método
P	2010	0,00069 ± 0,00008	0,0329 ± 0,011	< LQ método
P	2010	0,00067± 0,00008	0,029 ± 0,011	< LQ método
P	2010	0,00067± 0,00008	< LQ método	< LQ método
P	2010	0,00057± 0,00008	0,0347± 0,011	< LQ método
P	2010	0,00067± 0,00008	0,0339 ± 0,011	0,0003
P	2010	0,00067± 0,00008	0,034 ± 0,011	< LQ método
P	2010	0,0007± 0,00008	0,024 ± 0,011	< LQ método
P	2010	0,00062± 0,00008	0,029 ± 0,011	< LQ método
P	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
P	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
P	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método

Na Tabela 5.15, está realçado em amarelo as pilhas em que os limites estão acima do estipulado pela Resolução CONAMA. As reprovações de chumbo e mercúrios são em amostras distintas, tanto pelo fabricante como pelo ano de coleta. E nas reprovações de mercúrio, as concentrações chegam a ser quatro vezes maiores que os limites estabelecido.

Na Figura 5.4 está representada a quantidade de amostras reprovadas para cada analito ensaiado.

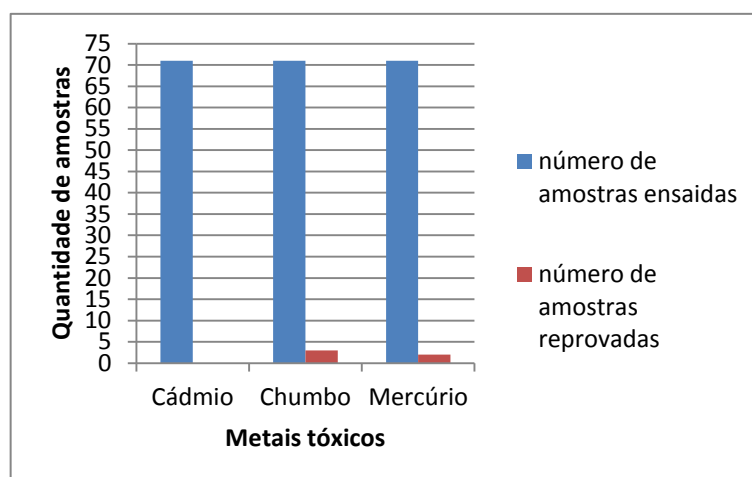


Figura 5.4 Número de pilhas do tipo AAA reprovadas por analito.



R	2011	0,00055 ± 0,00006	< LQ método	< LQ método
R	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
R	2011	0,00055 ± 0,00006	< LQ método	< LQ método
S	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
S	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
S	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
T	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
T	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
T	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
H	2011	< LQ método	< LQ método	0,01879 ± 0,00010
H	2011	< LQ método	< LQ método	0,01913 ± 0,00009
U	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
U	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
I	2010	< LQ método	0,0780 ± 0,0006	0,00036 ± 0,00008
I	2010	< LQ método	0,2100 ± 0,0010	0,00041 ± 0,00008
I	2010	< LQ método	0,2100 ± 0,0010	0,00037 ± 0,00008
I	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
I	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
I	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
I	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
J	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
J	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
J	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
P	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
P	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
P	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
K	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
K	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
L	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
L	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
L	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
M	2010	< LQ método	0,0550 ± 0,0006	0,000401 ± 0,00006
M	2010	< LQ método	0,0510 ± 0,0006	0,000379 ± 0,00006
M	2010	< LQ método	0,0510 ± 0,0006	0,000342 ± 0,00006
N	2010	0,00072 ± 0,00005	< LQ método	< LQ método
N	2010	0,00074 ± 0,00005	< LQ método	< LQ método
N	2010	0,00067 ± 0,00006	< LQ método	< LQ método
N	2010	0,00065 ± 0,00006	< LQ método	< LQ método
N	2010	0,00088 ± 0,00005	< LQ método	< LQ método
N	2010	0,00101 ± 0,00007	< LQ método	< LQ método
N	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
N	2010	< LQ método	< LQ método	0,000868 ± 0,00007
N	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
V	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
V	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
V	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método

Abaixo na Figura 5.5 está apresentado o número de amostras reprovadas para cada analito avaliado.



