

*UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA*

***“ESTUDO DE REAÇÕES SÓLIDO/LÍQUIDO E SÓLIDO/GÁS EM ALTAS
TEMPERATURAS – O CASO DAS REAÇÕES DO $PbSO_4$ E PbO NO
PROCESSO PIROMETALÚRGICO DE RECICLAGEM DE Pb A PARTIR DE
BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO”***

Betânia de Oliveira Santin

*Tese apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO
QUÍMICA.*

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S235er

Santin, Betânia de Oliveira.

Estudo de reações sólido/líquido e sólido/gás em altas temperaturas : o caso das reações do $\text{PbSO}_4/\text{EPbO}$ no processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir de baterias chumbo-ácido / Betânia de Oliveira Santin. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

94 f.

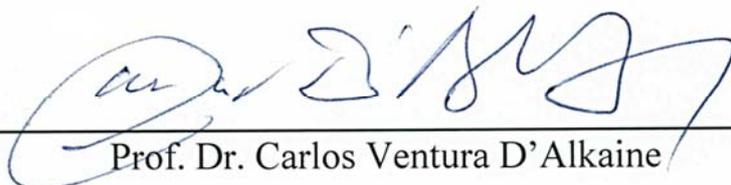
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

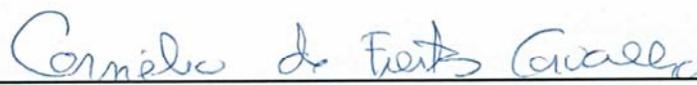
1. Metalurgia. 2. Baterias chumbo-ácido. 3. Reciclagem de chumbo. 4. Raman, Espectroscopia de. I. Título.

CDD: 669 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

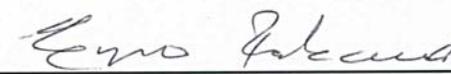
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata **Betânia de Oliveira Santin**, realizada em 10 de fevereiro de 2012:*


Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine


Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho


Profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi


Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues


Prof. Dr. Cyro Takano

À minha mãe, Elidia.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine pela orientação feita com sua sabedoria habitual, paciência e característica dedicação à formação de pessoas e profissionais.

À empresa Tamarana Metais e todo seu grupo gestor pela bolsa de doutorado concedida e por terem apostado neste projeto por tantos anos.

Ao Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues (DF – UFSCar) por permitir o uso do Espectrômetro Raman, assim como pelo acompanhamento de todas as medidas.

À Prof. Dr. Elsa Machado Valim Sampaio pelos ensinamentos sobre Espectroscopia por Absorção no Infravermelho.

Ao Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito pelas discussões científicas e pelos exemplos de vida e cultura transmitidos durante o período em que convivemos no Grupo de Eletroquímica e Polímeros – DQ – UFSCar.

Aos meus pais e irmãos por sempre me apoiarem e valorizarem minhas escolhas.

Aos amigos do Grupo de Eletroquímica e Polímeros–DQ–UFSCar.

Ao DQ – UFSCar.

Lista de Tabelas

Tabela 1- Concentração dos elementos na escória.....	7
Tabela 2- Análise química da escória.....	7
Tabela 3- Composição química de escória típica do processo de reciclagem de chumbo.....	8
Tabela 4- Relação da temperatura desejada e da que deve ser programada.....	27
Tabela 5- Resultados da Análise por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido do cavaco de Fe.....	52
Tabela 6- Percentual em Massa de PbSO_4 encontrado na sucata de bateria $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ da empresa Tamarana Metais.....	59

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama de Fases $\text{Na}_2\text{S} - \text{FeS}$	6
Figura 2 - Corte do forno mini planta-piloto do processo de recuperação de Pb a partir sucata de baterias $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ – 1 – cadinho para as amostras e misturas a serem estudadas – 2– T_f (termopar de controle do f orno), 3– T_s (termopar superior-próximo a saída do cadinho), 4– T_i .(termopar inferior-próximo à região do cadinho que contém a amostra).....	22
Figura 3 - a) Molde utilizado para a fabricação dos cadinhos; b) Cadinho de mulita.....	23
Figura 4 - Curvas de controle das temperaturas gerado pelo software da planta-piloto do processo metalúrgico de recuperação de Pb a partir da sucata de baterias $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ em teste feito para tt a 400°C por 3 h com taxa de aquecimento de $5^\circ \text{C}/\text{min}$. T_f (preta – encoberta pela vermelha), T_s (verde) e T_i (azul) e curva teórica (vermelha).....	24
Figura 5 - Gráficos de aquecimento da mini planta-piloto realizados de 100°C a 600°C (última temperatura) com taxa de aquecimento de $50^\circ \text{C}/\text{min}$ por 24h. T_f , T_s e T_i e--- curva teórica.....	25
Figura 6 - Gráficos de aquecimento da mini planta-piloto realizados de 700°C a 1100°C (temperatura final) com taxa de aquecimento de $50^\circ \text{C}/\text{min}$ por 24h. T_f , T_s e T_i e--- curva teórica.....	26
Figura 7 - Relações das temperaturas sob as quais se deseja submeter as amostras em tt (medida por T_i) e as temperaturas que se deve programar para isso (medida por T_f).....	28
Figura 8 - Vista geral da mini planta-piloto utilizada nos estudos.....	29
Figura 9 - Plataforma móbil com cadinho da mini planta-piloto.....	29

Figura 10 - a) Amostra de sucata bruta total representativa b) Amostras homogeneizadas.....	34
Figura 11 - Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500 g de PbO processadas por 24 h de 100 a 1100 °C.....	37
Figura 12 - Amostras de 0,500g de PbO após processamento por 24 h em a) 1000 °C e b) 1100 °C.....	38
Figura 13 - Resíduos vermelho–alaranjados do PbO depositados no suporte da mini planta-piloto após processamento térmico deste óxido em 1100° C por 24 h sem a passagem de gás na câmara da mini planta-piloto.....	38
Figura 14 - Curva de variação percentual de amostras de Pb tratadas por 24 h em 200 °C, 500 °C, 700 °C, 800°C, 900 °C e 1000 °C.....	39
Figura 15 - Amostras de aproximadamente 0,500g de a) Pb antes de qualquer tratamento térmico e b) após ttpor 24 h em 800 °C.....	39
Figura 16 - Espectros Raman de amostras de Pb após processamento por 24 h em 800 °C.....	40
Figura 17 - Curva lnPv versus 1/T.....	41
Figura 18 - Espectros Raman de amostras de PbO processadas por 24 h. de 100 a 700 °C.....	42
Figura 19 - Espectros Raman de amostras de PbO tratadas por 24 h em 800, 900, 1000 e 1100 °C.....	43
Figura 20 - Espectros de Absorção no Infravermelho de amostras de PbO tratadas por 24 h de 100 a 700 °C.....	44
Figura 21 - Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500g formadas por 1) 100% de PbO, 2) 43% PbO/57%C, e 3) 100% de C tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.....	45

- Figura 22** - Amostras de mistura de 0,500g formadas por 43% de PbO e 57% de C tratadas termicamente por 24 h em 200 °C e 500 °C.....45
- Figura 23** - Balança e cadinho, planta piloto industrial e amostra de Pb metálico típica obtida nos testes industriais.....46
- Figura 24** - Espectroscopia Raman de amostras de amostras formadas por 43% de PbO e 57% de C processadas por 24 h em 800 °C, 900 °C e 1000 °C..47
- Figura 25** - Curva de variação percentual de massa de amostras formadas por **1)** 100% de PbO **2)** 33,3% de PbO, 22,2% de Na₂CO₃ e 45% de C, **3)** 100% de Na₂CO₃ e **4)** 100% de C tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.....48
- Figura 26-** Amostras de mistura de 0,500g formadas por 33,3% de PbO, 22,2% de Na₂CO₃ e 45% de C tratadas termicamente por 24 h em 200 °C e 500 °C.....48
- Figura 27-** Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostra de PbO e Na₂CO₃ sem processamento térmico e de amostras de formadas por 33,3% de PbO, 22,2% de Na₂CO₃ e 45% de C tratada por 24 h em 500 °C.....49
- Figura 28** - Amostras de misturas de 0,500g formadas por 33.3% de PbO, 22,2% de Na₂CO₃ e 45% de C tratadas independentemente 24h em a) 800 °C, b) 900 °C e c) 1000 °C.....49
- Figura 29** - Espectroscopia Raman de amostras de, PbO e Na₂CO₃ sem tt e amostras formadas por 33,3% de PbO, 22,2% de Na₂CO₃ e 45% de C tratadas por 24 h. em 200 °C ,500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.....50
- Figura 30** - urva de variação percentual de massa de amostras formadas por **1)** 100% de PbO, **2)** 20% de PbO e 80% de cavaco de Fe, e **3)** 100% de cavaco Fe tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.....51

- Figura 31** - Espectroscopia Raman de amostras de, PbO sem tratamento térmico e de amostras formadas por 20% de PbO e 80% de cavaco de Fe tratadas por 24 h. em 200 °C e 500 °C.....52
- Figura 32** - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostra de PbO sem tratamento térmico e de amostras de formadas por 20% de PbO e 80% de cavaco Fe tratadas por 24 h em 200 °C e 500 °C.....53
- Figura 33** - Espectroscopia Raman de amostras de, Fe₂O₃ sem tratamento térmico e amostras formadas por 20% de PbO e 80% de Fe tratadas por 24 h. em 800 °C, 900 °C e 1000 °C.....54
- Figura 34** - A) Amostra de mistura de 0,500g por 20% de PbO e 80% de Fe tratada em 800 °C por 24h B) Cadinho onde foi tratada.....54
- Figura 35** - Curva de variação percentual de massa de amostras formadas por 1) 100% de PbO 2) 18% de PbO, 12% de Na₂CO₃ e 70% de Fe, 3) 100% de Na₂CO₃ e 4) 100% de Fe processadas por 24 h de 100 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.....56
- Figura 36** - Amostras de misturas de 0,500g formadas por 8% de PbO, 12% de Na₂CO₃ e 70% de cavaco de Fe tratadas termicamente por 24 h em; a) 500 °C, b) a 800 °C e c) o cadinho em que a amostra da mistura de 800 °C foi tratada.56
- Figura 37** - Espectroscopia Raman de amostras de, PbO sem tratamento térmico e amostras formadas 18% de PbO, 12% de Na₂CO₃ e 70% de Fe tratadas por 24 h. em 200 °C e 500 °C.....57
- Figura 38** - Espectroscopia Raman de amostras de, PbO sem tratamento térmico e amostras formadas 18% de PbO, 12% de Na₂CO₃ e 70% de cavaco de Fe tratadas por 24 h. em 800 °C, 900 °C e 1000 °C.....58

- Figura 39** - Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500 g de PbSO_4 processadas por 24 h nas T_{tt} entre 100 e 1000 °C utilizando a taxa de aquecimento de 50 °C/min até a temperatura de cada tte em atmosfera sem fluxo gasoso.....60
- Figura 40** - Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500 g de PbSO_4 processadas por a) 24 h e b) 4 h nas T_{tt} de 100, 400, 700, 800, 900 e 1000 °C utilizando a taxa de aquecimento de 50 °C/min até a temperatura de cada processamento térmico e em atmosfera sem fluxo gasoso.....61
- Figura 41** - Espectroscopia Raman de amostras de PbSO_4 sem tt e tratadas por 24 h. de 100 °C a 1000 °C.....62
- Figura 42** - Espectroscopia Raman de amostras de PbSO_4 sem tt e tratadas por 24 h. de 100 °C a 1000 °C (ampliação do intervalo de 410 a 470 cm^{-1}).....63
- Figura 43** - Espectroscopia Raman de amostras de PbSO_4 processadas por 24 h. em 800 °C, 900 °C (duas regiões) e 1000 °C (ampliação do intervalo de 100 a 400 cm^{-1}).....64
- Figura 44** - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de PbSO_4 tratadas por 24 h de 100 °C a 800 °C.....65
- Figura 45** - Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500g formadas por 1) 100% de PbSO_4 2) 90% de PbSO_4 e 10% de C e 3) 100% de C tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.....66
- Figura 46** - Amostras de mistura de 0,500g formadas por 10% de PbSO_4 e 10% de C tratadas termicamente por 24 h em 200 °C e 500 °C.....66
- Figura 47** - Espectroscopia Raman de amostras de PbSO_4 sem processamento térmico e amostras formadas 90% de PbSO_4 e 10% de C tratadas por 24 h. em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.....67

- Figura 48** - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de PbO e PbSO₄ sem tt e amostras formadas 90% de PbSO₄ e 10% de C PbSO₄ tratadas por 24 h em 200 °C e 500 °C.....67
- Figura 49** - Espectroscopia Raman de amostras de PbO e PbSO₄ sem tt e de amostras formadas 90% de PbSO₄ e 10% de C tratadas por 24 h. em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C (ampliação do intervalo de 50 a 195 cm⁻¹).....68
- Figura 50** - Espectroscopia Raman de amostras de PbO e de amostras formadas 90% de PbSO₄ e 10% de C tratadas por 24 h. em 900 °C e 1000 °C.....69
- Figura 51** - Amostras de mistura de 0,500g formadas por 10% de PbSO₄ e 10% de C tratadas termicamente por 24 h em 800 °C, 900 °C e 1000 °C..69
- Figura 52** - Curva de variação percentual de massa de amostras formadas por 1) 100% de PbSO₄, 2) 86% de PbSO₄, 4,5% de Na₂CO₃ e 9.5% de C, 3) 100% de Na₂CO₃ e 4) 100% de C tratadas por 24 h de 100 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.....71
- Figura 53** - Amostras de mistura de 0,500g formadas por 86% de PbSO₄, 4,5% de Na₂CO₃ e 9.5% de C tratadas termicamente por 24 h em 200 °C e 500 °C.....71
- Figura 54** - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de PbSO₄, PbO e Na₂CO₃ sem tratamento térmico e de amostras formadas % de PbSO₄, 4,5% de Na₂CO₃ e 9.5% de C tratadas por 24 h em 200 °C e 500 °C.....72
- Figura 55** - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de Na₂CO₃ sem tratamento térmico e tratadas por 24 h em 100 °C, 300 °C, 500 °C e 700 °C.....73
- Figura 56** - Espectroscopia Raman de amostras de, PbO, PbSO₄ e Na₂CO₃ sem tratamento térmico e de amostras formadas por % de PbSO₄, 4,5% de

Na₂CO₃ e 9.5% de C tratadas por 24 h. em 200 °C ,500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.....74

Figura 57 - Ampliação das espectroscopias Raman de amostras formadas por % de PbSO₄, 4,5% de Na₂CO₃ e 9.5% de C tratadas por 24 h. em 900 °C e 1000 °C.....75

Figura 58 - Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500g formadas por **1)** 100% de PbSO₄, **2)** 75% de PbSO₄ e 25% de Fe100% e **3)** 100% de Fe tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.....76

Figura 59 - Amostras de mistura de 0,500g formadas por 75% PbSO₄ e 25% Fe tratadas termicamente por 24 h em 900 °C e 1000 °C.....76

Figura 60 - Espectroscopia Raman de amostras de PbO, PbSO₄, Fe₂O₃, FeSO₄ sem tte de amostras formadas 75% de PbSO₄ e 25% de Fe tratadas por 24 h. em 200 °C, 500 °C, 800 °C,900 °C e 1000 °C.....77

Figura 61 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de PbSO₄ sem tratamento térmico e amostras formadas 75% de PbSO₄ e 25% de Fe tratadas por 24 h em 200 °C, 500 °C e 800 °C.....78

Figura 62 - Curva de variação percentual de massa de amostras formadas por **1)** 100% de PbSO₄, **2)** 72% de PbSO₄, 24% de Na₂CO₃ e 4% de cavaco de Fe**3)** 100% de Na₂CO₃ e **4)** 100% de Fe tratadas por 24 h de 100 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.....79

Figura 63 - Espectroscopia Raman de amostras de, PbO e PbSO₄ sem tratamento térmico e de amostras formadas por 72% de PbSO₄, 24% de Na₂CO₃ e 4% de cavaco de Fe tratadas por 24 h. em 200 °C ,500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.....80

Figura 64 - Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500 g de PbO₂ processadas por 24 h nas T_{tt} em 400 °C e 700 °C a 1000°C

utilizando a taxa de aquecimento de 50 °C/min até a temperatura de cada tte em atmosfera sem fluxo gasoso.....81

Figura 65 - Espectros Raman de amostras de 0,500 g de PbO₂ tratadas por 24 h. em 400 °C.....82

Figura 66 - Espectros Raman de amostras de 0,500 g de PbO₂ tratadas por 24 h. de 700 a 1000 °C e de amostra de PbO sem tt.....82

Resumo

“ESTUDO DE REAÇÕES SÓLIDO/LÍQUIDO E SÓLIDO/GÁS EM ALTAS TEMPERATURAS – O CASO DAS REAÇÕES DO PbSO₄ E PbO NO PROCESSO PIROMETALÚRGICO DE RECICLAGEM DE Pb A PARTIR DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO”

Este trabalho apresenta um estudo sobre as reações e transformações ocorridas em altas temperaturas com os dois principais constituintes da sucata de baterias chumbo-ácido (Pb/H₂SO₄), o óxido e sulfato de chumbo (PbO e PbSO₄). Ele foi realizado através de simulações de possíveis reações ocorridas em um processo pirometalúrgico de reprocessamento desses dispositivos descartados onde, além da sucata de baterias, são adicionados a um forno de fundição diferentes porcentagens de carvão coque (C), cavaco de ferro e carbonato de sódio (Na₂CO₃). Como a literatura apontava o PbO como produto de muitas reações intermediárias na produção de Pb secundário ou reciclado, à ele foi dada a mesma importância do que ao PbSO₄, principal constituinte da sucata de baterias Pb/H₂SO₄.

Para a realização desta tese foi idealizada e construída uma mini planta-piloto com bom controle de temperatura desse processo metalúrgico. Utilizando esta ferramenta um estudo de variação de massa dos compostos tratados termicamente separados e em misturas foi realizado em um intervalo de temperatura de 100 °C a 1000 °C. Em geral, os compostos e misturas tratados termicamente foram caracterizados via Espectroscopia de Absorção no Infravermelho e Espectroscopia Raman. Os dados de espectroscopia foram analisados por comparações realizadas com espectros padrões das substâncias puras ou, no caso das misturas, dos componentes destas já tratados termicamente separados.

Ao contrário do que já foi descrito na literatura, comprovou-se experimentalmente que o PbO não é simplesmente reduzido pela atmosfera redutora gerada pelo C adicionado ao forno, mas sim por uma associação desta com a atmosfera redutora gerada pela chama utilizada no aquecimento das cargas de sucata com todos os outros reagentes adicionados.

Ainda nas condições aplicadas neste estudo, contrariando o até então descrito na literatura, o cavaco de Fe não atuou reduzindo o PbSO₄. Contudo, em presença de C a temperatura de redução deste sulfato à PbO diminuiu consideravelmente. Ao se agregar Na₂CO₃ à mistura PbSO₄+C essa temperatura de decomposição diminuiu ainda mais.

