

Determinação de elementos tóxicos em produtos eletrônicos comercializados no Brasil em comparação a critérios adotados pela diretiva RoHS

Determination of toxic elements in electronic equipment commercialized in Brazil in comparison by the RoHS directive

Alexandra Janine Schuh¹, Caroline Galtieri Lorenzzi², Noara Foiatto³

¹ LABELO-PUCRS; ² LABELO-PUCRS, ³ LABELO-PUCRS

E-mail: ¹alexandra.schuh@pucrs.br, ²caroline.lorenzzi@pucrs.br, ³noara@pucrs.br

Resumo: A diretiva RoHS é um regulamento da UE para controle de elementos tóxicos em produtos eletroeletrônicos. Este trabalho objetiva apoiar a definição de políticas regulamentares para controle de elementos tóxicos em produtos comercializados no Brasil. Como metodologia de ensaios adotou-se o documento normativo IEC 62321 para quantificação de chumbo, cádmio, mercúrio, cromo e bromo total em matrizes de polímeros e eletrônicos de máquinas de lavar roupas e cafeteiras. Como resultados destacam-se valores acima do permitido para chumbo, presentes em matrizes de eletrônicos amostradas para máquinas de lavar roupas. Esses resultados indicam a necessidade de adoção de regulamentação similar no Brasil.

Palavras-chave: RoHS, Ensaios, IEC 62321, eletrodomésticos, elementos tóxicos.

Abstract: RoHS Directive is an EU regulation to control toxic elements in electronic products. The aim of this article is to support the definition about regulatory policies to control toxic elements in household appliances sold in Brazil. The IEC 62321 was adopted as the testing methodology to quantify lead, cadmium, mercury, chromium and total bromine, in polymer and electronic matrices from washing machines and coffee makers samples. As results were obtained lead values above the allowed, that were present in electronic samples for washing machines. These results suggest the need for a similar regulatory for the Brazil market.

Keywords: RoHS, Tests, IEC 62321, household appliances, hazardous elements.

1. INTRODUÇÃO

A diretiva RoHS é um regulamento do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia promulgado em 2003 com última

atualização em 2015 que objetiva a redução de substâncias perigosas como cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cromo (Cr (IV)), bromo (Br) total, e dois tipos de retardantes de chama, as bifenilas polibromadas (PBB), éteres

de difenilas polibromadas (PBDE) presentes em produtos eletroeletrônicos [1,2].

No Brasil uma das iniciativas de desenvolvimento de ensaios relacionados à diretiva RoHS decorre do sistema brasileiro de tecnologia (Sibratec), por meio do apoio financeiro da Agência Brasileira de Inovação (Finep) e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), em sua rede de serviços tecnológicos de produtos e dispositivos eletrônicos (PDE). O Sibratec PDE em seu subprojeto de Conformidade de Processo de Montagem de Placas de Circuito Impresso e Requisitos Ambientais (PCI-M), realiza ações vinculadas ao apoio à estruturação de laboratórios e ao desenvolvimento de processos de ensaios, dentre os quais os relacionados à diretiva RoHS.

O LABELO-PUCRS, um laboratório de metrologia vinculado à Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, que atua na rede Sibratec PDE, realizou ensaios em alguns eletrodomésticos. A metodologia de ensaios seguiu as recomendações das normas da série IEC 62321 com o objetivo de quantificação de elementos tóxicos e as amostras testadas foram obtidas no mercado brasileiro. O comitê técnico europeu recomenda como metodologia da Diretiva RoHS a norma IEC 62321-1, e a concentração máxima permitida para os elementos tóxicos é de 0,1% em relação ao peso de material homogêneo, exceto no caso do cádmio onde o limite é de 0,01% [2,3].

2. MÉTODOS DE ENSAIOS

Para análise dos elementos tóxicos a norma IEC 62321-3-1 aborda a metodologia de triagem da amostra com o uso da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), onde é possível analisar os níveis de substâncias regulamentadas como Pb, Cd, Hg, Cr total e Br total em materiais uniformes encontrados em produtos

eletroeletrônicos. A análise por FRX tem fins qualitativos e/ou semi-quantitativos [5,6].