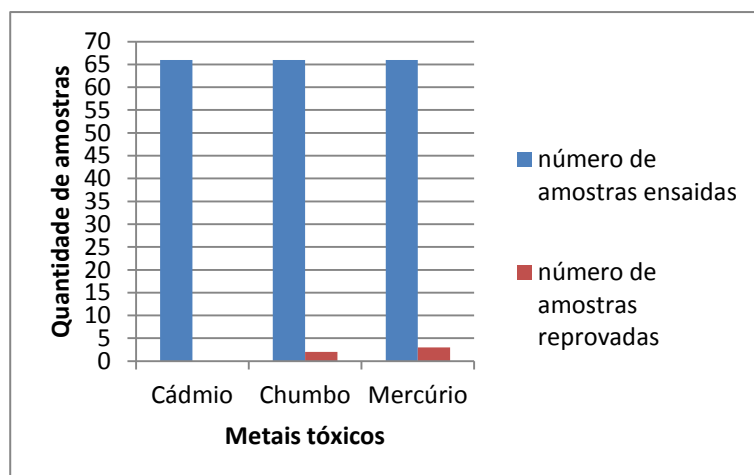


Figura 5.5 Número de amostras do tipo AA reprovadas por analito.

Grande parte das amostras ensaiadas não apresentou níveis detectáveis dos metais tóxicos avaliados. Três das amostras reprovadas foram coletas do ano de 2010 e duas no ano de 2011.

### 5.2.3. Concentração de cádmio, chumbo e mercúrio encontrado em pilhas alcalinas do tipo C

O número de pilhas alcalinas do tipo C ensaiadas foi muito menor do que o número apresentado por pilhas do tipo AAA e AA. As pilhas do tipo C não possuem tantos fabricantes, principalmente devido a sua restrição quanto ao uso, pois atualmente os equipamentos eletrônicos estão cada vez menores e este tipo de pilha ocupa muito espaço além de ser pesada. Apenas foram enviadas para ensaio 27 amostras de 10 fabricantes, na Tabela 5.17 estão apresentados os níveis encontrados para os analitos estudados.

Tabela 5.17. Quantidades encontradas de Cd, Pb e Hg em pilhas alcalinas C.

Fabricante	Ano	%Cd (m/m)	% Pb (m/m)	% Hg (m/m)
A	2010	0,00120 ± 0,00010	< LQ método	< LQ método
A	2010	0,00105 ± 0,00010	< LQ método	< LQ método
A	2010	0,00109 ± 0,00010	< LQ método	< LQ método
C	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
C	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método

D	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
D	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
H	2011	< LQ método	< LQ método	0,02695 ± 0,0014
H	2011	< LQ método	< LQ método	0,01952 ± 0,0015
I	2010	< LQ método	0,1202 ± 0,0008	0,00040 ± 0,00005
I	2010	< LQ método	0,1301 ± 0,0008	0,00038 ± 0,00005
I	2010	< LQ método	0,1104 ± 0,0008	0,00035 ± 0,00005
J	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
J	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
J	2011	< LQ método	< LQ método	< LQ método
P	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
P	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
P	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
L	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
L	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
L	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
M	2010	< LQ método	< LQ método	0,000891 ± 0,00007
M	2010	< LQ método	< LQ método	0,00029 ± 0,00005
M	2010	< LQ método	< LQ método	0,00028 ± 0,00005
N	2010	< LQ método	< LQ método	0,00025 ± 0,00005
N	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método
N	2010	< LQ método	< LQ método	< LQ método

Nenhuma das amostras ensaiadas apresentou limites de cádmio acima do apresentado na Resolução. Três amostras apresentaram os limites de chumbo acima do estipulado. Três amostras tiveram reprovação nos limites de mercúrio, estes valores chegam a ser até 53 vezes o limite estipulado pela resolução. O número global de amostras do tipo C reprovadas é de 22,2 %, o maior apresentando entre os tipos ensaiados. Abaixo segue Figura 5.6 com o número de amostras reprovadas por analito.