Abstract

"STUDY OF REACTIONS SOLID / SOLID AND LIQUID / GAS AT HIGH TEMPERATURES - THE CASE OF THE REACTIONS OF PbSO_4 E PbO PYROMETALLURGICAL PROCESS Pb RECYCLING FROM LEAD-ACID BATTERIES"

This report presents a study on these reactions and transformations occurring at high temperatures with the two main constituents of scrap lead-acid batteries ($\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$) oxide and lead sulphate (PbSO_4 and PbO). It was conducted through simulations of possible reactions occurring in a pyrometallurgical process for reprocessing these devices discarded where, besides the battery scrap, different percentages of coking coal (C), iron chip and sodium carbonate (Na_2CO_3). As the literature pointed PbO as a product of many intermediate reactions in the production of secondary or recycled Pb , it was given the same importance to PbSO_4 , which is the main component of scrap batteries $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

For the implementation of this thesis, a mini pilot plant was designed and constructed with good temperature control of this metallurgical process. Using this tool a study of variation of them as of the compounds treated thermally separated and in mixtures, was performed in a temperature range of 100 °C to 1000 °C. In general, the compounds and thermally treated mixtures were characterized via Absorption Spectroscopy Infrared and Raman Spectroscopy. Spectroscopic data were analysed by comparisons with standard spectra of pure substances or, in the case of the mixtures, of these components already treated thermally separated.

Contrary to what has been described in the literature, it has been found experimentally that PbO is not reduced by simply reducing the atmosphere generated by adding C in the oven, but by a combination of this with the reducing atmosphere generated by the flame used for heating the Scrap loads with all the other added reagents.

Even under the conditions applied in this study, contrary to the hither to described in the literature, Fe chips did not act reducing the PbSO_4 . However, in the presence of C, the reduction temperature of this sulphate to PbO decreased considerably. When Na_2CO_3 was added to the mixture $\text{PbSO}_4 + \text{C}$ this decomposition temperature further

Sumário

1 - Introdução.....	1
2 - Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Propostas reacionais para os processos pirometalúrgicos de recuperação de Pb.....	3
2.1.1 Processo pirometalúrgico de recuperação de Pb – o processo com adição de Fe e C ao forno de fundição.....	3
2.1.2 Processo pirometalúrgico de recuperação de Pb – o processo com adição de Fe, C e hidróxido de sódio (NaOH) ao forno de fundição.....	5
2.1.3 Processo pirometalúrgico de recuperação de Pb – o processo com adição de Fe, C e Na ₂ CO ₃ ao forno de fundição.....	5
2.1.4 Processo pirometalúrgico de recuperação de Pb – um processo com etapa hidrometalúrgica realizada com adição de NaOH e posterior adição de C ao forno de fundição.....	8
2.2 Transformações químicas e físicas ocorridas em altas temperaturas com os compostos de Pb presentes na sucata de baterias Pb/H ₂ SO ₄ e em suas misturas com os reagentes extra sucatas, cavaco de Fe, C e Na ₂ CO ₃	11
2.2.1 Os processos propostos para o PbO.....	12
2.2.2 Os processos propostos para o PbO₂.....	13
2.2.3 Os processos propostos para o PbSO₄.....	14
2.2.4 Os processos propostos para a mistura PbSO₄ e C.....	15
3 - Objetivos.....	19
4 - Metodologia.....	21
4.1 A mini planta-piloto do processo de recuperação de Pb a partir de sucata de baterias Pb/H ₂ SO ₄	21

4.2	Tratamentos térmicos realizados na mini planta-piloto do processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb de baterias Pb/H ₂ SO ₄	30
4.2.1	Etapa 1 – Compostos Puros.....	30
4.2.2	Etapa 2 – Misturas Binárias.....	31
4.2.3	Etapa 3 – Misturas Ternárias.....	31
4.3	Técnicas utilizadas para as caracterizações.....	32
4.3.1	Análise Química - quantificação do PbSO ₄ na sucata.....	33
5-	Resultados e Discussões.....	36
5.1	O PbO e suas reações em altas temperaturas.....	36
5.1.1	OPbO em altas temperaturas.....	36
5.1.2	A mistura 43%PbO/57%C em altas temperaturas.....	44
5.1.3	A mistura 33,3%PbO/22,2%Na ₂ CO ₃ /45%C em altas temperaturas.....	47
5.1.4	A mistura 20%PbO/80%cavaco de Fe em altas temperaturas...50	
5.1.5	A mistura 18%PbO/12%Na ₂ CO ₃ /70%Fe em altas temperaturas.....	55
5.2	O PbSO ₄ e suas reações em altas temperaturas.....	58
5.2.1	O PbSO ₄ em altas temperaturas.....	58
5.2.2	A mistura 90%PbSO ₄ /10%C em altas temperaturas.....	65
5.2.3	A mistura 86%PbSO ₄ /9.5%Na ₂ CO ₃ /4.5%C.....	70
5.2.4	A mistura 75%PbSO ₄ /25%cavaco de Fe.....	75
5.2.5	A mistura 72%PbSO ₄ /24%Na ₂ CO ₃ /4% cavaco de Fe.....	78
5.3	O PbO ₂ em altas temperaturas.....	80
6 -	Conclusões.....	83
	APÊNDICES.....	85
	Referências Bibliográficas.....	91

1 - Introdução

O chumbo (Pb) proveniente das reservas naturais é denominado Pb primário e aquele recuperado ou reciclado é o chamado de Pb secundário.

Em 2009 as reservas mundiais de Pb atingiram 79 Mt e as brasileiras somaram 22 kt, representando 0,03% da reserva global. Os principais produtores de chumbo primário são geralmente os países detentores das maiores reservas do mundo, em ordem decrescente das reservas: Austrália (23,0 Mt), China (12,0 Mt), Estados Unidos (7,7 Mt), Peru (6 Mt) e México (4,7 Mt). A produção mundial de minério/concentrado de chumbo em 2009 alcançou 3,9 Mt do metal contido, sendo registrado um crescimento de 1,53% em relação a 2008. A produção brasileira em 2009 de minério/concentrado de chumbo, em metal contido, foi de 9 kt, representando 0,23% da produção mundial. A produção global do chumbo metálico refinado em 2009 somou 8,6 Mt, 0,27% a menor em relação ao ano passado, enquanto a produção brasileira foi de 104 kt, correspondendo a 1,21% da produção global^[1].

A produção brasileira de minério/concentrado de chumbo em 2009, oriunda da Mina de Morro Agudo, Paracatu MG, foi de 15.890 t, e em metal contido do concentrado atingiu 8.917 t, representando um decréscimo de 42,08%, em relação ao ano anterior. Toda a produção do concentrado de chumbo é exportada. O Brasil não tem produção primária de chumbo metálico refinado. Toda a produção é obtida a partir de reciclagem de material usado, especialmente de baterias automotivas, industriais e das telecomunicações. As usinas refinadoras estão nas regiões nordeste (PE), sul (RS e PR) e sudeste (SP, RJ, e MG) com uma capacidade instalada a em torno de 160 kt/ano. A produção secundária do chumbo metálico em 2009 foi de 104,2 kt, um crescimento de 8,84% em relação ao ano anterior, que corresponde a 11,2 milhões de novas baterias, isto em um universo de 12,5 milhões de baterias vendidas para o mercado de reposição, ou seja, 90% de eficiência na coleta de baterias automotivas^[1].

A reciclagem de Pb, além de amenizar significativamente o impacto que os resíduos causam ao meio ambiente, é uma alternativa utilizável diante do esgotamento deste recurso não renovável. Devido ao aumento exponencial da frota mundial de carros e caminhões, a fabricação de baterias automotivas ou chumbo ácido (Pb/H₂SO₄) tornou-se a maior consumidora de Pb.

Considerando isso, a recuperação de Pb também é comumente chamada de recuperação de baterias Pb/H₂SO₄.

O método de recuperação de Pb mais amplamente utilizado em todo mundo é o pirometalúrgico. Esse processo industrial é constituído resumidamente das seguintes etapas, seleção do material, processamento em altas temperaturas e

refino. A principal preocupação é a diminuição dos resíduos gerados ao final (escória) assim como a emissão de gases.

Neste trabalho foram investigadas as diferentes reações ocorridas em altas temperaturas entre os principais constituintes da sucata de baterias Pb/H₂SO₄ (Pb, óxido de Pb (PbO), dióxido de Pb (PbO₂) e PbSO₄) e os reagentes adicionados ao forno de fundição de um processo tomado como objeto de estudo, o carvão (C), cavaco de ferro (aqui será apontado como somente Fe) e carbonato de sódio (Na₂CO₃). Ele tem como objetivo auxiliar na tomada de decisões quanto à temperatura e percentual desses reagentes adicionais aplicados visando uma diminuição da escória gerada e, logo, melhor aproveitamento dos materiais de partida e diminuição de possíveis emissões gasosas nocivas ao meio ambiente e ao homem.

2 - Revisão Bibliográfica

Esse capítulo está dividido em duas partes. A primeira, chamada de ***2.1 Propostas reacionais para os processos pirometalúrgicos de recuperação de Pb***, descreverá um exemplo das propostas reacionais para cada tipo diferente de processo pirometalúrgico encontrado na literatura. A segunda parte, intitulada ***2.2 Transformações químicas e físicas ocorridas em altas temperaturas com os compostos de Pb presentes na sucata de baterias Pb/H₂SO₄ e em suas misturas com os reagentes extra sucatas, cavaco de Fe, C e Na₂CO₃***, descreverá os estudos encontrados na literatura sobre as transformações físicas e químicas dos compostos de Pb presente na sucata de baterias, PbO, PbO₂, e PbSO₄, em altas temperaturas separadamente e, para o caso das misturas, a única delas que foi estudada isoladamente em altas temperaturas foi a PbSO₄+C. Como será visto, as reações entre o PbO e C (ou atmosfera gerada pela presença do C no forno de fundição) e entre o PbSO₄ e cavaco de Fe são citadas nas propostas feitas para os diferentes tipos de processos pirometalúrgicos na primeira parte deste capítulo nunca foram investigadas separadamente.

2.1 - Propostas reacionais para os processos pirometalúrgicos de recuperação de Pb.

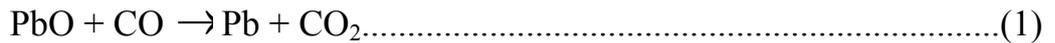
Os métodos de recuperação de baterias chumbo-ácido podem ser subdivididos em pirometalúrgicos^[2-15], e eletroquímicos^[15-26]. No caso dos processos pirometalúrgicos eles podem ou não ter uma etapa hidrometalúrgica^[27-33]. Ela consiste, na maioria das vezes, na dissolução da pasta encontrada nas placas das baterias em soluções de carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou hidróxido de sódio (NaOH). Considerando que o objeto de estudo trata-se de um processo pirometalúrgico aqui estão descritos somente processos deste tipo encontrados na literatura, com e sem etapa hidrometalúrgica. As referências selecionadas representam bem os diferentes tipos de processos existentes nas plantas industriais em todo o mundo e apresentam algumas diferentes etapas ou compostos adicionados aos fornos de fundição.

2.1.1 - Processo pirometalúrgico de recuperação de Pb – o processo com adição de Fe e C ao forno de fundição.

Em um clássico método pirometalúrgico de reprocessamento de baterias Pb/H₂SO₄^[2], as placas das baterias são separadas das caixas e do eletrólito por uma serra de baixa rotação. O eletrólito ou solução da bateria, é neutralizado e

os componentes que contém Pb alimentam um forno de fundição. Juntamente, adicionam-se ferro (Fe) e 3 a 5 % em volume de coque (C). Sabe-se que na verdade o Fe tratado nesses artigos refere-se ao aço que também pode ser chamado de cavaco de Fe.

O PbO seria reduzido à Pb pelo monóxido de carbono (CO) entre 400 – 700 °C de acordo com a reação:



Entre 700 °C – 900 °C a elevação de CO₂ seria reduzida pela adição de C:



Ao mesmo tempo o PbSO₄ seria reduzido pelo Fe:



O estágio mais alto de temperatura deste processo ocorre ente 1200 °C e 1400 °C e é resultado da combustão do C e componentes orgânicos.

Os gases residuais deixam o forno a 300 °C contendo somas significativas de CO, C, pó e hidrocarbonetos. Esses componentes são queimados em um incinerador a 1300 °C:



Nos passos subsequentes, o pó é separado em um ciclone e um filtro de bolsas enquanto o SO₂ é convertido a sulfito de cálcio (CaSO₃) pela adição de hidróxido de cálcio no fluxo gasoso:



Neste tipo de processo pirometalúrgico a escória gerada é composta fundamentalmente pelos óxidos dos metais que constituem as grades das baterias (por exemplo, o antimônio (Sb)) e o Pb não convertido que permanece nas formas de óxido e sulfato

Constituindo um grande problema ambiental a escória é armazenada em aterros industriais.

2.1.2- Processo pirometalúrgico de recuperação de Pb – o processo com adição de Fe, C e hidróxido de sódio (NaOH) ao forno de fundição.

Neste tipo de processo^[3], além da adição de C e cavaco de Fe (5% em massa de cada um), agregava-se, juntamente com a sucata a ser reprocessada, 5% (NaOH) ao forno de fundição.

Neste caso propôs-se que as reações ocorridas dentro do forno rotativo em altas temperaturas teriam a liberação de Pb metálico ou sulfeto de chumbo (PbS), elas seriam:



No bulk do banho de Pb o NaOH formaria uma fase de escória. O dióxido de enxofre gerado (SO₂) seria removido e agregado à escória pela adição de carbonato de sódio (Na₂CO₃) que atuaria como um agente de fluxo.

2.1.3- Processo pirometalúrgico de recuperação de Pb – o processo com adição de Fe, C e Na₂CO₃ ao forno de fundição.

Em outro processo^[13], onde há o relato da adição de Na₂CO₃ direto ao forno, portanto ainda tratando-se de um processo que possui somente etapa pirometalúrgica, foi descrita a formação de alguns subprodutos como os sulfetos de sódio e ferro (Na₂S e FeS) de acordo com a reação:



Para esta proposta sugeriu-se que, a formação de uma escória planejada objetivando-se a formação de uma determinada composição da mesma, poderia permitir trabalhar-se com o forno de fundição em temperaturas muito menores do que as aplicadas. Isto foi sugerido baseando-se no diagrama de fases Na₂S - FeS mostrado na Figura 1.

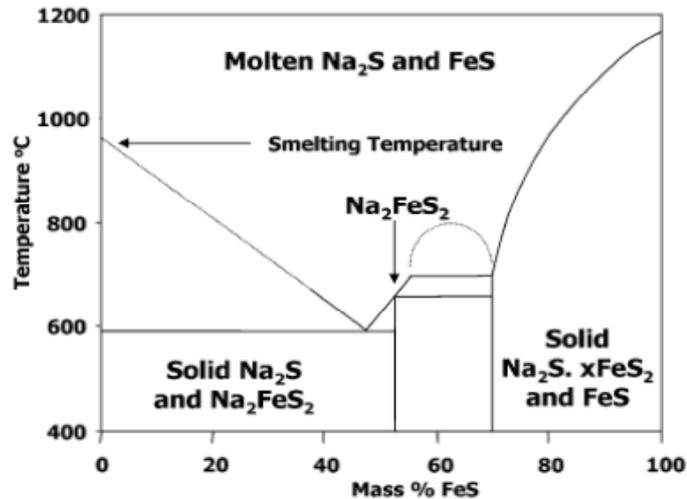


Figura 1- Diagrama de Fases $\text{Na}_2\text{S} - \text{FeS}$ ^[LEWIS]

Neste caso a escória teria que ser formada predominantemente pelo composto Na_2FeS_2 o qual, de acordo com o diagrama de fases, funde a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Essa temperatura, além de permitir uma diminuição da temperatura de trabalho, faria com que a retirada da escória do forno ficasse facilitada pela sua menor viscosidade.

Contudo, a formação deste composto ($\text{FeS}\cdot\text{Na}_2\text{S}$) não foi comprovada experimentalmente.

O grande volume e a constituição da escória gerada constituem um dos problemas característicos das recicladoras.

Em grande quantidade, este material é altamente contaminado com metais pesados como se vê nas Tabelas 1 a 2 que mostram três resultados para a análise de diferentes escórias encontrados na literatura.

Em grande quantidade, este material é altamente contaminado com metais pesados como se vê nas Tabelas 1 a 2 que mostram três resultados para a análise de diferentes escórias encontrados na literatura.

Tabela 1- Concentração dos elementos na escória^[13]

Elementos	Média (%Massa)	Padrão	Elementos	Média (%Massa)	Padrão
Sn	0,7	0,3	Zn	1,6	1,3
Sb	0,4	0,5	As	0,15	0,2
Pb	9,2	11,1	Al	1,2	5,3
Fe	22,2	8,7	Ca	1,3	0,3
S	7,6	2,2	Na	16,1	5,4

Tabela 2- Análise química da escória^[34]

Elemento/Composto	% Peso	Elemento/Composto	% Peso
FeS	40 – 50	PbS	1
Na ₂ CO ₃	20 - 30	Cu	0,44
C	10 - 20	Sn	0,31
SiO ₂	4	Zn	0,24
Pb	1- 2,3	Ni	0,028
CaO	1	Sb	0,014

Tabela 3- Composição química de escória típica do processo de reciclagem de chumbo^[35]

Elementos e Compostos	Escória 1	Escória 2
FeO	193000	74800
SiO ₂	271000	85300
CaO	97200	32100
MgO	11500	37500
Na ₂ O	48100	176000
K ₂ O	6390	2030
BaO	4950	2140
Al ₂ O ₃	54100	66300
Pb	98400	146000
Zn	8880	35500
Cu	1840	1390
Co	272	57.6
Ni	1150	166
Cd	< 0.001	159
Cr	934	371
Sn	9750	1920
Sb	4320	5810
As	3800	3050
Mn	2490	1440
S	7390	64800
C	< 0,001	61800
Cl	7850	8660

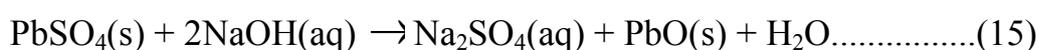
2.1.4 - Processo pirometalúrgico de recuperação de Pb – um processo com etapa hidrometalúrgica realizada com adição de NaOH e posterior adição de C ao forno de fundição.

Para exemplificar um processo pirometalúrgico que contenha uma etapa hidrometalúrgica, um bom exemplo trata-se do *Processo Isasmelt*^[4] desenvolvido pela Britania Refined Metals Ltda.

Nele inicialmente retiram-se as soluções das baterias e as partes sólidas da mesma são levadas à um moinho de quebra cuja função é a redução do tamanho da sucata. Logo após esse procedimento a sucata é depositada em uma tela vibratória onde os componentes sólidos são lavados com água e é extraída uma fina pasta constituída de PbO, PbO₂ e PbSO₄. O excedente retido na tela consiste de Pb

metálico e/ou suas ligas (as quais constituem as grades das baterias), polímero das caixas e separadores das placas (plástico). Tais componentes sólidos são separados pelo método de flotação.

A próxima etapa é hidrometalúrgica e consiste na dessulfuração da pasta que foi extraída durante a lavagem dos componentes na tela vibratória. Seu objetivo é eliminar o enxofre (S) contido no PbSO_4 a fim de minimizar a contaminação do meio ambiente com compostos tóxicos que contenham esse elemento e também diminuir o volume de escória gerado. Para isso, a pasta sofre a adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50% provocando a seguinte reação:

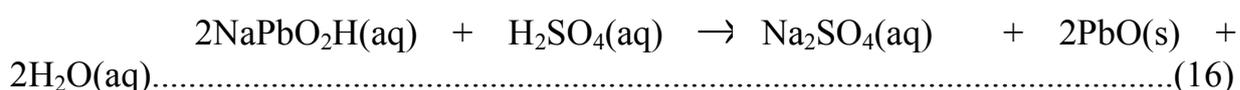


O pH é controlado para que o PbO , durante essa adição, não converta-se todo a um composto solúvel conhecido como plumbito (NaPbO_2H) prejudicando a recuperação de Pb.

O PbO_2 e o Pb finamente dividido permanecem sólidos devido ao fato e não reagirem com o NaOH.

