

## **AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE PILHAS ALCALINAS E ZINCO-CARBONO DE DIFERENTES PROCEDÊNCIAS**

Leonardo Henrique Coimbra Vieira, Rafael Gundim Silva, Bruno Oliveira da Silva, Sérgio de Souza Henrique Júnior, Sílvio Carrielo Câmara e Júlio Carlos Afonso\*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Bloco A, sala A-509, 21941-909 - Rio de Janeiro – RJ. Arnaldo Alcover Neto, Coordenação de Análise Mineral, Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, 21941-908 – Rio de Janeiro – RJ.

Este trabalho apresenta um estudo da composição química de pilhas usadas fabricadas no Brasil e em países asiáticos. O objetivo era comparar a qualidade desses produtos. As amostras foram desmontadas antes da caracterização química. As pilhas asiáticas apresentam mais elementos, incluindo teores elevados de ferro, mercúrio, cádmio e chumbo, e teores mais baixos de manganês e zinco quando comparadas às pilhas nacionais. Portanto, as pilhas de origem asiática representam um risco maior ao meio ambiente. Além disso, apresentaram o pior desempenho no funcionamento de diversos equipamentos eletroeletrônicos. Aspectos sócioeconômicos explicam a existência de um mercado para as pilhas asiáticas no Brasil.

Palavras-Chave: Pilhas, Composição Química, Metais Pesados

### **ABSTRACT**

This work presents a study on the chemical composition of spent batteries manufactured in Brazil and Asian countries. The goal was to compare the quality of these products. Samples were disassembled prior to chemical characterization. The Asian batteries presented much more elements, including higher amounts of iron, mercury, cadmium and lead, and lower amounts of manganese and zinc than Brazilian batteries. Therefore, they present a higher environmental hazard. Also, their performance in several electroelectronic devices was much poorer than the Brazilian samples. Socio-economical aspects explain the considerable market for Asian batteries in Brazil.

### **INTRODUÇÃO**

Uma pilha é um dispositivo eletroquímico que converte energia química contida em seus materiais ativos em energia elétrica por meio de uma reação de oxirredução, fornecendo uma fonte

portátil de energia com amplo uso em vários produtos eletroeletrônicos [1]. A unidade eletroquímica básica, conhecida como “célula”, consiste de um anodo (eletrodo negativo), um catodo (eletrodo positivo) e um eletrólito (solução

nos quais os íons se movimentam). A reação de oxirredução durante a descarga envolve a transferência de elétrons do anodo, que é oxidado, para o catodo, que é reduzido [1,2]. Esses materiais ativos estão contidos em um recipiente externo, geralmente de aço, e separados por materiais poliméricos ou papel [3]. A principal diferença entre as pilhas são os materiais usados como eletrodos e eletrólitos [1,4].

As chamadas pilhas primárias são concebidas para serem utilizadas apenas uma vez, até o esgotamento dos materiais que levam à geração da corrente elétrica. A pilha zinco-carbono (Zn-C), conhecida como pilha seca (ou de Leclanché), é a mais comum das pilhas primárias. São as mais baratas do mercado e as que apresentam menor tempo de vida útil, especialmente se utilizadas continuamente. Elas contêm um bastão de grafite coberto por uma mistura em pó de dióxido de manganês ( $MnO_2$ ) e carbono pulverizado, que atua como catodo, imerso numa pasta úmida (pasta eletrolítica) contendo  $NH_4Cl$  e/ou  $ZnCl_2$ , que funciona como eletrólito, e um pouco de  $MnO_2$  que atua como agente despolarizante. Estes componentes estão contidos em um recipiente cilíndrico de zinco que atua como anodo e como sustentador dos componentes internos [1,4,5]. Um separador poroso de plástico ou papelão, evita o contato entre o anodo e catodo [4,5].

Na década de 1950, Lewis Urry (1927-2004) desenvolveu a pilha alcalina. Ela foi introduzida no mercado no início da década seguinte, e lidera o segmento mundial das pilhas primárias [4]. Ela possui um bastão metálico em aço em contato com uma mistura de grafite e  $MnO_2$  como catodo. Uma pasta contendo solução de  $KOH$  ( $pH \sim 14$ ) atua como eletrólito [4,5]. Um recipiente cilíndrico de zinco atua como anodo. Essa pilha apresenta um desempenho bem superior ao da pilha de Leclanché, representando assim um grande avanço na aplicabilidade das pilhas primárias.

As reações que ocorrem durante o processo de descarga das pilhas Zn-C e alcalinas

são complexas e alguns aspectos ainda não foram completamente elucidados [5].

No Brasil, são consumidas anualmente aproximadamente 1 bilhão de pilhas alcalinas e Zn-C (cerca de 6 pilhas/habitante) [6,7]. Estima-se que as pilhas alcalinas detêm 30% do mercado de pilhas primárias no Brasil (o que contraria a tendência mundial) [5-7]. O mercado nacional movimentava cerca de R\$ 1 bilhão por ano [8].

A maioria das pilhas (e baterias) usadas é descartada no país junto com os resíduos sólidos urbanos, podendo ser destinadas a aterros controlados e a lixões a céu aberto [6,9]. De acordo com a norma brasileira NBR 10.004, as pilhas Zn-C e alcalinas apresentam características de corrosividade, reatividade (ambas devidas ao eletrólito) e toxicidade (presença de Pb, Cd e Hg), classificando-as como resíduos perigosos (classe I) [10]. As pilhas podem afetar a qualidade do produto obtido na compostagem da matéria orgânica presente no lixo. Além disso, sua queima em incineradores também gera problemas ambientais, pois os resíduos tóxicos permanecem nas cinzas e parte deles pode volatilizar, contaminando a atmosfera [2,3,11]. Desta forma, sendo classificadas como resíduos perigosos, as pilhas (e baterias) precisam receber uma destinação adequada, diferente de aterros controlados, e muito menos “lixões”.