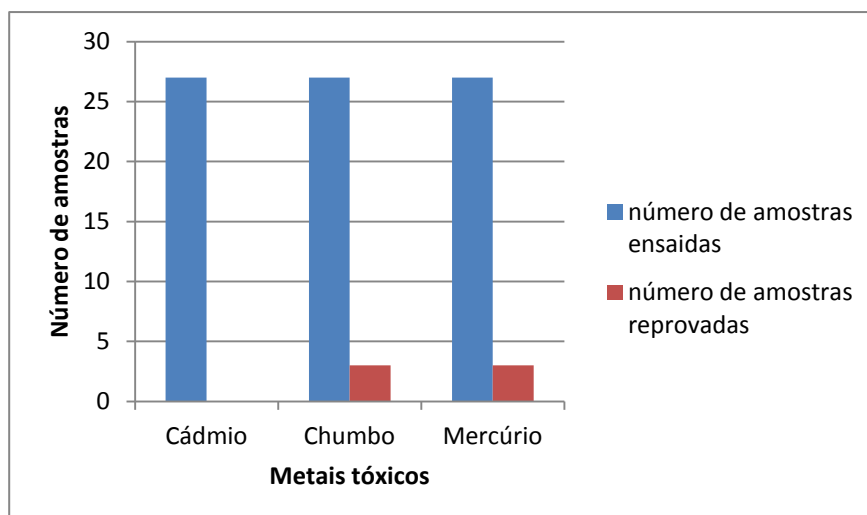


Figura 5.6 Número de amostras do tipo C reprovadas por analito.

#### 5.2.4. Concentração de cádmio, chumbo e mercúrio encontrado em pilhas alcalinas do tipo D

O número de pilhas alcalinas do tipo D ensaiadas também foi limitado, e a mesma justificativa pode ser aplicada conforme comentado nas pilhas do tipo C. Somente 29 amostras foram enviadas para ensaio de 10 fabricantes, na Tabela 5.18 estão apresentados os níveis encontrados para os analitos estudados em pilhas do tipo D.

Tabela 5.18. Concentração de Cd, Pb e Hg encontradas em pilhas alcalinas D.

Fabricante	Ano	%Cd (m/m)	% Pb (m/m)	% Hg (m/m)
A	2011	0,00088 ± 0,00005	<LQ método	<LQ método
A	2011	0,00083 ± 0,00005	<LQ método	<LQ método
A	2010	0,00078 ± 0,00005	<LQ método	<LQ método
A	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
A	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
C	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
C	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
D	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
D	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
H	2011	<LQ método	<LQ método	0,01488 ± 0,00011

H	2011	<LQ método	<LQ método	0,01799 ± 0,00012
I	2010	<LQ método	0,0751 ± 0,0011	0,00029 ± 0,00008
I	2010	<LQ método	0,0855 ± 0,0011	0,00033 ± 0,00008
I	2010	<LQ método	0,0852 ± 0,0011	0,00034 ± 0,00008
J	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
J	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
J	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
P	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
P	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
P	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
L	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
L	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
L	2011	<LQ método	<LQ método	<LQ método
M	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
M	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
M	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
N	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
N	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método
N	2010	<LQ método	<LQ método	<LQ método

As pilhas do tipo D são as únicas que não reprovaram para os limites de chumbo e cádmio, porém como as outras apresentaram amostras com reprovação nos níveis de mercúrio. Níveis altíssimos de mercúrio, sendo até 36 vezes maior que o limite estipulado. Na Figura 5.7 está apresentada a quantidade de amostras reprovadas por tipo de analito. As duas amostras que apresentaram reprovação foram coletadas no ano de 2011.