Com o objetivo de separar a solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaPbO}_2\text{H}$ da pasta dessulfurada ($\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbO}_2$) a mesma é bombeada para um filtro prensa no qual retira-se uma “torta” de $\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbO}_2$.

A solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaPbO}_2\text{H}$ é acidificada para a precipitação do PbO de acordo com a reação 16:



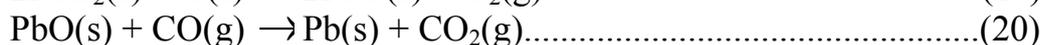
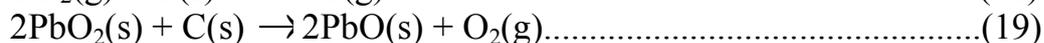
O PbO é separado e agregado a “torta” de $\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbO}_2$.

Finalizada a etapa hidrometalúrgica o processo pirometalúrgico é realizado em um forno de fundição constituído por um cilindro de aço coberto com refratário e que pode rotar.

Através dele pode-se obter da torta de $\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbO}_2$, por um controle de temperatura, dois tipos de Pb secundários. O chamado Pb mole, que possui baixo teor de Sb (<0,1%), e o chamado Pb duro, que possui alto teor de Sb (~21%)^[4].

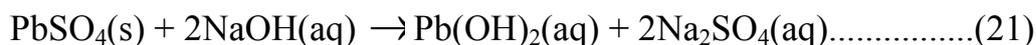
O forno é alimentado com a fração $\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbO}_2$ além do Pb e materiais metálicos (grades e separadores) que foram separados da pasta no início do processo. Uma atmosfera redutora é gerada pelas adições de ar, através de uma lança no forno, e C. O Pb mole é proveniente da decomposição do PbO_2 a 290 °C e

da redução do PbO pelo monóxido de carbono (CO) formado que ocorre até 800 °C de acordo com as reações:

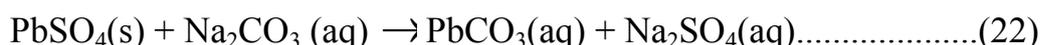


Uma vez retirado o Pb mole a carga do forno torna-se rica nos óxidos dos metais que constituem as ligas das grades. Juntamente com o restante do PbO que não foi reduzido até 800 °C esses óxidos originam o Pb duro através de suas decomposições em temperatura mais altas.

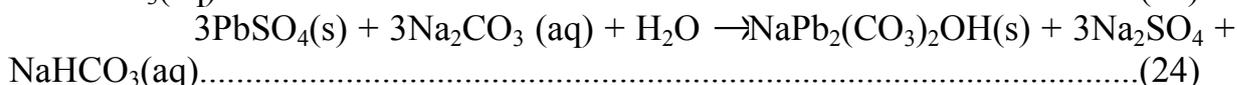
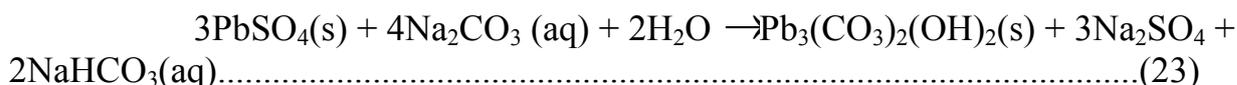
Na utilização do NaOH para a dessulfuração outros propostas foram feitas. As concentrações deveriam estar, preferivelmente, em um intervalo entre 20 – 40 g.l⁻¹ e a temperatura deve ser de 50 °C. Para a razão estequiométrica [OH⁻]:[SO₄⁻²] de 2:1 o grau de dessulfuração é entre 94-96%. Um excesso entre 10-20% de álcali com respeito à seguinte reação^[27],



é necessário para aumentar a conversão do PbSO₄. Contudo, em excesso de álcali uma soma menor de íons Pb²⁺ passa para a solução e uma adição de ácido sulfúrico (H₂SO₄) é requerida. A dessulfuração da pasta a ser reprocessada com solução de Na₂CO₃^[27] também foi descrita. Nessa caso um excesso deste reagente também é requerido.

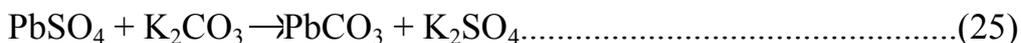


Em contraste com a dessulfuração realizada com NaOH, íons Pb²⁺ não são encontrados em excesso nas soluções quando esta etapa é feita com Na₂CO₃. Apesar disso, nesse caso, acima de 6% do conteúdo total de antimônio (Sb) contido na pasta das baterias passa para a solução aquosa^[27]. Já descreveu-se que o produto final desta operação consiste majoritariamente por PbCO₃ mas já encontrou-se em outras publicações que, dependendo do pH, concentração de Na₂SO₄, e outras condições do processo, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ ou outro sal duplo NaPb₂(CO₃)₂OH podem ser formados de acordo com as reações a seguir^[27].

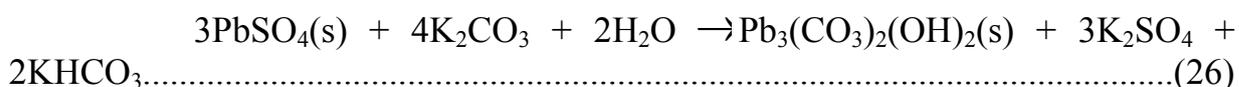


Uma alternativa ao NaOH e Na₂CO₃ foi proposta utilizando-se o carbonato de potássio (K₂CO₃). Já reportou-se que essa reação ocorre em 2 h, a 50 °C e com razão de sólido:líquido de 1:5. O grau de dessulfatação foi de 99.5%^[28].

A reação ocorrida seria:



E, juntamente com a formação do PbCO₃ foi verificada através de análise de difração de raios X uma pequena soma de Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ que ocorre através da reação:



2.2- Transformações químicas e físicas ocorridas em altas temperaturas com os compostos de Pb presentes na sucata de baterias Pb/H₂SO₄ e em suas misturas com os reagentes extra sucatas, cavaco de Fe, C e Na₂CO₃.

Por muito tempo o estudo das reações entre os compostos de Pb presentes na sucata de baterias Pb/H₂SO₄ (PbO, PbO₂ e PbSO₄) e os reagentes adicionados à essas baterias exauridas para o reprocessamento do metal em forno de fundição (cavaco de Fe, C e Na₂CO₃) confundiu-se com o estudo do processo pirometalúrgico de recuperação de Pb a partir dessas baterias em si de maneira global. Como vimos nos tópicos listados em 2.1, isso resultou em discussões muito gerais sobre as possíveis reações ocorridas dentro do forno de fundição. Esse fato, de certo modo, atrasou a verificação e o estudo dos fenômenos ocorridos com cada composto quando tratado termicamente separadamente e um em presença de outro, o que levaria a formação de propostas reacionais mais consistentes. Considerando isso, esta próxima parte da revisão bibliográfica tem como objetivo descrever estudos que investigaram o comportamento dos principais constituintes da sucata de baterias Pb/H₂SO₄ (PbO, PbO₂ e PbSO₄) quando tratados termicamente em diferentes intervalos de temperatura. Para o caso de alguns desses reagentes tratados em presença de alguns daqueles adicionados (cavaco de Fe, C e Na₂CO₃) as referências bibliográficas encontradas trataram somente da observação específica da mistura, PbSO₄ + C. Outras reações muito citadas nos artigos referentes aos processos pirometalúrgicos descritos em 2.1 como a PbO+C e PbSO₄+Fe não foram encontradas em estudos específicos.

2.2.1- Os processos propostos para o PbO.

O PbO existe em duas formas polimórficas, a tetragonal e a ortorrômbica. O PbO tetragonal que também é conhecido como α - PbO ou *litargírio* têm a cor vermelha e é estável a baixas temperaturas e altas pressões. O PbO ortorrômbico é amarelo e também é conhecido como β - PbO ou *massicot* sendo este estável a altas temperaturas e baixas pressões^[36]. O PbO comercial é geralmente uma mistura dos dois. Quando puro, a cor é um bom diagnóstico^[37].

Já relatou-se que a transição do litargírio para o massicot ocorreria entre 475 °C e 585° °C^[37]. Contudo, em outros estudos dessa transição de fase feitos utilizando-se DSC (Calorimetria Diferencial por Varredura) com taxa de aquecimento de 10 °C/min em porta amostra de alumina (Al₂O₃), um pico endotérmico no intervalo entre 516 °C e 540 °C com um máximo de temperatura em 528 °C foi atribuído à transição α - PbO > β - PbO^[38].

Essas diferenças nos intervalos de temperaturas de transição de fases e algumas inconsistências e contradições no comportamento dos óxidos descritos na literatura podem ser explicados pelos diferentes tamanhos das partículas dos reagentes observados. A alteração deste parâmetro podem ter um efeito pronunciado sobre as propriedades físicas e químicas da matéria^[38, 39].

Também há, além da estrutura, grande confusão na literatura em relação ao número e composição dos óxidos de Pb^[40]. Exemplo dessa variedade de óxidos foi descrita em experimentos^[41] onde o objetivo era estudar a adição de oxigênio (O) ao PbO e sua remoção do PbO₂ utilizando-se para isso controle de temperatura, vácuo e, em alguns casos, atmosfera de gás oxigênio (O₂). Neles, através de verificação por método de análise química propôs-se que o Pb₃O₄ ou PbO_{1,33} é na realidade a mistura de Pb₅O₈ ou PbO_{1,6} chamado de PbO_x. Essa fase seria formada pela adição de oxigênio à rede de PbO e nunca pela subtração do mesmo da rede do PbO₂. Como no caso da rede do PbO_{1,6}, a rede do PbO_x pareceu poder ganhar ou perder oxigênio sem se romper. Por essa razão e porque não é possível obtê-lo em uma forma pura, não é irracional acreditar que existam as fórmulas PbO_{1,4} ou PbO_{1,6} em um mix de compostos: 2PbO·PbO₂, 3PbO·2PbO₂, PbO·PbO₂, 2PbO·3PbO₂, PbO·2PbO₂.

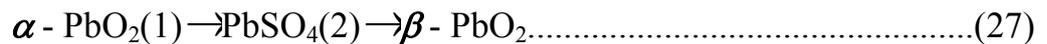
É interessante ressaltar que não foi encontrado na literatura nenhuma discussão sobre o comportamento deste óxido tão importante no processo de recuperação PbO puro nunca teve seu comportamento verificado em intervalos de temperaturas maiores que 800 °C.

2.2.2- Os processos propostos para o PbO_2 .

O PbO_2 constitui o material ativo da placa negativa de uma bateria carregada. Encontra-se atualmente bem estabelecido que ele apresenta duas formas polimórficas, conhecidas como α - PbO_2 e β - PbO_2 . O α - PbO_2 cristaliza no sistema ortorrômbico em uma estrutura na qual cada átomo de Pb está fixo no interior de um octaedro rodeado por seis átomos de oxigênio. O β - PbO_2 apresenta estrutura tetragonal e da mesma forma que o α - PbO_2 o Pb está no centro de um octaedro distorcido^[42]. Ambas as formas cristalinas podem estar presentes no material ativo positivo da bateria chumbo-ácido^[43].

Após a formação inicial a placa positiva de uma bateria possui tipicamente a seguinte composição: 70% de α - PbO_2 /ortorrômbico, 15% de β - PbO_2 /tetragonal e 15% PbO_2 amorfo. Contudo, aproximadamente após 50 ciclos (60% do material descarregado), a composição muda para 95% de β - PbO_2 e 5% de PbO_2 amorfo.

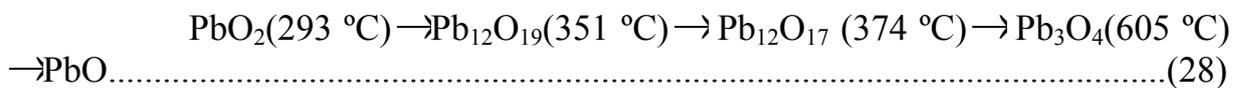
Acredita-se que as etapas das transformações sejam as seguintes:



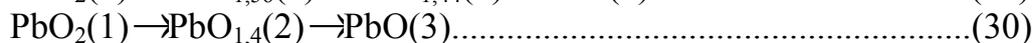
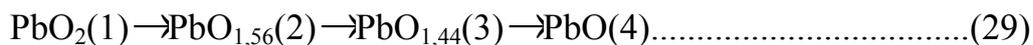
Onde os passos 1 e 2 são respectivamente a descarga e a recarga da bateria. A partir disso as duas formas cristalinas podem estar presentes no material ativo positivo da bateria chumbo-ácido^[43].

Ao contrário do PbO o PbO_2 teve seu comportamento largamente avaliado através de tratamentos térmicos. A seguir, alguns desses estudos estão descritos.

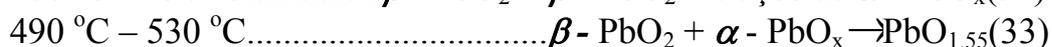
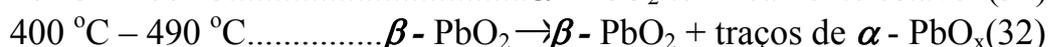
Em estudo^[40] onde considerou-se que grande parte da confusão em relação aos óxidos intermediários de Pb vinha do fato de a fase gasosa formada durante a decomposição do PbO_2 ser negligenciada pelos pesquisadores propôs-se a seguinte reação:



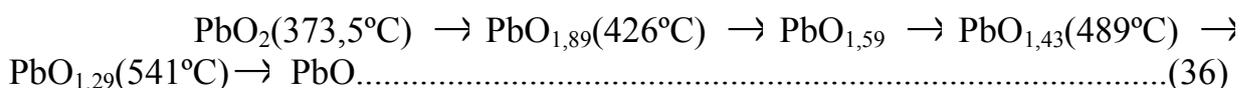
Já citando^[44] a taxa de aquecimento como um dos parâmetros que mais afetam o curso das reações químicas levando à uma alteração substancial da cinética das reações estudou-se as transformações ocorridas com o PbO_2 utilizando técnicas como Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Foram aplicadas baixas taxas de aquecimento, entre 0 a 0,2 $^\circ\text{C/s}$, onde descreveu-se essa decomposição em quatro estágios e, altas taxas, 200 a 2500 $^\circ\text{C/s}$, onde descreveu-se essa decomposição com três estágios.



Utilizando^[43] também TG, DTG e DTA amostras de β - PbO_2 puro foram submetidas a aquecimento em 700 °C aplicando-se taxa de aquecimento de 10 °C/min sob a atmosfera de ar sintético e nitrogênio (N_2) através dos resultados obtidos foram geradas as seguintes propostas reacionais:



E, como último exemplo, estudos térmicos da decomposição deste dióxido^[38] utilizando a mesma taxa de aquecimento que o trabalho apresentado acima, 10 °C/min, foram propostas as seguintes etapas até a decomposição total do PbO_2 :



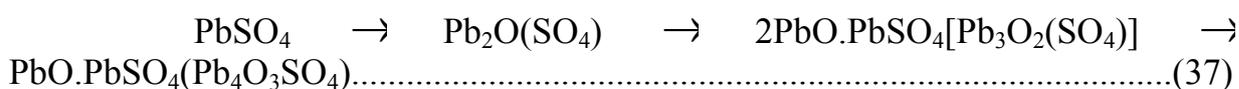
Como se vê, nos diferentes óxidos intermediários e mesmo com os diferentes número de passos reacionais, o produto final da decomposição do PbO_2 nos intervalos de temperatura estudados é sempre o PbO .

2.2.3- Os processos propostos para o PbSO_4 .

Em análise de amostras de PbSO_4 via TG/DTG e DTA com taxa de aquecimento de 10 °C/min propôs-se^[45] a decomposição térmica do sulfato entre 823–958 °C de acordo com a reação:



Em outro trabalho foi proposto que esta mesma reação^[46], ocorreria no intervalo entre (800 – 860 °C) – (1200 °C) nos seguintes passos:



Como pode-se ver poucos trabalhos discutem esse mecanismo de decomposição. Isso pode dever-se ao fato de ele ocorrer em velocidade muito lenta e ser realmente favorecido quando ocorrido em meio redutor, como veremos no tópico seguinte.

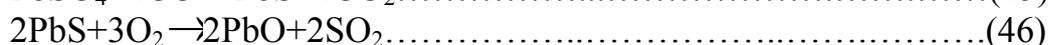
2.2.4- Os processos propostos para a mistura $PbSO_4$ e C.

A redução dos sulfatos metálicos assim como a dos óxidos constituem um importante problema na química e metalurgia^[47]. No caso do $PbSO_4$, além disso, outro fator fez com que a sua redução se tornasse um assunto relativamente pesquisado. Ele seria o fato de este composto estar presente em vários produtos semi-manufaturados, além das baterias Pb/H_2SO_4 , que podem ser processados para a produção de Pb ,^[45].

Em estudo^[45] onde investigou-se a decomposição do $PbSO_4$ apontou-se que o tratamento térmico de diferentes matérias-primas contendo este composto entre 1000 – 1050 °C proporciona a diminuição do conteúdo de enxofre (S) porém o grau de decomposição do $PbSO_4$ é baixo.

A hipótese de que um melhor grau de decomposição fosse obtido quando o processo se desse em um meio redutor foi levantada e a adição de C, como sólido combustível, ao sulfato foi verificada em diferentes proporções na mistura $PbSO_4$ e C (1:5; 1:3; 1:1). Para isso utilizou-se as técnicas TG/DTG e DTA com aplicação de uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ em amostras com partículas do sulfato de 200µm e sob atmosfera de ar. Ao final, analisando as curvas de análise térmica duas conclusões importantes foram obtidas; quanto menor o percentual de C menor é o grau de decomposição do $PbSO_4$ e a decomposição do sulfato na presença de sólidos combustíveis ocorre em muito maior grau quando comparado com o processo sem a presença dos carvões, isso foi atribuído à diminuição da temperatura de ocorrência deste processo. Além das técnicas termoanalíticas, o estudo citou o uso de difração de raios-X e os resultados destas análises teriam apontado a presença de PbO , PbS e também $PbSO_4$ ao final dos tratamentos térmicos. E, baseado nesses dados experimentais, foi proposto o mecanismo reacional apresentado nas reações de 39 a 37. A formação de uma atmosfera redutora gerada pela presença do gás CO seria a responsável pela formação do PbO . O C em excesso garantiria que não fosse formado CO_2 e uma reação no contorno de fase entre o $PbSO_4$ e o PbS produziria o Pb metálico.





A proposta reacional possui dois pontos não esclarecidos. O primeiro é o de não indicar o estado físico dos componentes, considerando que uma reação sólido/sólido seria muito lenta e dificilmente ocorreria. E, o segundo é que em uma das condições aplicadas nesse experimento, a atmosfera de ar, o Pb não permaneceria metálico mas sim oxidaria.

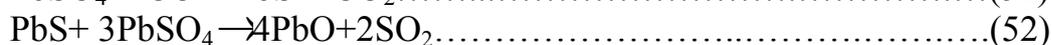
Em outro estudo realizado com o método termogravimétrico^[47] explorou-se a decomposição do PbSO₄ sob uma atmosfera gasosa da mistura CO e CO₂. As porcentagens desses gases variavam de 20% a 100%.

Inicialmente ele descreve o mecanismo de transformação do PbSO₄ a PbO de uma maneira genérica (reações 48-50) e que coincide com o trabalho descrito logo acima porém, ele alerta sobre um dos problemas apontados; que somente é possível a formação de uma fase metálica em condições apropriadas, ou seja, sem a presença de O₂.



Através de análises por difração de raios-X também foi verificado durante este estudo a presença de PbS ao final dos tratamentos térmicos. Novamente citou-se a reação no contorno de fase entre o PbSO₄ e o PbS.