O Brasil foi o primeiro país da América Latina a estabelecer uma legislação específica para tratar questões de coleta, tratamento e disposição final de pilhas e baterias usadas [6,7]. Trata-se da Resolução 257/99 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Nessa resolução, as pilhas alcalinas e Zn-C que contivessem em suas composições teores de Pb, Cd, e Hg abaixo de 0,200%, 0,015% e 0,010% m/m, respectivamente, podiam ser dispostas juntamente com os resíduos domiciliares em aterros sanitários licenciados. Na 89ª Reunião Ordinária do CONAMA, ocorrida em março de 2004, o Ministério do Meio Ambiente iniciou um processo de revisão dessa resolução. O resultado foi a Resolução 401/2008, que entrou em vigor em julho de 2009. Ela estabelece novos limites

máximos de Pb, Cd e Hg para as pilhas e baterias a serem cumpridos a partir de 1º de julho de 2009: Hg, 0,0005% m/m; Cd, 0,002% m/m; Pb, 0,1% m/m [12]. Essa revisão alinha a legislação brasileira com os valores estabelecidos pela Comunidade Europeia (por meio da Diretiva 2006/66/EC em substituição a 91/157/CEE) [13], com exceção do Pb, cuja utilização em pilhas alcalinas e Zn-C foi proibida na Europa. Os produtos que estiverem em conformidade com esses novos limites podem ser dispostos em aterros sanitários licenciados. Contudo, a realidade nacional mostra um quadro muito diferente do previsto pela nova resolução: 63,6% dos municípios brasileiros dispõem seus resíduos urbanos em lixões, 18,4% em aterros controlados e apenas 13,8% em aterros sanitários. Em termos mássicos, pouco mais de 50% dos resíduos sólidos urbanos são dispostos em aterros sanitários [14].

A resolução 401/2008, apesar de ser bastante detalhada, não dispõe sobre outros tipos de sistemas eletroquímicos, principalmente se forem considerados o volume e a rapidez de geração desses resíduos, como por exemplo, as baterias de Ni-MH (níquel metal-hidreto) e íons-lítio que substituíram as baterias Ni-Cd [15]. Os limites preconizados pela nova resolução já estão em geral dentro do que a maioria dos fabricantes de pilhas já alcançou há alguns anos. Por outro lado as pilhas, mesmo dentro dos padrões de Pb, Cd e Hg estabelecidos pela resolução 401/2008, contêm quantidades apreciáveis de outros metais pesados, em especial Zn e Mn, que correspondem a aproximadamente 50% em massa da composição média das pilhas alcalinas e zinco-carbono [6,16,17]. Apesar da crescente preocupação com o descarte inadequado de pilhas e baterias no meio ambiente e dos avanços tecnológicos (principalmente a diminuição do teor de mercúrio), um controle ambiental apropriado exige uma adequada disposição, que pode ser somente obtida com uma coleta seletiva, seguida de inertização e/ou reciclagem [18].

A utilização de pilhas e baterias é intensa em nossa sociedade face ao crescimento do consumo e da variedade de produtos

eletroeletrônicos portáteis acessíveis a todas as camadas da população. Alavancado pela grande variedade de equipamentos alimentados por pilhas, e para satisfazer a uma demanda crescente, os fabricantes oferecem pilhas de diferentes características e preços, a fim de atender a um mercado consumidor bastante heterogêneo.

Uma parte desses consumidores opta pela compra de pilhas de origem asiática, cujo preço é bem inferior ao do similar nacional oriundo de empresas filiadas à ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica). Essas pilhas podem ser compradas tanto no comércio popular como em grandes redes de lojas. A aquisição desse tipo de produto é um caso de um problema muito mais amplo, que afeta não só o Brasil, mas todo o mundo: a pirataria. Produtos como roupas, brinquedos, tênis, relógios, bolsas, óculos, jogos, CDs, DVDs e até produtos médicos, farmacêuticos e agrotóxicos fazem parte do rol de produtos objetos da pirataria [19-21]. Pesquisas revelaram que pelo menos 50% da população brasileira já adquiriu produtos piratas [22], abrangendo todas as classes sociais [22,23], com ênfase na população jovem [24]. A qualidade desses produtos é, no mínimo, duvidosa: durabilidade reduzida, riscos à segurança, à saúde humana e ao meio ambiente, e danos a equipamentos eletroeletrônicos foram relatados [25]. Nas apreensões feitas no país, geralmente pilhas e baterias não são citadas entre os itens apreendidos [26]. Cabe salientar que, para que o valor das pilhas apreendidas se equipare ao de itens como bolsas, relógios, roupas etc., é preciso uma quantidade enorme das mesmas, dado o baixo valor de mercado delas. O Conselho Nacional de Combate à Pirataria, subordinada ao Ministério da Justiça, coordena as ações contra essa prática no país.

Fatores de ordem sócio-econômica explicam o porquê de um mercado tão amplo de pilhas asiáticas no Brasil [22]. Segundo a ABINEE cerca de 1/3 do mercado nacional de pilhas e baterias é ocupado pelos produtos de origem asiática. Por serem particularmente muito consumidas pela parcela da população de menor

poder aquisitivo, que geralmente mora em condições de infraestrutura urbana e saneamento básico deficientes, as pilhas usadas tendem a ser descartadas em lixões, são queimadas ou ainda lançadas em terrenos baldios e cursos d'água.