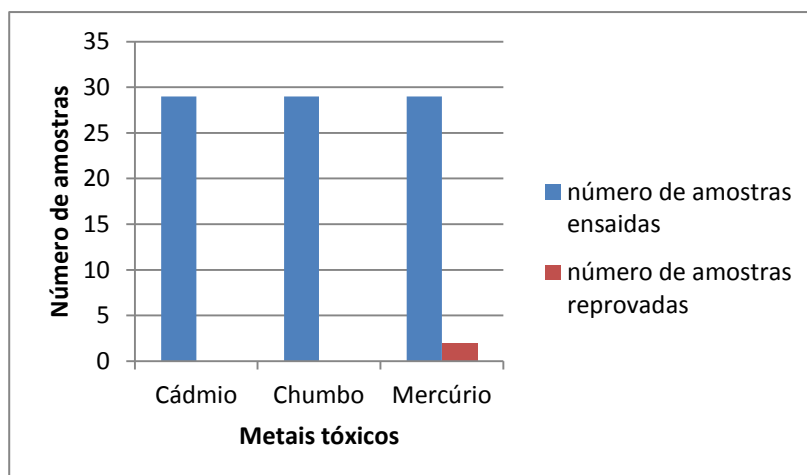


Figura 5.7 Número de pilhas do tipo D reprovadas por analito.

### 5.2.5. Considerações

De todas as amostras avaliadas, o maior número de reprovações foi encontrado nas pilhas do tipo C, tanto em percentual como em quantidade de amostras. Na Figura 5.8 está representado o número de amostras reprovadas e ensaiadas por tipo de pilha alcalina.

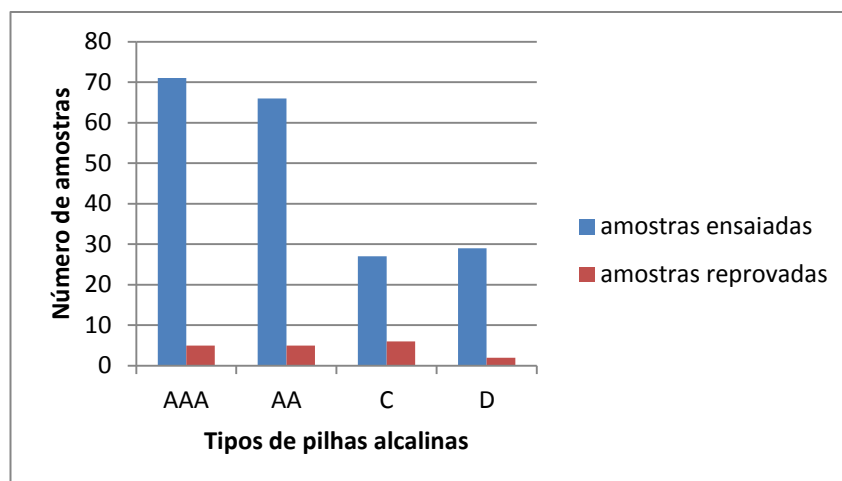


Figura 5.8 Amostras reprovadas e ensaiadas por tipo de pilha.

Em todos os modelos foram encontradas reprovações dos limites de metais tóxicos. Quando avaliadas as amostras reprovadas por fabricante, Figura 5.9, as reprovações são fornecidas por quatro fabricantes diferentes dos 21 avaliados. Isso

evidencia que 19,0% dos fabricantes e importadores brasileiros ainda comercializam pilhas alcalinas fora das exigências estipuladas pela legislação brasileira. Um dos fabricantes avaliados possui reprovação em todos os tipos de pilhas.