Considerando isso propôs-se que as reações de redução do PbSO₄ à Pb metálico em atmosfera totalmente livre de O₂ seria:



A reação 51 é a mesma proposta no estudo descrito anteriormente^[45] e representada em 45. Já a reação de contorno de fase entre o PbSO₄ e o PbS levaria, de acordo com essa proposta, à formação de PbO e, no estudo descrito logo acima geraria Pb metálico diretamente (o que seria impossível pela atmosfera de ar utilizada). Finalmente, o PbO seria reduzido pelo CO como já proposto nos trabalhos sobre o processo pirometalúrgico de recuperação de Pb^[2,4].

Acima de qualquer proposta feita sobre o mecanismo reacional neste trabalho, a sua contribuição mais importante para o avanço dos estudos da reação

$\text{PbSO}_4 + \text{CO}$ foi comprovado experimentalmente que o aumento da concentração de CO está diretamente ligado a uma diminuição da massa de PbSO_4 . Além disso, elevou-se o rigor no tratamento dessas reações ao ressaltarem o fato de que, nessas condições, Pb metálico só seria produzido devido a ausência de O_2 na atmosfera.

3 - Objetivos

Como se pode observar pela revisão bibliográfica apresentada, há poucos estudos com comprovação experimental sobre as reações possivelmente ocorridas em altas temperaturas entre os compostos de Pb presentes na sucata de baterias chumbo-ácido, PbO, PbO₂ e PbSO₄, e os reagentes adicionados ao forno em um processo pirometalúrgico de reciclagem de chumbo a partir de baterias chumbo-ácido, cavaco de Fe, C e Na₂CO₃. Como já comentado anteriormente, essas reações estão publicadas em muitos artigos, porém somente como propostas, sem nenhuma comprovação experimental. Além disso, também não há muitos estudos sobre as transformações ocorridas com os compostos separados ou em misturas mais simples ao sofrerem algum tratamento térmico.

Muitas vezes o desconhecimento dessas possíveis reações entre a sucata e o que é adicionado ao forno fazem com que os produtores de Pb reciclado trabalhem com nenhum ou pouco controle da adição dos reagentes extra sucata nos seus fornos de fundição. Devido a isso, um grande volume de escória é gerado pela adição excessiva desses reagentes. Ela trata-se de um subproduto da fabricação de Pb secundário e é rica em metais pesados contidos nas grades das baterias e também do próprio Pb.

Além disso, o desconhecimento dessas reações acaba por gerar também um gasto energético maior. Isso ocorre porque muitas vezes a temperatura aplicada é maior do que a necessária para que as reações ocorram.

Considerando isso, o objetivo deste estudo foi estudar as reações sólido/líquido e sólido/gás em altas temperaturas ocorridas entre o PbO e PbSO₄ e os reagentes Fe, C e Na₂CO₃ visando conhecer todas as interações e reações entre eles objetivando um maior controle da adição dos reagentes extra sucata e de temperatura. Selecionou-se esses dois compostos de Pb somente pois o PbO₂ se decompõe totalmente à PbO no intervalo de temperatura estudado. Isso faz com que o PbO seja um dos principais constituintes da sucata de baterias como o PbSO₄.

4 - Metodologia

Este capítulo trata da construção e detalhes da mini planta-piloto utilizada nos tratamentos térmicos (tt) deste estudo, das porcentagens das misturas dos compostos de Pb, cavaco de Fe, C e Na_2CO_3 e das técnicas utilizadas nas caracterizações das amostras tratadas termicamente.

4.1- A mini planta-piloto do processo de recuperação de Pb a partir de sucata de baterias Pb/H₂SO₄.

Para o estudo das reações ocorridas em altas temperaturas no processo de recuperação de Pb a partir das baterias Pb/H₂SO₄ optou-se pelo desenvolvimento de uma mini planta-piloto deste processo industrial. Isto veio do fato de necessitar-se de uma simulação do processo, porém com alto controle de temperatura.

Durante esta parte do trabalho foram estabelecidos o formato do forno, a resistência que seria utilizada (devido a possibilidade de corrosão que este componente poderia sofrer), o material, forma e dimensões dos porta amostras (cadinhos) e a quantidade e posicionamento dos termopares utilizados.

Na Figura 2 esta exposto um corte da mini planta-piloto mostrando como ficou definida a sua configuração. A partir de agora a chamaremos somente de planta-piloto ou forno.

As resistências foram posicionadas circundando as paredes do forno onde ficam o cadinho e seu suporte, como apontado na Figura 2. A empresa fabricante deste forno sugeriu que as resistências deste forno fossem de uma liga chamada Kanthal. Esta é constituída de, 72% de ferro (Fe), 22% de cromo (Cr), 5,5% de alumínio (Al) e 0,5% de cobalto (Co). Ela foi recoberta por um tudo de quartzo para evitar processos corrosivos.

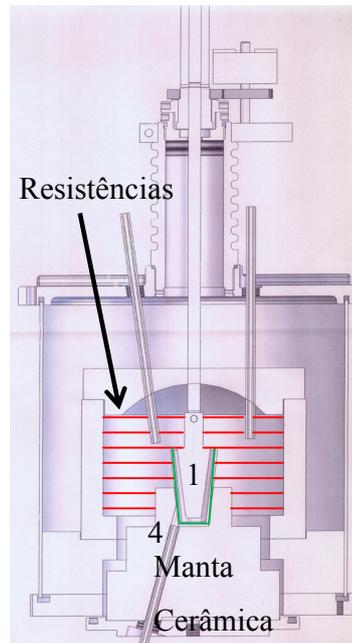


Figura 2- Corte do forno mini planta-piloto do processo de recuperação de Pb a partir sucata de baterias Pb/H₂SO₄ – 1 – cadinho para as amostras e misturas a serem estudadas – 2–T_f (termopar de controle do **f**orno), 3–T_s (termopar superior-próximo a saída do cadinho), 4– T_i. (termopar inferior-próximo à região do cadinho que contém a amostra)

Na Figura 2 (em verde) está o cadinho que contém, neste corte, uma pá misturadora. Este acessório foi inserido considerando que este processo industrial ocorre em forno rotatório e sua função seria misturar as amostras durante todos os tratamentos térmicos (tt) a serem realizados, como se elas estivessem em um forno rotatório. Contudo, apesar disso, ele não foi utilizado pelo fato dos materiais testados para sua execução (aços) sofrerem muita corrosão ou terem em si aderido parte das amostras após os tratamentos térmicos, o que prejudicaria o controle de variação de massa das amostras.

Como apontado na legenda da figura acima, os três termopares instalados na planta-piloto foram denominados T_f(2), T_s(3) e T_i(4). No corte apresentado, o número 2 indica a posição do termopar que controla o forno, ou seja, que aciona ou desliga as resistências da planta-piloto, T_f. O 3 indica a posição do termopar que está próximo à saída do cadinho, T_s. E o 4 indica a posição do termopar que está mais próximo ao fundo do cadinho e, portanto, mais próximo das amostras T_i.

Os cadinhos utilizados foram feitos de uma cerâmica denominada mulita. Este tipo de material consiste em uma mistura de: 71,8% de Al₂O₃ e 28,2% de SiO₂. Essa cerâmica foi escolhida por se tratar da mesma mistura utilizada nos

tijolos que revestiam o forno do processo estudado na época em que essa informação foi levantada. Um molde foi desenhado com aproximadamente 5 cm de altura, 3,2 cm de boca e 2,1 cm de base, feito em alumínio e entregue para a fabricação dos cadinhos (Figura 3). Depois de prontos eles possuíam aproximadamente 4,5 cm de altura, 2,9 cm de boca e 1,9 cm de base devido à retração da cerâmica. As paredes eram de aproximadamente 0,2 cm de espessura.

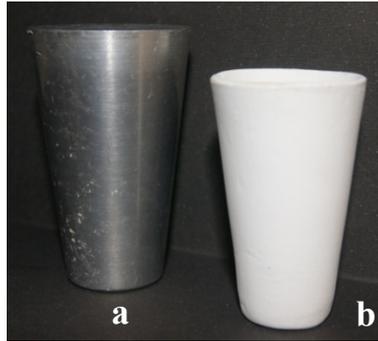


Figura 3- a) Molde utilizado para a fabricação dos cadinhos; b) Cadinho de mulita.

Dados das temperaturas em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) medidas pelos três termopares versus o tempo (minutos) eram obtidos e as curvas que os relacionavam foram sempre plotadas em cores diferentes nas figuras de acordo com o termopar; T_f de cor preta, T_s verde e a do T_i azul. A reta de cor vermelha representava sempre a curva teórica como mostrado na Figura 4.

Já deve se assinalar que desde o início foi apontado que o dado considerado como a temperatura dos cadinhos, ou seja, a temperatura sob a qual as amostras iriam ser submetidas era a do termopar T_i . Isso porque este, dados os fluxos de calor no sistema, era o que parecia registrar mais corretamente a temperatura da amostra dentro do cadinho por estar mais próximo da mesma.

Através de testes iniciais, como o representado na Figura 4, verificou-se o Δt entre T_f , T_s e T_i . Ele foi atribuído ao isolamento provocado pela manta cerâmica que suportava o cadinho. Considerando que a taxa de aquecimento utilizada nos estudos foi alta, de $50^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, devido ao rápido aquecimento dos fornos industriais de reprocessamento de Pb, testes foram feitos com tal taxa para que as diferenças de temperatura medidas pelos termopares, e portanto a diferença de temperatura entre as regiões do forno, fossem conhecidas.

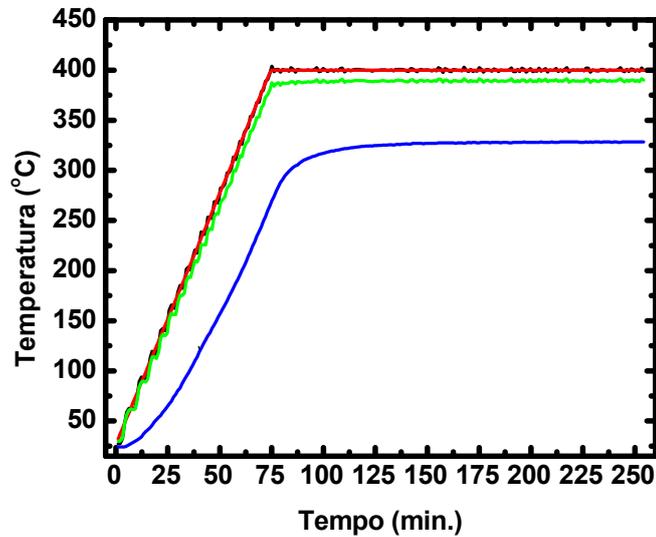


Figura 4- Curvas de controle das temperaturas gerado pelo software da planta-piloto do processo metalúrgico de recuperação de Pb a partir da sucata de baterias Pb/H₂SO₄ em teste feito para tt a 400° C por 3 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min. T_f (preta – encoberta pela vermelha), T_s (verde) e T_i (azul) e curva teórica (vermelha).

Apesar de durante o desenvolvimento desta metodologia já ter sido previsto que a temperatura real da amostra era aquela medida por T_i , por ser este o termopar que mede a temperatura da região em contato com o cadinho, realizaram-se testes prévios para a confirmação disso. Através deles foi verificado que em temperaturas mais baixas a diferença entre T_f e T_i era de aproximadamente 50 °C e em temperaturas maiores ela aumentava para 100 °C. Isso comprovou então os fluxos de calor e que a temperatura a ser usada como variável independente seria a T_i .

Depois da realização dessas considerações, foram feitas medidas de 100 °C a 1100 °C com taxa de aquecimento de 50° C/min. por 24 h. para que as diferenças de temperatura entre T_f e T_i fossem tabeladas. O tempo de 24 h foi selecionado para testar se a estabilidade na manutenção da temperatura. Abaixo estão os gráficos obtidos nas Figuras 5 e 6.

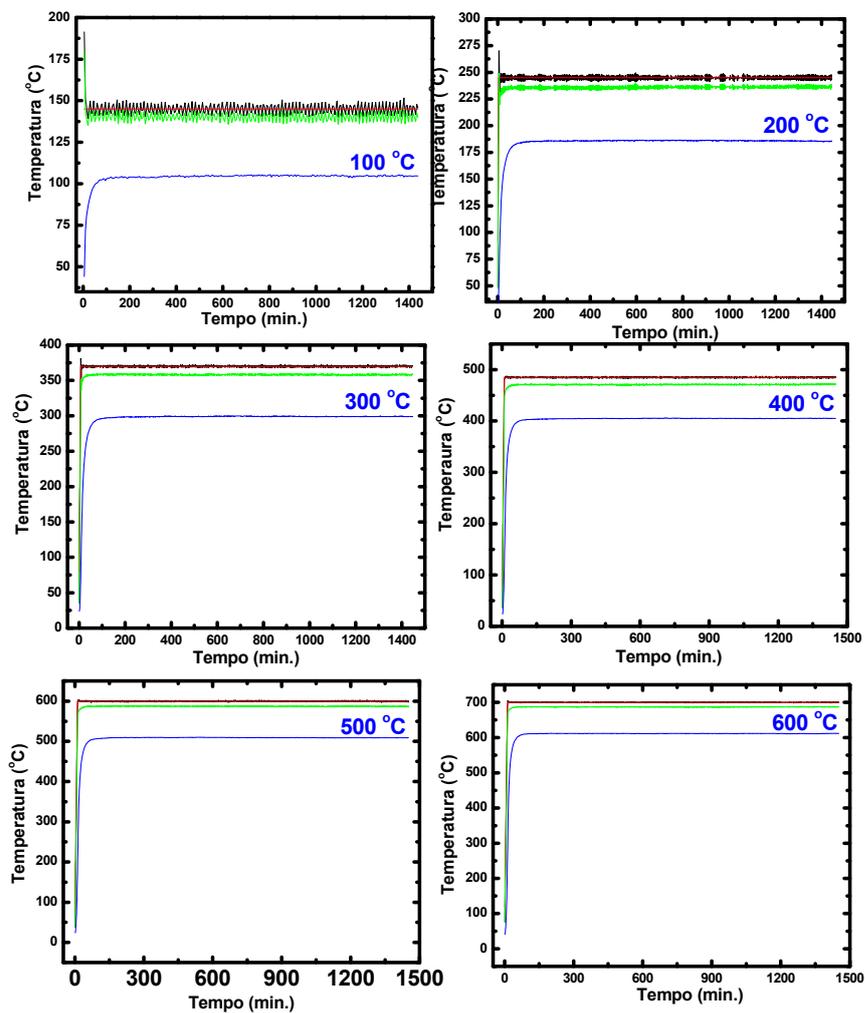


Figura 5- Gráficos de aquecimento da mini planta-piloto realizados de 100 °C a 600 °C (última temperatura) com taxa de aquecimento de 50 °C/min por 24h. T_f , T_s e T_{te} --- curva teórica.

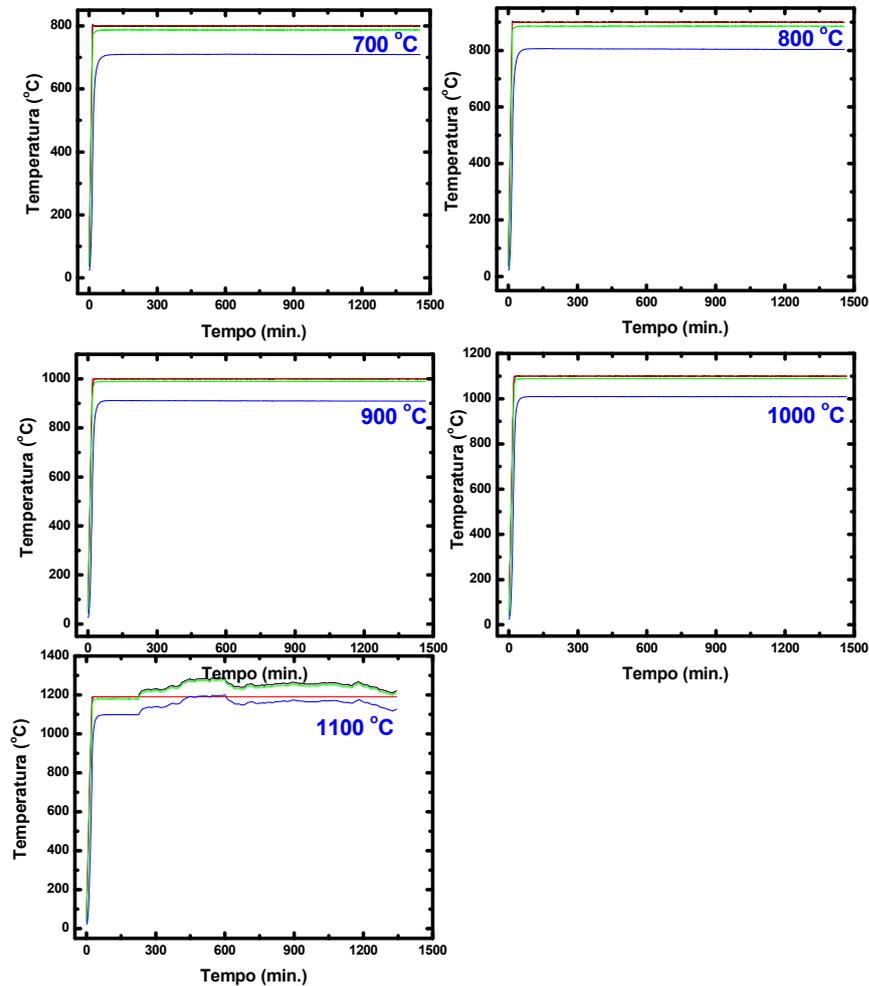


Figura 6- Gráficos de aquecimento da mini planta-piloto realizados de 700 °C a 1100 °C (temperatura final) com taxa de aquecimento de 50 °C/min por 24h. T_f , T_s e T_i e --- curva teórica.

Nos tratamentos térmicos (que serão chamados a partir de agora somente de **tt**) a 1100 °C verificou-se que as resistências não conseguiram manter a temperatura estável e, por isso, os experimentos foram programados somente até 1000 °C garantindo, assim, o bom funcionamento da mini planta-piloto.

Na Tabela 4 estão as relações das temperaturas sob as quais se deseja submeter as amostras em **tt** (medida por T_i) e as temperaturas que se deve programar para isso (medida por T_f).

A curva da Figura 7 também as relaciona.

Tabela 4 - Relações das temperaturas sob as quais se deseja submeter às amostras em t_t (medida por T_i) e as temperaturas que se deve programar para isso (medida por T_f)

Temperatura à qual se deseja submeter a amostra: medida por T_i ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura que deve ser programada a mini planta-piloto: medida por T_f ($^{\circ}\text{C}$)
100	145
200	245
300	370
400	485
500	585
600	685
700	785
800	895
900	990
1000	1090

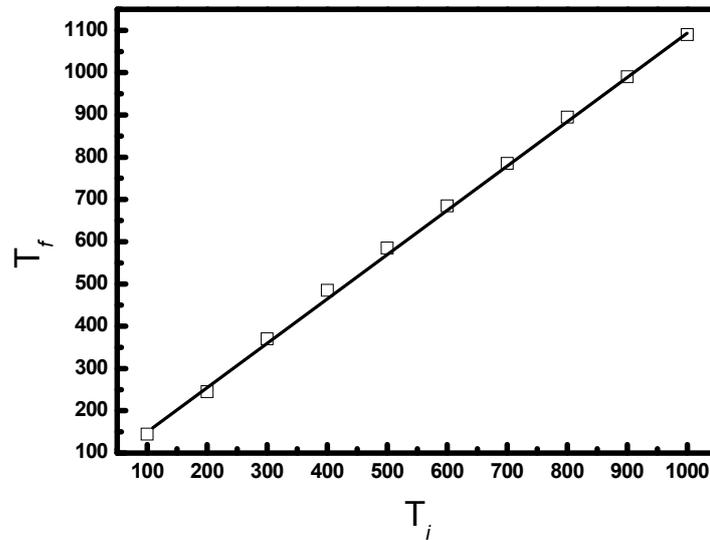


Figura 7- Relações das temperaturas sob as quais se deseja submeter as amostras em t_t (medida por T_i) e as temperaturas que se deve programar para isso (medida por T_f).