A norma IEC 62321-5 apresenta a metodologia de análise elementar por meio de espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo (ICP-OES). Esta técnica apresenta capacidade multielementar, boa sensibilidade, precisão, exatidão, baixa interferência e ampla faixa de concentração, e requer material homogêneo para análise [7,8].

A norma IEC 62321-2 trata da preparação mecânica das amostras, onde são utilizados triturador de facas e moinho de bolas. Para amostras orgânicas, a moagem criogênica é recomendada para evitar a perda de analitos por volatilização e após esta etapa é realizada a análise elementar [9].

3. APLICAÇÃO E RESULTADOS

Os ensaios deste trabalho foram realizados em polímeros e eletrônicos para duas amostras de cafeteiras e três amostras de máquinas de lavar roupas. As peças foram escolhidas aleatoriamente para cada produto. As amostras passaram pela etapa de triagem (FRX), e em seguida foram submetidas ao processo de preparação mecânica, para garantir sua homogeneidade. Por fim, foram submetidas à digestão ácida e análise elementar.

3.1. Triagem

Na etapa de análise por FRX foram obtidos os resultados da tabela 1, onde PASS indica resultados inferiores ao critério de aceitação e NPASS indica resultados superiores ao critério de aceitação para substância regulamentada pela norma. Os resultados que apresentaram a indicação INC correspondem a valores próximos aos critérios de aceitação com a necessidade de análise por método mais preciso, no caso por análise elementar (ICP-OES) para confirmação da concentração obtida (IEC 62321-4 e a IEC 62321-5).

Tabela 1. Resultados da triagem (FRX)

Descrição da amostra ensaiada	Chumbo	Cádmio	Mercurio	Cromo	Bromo
Cafeteira 1 - Suporte da placa de circuito impresso	PASS	INC	PASS	PASS	INC
Cafeteira 4 - Tampa protetora do dispositivo de entrada de água	PASS	INC	PASS	PASS	INC
Máquina de lavar roupas 3 - Invólucro da placa de circuito impresso (PCI)	PASS	INC	PASS	PASS	INC
Máquina de lavar roupas 4 - Invólucro da placa de circuito impresso (PCI)	NPASS	INC	PASS	PASS	INC
Máquina de lavar roupas 5 - Invólucro da placa de circuito impresso (PCI)	PASS	INC	PASS	PASS	INC

3.2. Preparação mecânica das amostras

As amostras foram preparadas mecanicamente com tesouras com cortes de 4cm x 4cm, e em seguida foram submetidas ao triturador de facas de carbeto de tungstênio para evitar a contaminação cruzada [8]. As amostras trituradas foram passadas em peneiras com porosidade de 4 mm, para nova submissão ao processo de tritura até a obtenção de um tamanho de partícula de 1 mm. As peneiras utilizadas são de aço inoxidável para evitar a contaminação [8]. No terceiro estágio de tritura, as amostras foram trituradas com moinho de bolas para obtenção de tamanho de partículas menores de 1mm. Não foi utilizado processo de criogenia durante a tritura devido ao alto custo do processo criogênico, porém os resultados apresentaram-se com repetitividade adequada aos níveis de quantificação trabalhados.

3.3. Análise elementar

Após o processo de tritura, massas de 0,2 gramas de amostra foram digeridas em digestor de microondas com 5mL de ácido nítrico e 1 mL de peróxido de hidrogênio, filtradas e diluídas em balão volumétrico de 50 mL. A digestão das amostras por método microondas impede a perda de mercúrio devido à sua alta volatilidade [10].

Após a digestão as amostras foram analisadas por ICP-OES. As digestões e as análises foram realizadas cinco vezes em cada amostra e as análises em ICP-OES de cada uma das replicatas foram realizadas sete vezes para cada amostra, para a determinação de Pb, Cd, Hg

e Cr total [11]. A tabela 2 apresenta os resultados para a análise de Pb presente nas amostras, dado que foi o elemento com níveis acima do critério de aceitação para substância regulamentada. Os demais elementos analisados, Cd, Hg e Cr total apresentaram níveis aceitáveis frente ao critério definido para regulamentação RoHS.