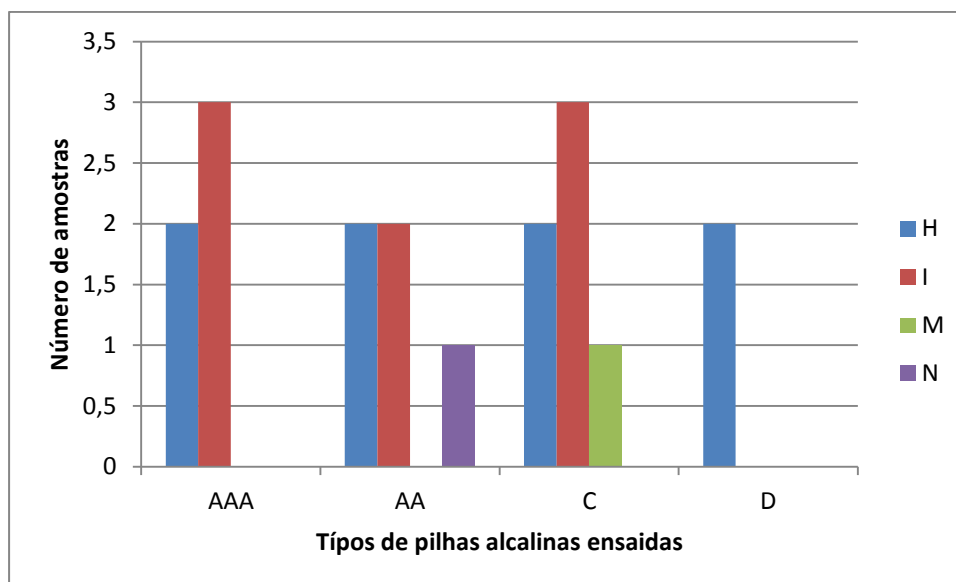


Figura 5.9. Número de reprovações por fabricante

Avaliando-se o número de pilhas reprovadas com os anos aos quais foram coletadas percebemos uma redução do número de amostras reprovadas, uma redução de 20%. Conforme apresentado na Figura 5.10 abaixo.

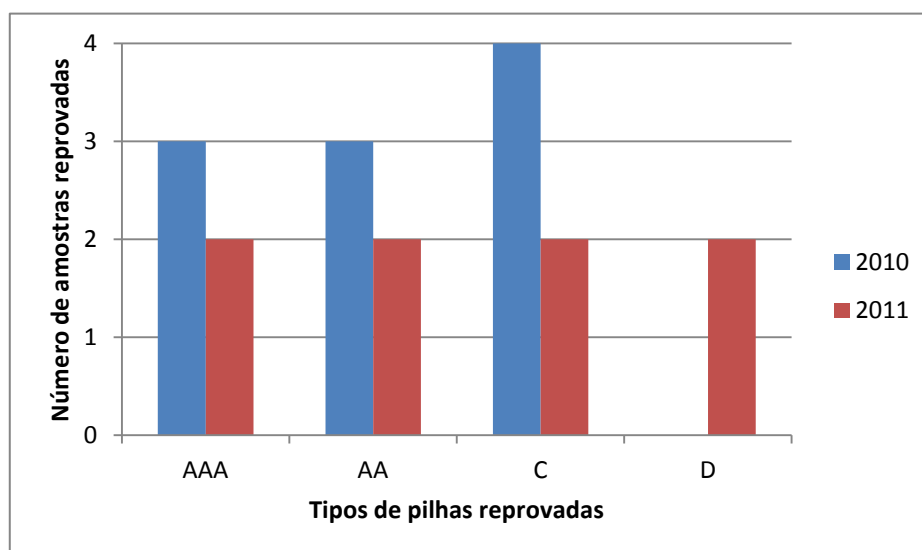


Figura 5.10. Número de reprovações por fabricante

Em suma, das 193 amostras ensaiadas, 18 amostras possuíam concentrações de metais tóxicos acima do estipulado pela Resolução CONAMA 401, implementada em novembro de 2008. Apresentando um total de 9,3% de reprovação nas amostras ensaiadas. Evidenciando que no mercado brasileiro está sendo comercializando pilhas alcalinas com níveis de metais tóxicos acima do exigido pela legislação. Em comparação com o cenário mundial, Quadro 5.2, no Brasil o nível de não conformidade verificado é semelhante aos níveis da década de 1990 em outros países. Apresentando um quadro preocupante quanto a possível intoxicação humana e ambiental no descarte destas pilhas alcalinas comercializadas no mercado brasileiro.