Para confirmar experimentalmente que o termopar T_i era o que media a temperatura real a que amostra seria submetida, tornou-se necessário a realização de medidas com algum metal puro e, portanto, com ponto de fusão (P.F.) bem definido em torno dos 1000 °C. Para isso selecionou-se o cobre (Cu) que apresenta uma temperatura de fusão no extremo superior das temperaturas a serem utilizadas (funde em 1083 °C).

No primeiro teste programou-se a temperatura do termopar T_i para 1083° C e no segundo esta temperatura foi programada para o termopar T_f . Esses testes foram realizados com taxa de aquecimento de 50 °C/min e as amostras foram submetidas às temperaturas desejadas por 2h.

No teste em que o termopar T_f foi programado para que T_i atingisse a temperatura de fusão do Cu (de acordo com as relações da Tabela 4 e Figura 6), a amostra deste metal oxidou e fundiu. A massa gerada pela oxidação foi de 1% em relação a massa inicial. Isto comprovou os fluxos de calor novamente.

Já no teste em que o termopar T_f foi programado para que ele atingisse a temperatura de fusão do Cu (e, portanto T_i uma temperatura menor), o metal somente oxidou e não fundiu. Neste caso, a massa gerada pela oxidação foi de 0,59% em relação à massa inicial.

Experiências posteriores fixando novas temperaturas para T_i , e ainda utilizando a fusão do Cu como critério, indicaram que as temperaturas programadas para T_f sempre eram maiores que 20 °C da temperatura de fusão do Cu (1083 °C).

Logo, em função disto considerou-se que as temperaturas programadas deveriam ser calculadas para que T_i atingisse a temperatura em que se desejava realizar o tt.

Após as etapas que envolveram as definições da resistência, cadinhos e funcionamento da planta-piloto ela estava pronta para ser utilizada. As fotos abaixo, nas Figuras 8 e 9 mostram a mini planta-piloto e um detalhe da manta cerâmica que suporta o cadinho. Além de tudo que foi relatado até agora à este equipamento a possibilidade de aplicação atmosfera gasosa com vazão controlada.



Figura 8- Vista geral da mini planta-piloto utilizada nos estudos.

Ao ser acionada eletronicamente a plataforma com o suporte do cadinho sobe e encaixa-se na região do forno circundada pelas resistências que foram mostradas na Figura 2.



Figura 9- Plataforma móbil com cadinho da mini planta-piloto.

4.2- Tratamentos térmicos realizados na mini planta-piloto do processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb de baterias Pb/H₂SO₄.

O processo pirometalúrgico de recuperação de Pb a partir da sucata de baterias Pb/H₂SO₄ ocorre até em torno de 1000 °C. Considerando isso, as transformações físicas e químicas do Pb e seus compostos presentes na sucata, PbO, PbO₂ e PbSO₄, assim como os dos reagentes extra sucata adicionados ao tipo de processo selecionado como objeto de estudo, cavaco de Fe, C e Na₂CO₃, foram estudados entre 100 °C e 1000 °C separadamente e, após, em misturas binárias e ternárias.

As etapas do trabalho foram então divididas e nomeadas da seguinte maneira;

4.2.1- Etapa 1 – Compostos Puros.

Nesta etapa foram estudadas as transformações físicas e químicas do Pb e seus compostos presentes na sucata, PbO, PbO₂ e PbSO₄, assim como as ocorridas com os reagentes extra sucata adicionados ao tipo de processo selecionado como objeto de estudo, cavaco de Fe, C e Na₂CO₃. Isso foi feito sempre com amostras de 0,500 g através de tt com duração de 24 h em 100 °C até 1000 °C em intervalos de 100° C e com taxa de aquecimento de 50 °C/min. Um intervalo tão extenso de tt foi aplicado para que toda a reação possível de cada composto ocorresse.

Esta parte do trabalho foi considerada de grande relevância e como base para as outras, já que foi muito importante identificar o comportamento de cada componente existente no processo industrial estudado separadamente ao ser submetido à temperaturas correspondentes às aplicadas em um forno industrial de produção de Pb secundário.

Antes e após os tt as amostras eram pesadas e assim foram obtidas as curvas de variação de massa versus a temperatura do tratamento térmico para todos os compostos.

Nos resultados desta tese estão discutidos separadamente somente os resultados desta etapa para os compostos de Pb. Os dados de variação de massa para os reagentes extra sucata foram utilizados nas discussões sobre as misturas tratadas termicamente.

4.2.2- Etapa 2 – Misturas Binárias.

A partir do início dos tt das misturas, as temperaturas utilizadas para os mesmos foram 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C mantendo a taxa de aquecimento de 50 °C/min e a massa total das amostras também era de 0,500g.

O aumento da diferença de temperatura entre os tt foi feita já que os resultados obtidos para os compostos separados geraram dados que proporcionaram que as conclusões no estudo das misturas fossem feitas através de um número menor de experimentos.

O PbO e PbSO₄ foram então tratados termicamente na presença de C e cavaco de Fe e em presença de cada um desses somando-se o Na₂CO₃ por 24 h em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C e com taxa de aquecimento de 50 °C/min. O PbO₂ foi estudado somente sozinho porque foi comprovado que, nas condições aplicadas, ele decompunha-se totalmente à PbO.

O percentual de cada componente das misturas foi calculado considerando as porcentagens de cada um em uma batelada comum de baterias a ser reprocessada. Uma típica sucata, formada a partir de baterias de Pb/H₂SO₄ descartadas, incluindo a caixa, separadores e outros componentes como o ácido contém aproximadamente 32% de Pb, 3% de PbO, 17% de PbO₂ e 36% de PbSO₄^[48]. Os valores de cavaco de Fe e C adicionados são no processo tomado como objeto de estudo em média, respectivamente, 12% e 4% em relação a massa total de sucata.

Isso gerou os seguintes valores;

43% de PbO: 57% de C

20% de PbO: 80% de cavaco de Fe

90% de PbSO₄: 10% de C

75% de PbSO₄: 25% de cavaco de Fe

4.2.3- Etapa 3 – Misturas Ternárias.

Às misturas binárias adicionou-se o Na₂CO₃. Os tt também foram feitos por 24 h em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C e com taxa de aquecimento de 50 °C/min. Considerando o mesmo raciocínio para as porcentagens, os seguintes valores foram aplicados;

33.3% de PbO: 22,2% de Na₂CO₃: 45% de C

18% de PbO: 12% de Na₂CO₃: 70% de cavaco de Fe

86% de PbSO₄: 9,5% de Na₂CO₃: 4.5% de C

72% de PbSO₄: 24% de Na₂CO₃: 4% de cavaco de Fe

4.3 - Técnicas utilizadas para as caracterizações.

O estudo das amostras desses compostos e misturas processados nas temperaturas descritas acima foi feito utilizando-se três ferramentas diferentes. A primeira e mais importante delas foi o ***estudo das variações de massa após os tratamentos térmicos aplicados***. Isso foi feito utilizando-se as curvas plotadas de variações percentuais de massa em relação à temperatura do tt aplicado ao composto ou mistura. Um exemplo, as curvas de variação de massa das misturas binárias, além de analisadas separadamente foram comparadas com as mesmas curvas dos dois compostos participantes obtidas quando estes foram tratados termicamente sozinhos. Assim estudou-se a influência que os reagentes extra sucatas adicionados ao forno exerciam uns sobre os outros.

Para essas operações foi muito importante que os cadinhos não sofressem nenhuma variação de massa para isso eles eram calcinados previamente por períodos de até 24 h na temperatura em que seriam utilizados até que apresentassem massa constante.

Após a observação dos estudos por variação de massa, eram realizados estudos por ***Espectroscopia Raman*** já que esta técnica permitia o estudo da amostra sem destacá-la do cadinho, o que não sempre foi possível. Para isso selecionou-se a linha 514,5nm de um laser de Argônio. Espectros Raman de cada composto sem nenhum tt foram também obtidos para serem utilizados como referência. Este método foi definido levando-se em consideração, especialmente, o fato da correlação pico a pico dos espectros constituir uma boa prova de identidade e visto ser muito pouco provável que dois compostos diferentes tenham o mesmo espectro Raman.

A terceira ferramenta utilizada neste trabalho foi a ***Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*** de sólidos. Ela possui o inconveniente de se necessitar que a amostra seja retirada do cadinho (o que não foi possível em casos em que a amostra fundiu após os tt). Para a utilização desta técnica, uma metodologia foi desenvolvida com o objetivo central de criarem-se estratégias para a obtenção de bons resultados (espectros). Isso envolveu um cuidado especial com o peso e espessura dos discos prensados formados por porcentagens determinadas de brometo de potássio (KBr) e amostra e dos discos de referência formados unicamente por esse sal que eram utilizados durante as análises.

Considerando a necessidade dessa forma de preparo das amostras, as espectroscopias de absorção no infravermelho foram feitas somente nas amostras daqueles tt onde, ao final, as amostras ainda apresentavam-se em pó.

Inicialmente os discos testados pesavam 0,150 mg no total. Aqueles que continham amostras eram formados por 97,5% do brometo e 2,5% dos outros compostos e os de referência por 100% de KBr. As análises eram realizadas na

faixa de frequência entre 200 – 4000 cm^{-1} via 64 scans aquisições com 6 ou 36 aquisições por minuto cada uma. Os resultados gerados foram considerados não satisfatórios em certos casos por três motivos. Em primeiro lugar a porcentagem dos compostos utilizados geraram discos muito opacos. Em segundo, a faixa de frequência selecionada provocou o aparecimento de oscilações em frequências mais baixas que prejudicaram a análise globalmente. E, finalmente, em terceiro, o número e velocidade de aquisições não extraíram espectros aceitáveis do equipamento utilizado.

Levando isso em consideração produziram-se discos constituídos por 98,5% do brometo e 1,5% dos outros compostos pesando 0,150 mg no total. Também selecionou-se uma nova faixa de frequência (350 – 2500 cm^{-1}) levando-se em conta as regiões mais importantes dos espectros já obtidos anteriormente e, além disso, o número de aquisições foi modificado para 64 aquisições com 20 aquisições por minuto.

Os resultados obtidos foram muito semelhantes aos dos discos que continham 2,5% dos compostos e, apesar de otimizados pela região selecionada, utilização de discos com essa porcentagem e peso também foi considerada não aceitável.

Por último, foram preparados e testados discos pesando 0,100 mg de KBr, que foi utilizado como referência, e também discos dos diferentes compostos agregados ao KBr, de forma que ao final as pastilhas eram constituídas por 99% do brometo e 1% dos outros compostos também com o mesmo peso. Os resultados obtidos na faixa entre 350 – 2500 cm^{-1} através de 64 aquisições com 20 aquisições por minuto foram os mais interessantes e, portanto, foram considerados razoáveis e utilizados nas análises desse estudo.

Após o estabelecimento dessa metodologia também, assim como no caso dos espectros Raman, espectros de referência também foram obtidos nas análises desse estudo. Novamente isso foi feito levando-se em consideração a correlação pico a pico dos espectros constituir uma boa prova de identidade.

Deve se assinalar que ambas técnicas espectroscópicas foram, na presente tese, utilizadas como métodos de caracterização qualitativos, e não em todas suas possibilidades, pois isso desviaria o estudo de seus objetivos.

4.3.1- Análise Química - quantificação do PbSO_4 na sucata.

Além das técnicas espectroscópicas, a análise química também foi utilizada para quantificar o PbSO_4 presente na sucata do processo tomado como objeto de estudo. Isso foi feito com o objetivo de se estabelecer as porcentagens das misturas a serem estudadas.

Este material é majoritariamente formado pelo PbSO_4 ^[48] e isso torna-se claro através das reações de descarga da bateria $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$. O cátodo^[49], ou

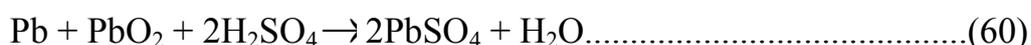
eletrodo positivo (placa positiva), é de dióxido de chumbo (PbO_2) o qual, durante a descarga da bateria, reage com o H_2SO_4 (presente na solução das baterias) para formar PbSO_4 e água de acordo com a reação 58:



O ânodo, ou eletrodo negativo (placa negativa), é feito de Pb esponjoso o qual, durante a descarga da bateria, reage com o íon sulfato (SO_4^{2-}) para formar PbSO_4 :



A reação total é chamada de reação do duplo sulfato:



O método analítico desenvolvido para a quantificação deste composto na sucata, além de ajudar na definição das amostras serem estudadas como já dito, teve como objetivo conhecer ainda mais o processo estudado e também, disponibilizar um método simples e barato para a aplicação dentro de uma rotina industrial já que, como veremos, é importante conhecer bem a composição da sucata para que os reagentes extra sucatas sejam adicionados nas quantidades corretas para uma menor geração de escória ao final do processo.

Para sua aplicação foram retiradas amostras de aproximadamente 200 g de cinco bateladas de sucata diferentes preparadas para a serem reprocessadas.

Elas foram misturadas entre si formando uma única. Na Figura 10 estão, em a e b, a amostra bruta total representativa e homogeneizada.

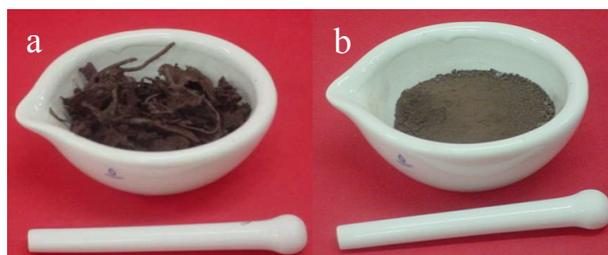


Figura 10 - a) Amostra de sucata bruta total representativa b) Amostras homogeneizadas.

Após a homogeneização da amostra utilizando almofariz e pistilo (os mesmos da Figura 10) a mesma foi solubilizada em ácido clorídrico (HCl) a $50\text{ }^\circ\text{C}$

e filtrada utilizando-se funil e papel de filtro para a retirada de partículas que não forma dissolvidas. O PbSO_4 é solúvel nesse ácido.

Em seguida adicionou-se à solução resultante outra de cloreto de bário BaCl_2 de 0.5 Molar (M). Uma reação de troca iônica gerava sulfato de bário (BaSO_4) que sofria precipitação.

A solução resultante era filtrada utilizando-se papel de filtro faixa azul e esse precipitado era lavado com água destilada morna. Dentro de um cadinho com tampa previamente calcinado e pesado o precipitado de BaSO_4 era seco em chama de Bico de Bunsen e calcinado em uma mufla até 800°C . Após o resfriamento pesa - se e calcula - se a massa de PbSO_4 .

5 - Resultados e Discussões

Este capítulo está dividido em três partes gerais. Em ***5.1 O PbO e suas reações em altas temperaturas*** e ***5.2O PbSO₄ e suas reações em altas temperaturas*** estão discutidos os resultados para o PbO e PbSO₄ respectivamente e suas misturas quando tratados termicamente em altas temperaturas. E, em ***5.3 O comportamento do PbO₂ em altas temperaturas*** já que seu comportamento em altas temperaturas só foi estudado separadamente

5.1- O PbO e suas reações em altas temperaturas.

5.1.1- O PbO em altas temperaturas.

Apesar do PbO ser o composto de menor percentual^[48] em massa da sucata, ele é descrito como o principal produto de reações ocorridas no processo pirometalúrgico de recuperação de Pb^[2, 4]. Considerando isso, a redução deste óxido à Pb metálico torna-se a reação ocorrida em maior volume dentro do processo.

Somente observando-se a curva de perda de massa das amostras de PbO tratadas termicamente de 100 °C a 1000 °C a cada 100 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min por 24 h (Figura 11) muitas conclusões já puderam ser tiradas sobre o comportamento e as transformações sofridas deste óxido quando tratado termicamente.

Uma perda de massa inicial foi atribuída à saída de água da amostra e o intervalo de temperatura em que ocorreu a fusão do PbO, nas condições aplicadas nestes experimentos, está apontado na Figura 11 por T_{fusão}.

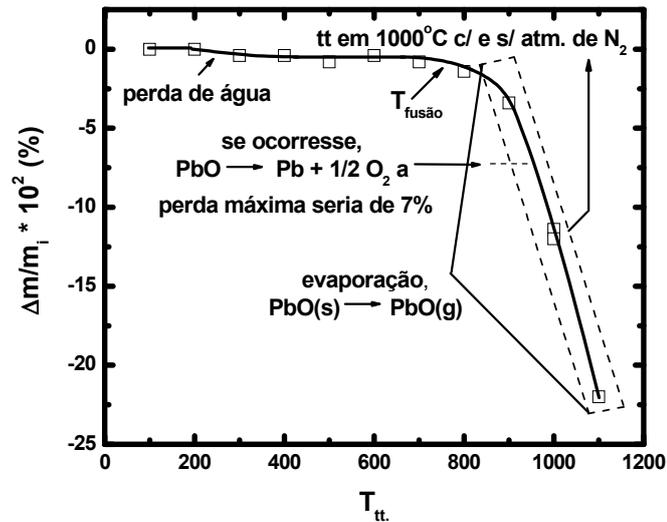


Figura 11- Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500 g de PbO processadas por 24 h de 100 a 1100 °C.

Considerando que, se ocorresse somente a decomposição à Pb a perda de massa seria de no máximo 7%, como apontado na curva da Figura 11, cogitou-se que poderiam acontecer duas hipóteses; a evaporação do PbO após a fusão e a evaporação do Pb gerado. Para a verificação experimental delas as amostras tratadas em 1000 °C e 1100 °C foram observadas com maior atenção, por serem as mais altas do intervalo em que ocorreu a acentuada perda de massa.

Para o caso da evaporação direta do PbO dois fatos experimentais contribuíram para a sua confirmação. O primeiro foi que, no caso das amostras tratadas em 1000 °C, o cadinho ficou coberto pela amostra fundida (Figura 12a) ao final dos tratamentos, contudo em 1100 °C o mesmo apresentou-se quase limpo, fato que se atribuiu à evaporação do óxido (Figura 12b).

Vale já citar neste momento que o tratamento em 1100 °C foi unicamente realizado com o PbO em todo o estudo e isso foi feito porque testes preliminares utilizando-se um forno tipo mufla já apontavam que fosse possível a evaporação deste óxido em altas temperaturas.

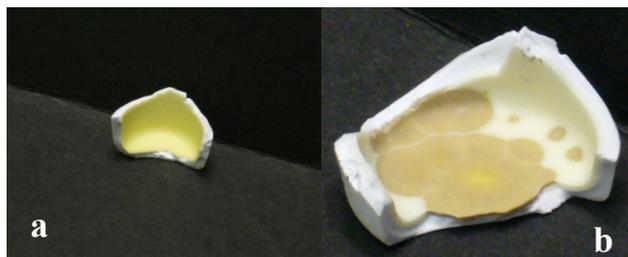


Figura 12- Amostras de 0,500g de PbO após processamento por 24 h em a) 1000 °C e b) 1100 °C.