Complementando a resolução 401/2008, medidas visando favorecer o consumo de pilhas recarregáveis e obrigar os importadores à coleta e destinação final de seus produtos foram tomadas [22,23], indicando um amadurecimento da consciência a ser tomada quando se deve gerenciar pilhas e baterias usadas [27].

Este trabalho se propõe a identificar e quantificar (quando possível) os elementos presentes em pilhas Zn-C e alcalinas (de procedência nacional e asiática). A ênfase se dará em oito elementos: zinco, ferro e manganês, por serem os metais mais abundantes nessas pilhas [15-18]; mercúrio, cádmio e chumbo, pois são os elementos cujos teores máximos admissíveis foram objeto da resolução 257/99 e são agora regulamentados pela resolução 401/2008 [12]; sódio e potássio, por fazerem parte do eletrólito das pilhas [15-18]. Será também feita uma tentativa de correlacionar a caracterização química com o desempenho das pilhas deste estudo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Materiais*

As pilhas Zn-C e alcalinas escolhidas para este estudo correspondem a exemplares usados do formato cilíndrico AA, o mais consumido atualmente no país. Além dos produtos de origem nacional (procedentes de empresas filiadas à ABINEE), foram utilizados produtos de origem asiática (duas marcas) tipicamente vendidos em mercados populares a preços bem abaixo das pilhas nacionais. Os prazos de validade variam entre maio de 2005 e março de 2014. As pilhas alcalinas são fabricadas seis anos antes do prazo de validade impresso no produto, e as Zn-C, dois anos antes. Para cada tipo de pilha trabalhada empregaram-se pelo menos 50 exemplares. Para os experimentos de durabilidade, pilhas novas foram adquiridas no comércio popular no centro

do Rio de Janeiro, com prazo de validade similar para cada tipo de pilha utilizada.

### *Testes de durabilidade*

Foram empregados três equipamentos: relógio de parede (funciona com uma pilha), rádio e discman (funcionam com duas pilhas). Essa escolha reflete o universo de equipamentos eletroeletrônicos que demandam alta e baixa densidade de corrente e alto ou baixo pico de energia inicial para que o produto funcione.

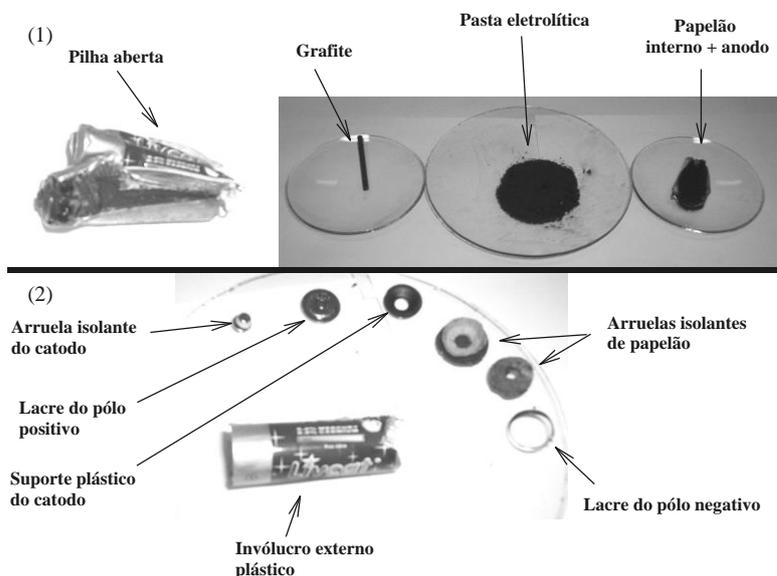
Para os testes com o relógio (um mesmo modelo foi usado para cada pilha testada), estipulou-se o tempo de duração da pilha desde a sua introdução no mesmo até que o ponteiro dos segundos apresentasse um atraso superior a 1 minuto em 1 hora. No caso dos outros dois equipamentos (um mesmo produto foi empregado para todos os testes), o controle de som foi colocado em um patamar correspondente a 50% do máximo. Introduziu-se um CD no discman (que foi tocado continuamente), ou sintonizou-se uma determinada estação de FM. A durabilidade da pilha foi estipulada como sendo desde sua introdução no aparelho até que o som não fosse mais audível ( $< 20$  dB). Para tal, empregou-se um decibímetro de acordo com a Norma NBR 10152 [28].

### *Voltagem residual*

Todas as pilhas tiveram suas voltagens residuais medidas com o auxílio de um multímetro digital.

### *Desmontagem das pilhas*

O desmonte manual das pilhas (sob proteção adequada – luvas, máscara e óculos de segurança) foi feito em um torno com o auxílio de uma serra, visando à separação de seus componentes básicos: invólucro interno (papelão ou plástico e anodo de zinco), invólucro externo, pasta eletrolítica e coletor de corrente (bastão de carbono ou pino de aço). As condições médias vigentes no laboratório foram: umidade relativa do ar:  $70 \pm 10\%$  ; temperatura:  $27 \pm 3^\circ\text{C}$ . A Figura 1 ilustra a desmontagem de uma pilha.



**Figura 1:** Componentes separados de uma pilha Zn-C após abertura: (1) pilha aberta com os componentes principais; (2) demais componentes

### Pré-tratamento da pasta eletrolítica

As pastas eletrolíticas foram submetidas a um pré-tratamento em estufa por 24 h, na faixa de temperatura de 40-45°C, a fim de eliminar a presença de umidade nas amostras (perda por secagem). A baixa temperatura visava reduzir (ou mesmo suprimir) perdas de mercúrio por volatilização.