Quadro 5.2. Comparação do número de reprovações com o cenário mundial.

Referência	País	Ano	Número de amostras ensaiadas	Número de amostras reprovadas	Reprovação
Wetsteyn	EUA	1996	30	9	30 %
Wetsteyn	Holanda	1999	118	17	14,4 %
Kammerman	Suíça	2004	42	0	0%
Almeida	Portugal	2008	14	0	0%
Recknagel	Alemanha	2008	18	0	0%
Recknagel	Alemanha	2009	50	0	0%
Mombach	Brasil	2010	42	1	2,4 %
Esse Trabalho	Brasil	2011	193	18	9,3%

Em comparação com o estudo realizado por Mombach (2010), a qual apenas apresentou uma reprovação, a diferença de reprovações pode ser justificada pelo fato que o número de pilhas alcalinas cilíndricas ensaiadas foi de apenas quinze amostras. Enquanto que o número de pilhas alcalinas ensaiadas neste trabalho foi de 193 amostras. Avalindo-se pela NBR 5426 a qual trata sobre planos e procedimentos de amostragem na inspeção por tributos, e atribuindo um plano de amostragem simples do tipo S3, conclui-se que as 193 amostras poderiam

representar uma amostragem para um lote acima de 500.001 peças enquanto 15 amostras seriam representativas apenas para um lote de até 1.200 peças.

Devido ao alto grau de não conformidades apresentados pelos ensaios, foi evidenciado a necessidade de fiscalizações mais rigorosas que possam impedir que estes produtos fora das especificações de controle de risco sejam comercializados no mercado brasileiro.



## 6. CONCLUSÃO

O trabalho apresentado sobre o desenvolvimento e validação de método para a determinação de metais tóxicos em pilhas alcalinas produziu informações sobre os parâmetros de desempenho total. Para esta validação foram avaliados parâmetros como seletividade, sensibilidade, exatidão, precisão, limite de quantificação e limite de detecção.

Na análise de todos os parâmetros avaliados, foi verificado que o método apresentado é preciso e exato, ou seja, adequado para a quantificação de chumbo, cádmio e mercúrio em pilhas alcalinas. Sendo assim, o método pode ser utilizado para a verificação dos limites estipulados pela Resolução CONAMA 401 de 2008.

Das 193 amostras analisadas coletadas no mercado brasileiro nos anos de 2010 e 2011, nenhuma delas possuía quantidade de cádmio acima do estipulado pela Resolução CONAMA 401. Porém dez amostras apresentaram concentração de mercúrio estava acima do estipulado e oito apresentaram a concentração de chumbo excedendo o limite estipulado. O percentual de reprovação das pilhas alcalinas analisadas foi 9,3%.

As pilhas do tipo C foram as que mais apresentaram níveis de reprovação quando comparadas a outras amostras. De todos os importadores e fabricantes avaliados 20% comercializam pilhas alcalinas fora das especificações vigentes. No ano de 2010 o grau de reprovação foi 20% maior do que no ano de 2011. Isso evidencia a redução da comercialização de pilhas com teores de cádmio, chumbo e mercúrio fora das especificações.

## **7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Desenvolver uma metodologia que utilize menor quantidade de ácido, reduzindo a quantidade de resíduos produzidos nas análises.
- Avaliação quanto a dados sobre metais tóxicos encontrados em baterias chumbo-ácido.
- Desenvolvimento de CRM's para a determinação de elementos tóxicos em pilhas alcalinas;

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J.C., SILVA, C.N. Processamento de pilhas do tipo botão. **Química Nova**, vol. 31, n. 6, 1567-1572, 2008.

AFONSO, J.C., PAULINHO, J. F. Processamento de pilhas Li/MnO<sub>4</sub> usadas. **Química Nova**, vol.30, n. 3, 718-722, 2007.