O segundo fato experimental que comprovou a evaporação do PbO foi a presença de resíduos vermelho-alaranjados no suporte do cadinho no forno após os tt realizados com o óxido em 1100 °C. Eles foram já inicialmente apontados como partículas condensadas de PbO que teria se vaporizado (foto Figura 13). Para a confirmação disso realizou-se o mesmo tt com aplicação de fluxo gasoso de nitrogênio (N_2) (vazão de 100 mL/min) deixando a saída de gás da planta-piloto aberta. Isso faria com que o fluxo gasoso arrastasse o vapor de PbO impedindo a sua condensação.

Ao final deste teste verificou-se que o suporte permaneceu limpo e pôde-se confirmar que os resíduos vermelho-alaranjados eram de fato provenientes do vapor de PbO condensado que, neste caso, foi arrastado pelo fluxo de N_2 .



Figura 13- Resíduos vermelho-alaranjados do PbO depositados no suporte da mini planta-piloto após processamento térmico deste óxido em 1100° C por 24 h sem a passagem de gás na câmara da mini planta-piloto.

Agora, tratando-se da segunda proposta, a evaporação do Pb gerado pela decomposição do PbO, alguns testes para a verificação do comportamento

deste metal puro quando tratado termicamente foram observados. Amostras de aproximadamente 0,500 g de Pb foram tratadas termicamente em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C por 24 h. Através da curva de variação de massa obtida já pode-se ver que este metal, nas condições aplicadas neste estudo, converte-se totalmente à PbO em 800 °C, o que é revelado pelo aumento percentual de massa de 7,7% (Figura 14). Nas temperaturas mais altas as amostras perdem massa por evaporação do óxido gerado, fato que já foi confirmado acima.

As fotos de amostras de Pb antes de qualquer tt e após o tt em 800° C estão na Figura 15e confirmam o que o Pb converteu-se totalmente em PbO já nesta temperatura.

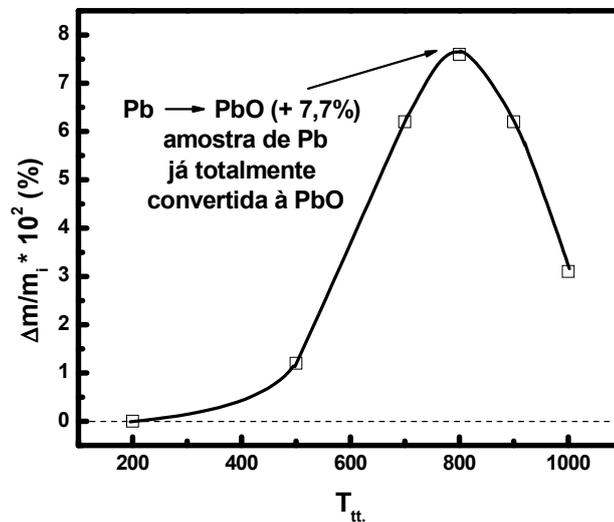


Figura 14- Curva de variação percentual de amostras de Pb tratadas por 24 h em 200 °C, 500 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

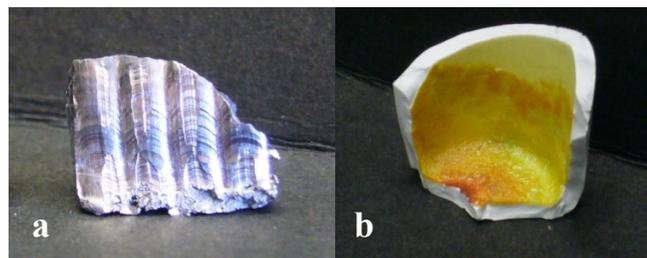


Figura 15 - Amostras de aproximadamente 0,500g de a) Pb antes de qualquer tratamento térmico e b) após tt por 24 h em 800 °C.

A partir disso já era possível concluir que, nessas condições, o Pb metálico possivelmente formado pela decomposição do PbO se oxidaria e não evaporaria. Contudo, para complementar as análises feitas dos dados de variação de

massa, uma espectroscopia Raman foi realizada com a amostra de Pb tratada termicamente em 800° C.

Como se vê na Figura 16 ele apresentou picos em até regiões próximas de 300 cm⁻¹ e, como será discutido a seguir, isso realmente caracteriza a presença do PbO (Figura 18).

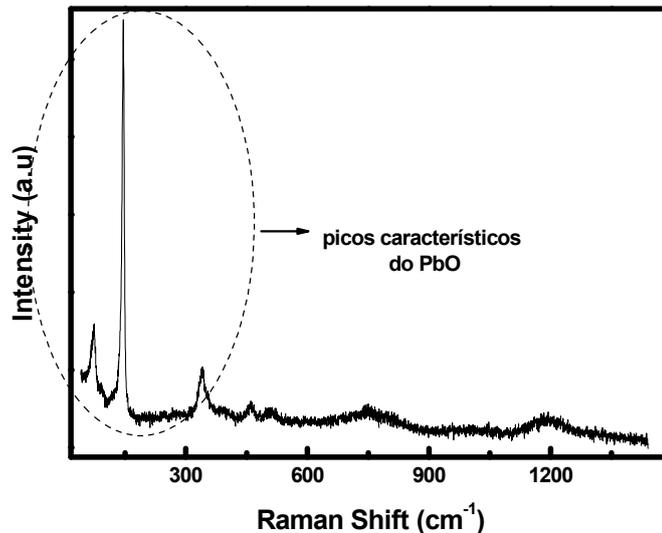


Figura 16 - Espectros Raman de amostras de Pb após processamento por 24 h em 800 °C.

Continuando na verificação na possibilidade de evaporação do Pb, utilizando-se a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 12) calculou-se a temperatura na qual este metal se evaporaria em pressão de 1 atm. Sendo esta 1931 °C descartou-se essa possibilidade. Este resultado está mostrado no gráfico da Figura 17.

$$\ln P_v = -\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + C \dots\dots\dots \text{equação 12}$$

onde, P_v é a pressão de vapor do Pb; L é a entalpia de vaporização do Pb (supondo não ser dependente da temperatura no intervalo analisado) e C é uma constante de integração.

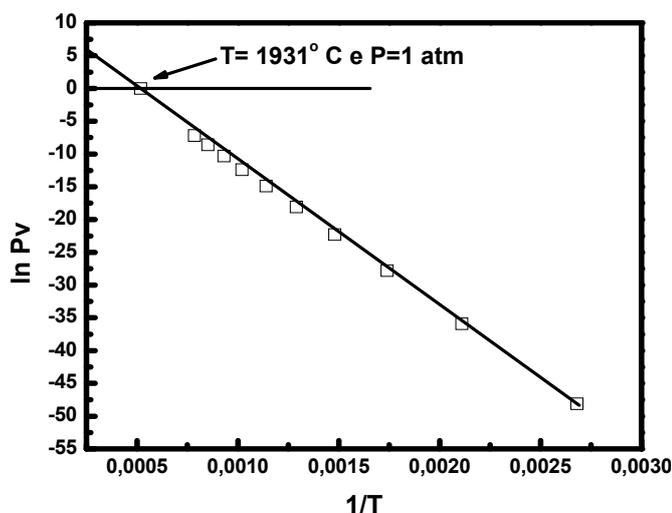


Figura 17- Curva $\ln P_v$ versus $1/T$.

Com isso confirmou-se a evaporação do PbO e excluiu-se a possibilidade da evaporação do Pb que pudesse ser gerado pela decomposição do mesmo.

Voltando agora para as discussões dos resultados obtidos para as amostras de PbO tratadas termicamente contudo, partindo para as caracterizações por espectroscopias.

Através dos espectros Raman das amostras de PbO (Figura 18) vê-se que os picos característicos do óxido, ocorridos até aproximadamente 300 cm^{-1} , e que foram verificados através de uma amostra sem tt, estão presentes até nas amostras tratadas em 700 °C . Esses resultados são coerentes com os de variação de massa apresentados na Figura 11, os quais indicaram que nada ocorre com este composto até essa temperatura.

Além disso, diferentes partes das amostras analisadas na última temperatura deste intervalo, no caso 700 °C , mostraram que, quando resfriado após o tt nesta temperatura, a amostra de PbO pode ter se tornado mais amorfa em algumas regiões e os seus picos característicos apresentaram-se mais alargados e deslocados para intervalos menores.

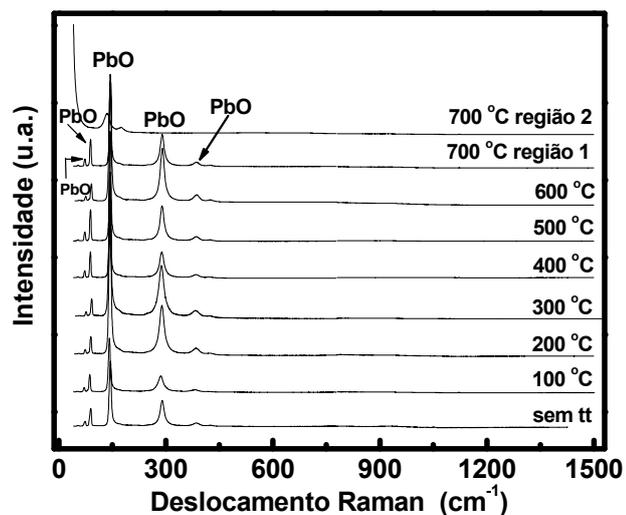


Figura 18- Espectros Raman de amostras de PbO processadas por 24 h. de 100 a 700 °C.

Os espectros obtidos através das amostras tratadas nas temperaturas mais altas, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C, mostram que os picos abaixo de 300 cm⁻¹ tornaram-se ainda mais largos e podem ter se reunido em um só (Figura 19).

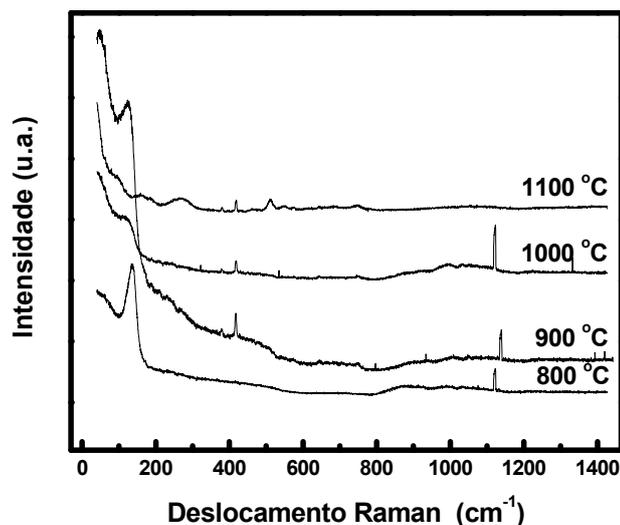


Figura 19- Espectros Raman de amostras de PbO tratadas por 24 h em 800, 900, 1000 e 1100 °C.

Nos resultados posteriores, a serem apresentados e discutidos, incluindo também aqueles com o PbSO_4 , esses espectros obtidos tornaram-se muito importantes para o estudo das reações ocorridas em altas temperaturas para a produção de Pb secundário. Isso ocorreu porque eles somente foram obtidos através do PbO tratados em altas temperaturas e, portanto, apontam fortemente para a presença deste composto nos produtos finais.

Os espectros de FTIR, obtidos somente para os tratamentos até 700 °C, foram coerentes com a constatação de que até essa temperatura somente havia PbO nos cadinhos dado que apresentam muito boa regularidade no que refere-se aos picos indicados na Figura 20 pelas linhas tracejadas.

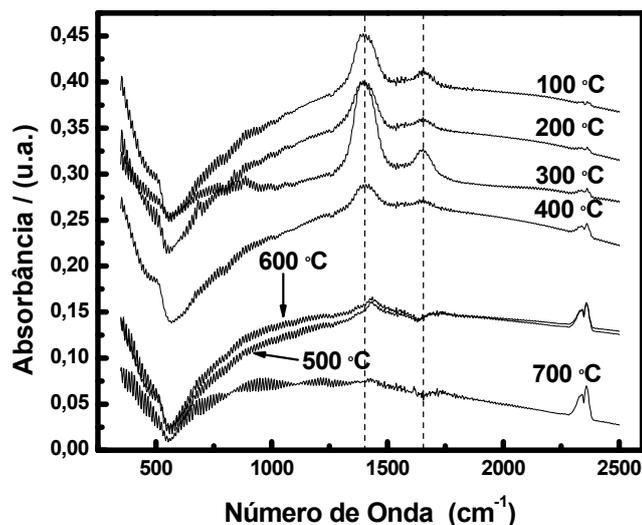


Figura 20- Espectros de Absorção no Infravermelho de amostras de PbO tratadas por 24 h de 100 a 700 °C.

Portanto, para concluir, o PbO quando tratado termicamente em altas temperaturas sob as condições apresentadas aqui se funde e evapora.

5.1.2- A mistura 43%PbO/57%C em altas temperaturas.

A geração de Pb secundário a partir da redução do PbO, tanto aquele presente na sucata de baterias Pb/H₂SO₄ como o resultante de algumas reações de redução ocorridas no processo metalúrgico de recuperação de Pb, sempre foi atribuída à atmosfera redutora gerada pela adição de C aos fornos metalúrgicos^[2-4]. Devido à esse fato, as interações e reações entre esses dois compostos foi investigada utilizando-se o mesmo método aplicado para o PbO quando estudado sozinho.

Como citado em 5.1.1, o PbO constitui 3% da sucata^[48]. Tendo isso em conta, o percentual da mistura PbO/C foi calculado considerando-se que, 4% em massa de C é adicionado sobre a massa total de sucata. A mistura então era sempre constituída de 43% PbO/57%C.

Tomando a curva de perda de massa das misturas 43% PbO/57%C tratadas termicamente de 100 °C a 1000 °C a cada 100 °C e com taxa de aquecimento de 50 °C/min por 24 h (Figura 21) observou-se que, nos tratamentos a 500 °C as misturas perderam exatamente a massa total de C sob as formas dos gases CO/CO₂. Através de fotos das misturas tratadas a 200 °C e a 500 °C (Figura 22) é possível confirmar isso, pois a primeira apresentou-se preta e a segunda, por conter somente PbO, é amarela, cor que caracteriza este óxido.

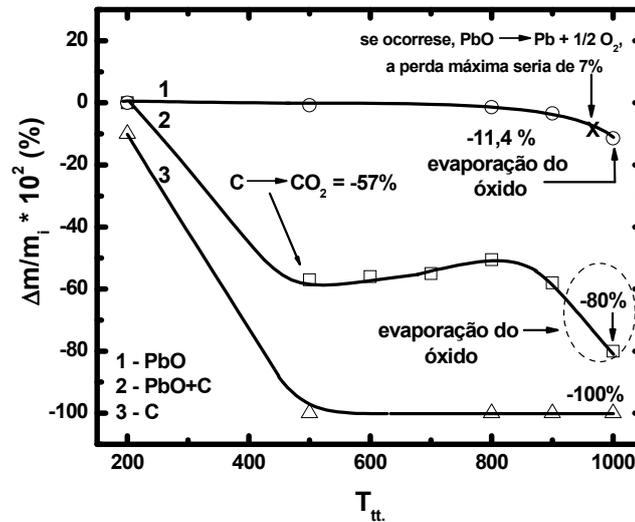


Figura 21- Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500g formadas por 1) 100% de PbO, 2) 43% PbO/57%C, e 3) 100% de C tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.

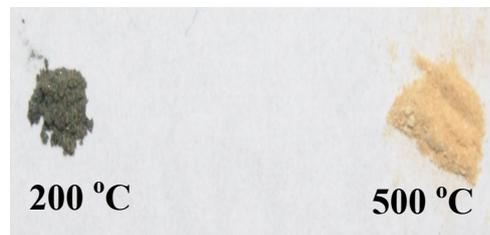


Figura 22- Amostras de mistura de 0,500g formadas por 43% de PbO e 57% de C tratadas termicamente por 24 h em 200 °C e 500 °C.

Logo após esses tratamentos, naqueles realizados nas temperaturas superiores seguintes, após 500 °C e até 800 °C, as amostras sofreram um aumento de massa de aproximadamente 4 a 5%. Tal elevação pode dever-se ao fato de uma reação superficial da mistura gasosa CO/CO_2 com o PbO formar pequena massa de Pb metálico que, em sequência, se oxidaria superficialmente gerando o aumento de massa. Essa formação teria levado a um aumento da taxa de evaporação do PbO, a qual ocorreria porque, ao ser formado desta maneira, ele só estaria presente em mais altas temperaturas. Isso pode ser afirmado já que a perda de massa se revelou bem maior neste caso do que quando o PbO é tratado sozinho, como apontado nas curvas 1 e 2 da Figura 21.

Devido a importância desta reação, além dos trabalhos feitos utilizando-se a planta-piloto, dois tipos de testes diferentes foram realizados para

esta etapa do estudo utilizando-se uma planta-piloto industrial na recicladora de Pb *Tamarana Metais*.

O primeiro constituiu no tratamento térmico desta mistura por 4h e o segundo foi feito somente com o PbO pelo mesmo tempo. Este tempo foi escolhido por se tratar de uma média daqueles utilizados para o reprocessamento de carga de sucata nesta empresa.

Na planta piloto industrial já havia uma atmosfera redutora pela combustão dos gases utilizados para a chama e o que se verificou foi a ocorrência da formação de Pb livre com um rendimento da ordem de 100% em ambos os testes, negligenciando-se uma pequena perda possivelmente devido à evaporação do PbO.

O fato de ocorrer a formação do metal ao final dos dois tipos de testes industriais, com e sem a presença de C, aponta à confirmação de que a atmosfera redutora gerada pelo C, no caso da mini planta-piloto, atua sobre o PbO reduzindo-o à Pb metálico. Isso pode ser dito por que nela não há a presença de chama redutora, então a única responsável pela redução seria a atmosfera gerada pelo C.

Com isso, nos distintos sistemas, mini planta-piloto e planta-piloto industrial, as “condições redutoras” das atmosferas são razoavelmente diferentes e isso acaba alterando os produtos finais que são, respectivamente, PbO e Pb.

A partir disso concluiu-se que, dependendo da capacidade redutora da atmosfera do forno, o PbO pode passar total, parcial ou em quantidades não detectáveis a Pb. Na Figura 23 estão a balança e cadinho utilizados nestes testes, a planta piloto industrial e uma das amostras de Pb obtida nos mesmos.

Estes resultados experimentais chamam bastante atenção para a necessidade de bons detectores das capacidades redutoras presentes nos fornos de recuperação de Pb.



Figura 23- Balança e cadinho, planta piloto industrial e amostra de Pb metálico típica obtida nos testes industriais.

Como dito no tópico anterior (5.1.1) sobre o PbO, os espectros Raman obtidos através das amostras deste óxido tratados termicamente em altas temperaturas mostraram ser caracterizados por picos alargados localizados abaixo

de 300 cm^{-1} (Figura 19). No caso dos produtos obtidos a partir dos tratamentos térmicos na mini planta-piloto da mistura PbO/C em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ estes picos se repetiram (Figura 24) e isso confirmou que de fato, no caso dela, o produto final obtido é somente PbO.