### Digestão dos componentes separados das pilhas

No caso das pastas eletrolíticas secas, elas foram pulverizadas em gral de ágata e peneiradas, recolhendo-se a fração < 150 mesh (< 0,106 mm). Uma massa de 9,00 g dos componentes foi colocada em um reator termo-cinético com capacidade de 250 mL contendo gelo. Em seguida, em uma capela, 100 mL de água-régia recém-preparada foram adicionados, lentamente, em duas porções de 50 mL, ao reator em banho de gelo, que foi depois tampado com dedo-frio contendo água + gelo para evitar a perda de mercúrio por volatilização durante a digestão das amostras. Após a adição, as amostras foram homogeneizadas por agitação manual ocasional e permaneceram em repouso por 24 h. Após esse período, os extratos digeridos foram filtrados em papel de filtro de malha média para balões volumétricos de 200 mL e avolumados até a marca com água Milli-Q.

### Métodos analíticos

As pilhas e suas frações foram pesadas em balança analítica digital. Os metais foram analisados por espectrometria de absorção atômica (Perkin Elmer AAS 3300), cujos limites de detecção, determinados experimentalmente, são: mercúrio: 0,1 mg L<sup>-1</sup>; cádmio e chumbo: 0,2 mg L<sup>-1</sup>; manganês, ferro e zinco, 0,5 mg L<sup>-1</sup>; sódio e potássio, 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Outra técnica usada para a dosagem de metais foi a fluorescência de raios-x (FRX - detector de LiF e tubo de Ag). Uma massa de 200 mg de amostra foi fundida em pastilha de metaborato de lítio (LiBO<sub>2</sub>). Após a varredura semiquantitativa, foram feitas curvas de calibração para os elementos identificados acima listados, a partir de soluções-padrão desses elementos (0,1 -10,0 mg L<sup>-1</sup>).

### Aspectos sócio-econômicos

Foi realizada uma pesquisa tendo como foco o tipo de pilha consumido pela população de parte da região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro. Foi feita uma entrevista com seis vendedores do comércio popular (camelódromo) da Rua Uruguaiana em outubro de 2009. A escolha desse local se deve ao grande trânsito de pessoas e por ser um dos maiores mercados populares dessa cidade. As perguntas foram: (1) O que determina e quais são as pilhas a serem vendidas em sua barraca? (2) Quais as marcas de pilhas que você vende? (3) Por que você vende pilhas de origem asiática? (4) Quais os tipos de pilha que você costuma vender em sua barraca? (5) Por qual motivo você vende pilhas neste camelódromo?

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Composição média das pilhas estudadas

A Tabela 1 apresenta as composições médias das pilhas estudadas em função de seus componentes básicos. Valores semelhantes foram obtidos na literatura [3,16] para os componentes das pilhas de procedência nacional. As composições variaram pouco no intervalo de prazo de validade para cada tipo de pilha.

Uma constatação imediata se refere às massas totais das pilhas: as de origem asiática têm apenas cerca da metade da massa das pilhas nacionais, principalmente devido à qualidade do invólucro externo: enquanto que o da pilha asiática é feito de uma fina cama de aço envolta em papelão ou mesmo apenas de papelão, o invólucro da pilha nacional é de aço e muito mais espesso (Figura 2). Por isso, a desmontagem de uma pilha asiática levou menos da metade do tempo gasto para abrir uma pilha nacional. Outra diferença é a quantidade de pasta eletrolítica no produto asiático: de 60 a 85% da quantidade média encontrada na pilhas nacionais, embora as porcentagens das pastas eletrolíticas destas últimas sejam menores do que nas pilhas asiáticas (efeito de compensação em relação à massa do invólucro externo). Enquanto a pasta eletrolítica das pilhas nacionais é úmida e untuosa (especialmente nas alcalinas), a de uma pilha asiática é virtualmente seca, esfarelando-se facilmente ao contato com uma espátula. Por isso, ela foi facilmente separada do anodo de zinco com um mínimo de perdas.



**Figura 2:** aspecto do invólucro externo de pilhas asiáticas (acima, de papelão) comparado ao de pilhas alcalinas e zinco-carvão de origem nacional (abaixo, em aço)

Os valores percentuais em massa encontrados para os coletores de corrente e o invólucro interno (+ anodo de zinco) foram próximos em todas as pilhas. Porém notou-se que

o anodo de zinco é mais fino numa pilha asiática, sendo colado ao invólucro externo (Figura 3).



**Figura 3:** Fragmentos do anodo de zinco de pilhas asiáticas diretamente coladas sobre um invólucro externo de papelão

#### *Determinação da voltagem residual*

A voltagem residual das pilhas asiáticas é menor se comparada àquela dos produtos nacionais (Tabela 2). Mesmo assim, para algumas pilhas estudadas, notou-se uma voltagem residual considerável, indicando um aproveitamento apenas parcial de sua energia, caso típico quando se empregam pilhas para funcionamento de aparelhos que exigem alta densidade de corrente ou um aporte inicial de energia muito elevado ao serem ligados.

#### *Perda de massa após secagem da pasta eletrolítica*

A perda de massa foi praticamente a mesma para as pilhas nacionais: 18% da massa inicial listada na Tabela 1. Entretanto, as pilhas asiáticas tiveram uma perda menor, da ordem de

12%. Esse fato explica bem a corrosão vista na Figura 4, que pode ser chamada de “corrosão seca”, em contraposição ao fenômeno que ocorre nos produtos nacionais (“corrosão úmida”), onde escorre um líquido corrosivo (ácido ou alcalino, conforme se a pilha é Zn-C ou alcalina, respectivamente) quando ocorre vazamento no produto. Isso justifica a regra de retirar as pilhas dos aparelhos ao ficarem longo tempo sem uso.