AFONSO, J.C., BARANDAS, A.P. Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio vis extração seletiva com tributilfosfato (TBF). **Química Nova**, vol. 30, n. 3, 712- 717, 2007.

AGUIAR, A. S. N. **Simulação em dinâmica molecular de car-parrinello da interação do íon lítio no solvente dimetilcarbonato**. Goiás. 2009. 118 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Faculdade de Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Brasil.

ALMEIDA, M.F., XARÁ, S. M., DELGADO, J., COSTA, C. A. Characterization of spent AA household alkaline batteries. **Waste Management**, n. 26, p. 466-476, 2006.

AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do mercúrio**, RiMa Editora, São Carlos, Brasil, 2003.

BISINOTI, M.C. JARDIM, W.F., O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, vol. 27, n. 4, 593- 600, 2004.

BOCCHI, N., Ferracin L.C., Biaggio S. R. Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental. **Química e Sociedade**, n. 11, maio de 2000.

BRASIL, Resolução Federal do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA 257 publicada em 30 de junho de 1999. Dispõe sobre os limites máximos permitidos de metais tóxicos para a comercialização e produção de pilhas e gestão de resíduos.

BRASIL, Resolução Federal do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA 401 publicada em 04 de novembro de 2008. Dispõe sobre os limites máximos permitidos de metais tóxicos para a comercialização e produção de pilhas e gestão de resíduos.

BRUCE, B.; MINKKINEN, P.; RIEKKOLA, M.L; Pratical method validation: validation sufficient for an analysis method. **Mikrochimica Acta**, v. 128, p. 93-106, 1998.

CARVALHO, C. W., **Avaliação de procedimento de digestão para determinação voltamétrica de traços metálicos em aminoácidos usados em nutrição parental** : aplicação na determinação de cádmio e chumbo. Santa Maria. 2004. 139 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Faculdade de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil.

COMISSÃO INTERNACIONAL EUROPÉIA. Eletrotechnical products: Determination of levels of six regulated substances (lead, Mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers). IEC 62321. Suíça, 2008.

DAOUD, J.A., EL-NADI, Y.A. Leaching and separation of zinc from the black paste of spend MnO<sub>2</sub>-Zn dry cell batteries. **Journal of Hazardous Materials**, n. 143, 328-334 , 2007.

DUPAS, G.. Contaminação humana e tecnologias. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 18 agosto de 2007. Disponível em: <http://www.estadao.com.br/> . Acesso em : 11 de novembro de 2010.

EURACHEM. *The fitness for purpose of analytical methods, a laboratory guide to method validation and related topics*. Teddington, 120p. 1998.

FURTADO, J.S. Ministério do Meio Ambiente, BRASIL. **Baterias esgotadas: legislações e gestão**. 2003. 95 p.

GOES, Roberto Charles. **Toxicologia Industrial**. Rio de Janeiro: Revintes, 1998. 250 p.

GONÇALVES, J. P. P. **Valorização de Pilhas Domésticas Esgotadas: separação e recuperação de metais por extração com solventes**. Monte de Caparica. 2010. 209 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

GOYER, R. A., **Toxic effects of metals**, v. 5 New York, Mc Graw Hill, 691 – 736, 1996.

GRAEME, K. A. , POLLACK, C. V., Heavy Metal Toxicity, part I: arsenic and mercury. **Journal of Emergency Medicine**, v. 16, n. 1, 1998.

GREEN, J.M. A practical guide to analytical method validation. **Analytical Chemistry**, v. 68, p. 305A- 309A, 1996.

GARCÍA, J. A. G.; CORONA, V. M. Used battery collectio in central Mexico: metal content, legislative/management situation and statistical analysis. **Journal of Environmental Management**. n.1. 2010.

HOEHNE, L. **Determinação de cádmio e chumbo em sangue por espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama após combustão iniciada por microondas**. Santa Maria. 2007. 107 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Faculdade de Química. Universidade Federal de Santa Maria, Brasil.

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**, DOQ-CGCRE- 008. Rio de Janeiro, 2010, rev. 03.