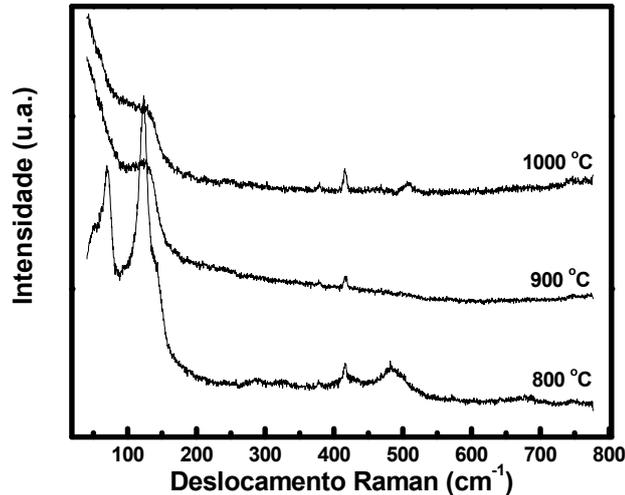


Figura 24- Espectroscopia Raman de amostras de amostras formadas por 43% de PbO e 57% de C processadas por 24 h em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Em conclusão, o PbO em presença de C quando tratado termicamente na mini planta-piloto nas porcentagens 43% de PbO e 57% de C, sob as condições de taxa de aquecimento aplicadas neste estudo, sofre redução à Pb metálico. Este metal gerado sofre novamente oxidação aumentando a evaporação do PbO por apresentar-se em temperaturas mais altas.

5.1.3 - A mistura 33,3%PbO/22,2%Na₂CO₃/45%C em altas temperaturas.

Assim como a mistura PbO/C teve os seus percentuais calculados levando-se em consideração as quantidades de PbO presente na sucata (3%) e os 4% em massa de C adicionados, neste caso o percentual de 2% em massa de Na₂CO₃ presente no reprocessamento das cargas de sucatas de baterias Pb/H₂SO₄ também foi considerado nos cálculos e, então, a mistura ficou sendo constituída por 33,3%PbO/22,2%Na₂CO₃/45%C.

Tomando a curva de perda de massa das misturas PbO/Na₂CO₃/C tratadas termicamente de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cada $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com taxa de aquecimento de $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por 24 h (Figura 25) observou-se que, nos tratamentos a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ as misturas perderam exatamente a massa total de C exatamente como o ocorrido com a mistura PbO/C.

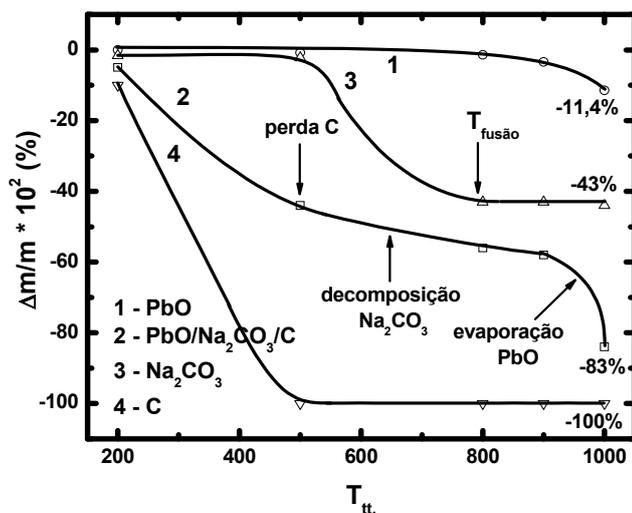


Figura 25- Curva de variação percentual de massa de amostras formadas por 1) 100% de PbO 2) 33,3% de PbO, 22,2% de Na₂CO₃ e 45% de C, 3) 100% de Na₂CO₃ e 4) 100% de C tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.

Fotos das misturas tratadas termicamente a 200 °C e a 500 °C (Figura 26) confirmam isso já que a primeira apresentou-se preta e a segunda, por conter somente PbO e Na₂CO₃, é amarela cor que caracteriza o óxido.



Figura 26- Amostras de mistura de 0,500g formadas por 33,3% de PbO, 22,2% de Na₂CO₃ e 45% de C tratadas termicamente por 24 h em 200 °C e 500 °C.

Para confirmar experimentalmente que além do C o carbonato também não interagiu com o PbO de nenhuma forma até o tt desta mistura em 500° C, medidas de FTIR das amostras tratadas termicamente nesta temperatura foram obtidas. Um espectro típico desta mistura após o tratamento esta apresentado na Figura 27. Nele pode-se verificar que o Na₂CO₃ permanece intacto através da comparação com o espectro obtido de uma amostra de carbonato sem nenhum tt. O pico do PbO não se observa neste espectro pois esta recoberto pelos pico principal do carbonato.

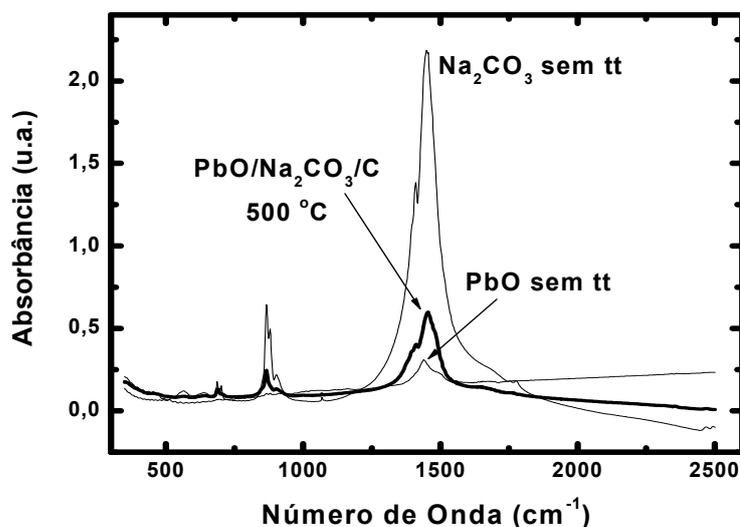


Figura 27- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostra de PbO e Na₂CO₃ sem processamento térmico e de amostras de formadas por 33,3% de PbO, 22,2% de Na₂CO₃ e 45% de C tratada por 24 h em 500 °C.

Partindo agora para as misturas tratadas em temperaturas mais altas, na Figura 28-a observa-se que a amostra da mistura tratada em 800 °C apresenta partículas com coloração avermelhada (PbO) mas também partículas brancas (Na₂CO₃), ambas não fundidas, mas sim agregadas. Ao contrário, quando as amostras foram tratadas em 900 °C (foto b) se observa que ocorreu a fusão, pois o material avançou pelas paredes do cadinho. Finalmente, no caso de 1000 °C (foto c) as amostras evaporaram, o que pode ser afirmado pelo sumiço da coloração amarela. Considerando isso, o atraso da fusão do PbO pode ter retardado a evaporação, já que se verificou (em 5.1.1) que, nestas condições e com o tamanho de partícula apresentado (ANEXO A), este óxido surge fundido já a partir dos tt de 800 °C.

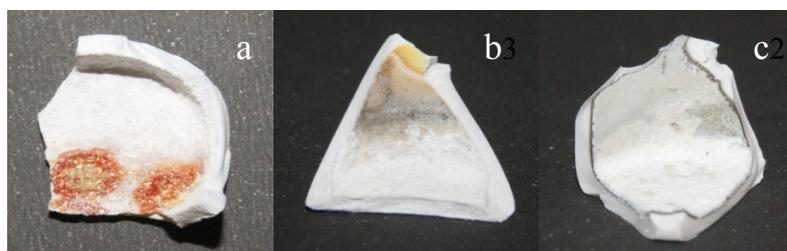


Figura 28- Amostras de misturas de 0,500g formadas por 33.3% de PbO, 22,2% de Na₂CO₃ e 45% de C tratadas independentemente 24h em a) 800 °C, b) 900 °C e c) 1000 °C.

Por outro lado, as medidas de espectroscopia Raman (Figura 29) dessas misturas revelaram que, ao chegar às altas temperaturas (900 e 1000 °C), o PbO e o remanescente da decomposição do Na_2CO_3 devem ter reagido, dado que não ocorre a presença dos picos referentes ao PbO nos espectros Raman obtidos como quando o óxido é tratado termicamente nessas temperaturas (Figura 19). O material resultante desta reação constituiu os 17% de massa final.

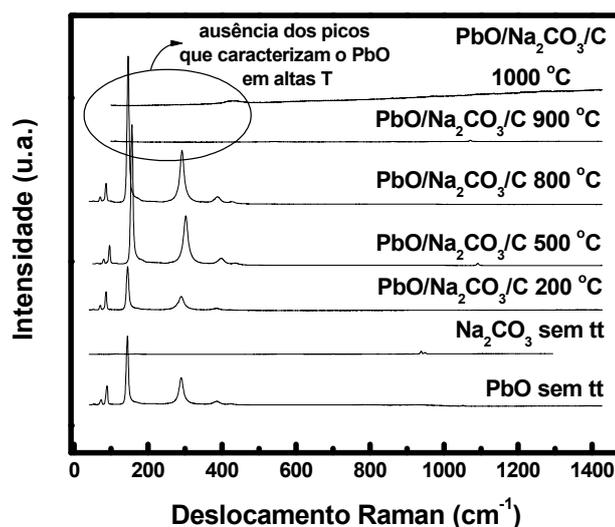


Figura 29- Espectroscopia Raman de amostras de, PbO e Na_2CO_3 sem tt e amostras formadas por 33,3% de PbO, 22,2% de Na_2CO_3 e 45% de C tratadas por 24 h. em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

Em conclusão, a presença de Na_2CO_3 na mistura PbO/C não parece ter favorecido a redução à Pb metálico mas sim somente a evaporação do PbO ou do composto formado entre a reação de fundido com o produto da decomposição do carbonato.

5.1.4 - A mistura 20%PbO/80%cavaco de Fe em altas temperaturas.

Nunca foi descrita na literatura uma possível reação entre o cavaco de Fe adicionado ao processo de recuperação de Pb e o PbO contido na sucata. Porém, como o objetivo do presente trabalho é estudar todas as possíveis reações sólido/líquido e sólido/gás ocorridas com PbO, além do PbSO_4 presentes na sucata de baterias Pb/ H_2SO_4 , ela foi investigada utilizando-se o mesmo método aplicado até agora, os tratamentos térmicos na mini planta-piloto.

Utilizando-se o mesmo raciocínio para o cálculo das porcentagens em massa das misturas descritas até agora e, por isso levando-se em conta o fato do PbO constituir 3% da sucata^[48] e o percentual de cavaco de Fe adicionado, 12%.

As curvas das variações de massas resultantes dos tt sofridos por diferentes amostras desta mistura estão apresentadas na Figura 30 (curva 2). Devido ao fato de não ter sido verificado perda de massa, a qual seria atribuída a evaporação do PbO, pôde-se propor que o cavaco de Fe, ao oxidar-se, reteria parte do PbO. Isto seria facilitado considerando-se o fato de que, estando o PbO fundido acima de 800° C a reação entre os óxidos de Fe e o mesmo seria facilitada.

O aumento de massa no tratamento térmico a 1000 °C só poderia ser explicado por uma maior oxidação do Fe.

A perda de massa de -4% em baixas temperaturas no caso do cavaco de Fe tratado sozinho (curva 3) refere-se à saída do C presente neste material. Uma análise por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido demonstrou que essa é exatamente a porcentagem de C neste material. Os resultados estão na Tabela 5.

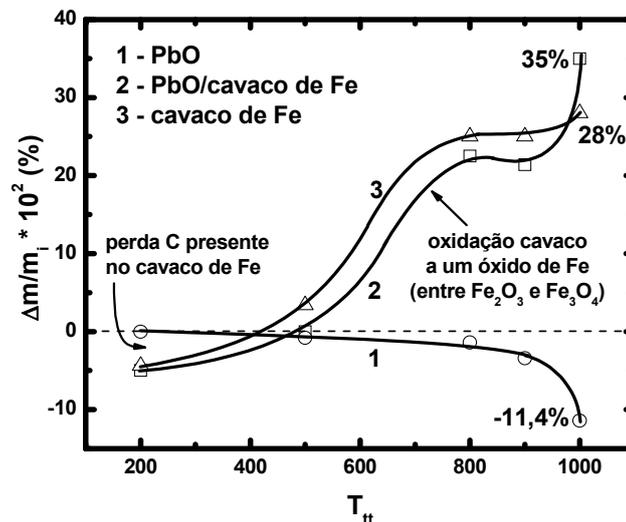


Figura 30- Curva de variação percentual de massa de amostras formadas por **1)** 100% de PbO, **2)** 20% de PbO e 80% de cavaco de Fe, e **3)** 100% de cavaco Fe tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.

Tabela 5- Resultados da Análise por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido do cavaco de Fe.

Elemento	% em massa
C	4,01
Sr	0,22
Cr	0,03
Cu	0,04
Mn	0,33
Pb	0,57
Si	1,94
Sn	0,02
Fe	92,84

As Figuras 31 e 32, as quais contêm respectivamente os espectros Raman e FTIR das misturas PbO/cavaco de Fe tratadas termicamente em 200 °C e 500 °C, mostram que, até 500 °C, como devia se esperar, o PbO não sofre nenhuma alteração devido a presença do cavaco de Fe. Como observado através da curva 2 na Figura 30, o cavaco de Fe nesta temperatura praticamente não oxidou-se ainda.

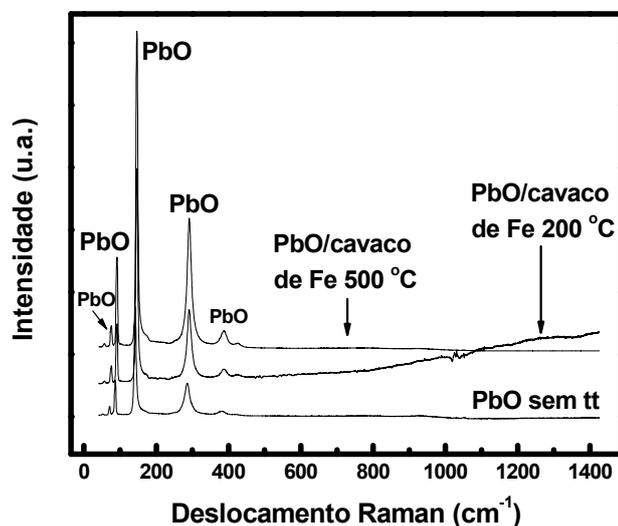


Figura 31- Espectroscopia Raman de amostras de, PbO sem tratamento térmico e de amostras formadas por 20% de PbO e 80% de cavaco de Fe tratadas por 24 h. em 200 °C e 500 °C.

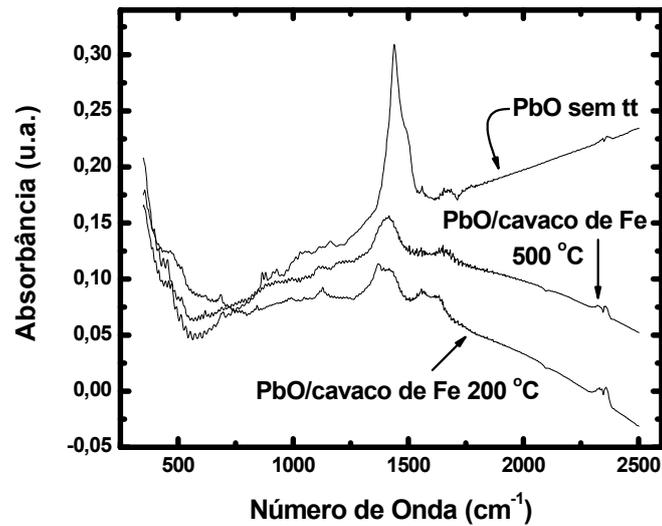


Figura 32- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostra de PbO sem tratamento térmico e de amostras de formadas por 20% de PbO e 80% de cavaco Fe tratadas por 24 h em 200 °C e 500 °C.

Na Figura 33 estão os espectros Raman obtidos das amostras das misturas PbO/Fe tratadas termicamente em altas temperaturas (800 °C, 900 °C e 1000 °C) e de uma amostra de Fe₂O₃ puro para ser utilizada para comparação com um padrão.

Já com uma análise simples, foi possível concluir que o produto final não era PbO. Isso pôde ser feito já que estes espectros não coincidem com aqueles obtidos para as amostras de PbO (Figura 19) e da mistura PbO/C (Figura 24) também tratadas termicamente nas mesmas temperaturas e sob as mesmas condições de capacidade redutora. Lembrando que, para ambos os casos citados o produto final foi o próprio PbO.

Além disso, pôde verificar-se que o cavaco de Fe não se oxidou somente à Fe₂O₃, pois os espectros apresentam diferentes picos.

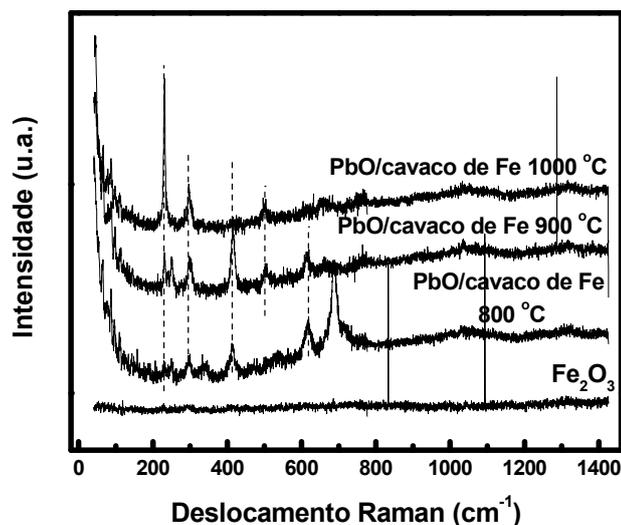


Figura 33- Espectroscopia Raman de amostras de, Fe_2O_3 sem tratamento térmico e amostras formadas por 20% de PbO e 80% de Fe tratadas por 24 h. em 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

Por fim, a foto na Figura 34 de uma amostra da mistura PbO/Fe após tratamento térmico em 800 °C e do cadinho utilizado para o procedimento revela que realmente houve a reação entre o PbO fundido e os óxidos gerados pelo cavaco de Fe. Isso pode ser atestado pela formação de um bloco com as partículas de cavaco de Fe, o que não havia antes do tratamento térmico. Além disso, o PbO fundido não ficou preso às paredes do recipiente como quando é tratado nessa temperatura sozinho.

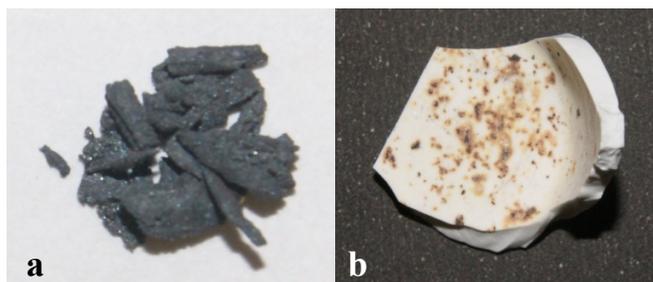


Figura 34 - A) Amostra de mistura de 0,500g por 20% de PbO e 80% de Fe tratada em 800 °C por 24h B) Cadinho onde foi tratada.

Tais fatos experimentais somados corroboram com a proposta feita a partir das curvas de variação de massa (Figura 30) de que o PbO fundido reage com os óxidos de Fe formados e isso impede a evaporação do mesmo. É importante frisar que, nesta zona de temperatura o cavaco de Fe já estava oxidado e o fato do PbO já estar fundido facilitaria a reação entre os óxidos de Fe e o de chumbo.

Em conclusão, o PbO fundido em presença de cavaco de Fe têm sua evaporação eliminada pela reação do PbO fundido com os óxidos de Fe gerados

5.1.5 - A mistura 18%PbO/12%Na₂CO₃/70%Fe em altas temperaturas.

A mistura PbO/Fe também foi estudada em presença do Na₂CO₃ utilizando-se a mini planta-piloto.

As porcentagens em massa da mistura foram calculadas considerando os 3% de PbO na sucata e o percentuais 12% e 2% de cavaco de Fe e a Na₂CO₃ respectivamente adicionados em relação a massa total de sucata a ser reprocessada. As curvas das variações de massas resultantes dos tratamentos térmicos sofridos por diferentes amostras desta mistura estão apresentadas na Figura 35 (curva 2). Em baixas temperaturas, até aproximadamente 770 °C pode-se afirmar que ocorrem, independentemente, a oxidação do cavaco de Fe à óxidos de Fe (II e III) e a decomposição do carbonato.