#### *Elementos identificados*

Os elementos identificados nas pilhas, afora os metais pesados escolhidos para um estudo mais detalhado, são apresentados na Tabela 3. Para aqueles cuja quantidade permite a quantificação por FRX, os dados de caracterização são fornecidos nesta tabela.

A multiplicidade de elementos identificados nas pilhas asiáticas é notável. Mesmo nos produtos de fabricação mais recente, onde a quantidade de elementos identificados e os respectivos teores são menores, esse resultado pode ser reflexo de uma falta de rigor do controle de qualidade das matérias-primas empregadas na fabricação dos componentes desses produtos.

Os teores de zinco e manganês encontrados nas pilhas asiáticas (Tabela 4) mostraram-se mais baixos do que nas pilhas nacionais. Para estas últimas os valores para as pilhas alcalinas concordam com os dados da literatura [2,6,7,15-17]. Os dados para a pilha Zn-C nacional estão condizentes com os da literatura, exceto para o Mn, cujo teor está um pouco abaixo da faixa normalmente relatada [2,16].

Os teores de ferro são muito maiores nas pilhas asiáticas. Isso sugere uma qualidade inferior do produto, como já fora visto pelos dados da Tabela 3.

No caso dos elementos Cd, Pb e Hg (Tabela 5), as composições das pilhas alcalinas e Zn-C nacionais, pelo menos nos lotes analisados com validade a partir de 2008 (Zn-C) e 2013 (alcalinas) obedecem à resolução 401/2008, sugerindo uma pré-adequação da indústria às exigências ambientais (elas foram fabricadas em 2006 e 2007, respectivamente) [29]. No caso dos

exemplares fabricados anteriormente àqueles anos, os teores de Pb e Cd obedecem à então resolução em vigor (257/99); o mesmo se verifica para o Hg mas dentro do limite máximo admitido naquela época [29]. Embora proibido na Europa, o chumbo se faz necessário na fabricação do anodo de zinco para a pilha Zn-C, segundo a ABINEE [30], porque o emprego apenas de zinco puro aumenta sobremodo os riscos de surgimento de fissuras, com conseqüente vazamento da pasta eletrolítica com o tempo. De fato, o teor de Pb nestas pilhas (Tabela 5) supera em muito aqueles encontrados nas pilhas alcalinas, sendo praticamente inexistente nos modelos de fabricação mais recente.

Em geral, os teores de chumbo, cádmio e, principalmente, mercúrio para as pilhas asiáticas com validade até 2010 estão sobremodo acima dos valores máximos permitidos pela resolução 257/99 do CONAMA. Nessa circunstância, os teores chegaram até a dez vezes acima dos limites máximos permitidos naquela ocasião. As pilhas asiáticas com validade a partir de janeiro de 2011 ainda não obedecem totalmente às normas da nova resolução 401/2008 em relação ao Cd e ao Hg. Estes apresentaram teores em média duas e cinco vezes maiores que os limites estabelecidos pela atual resolução. Em relação ao Pb, embora esteja dentro dos limites hoje permitidos, sua quantidade pode ser até 30 e 6 vezes maior do que aquela verificada nas pilhas alcalinas e Zn-C nacionais, respectivamente, de mesmo mês e ano de validade. Assim, independente de quando elas foram fabricadas, as pilhas asiáticas não cumprem quaisquer das resoluções do CONAMA.

#### *Durabilidade de equipamentos*

As pilhas asiáticas apresentaram o pior desempenho em todos os testes realizados (Tabela 6). A diferença de desempenho se acentuou à medida que o equipamento exigia uma maior densidade de energia para funcionar. Esse resultado concorda bem com os menores teores dos elementos que geram a corrente elétrica a partir de reações químicas – zinco e manganês – nesses produtos (Tabela 4). O sistema Fe-Zn tem

uma diferença de potencial inferior ao do sistema Mn-Zn [1]. Por isso, um elevado teor de ferro e uma baixa porcentagem de manganês significam uma menor capacidade energética da pilha em questão. Essa conclusão encontra suporte na menor voltagem residual encontrada para as pilhas asiáticas (Tabela 2).

#### *Exposição das pilhas ao tempo*

Dentre as pilhas empregadas neste estudo, a quantidade de exemplares que vazaram é muito maior nas pilhas asiáticas: cerca de 40% delas apresentaram algum vazamento, principalmente no polo negativo, e cerca de 15% desses exemplares também mostraram vazamento pelo polo positivo (Figura 4). Para as pilhas nacionais, os percentuais obtidos são inferiores a 5% dos exemplares. Esse fato se correlaciona muito bem com a qualidade do invólucro externo das pilhas em exame.



**Figura 4:** Pilhas asiáticas perfiladas mostrando vazamento pelos polos negativo (esquerda) e positivo (direita)

Outro aspecto a destacar é que a corrosão das pilhas asiáticas é “seca”, na medida em que quase nenhum líquido escorre de seu interior, ao contrário do que ocorre numa pilha nacional (Figuras 5 e 6) [31]. O estufamento a que se refere a Figura 6 (particularmente na parte cilíndrica) e o vazamento pelos polos (Figura 5) decorrem do tipo de invólucro externo encontrado nas pilhas asiáticas: feito de papelão ou de uma fina camada de aço, em vivo contraste com a blindagem mais espessa das pilhas nacionais; ele não resiste por

menos tempo às intempéries externas. Até mesmo pilhas asiáticas que não tinham sua capacidade energética esgotada vazaram meses antes do prazo de validade.