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Relatório sobre análise de pilhas alcalina e zinco-manganês. Programa de análise de produto. Rio de Janeiro, 2011.

ISO (International Standard Organization). Quality management systems: fundamentals and vocabulary. ISO 9000. Geneva, 2005. 30p.

ISO (International Standard Organization). Accuracy of measurement methods and results – part 2: basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. ISO 5725-2. Geneva, 1994. 42p.

ISO (International Standard Organization). Water for analytical laboratory use : specification and test methods. ISO 3696. Geneva, 1987. 8p.

KAMMERMANN, L. Schwermetallgehalten in Batterien aus dem Marktangebot . Praktikumsbericht, Gesundheitsdepartament des kantons Aargau. **kantonales labor**. Germany.2004.

LINDQVIST, O., Environmental impact of mercury and other heavy metals. **Journal of Power Sources**, n. 57, p. 3-7, 1995.

MUKHERJEE, A.B., et alli. Mercury in wast in the European Union: sources, disposal method and risks. **Resources, Conservation and Recycling**, n. 42, 155- 182 p., 2004.

OGA, S., **Fundamentos de Toxicologia**, Atheneu: São Paulo, 2003, 474 p.

PAVANETTO, F. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 54, p. 143-148, 1989.

PILHAS. Disponível em: < <http://educar.sc.usp.br/quimapoio/pilh.html>>. Acesso em: 02 de novembro de 2010.

RASTOGI, S.C., Determination of cadmium and mercury in dry batteries. **Atomic Spectroscopy**, n. 10, p. 144-147, 1989.

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

RECKNAGEL, S., RICHTER, A., RICHTER, S., Investigation on the heavy metal content of zinc-carbon and alkaline manganese dry cells. **Waste Management**, n.29, p. 1213- 1217, 2009.

SADAO, M., **Revista de Oxicologia**, (Janeiro, Fevereiro, Março), 2002.

SANTOS, J.M.L.M. Análise do fluxo de pilhas e acumuladores usados nos resóduos Sólidos Urbanos. Monte de Caparica, 2008. 206p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

SILVA, A. M. M., Revisão/ Atualização em diálise: Água para hemodiálise. **Jornal Brasileiro de Nefrologia**, v. 18, p. 180-188, 1996.

SILVA, A.P.; ALVES, M.C.C. Como iniciar a validação em métodos analíticos.

**Congresso e feira da qualidade em metrologia**, 2006, São Paulo, 8-15.

SILVEIRA, L.C.C., VENTURA, D.F., Toxicidade mercurial- avaliação do sistema visual em indivíduos expostos a níveis tóxicos de mercúrio. **Ciência e Cultura**, vol. 56, n. 1, 36-38, 2004.

SOUZA, S. V. C. **Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio**: delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos. Belo Horizonte. 2007. 297p. Tese (Doutorado em Ciência do Alimentos). Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

SKOOG; D. A. et all. Fundamentos de química analítica, 8º Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009. 1014 p.

**The history of batteries.** Disponível em : <<http://www.baj.org.jp/e/knowledge/history02.html>>. Acesso em : 11 de janeiro de 2011.

ULRICH, J. C. **Validação de um método analítico para determinação de metil-mercúrio (MeHg) em peixe por meio da técnica de FIA-CV-AAS.** Publicado em 2008. Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/2009/eventos/14965.pdf>> . Acesso em: 17 de dezembro de 2011.

**Variety of batteries.** Disponível em: <http://www.baj.or.jp/e/knowledge/spec.html>>. Acesso em: 11 de janeiro de 2011.

WELZ, B., Sperling, M., **Atomic Absorption Spectrometry**, Ed. VCH, 3<sup>th</sup> ed., Weinheim, Germany, 1999.

WETSTEYN, F.J. **Internal Dutch Study**, n. 17254/186, 1999.



WOLFF, E. Recuperação de zinco das pilhas Zinco- carbono. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2000, Porto Alegre, BRASIL.