Tabela 2. Resultados por análise elementar (Chumbo)

Descrição da amostra ensaiada	Concentração de Pb média medida (%)	Incerteza de medição (%)	k
Cafeteira 1 - Suporte da placa de circuito impresso	0,00054	0,00019	2,00
Cafeteira 4 - Tampa protetora do dispositivo de entrada de água	0,00123	0,00020	2,00
Máquina de lavar roupas 3 - Invólucro da placa de circuito impresso (PCI)	0,00083	0,00019	2,00
Máquina de lavar roupas 4 - Invólucro da placa de circuito impresso (PCI)	<LQ	<LQ	<LQ
Máquina de lavar roupas 5 - Invólucro da placa de circuito impresso (PCI)	0,13059	0,00140	2,00

Na realização das análises para fins de garantia da qualidade dos ensaios, foram utilizados controles como: branco, amostras fortificadas e utilização de MRC: NIST (3133, 3128, 3108) e Accustandard (ICP-13N-1, ICP-08N-1, ICP-29N-1, ICP-34N-1). Neste caso, obteve-se uma taxa de recuperação de 96% a 110%, amostras de branco menores que os limites de detecção e as curva de calibração obtiveram os $R^2 > 0,997$ [11]. Para cálculo de incerteza das medições adotou-se GUM e a EURACHEM [12, 13].

4. CONCLUSÃO

Na etapa correspondente a análise elementar confirmaram-se os resultados acima do permitido para chumbo, obtidos também na etapa de triagem (FRX), e presentes em componentes eletrônicos para máquinas de lavar roupas. Tais resultados apresentaram-se em um intervalo de $0,115\% \pm 0,001\%$ a $0,146\% \pm 0,001\%$, enquanto o permitido é de 0,1%. A absorção regular de chumbo pode impactar em problemas de saúde, pois ele se deposita no fígado, rins, baço,

pulmões, cérebro e na medula óssea [14]. Em complementação aos aspectos de saúde, a fatores ambientais e a barreiras não tarifárias de natureza técnica, com os resultados deste trabalho objetiva-se destacar a importância da infraestrutura laboratorial para ensaios, em apoio à definição de políticas regulamentares para o controle de elementos tóxicos em produtos eletroeletrônicos comercializados no Brasil [15]. Como trabalhos futuros tem-se a aplicação de análise elementar para a determinação das PBB e PBDE por cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS), e a aplicação de ensaios para determinação de elementos tóxicos em dispositivos utilizados em áreas da saúde.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Ansanelli S. L. M. Os impactos das exigências ambientais europeias para equipamentos eletroeletrônicos sobre o Brasil 2008 Tese *Econ. Inst. Unicamp* Campinas
- [2] Directive 2015/863 of the European Parliament and of the Council 2015 *Official Journal of European Union* **32** Croacia 147-169
- [3] Cusack P and Perrett T. The EU RoHS directive and its implications for the plastics industry 2006 *Plast. Addit. and Comp.* **8** Elsevier 46-9
- [4] IEC 62321-1: Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 1: Introduction and overview 2013
- [5] IEC 62321-3-1: Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 3-1: Screening – Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry 2013
- [6] Santos E. S. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas 2013 *Enciclopédia Biosfera* **9** Goiânia 17
- [7] IEC 62321-5: Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS 2013
- [8] Schuh A. J. Validação de um método analítico para a determinação de chumbo, cádmio e mercúrio em pilhas alcalinas 2012 Dissertação *Faculdade de Engenharia PUCRS* Porto Alegre
- [9] IEC 62321-2: Determination of certain substances in electrotechnical products — Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation. Item 7: Mechanical sample preparation 2013
- [10] IEC 62321-4: Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 4: Mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS 2013
- [11] Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos 2010 *DOQ-CGCRE- 008* Rio de Janeiro
- [12] EURACHEM/CITAC Guide CG 4 - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement 2012. 3rd Ed. Leoben, Austria
- [13] Measurement data evaluation. Guide to expression the measurement uncertainty. Workgroup for translation of the GUM 2008 *Joint Committee for Guides in Metrology* Rio de Janeiro
- [14] Lomax P. Getting ready for ROHS: X-ray fluorescence measurement instruments aid EU Directive compliance efforts 2006 *Metal Finishing Magazine.* **104** Elsevier 28-31
- [15] Costa, L. H. da Diretiva RoHS e os desafios para seu atendimento no setor eletroeletrônico: estudo de caso em empresa de eletrodomésticos - linha branca 2011 *Especialização Esc. de Eng. Inst. Mauá* São Caetano do Sul 45