**Figura 5:** Pilhas asiáticas com vazamento de componentes internos no topo e na base, antes do final do prazo de validade e do esgotamento energético. A mancha branca à esquerda é devida ao zinco (anodo) e a mancha cinza-esverdeada (direita), ao contato de cobre do pólo positivo (catodo)



**Figura 6:** A pilha asiática (abaixo) ainda com carga disponível apresentou vazamento, comprovado pelo estufamento da parede lateral cerca de 6 meses antes de seu prazo de validade, enquanto que a pilha nacional (acima) não apresentou sinais de corrosão 3 meses após seu prazo de validade

## *Perfil socioeconômico dos consumidores de pilhas*

Todos os vendedores entrevistados oferecem pilhas nacionais e de origem asiática. Afora as pilhas alcalinas e Zn-C, baterias Ni-MH (níquel-metal hidreto, recarregável) são vendidas em algumas barracas. Sistemas eletroquímicos à base de lítio não foram encontrados, devido provavelmente ao seu custo mais elevado e dificuldade de aquisição por parte de consumidores de renda mais baixa.

A estratégia de venda é unânime e obedece à seguinte lógica: *“O que determina basicamente as pilhas a serem vendidas em minha barraca é o preço de venda, e a procura da quase totalidade dos clientes é sempre pelo produto mais barato”*. Isso significa que as pessoas olham basicamente para aspectos econômicos e não ambientais ou de qualidade. O que importa é dispor de um produto que satisfaça suas necessidades imediatas. Por esse motivo, as principais pilhas vendidas no comércio popular são as de origem asiática, *“Porque é a mais barata e dá uma maior margem de lucro, pois é o tipo que as pessoas que ganham pouco podem comprar”*. Essa afirmação mostra bem que o mercado de pilhas de baixo custo é ditado por razões de ordem econômica. A escolha das pilhas como produto de venda no camelódromo visitado foca os aspectos; *“Não tenho nenhuma qualificação profissional”*; *“Vivia fazendo “bicos” sem nenhuma renda fixa”*; *“Muita gente que ganha pouco passa por este lugar”*.

## *Comentários gerais*

Os resultados deste trabalho revelam que os consumidores de pilhas asiáticas de baixo preço estão expondo a saúde ao perigo e equipamentos eletroeletrônicos a danos, põem em risco o meio ambiente e desperdiçam recursos financeiros. Os consumidores são basicamente os de renda mais baixa [22-24], o que explica o porquê do mercado nacional ser tão atrativo para esses produtos.

Em geral, os produtos asiáticos imitam o que podem o aspecto visual das pilhas nacionais, confundindo o consumidor menos esclarecido. Eles acabam se tornando um embuste para consumidores desatentos e um problema a ser somado à questão da gestão ambiental em nosso país.

O mau desempenho energético cria um círculo vicioso pois, como estas pilhas duram sensivelmente menos que as nacionais, seu consumo tende a gerar um maior volume de descarte com o tempo. Como a população de baixa renda é a grande consumidora desses produtos, e mora em regiões onde a coleta de lixo é deficiente ou inexistente, aliada ao menor nível de escolaridade e de informações, os terrenos baldios, corpos d'água e outros ambientes naturais, acabam sendo os receptores do descarte inadequado desse produto [32, 33], que tem um impacto ambiental potencialmente mais elevado.

**Tabela 1:** Massas médias (em g) das frações das pilhas do tipo AA analisadas e seus respectivos percentuais em relação à pilha inteira

<b>Origem</b>	<b>Pilha Inteira</b>	<b>Pasta Eletrolítica</b>	<b>Invólucro Interno + anodo Zn</b>	<b>Invólucro Externo</b>	<b>Pino de aço ou bastão de grafite</b>
Asiática I	13,34	6,00 (45,0%)	2,94 (22,0%)	4,25 (31,9%)	0,15 (1,1%)
Asiática II	11,90	5,01 (42,1%)	2,49 (20,9%)	4,25 (35,7%)	0,15 (1,3%)
Alcalina I	27,13	8,23 (30,3%)	4,47 (16,5%)	14,22 (52,4%)	0,21 (0,8%)
Alcalina II	25,77	7,20 (27,9%)	5,78 (22,4%)	12,57 (48,8%)	0,22 (0,9%)
Zn-C I	26,68	7,05 (26,4%)	6,84 (25,6%)	12,55 (47,0%)	0,22 (0,8%)
Zn-C II	25,98	8,13 (31,3%)	5,44 (21,0%)	12,16 (46,9%)	0,25 (1,0%)

**Tabela 2:** Voltagem residual dos grupos de pilhas utilizados

<b>Tipo de pilha</b>	<b>Voltagem residual (V)</b>
Alcalina I	0,99 ± 0,11
Alcalina II	1,04 ± 0,11
Zn-C I	1,08 ± 0,11
Zn-C II	1,06 ± 0,08
Asiática I	0,73 ± 0,05
Asiática II	0,69 ± 0,06

**Tabela 3:** Elementos identificados nas pastas eletrolíticas\* (exceto Mn, Zn, Fe, Cd, Hg e Pb)

Tipo de pilha	Elementos	Validade
Alcalina I	Ni, Na (0,3%), K (3,5 %)	entre 2009 e 2012
Alcalina I	Ni, Na (0,2%), K (4,3 %)	entre 2013 e 2014
Alcalina II	Ni, Na (0,2%), K (3,9 %)	entre 2008 e 2011
Alcalina II	Na (0,3%), K (4,8 %)	entre 2012 e 2014
Zn-C I	Ni, Cu, Na (0,2%), K (0,3%), Cl (1,5%)	entre 2005 e 2008
Zn-C I	Cu, Na (0,3%), K (0,3%), Cl (1,6%)	entre 2009 e 2011
Zn-C II	Ni, Na (0,4%), K (0,1%), Cl (1,4%)	entre 2009 e 2011
Zn-C II	Na (0,3%), K (0,3%), Cl (1,6%)	entre 2009 e 2011
Asiática I	Ni, Na (0,6%), K (0,5 %), Cu, As, Si (1,5%), Ca (0,6%), Mg (0,1%), Al, Sb, Sn, Cl (1,2%)	entre 2006 e 2009
Asiática I	Na (0,6%), K (0,5 %), Cu, Si (1,0%), Ca (0,3%), Al (0,2%), Sb, Sn, Cl (1,2%)	entre 2010 e 2011
Asiática II	Ni, Na (0,7%), K (0,9 %), Cu (0,1%), As, Si (0,7%), Ca (0,3%), Al (0,1%), Sb, P (0,1%)	entre 2006 e 2008
Asiática II	Ni, Na (0,6%), K (0,8 %), Cu, Si (0,6%), Ca (0,2%), Al, Sb, Sn, Mg, Cl (1,3%)	entre 2009 e 2011

\* dados obtidos por fluorescência de raios-X (% m/m), exceto Na e K (absorção atômica)

**Tabela 4:** % m/m médio de Mn, Zn e Fe nas pilhas inteiras\*

<b>Tipo de pilha</b>	<b>Ano de validade</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
Alcalina I	2009-2010	15,0	20,3	0,06
	2012-2014	17,6	19,8	0,05
Alcalina II	2008-2011	14,1	23,8	0,10
	2012-2014	13,6	22,8	0,07
Zn-C I	2005-2006	14,0	10,3	0,20
	2007-2011	14,9	12,7	0,25
Zn-C II	2005-2006	12,8	10,1	0,24
	2007-2011	14,0	10,3	0,23
Asiática I	2006-2010	4,2	8,2	4,1
	2011-2013	4,5	8,2	3,7
Asiática II	2006-2010	7,1	8,9	3,9
	2011-2012	7,5	8,9	2,6

\* obtidos por absorção atômica

**Tabela 5:** Teor de Cd, Hg e Pb (mg.kg<sup>-1</sup>)\* nas pilhas analisadas

<b>Tipo de pilha</b>	<b>Ano de validade**</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Hg</b>
Alcalina I	2009	5	750	90
	2010	3	34	4,5
	2012-2014	0,4	3	0,3
Alcalina II	2008-2009	8	250	45
	2010-2011	0,1	30	0,13
	2012-2014	< 0,01	0,02	0,07
Zn-C I	2005-2006	14	160	95
	2007-2008	3	45	1,2
	2009-2011	2	50	0,6
Zn-C II	2005-2006	12	250	100
	2007-2008	2	30	2
	2009-2011	0,7	25	0,2
Asiática I	2006	180	2700	970
	2007-2009	70	1950	320
	2010	70	800	150
	2011-2013	40	700	25
Asiática II	2006	170	2720	770
	2007-2010	165	790	330
	2011-2012	45	730	20

\* obtidos por absorção atômica;

\*\* as pilhas alcalinas são fabricadas 6 anos antes do prazo de validade, e as Zn-C, 2 anos

**Tabela 6:** Desempenho das pilhas nos testes de durabilidade

Aparelho	Pilha	Pilha	Pilha	Razão durabilidade	Razão durabilidade
	alcalina	Zn-C	asiática	alcalina/asiática	Zn-C/asiática
Relógio de parede	380 dias	188 dias	76 dias	5	2,5
Rádio	360 min	88 min	40 min	9	2,2
Discman	180 min	38 min	6 min	30	6,3

## CONCLUSÕES

A qualidade inferior das pilhas asiáticas está em consonância com a presença em teores abaixo do desejado dos elementos participantes das reações químicas que geram a corrente elétrica, e pelo aparecimento de outros elementos químicos na formulação do produto, particularmente o ferro. A fragilidade do invólucro externo dessas pilhas faz com que o conteúdo interno destas seja facilmente exposto às intempéries naturais.

Apesar do baixo preço, a baixa eficiência leva a um dramático aumento de seu consumo frente à pilha nacional para que um equipamento portátil funcione no mesmo intervalo de tempo, o que implica na geração de um passivo ambiental maior. Isso elimina a pretensa vantagem inicial obtida por adquirir um produto mais barato.

Os teores de chumbo, cádmio e mercúrio das pilhas nacionais enquadram-se nas resoluções 257/99 ou 401/2008 do CONAMA conforme o ano de fabricação das mesmas, enquanto que as pilhas asiáticas contêm sempre mais cádmio e mercúrio do que os teores máximos admitidos nessas resoluções. Mesmo o chumbo, embora esteja dentro dos teores permitidos pela resolução

401/2008, está em quantidade até 30 vezes maior do que nas pilhas nacionais com validade a partir de 2011. Esse fato indica que a pilha asiática, pode conter quantidades consideráveis dos metais pesados citados na resolução 401/2008.

São necessários investimentos (poder público, setor produtivo e sociedade) na área de educação e de esclarecimento junto à população da maneira correta de adquirir e de descartar as pilhas usadas. O despreparo da sociedade e do poder público para lidar com esse panorama é evidenciado pelo fato de um material classificado como resíduo perigoso (Norma NBR 10.004 e resolução 401/2008) seja disposto juntamente com o lixo domiciliar e urbano em aterros controlados e mesmo lixões. Outra medida salutar seria facilitar o acesso da população a pilhas recarregáveis. O custo inicial seria amortizado pela não necessidade de aquisição de pilhas primárias. Por fim, outra estratégia seria colocar um selo de certificação nas pilhas que obedecem às leis ambientais, assegurando ao consumidor adquirir um produto de qualidade e ambientalmente mais compatível.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação José Bonifácio (FUJB) e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] D. Linden, T. B. Reddy. *Handbook of Batteries*, 3<sup>rd</sup> ed.: Nova Iorque, McGraw-Hill, 2002; R. M. Dell. *Solid State Ionics* 134 (2000) 139.
- [2] M. F. Almeida, S. M. Xará, J. Delgado, C. A. Costa. *Waste Management* 26 (2006) 466.
- [3] M. F. Almeida, S. M. Xará, J. Delgado, C. A. Costa. *Waste Management* 29 (2009) 342.
- [4] A. M. Bernardes, D. C. R. Espinosa, J. A. S. Tenório. *Journal of Power Sources* 130 (2004) 291.
- [5] N. Bocchi, L. C. Ferracin, S. R. Biaggio. *Química Nova na Escola* 11 (2000) 3.
- [6] J. S. Furtado. *Baterias Esgotadas: Legislações & Gestão*, Relatório elaborado para o Ministério do Meio Ambiente, São Paulo, Brasil, fevereiro 2004, 93 pp.
- [7] D. C. R. Espinosa, A. M. Bernardes, J. A. S. Tenório. *Journal of Power Sources* 137 (2004) 134.
- [8] *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 11 de abril de 2010, Seção Economia, p. 33.
- [9] N. M. V. L. Reidler, W. M. R. Günther. Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental, Cancún, México, 2002.
- [10] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10004, ABNT, Rio de Janeiro, 2004.
- [11] S. Karnchanawong, P. Limpitprakan. *Waste Management* 29 (2009) 550.
- [12] Resolução N<sup>o</sup> 257 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 30/06/1999, *Diário Oficial da União*, 22/07/1999; Resolução N<sup>o</sup> 401 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 04/11/2008, *Diário Oficial da União*, 05/11/2008.
- [13] Directiva 2006/66/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 06/09/2006, *Jornal Oficial da União Europeia*, 26/09/2006.
- [14] *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico - PNSB 2000*, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística: Rio de Janeiro, 2002; *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil*, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais: São Paulo, 2009.
- [15] A. D. C. R. Espinosa, M. Bernardes, J. A. S. Tenório. *Journal of Power Sources* 135 (2004) 311.
- [16] J. C. Afonso, A. P. M. G. Barandas, G. P. A. Silva, S. G. Fonseca. *Química Nova* 26 (2003) 573.
- [17] C. C. B. M. Souza, D. C. Oliveira, J. A. S. Tenório. *Journal of Power Sources* 103 (2001) 120.
- [18] S. Panero, C. Romoli, M. Achilli, E. Cardarelli, B. Scrosati, B. *Journal of Power Sources* 57 (1995) 9.
- [19] *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 8 de maio de 2006, Seção Economia, p. 17.
- [20] *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 2 de julho de 2005, Seção Rio, p. 16.
- [21] *Carta da Indústria*, Sistema FIRJAN, Rio de Janeiro, ano 4, n<sup>o</sup>. 235, dezembro 2003, p.6-7.
- [22] *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 4 de setembro de 2006, Seção Economia, p. 14; *Jornal O Estado de São Paulo*, São Paulo, 16 de maio de 2010, Seção Economia & Negócios, p. A-23.
- [23] *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 2 de abril de 2005, Seção Economia, p. 20; *Jornal O Estado de São Paulo*, São Paulo, 21 de dezembro de 2007, Seção Economia & Negócios, p. A-16.
- [24] *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 8 de março de 2008, Seção Economia, p. 31.
- [25] *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 14 de julho de 2007, Seção O Mundo, p. 38; *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 14 de março de 2007, Seção Economia, p. 25; *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 5 de dezembro de 2005, Editorial, p. 7.
- [26] *Jornal O Globo*, Rio de Janeiro, 7 de janeiro de 2008, Seção Economia, p. 23; *Jornal O Estado de São Paulo*, São Paulo, 2 de dezembro de 2009, Nacional, p. A-15; *Jornal Folha de São Paulo*, São Paulo, 15 de agosto de 2007, Seção Dinheiro, p. 13.

- [27] Recomendação N° 09 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 22/10/2008, Boletim de Serviço do Ministério do Meio Ambiente n° 09, de 29/10/2008, p. 3-4 (<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=588>, acessado em Maio 2010).
- [28] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10152, ABNT, Rio de Janeiro, 2000.
- [29] B. O. Silva, S. C. Câmara, J. C. Afonso, R. Neuman, A. Alcover Neto. *Química Nova* 34 (2011) 812.
- [30] *Justificativa para a Utilização do Chumbo na Fabricação de Pilhas*, carta da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletroeletrônica (ABINEE) ao Grupo de Trabalho para Revisão da Resolução 257/99 do CONAMA, São Paulo, 18 de agosto de 2008.
- [31] S. C. Câmara, J. C. Afonso, L. I. D. Silva, N. N. Domingues, A. Alcover Neto. *Química Nova* 35 (2012) 82.
- [32] *Jornal O Estado de São Paulo*, São Paulo, 13 de outubro de 2004, Geral, p. A-9; *Jornal do Commercio do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 6 de março de 2005, Seção Meio Ambiente, p. A-23.
- [33] Lei N° 12305 (Política Nacional de Resíduos Sólidos), de 02/08/2010, *Diário Oficial da União*, 03/08/2010.