Já em altas temperaturas, em presença de carbonato, os óxidos de ferro não parecem reagir com o PbO fundido, como na mistura PbO/cavaco de Fe, pois há a evaporação do PbO (como indicado na Figura 35).

Mesmo não sendo o objetivo da presente tese, isso se explicaria pelo fato de poder haver alguma reação entre o produto da fusão do Na₂CO₃ (óxido de sódio, Na₂O) e os óxidos de Fe gerados do cavaco de Fe formando um sal de ferrato e/ou ferrito de sódio, o que eliminaria a possibilidade da formação de plumbito de Fe (II/III)

As fotos da Figura 36 parecem confirmar estas considerações. Nelas aparecem as misturas PbO/Na₂CO₃/cavaco de Fe tratadas por 24 h em; **a)** 500 °C, **b)** a 800°C e **c)** o cadinho em que a amostra da mistura de 800 °C foi tratada. Tem-se que a mistura, após o tt na menor temperatura, ainda pareceu particulada e, após o de maior temperatura formou-se um bloco com as partículas de cavaco de Fe esbranquiçadas. É interessante notar que no cadinho mostrado em **c** é possível ver traços de PbO (amarelo) embaixo de resíduos dos compostos formados pela reação entre o cavaco de Fe e Na₂CO₃.

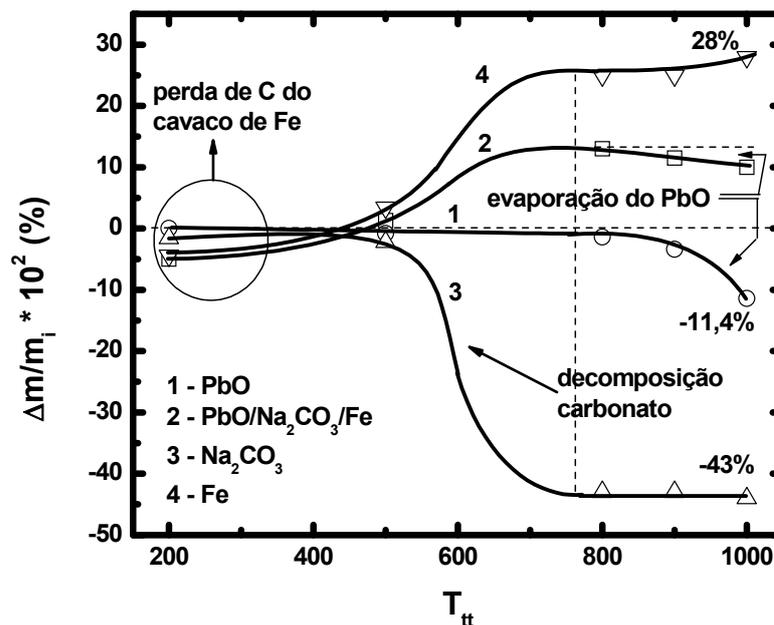


Figura 35- Curva de variação percentual de massa de amostras formadas por 1) 100% de PbO 2) 18% de PbO, 12% de Na₂CO₃ e 70% de Fe, 3) 100% de Na₂CO₃ e 4) 100% de Fe processadas por 24 h de 100 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.

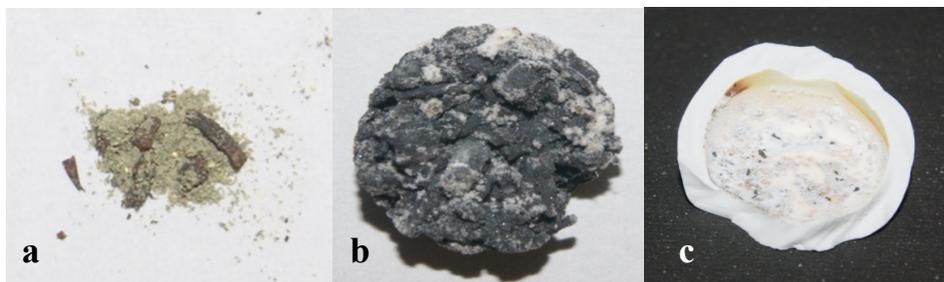


Figura 36- Amostras de misturas de 0,500g formadas por 18% de PbO, 12% de Na₂CO₃ e 70% de cavaco de Fe tratadas termicamente por 24 h em; a) 500 °C, b) a 800 °C e c) o cadinho em que a amostra da mistura de 800 °C foi tratada.

Os espectros Raman de amostras destas misturas tratadas em 200 °C e 500 °C (Figura 37) mostra claramente que ainda ocorre a presença do PbO nessas temperaturas.

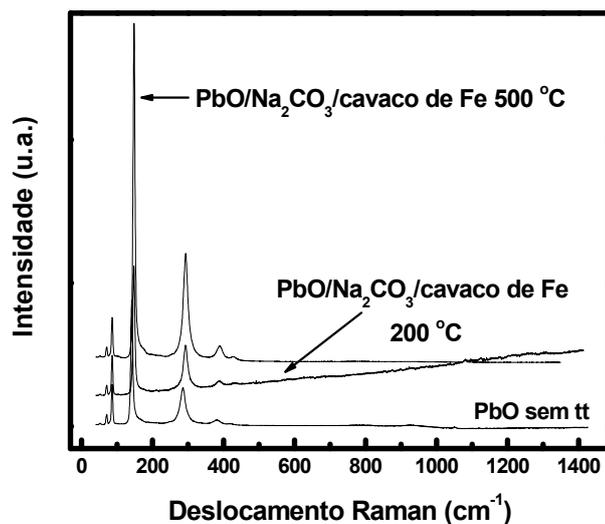


Figura 37- Espectroscopia Raman de amostras de, PbO sem tratamento térmico e amostras formadas 18% de PbO, 12% de Na₂CO₃ e 70% de Fe tratadas por 24 h. em 200 °C e 500 °C.

Ao contrário, os espectros Raman obtidos de amostras das misturas tratadas em altas temperaturas (Figura 38) se mostram diferentes dos espectros Raman obtidos a partir de amostra de PbO sem tt (presente na Figura 37) e também daqueles obtidos quando este óxido é tratado sozinho em altas temperaturas (Figura 19). Além disso, comprovando que em presença de Na₂CO₃ os óxidos provenientes da oxidação do cavaco de Fe reagiriam com o carbonato fundido e não com o PbO, eles também diferem dos espectros obtidos da mistura PbO/cavaco de Fe tratadas no mesmo intervalo de temperatura (Figura 33).

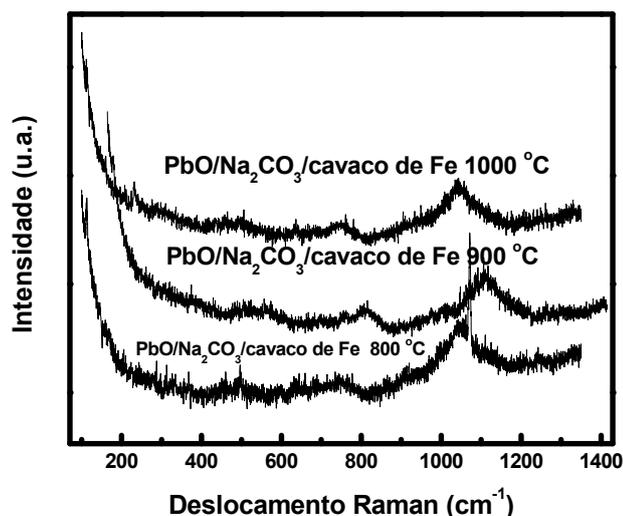


Figura 38- Espectroscopia Raman de amostras de, PbO sem tratamento térmico e amostras formadas 18% de PbO, 12% de Na₂CO₃ e 70% de cavaco de Fe tratadas por 24 h. em 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

Em conclusão, ao se tratar a mistura formada por 18%PbO/12%Na₂CO₃/ 70% de cavaco de Fe em altas temperaturas o que ocorre é uma reação entre o Na₂O, gerado pela decomposição do Na₂CO₃ logo após a sua fusão, e os óxidos de Fe formando um sal de ferrato e/ou ferrito de sódio.

5.2 - O PbSO₄ e suas reações em altas temperaturas.

5.2.1 - O PbSO₄ em altas temperaturas.

Assim como no caso do PbO, também relatou-se na literatura que uma típica sucata incluindo a caixa, separadores e outros componentes como o ácido das baterias Pb/H₂SO₄ contém, aproximadamente, 36% de PbSO₄^[48]. Logo, ele é o maior constituinte do material do qual é gerado o Pb secundário.

Considerando isso e visando conhecermos bem o processo tomado como objeto de estudo, realizou-se amostragem em uma batelada de sucata a ser reprocessada na recuperadora de Pb Tamarana Metais para que se fosse verificado se o percentual de sulfato era realmente o maior entre os outros compostos de Pb.

Apesar dos valores encontrados de porcentagem de PbSO₄ em massa (Tabela 6) serem maiores que o de 36% já relatado anteriormente confirmou-se que, em uma sucata típica de baterias automotivas ele realmente é o composto presente em maior percentual na sucata é o sulfato.

Tabela 6- Percentual em Massa de PbSO_4 encontrado na sucata de bateria $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ da empresa Tamarana Metais.

Amostras	% de PbSO_4
1	41,8
2	51,6
3	42,7
4	53,9
Média	$\pm 6,4$

Logo após isso se partiu para a realização dos ttdo PbSO_4 sozinho, assim como foi realizado para o PbO .

A curva de variação de massa obtida pelo conjunto dostt realizados com amostras deste sulfato esta representada na Figura 39abaixo.

Observou-se que, até o ponto de 600°C não ocorreu nenhuma variação na massa das amostras. Isso revelou que este composto não sofre nenhuma transformação química ou física neste intervalo de temperatura nas condições aplicadas neste estudo.

A partir desta temperatura dividiu-se a curva de variação de massa em três diferentes regiões, elas são:

- 1 – **zona 1** - próxima de 700°C e 800°C
- 2 – **zona 2** - próxima de 800°C e 900°C
- 3 – **zona 3** - próxima de 900°C e 1000°C

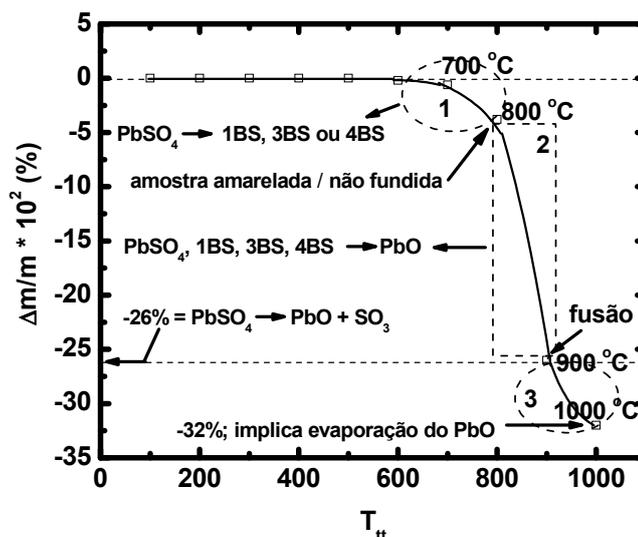


Figura 39 - Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500 g de PbSO_4 processadas por 24 h nas T_{tt} entre 100 e 1000 °C utilizando a taxa de aquecimento de 50 °C/min até a temperatura de cada t_t e em atmosfera sem fluxo gasoso.

Como havia sempre só PbSO_4 nos cadinhos, as perdas de massa nas três zonas somente podem estar relacionadas a algumas transformações no próprio sulfato.

Caso ocorresse na **zona 1** a transformação referente a reação 61 a massa total perdida seria de -26% em relação à massa inicial.



Como nesta zona a perda de massa verificada foi de aproximadamente 4%, a formação de certo percentual de PbO através da decomposição do PbSO_4 juntamente com o remanescente deste mesmo composto, poderia ocasionar a formação de sulfatos monobásicos de chumbo, 1SB, 3SB ou 4SB ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$).

A diminuição de massa na **zona 2**, como se vê pelo percentual negativo de -26% ao final dela, refere-se à perda total de SO_3 (reação 61). Com isso aumentou-se a possibilidade da presença dos compostos já citados 1BS, 3BS e/ou 4BS. Em 900 °C as amostras fundiram, o que foi verificado visualmente pelo fato das paredes do cadinho terem sido molhadas pela mesma.

Tendo as perdas ocorridas até a zona 2 já estabelecidas, a diminuição de massa constatada na **zona 3** deve-se à evaporação do PbO gerado, já descrita aqui em 5.1.

Como o PbSO_4 é um composto muito importante neste processo metalúrgico pelo percentual de constituição da sucata, tratamentos em 200 °C, 500

°C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C foram realizados nas mesmas condições que os descritos acima, porém com duração de 4 h. Esse tempo novo de t_t foi aplicado por se tratar de uma média do tempo de processamento das bateladas de sucata a recuperadas na Tamarana Metais.

As curvas de variação de massa obtidas estão expostas abaixo na Figura 39. Os resultados revelaram que o aumento no tempo de tratamento não modifica os fenômenos encontrados. As formas das curvas são as mesmas, porém a diferença ocorrida está nas quantidades reagidas. Quanto maior o tempo de processamento maior quantidade de reação ocorrida.

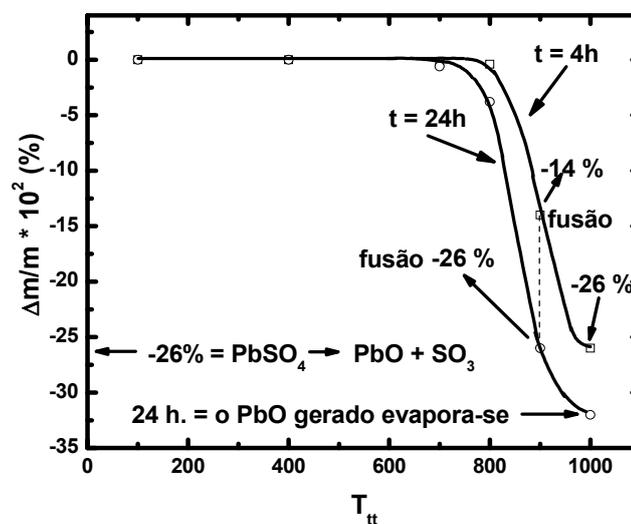


Figura 40- Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500 g de $PbSO_4$ processadas por a) 24 h e b) 4 h nas T_{tt} de 100, 400, 700, 800, 900 e 1000 °C utilizando a taxa de aquecimento de 50 °C/min até a temperatura de cada processamento térmico e em atmosfera sem fluxo gasoso.

Abaixo, nas Figuras 41 a 43 estão os dados de espectroscopia Raman para todas as amostras que sofreram t_t por 24h. Na Figura 41 estão os espectros das amostras de sulfato tratadas até 1000 °C e, além deles, encontra-se o espectro Raman de uma amostra de $PbSO_4$ sem t_t que foi obtido para atuar como padrão. Os picos estão nomeados da seguinte maneira:

- **d, d', d'' e d'''** – picos presentes no espectro original do $PbSO_4$ que desapareceram.

- **i, i', i'', e i'''** – picos intermediários que apareceram nos espectros das amostras processadas em 800 °C e 900 °C.

- **a** – picos que apareceram nos espectros das amostras tratadas nas temperaturas mais altas.

Essa nomenclatura foi feita para facilitar a visualização das transformações ocorridas com o $PbSO_4$ ao ser processado termicamente.

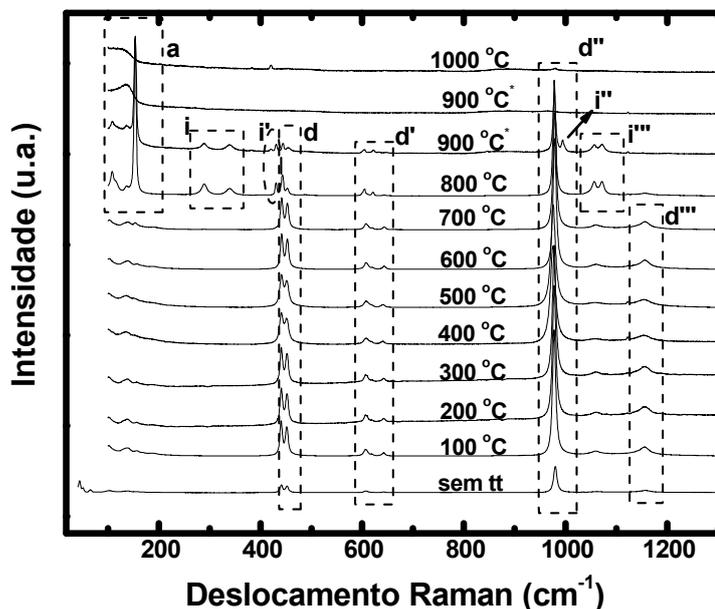


Figura 41- Espectroscopia Raman de amostras de PbSO_4 sem tt e tratadas por 24 h. de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

As Figuras 42 e 43 mostram ampliações de dois intervalos dos espectros presentes na Figura 40.

Observando todos os espectros contidos na Figura 41 verificou-se que àqueles referentes aos processamentos de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram os mesmos picos que os obtidos a partir de uma amostra do sulfato padrão, ou sem tt. Isso confirma que até essa temperatura o PbSO_4 permanece inalterado.

Para a confirmação do que ocorre na **zona 1**, ou seja, próximo de $700\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$, ampliou-se os espectros das amostras tratadas termicamente desde $600\text{ }^\circ\text{C}$ até $800\text{ }^\circ\text{C}$ em um intervalo importante para essa análise, entre 410 cm^{-1} a 470 cm^{-1} . Como já foi previsto através das curvas de perda de massa (Figura 39), o que ocorre nesse intervalo de temperatura é ainda a presença de PbSO_4 mas também a geração de 3BS ($\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$) pela geração de PbO a partir de pequeno percentual de decomposição do sulfato. Os picos que caracterizam ambos foram denominados anteriormente de **d** e **i'** na Figura 41 e estão ampliados na Figura 42.

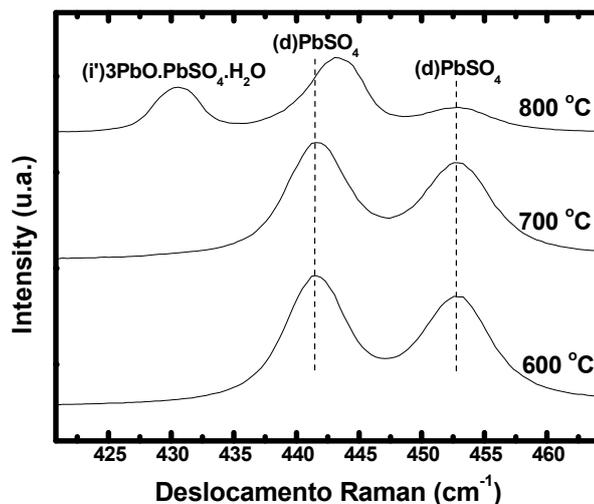


Figura 42- Espectroscopia Raman de amostras de PbSO_4 sem tt e tratadas por 24 h. de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (ampliação do intervalo de 410 a 470 cm^{-1}).

Para a confirmação do que ocorre na **zona 2**, ou seja, próximo de $800\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$, ampliou-se os espectros das amostras processadas desde $600\text{ }^\circ\text{C}$ até $900\text{ }^\circ\text{C}$ em um intervalo onde ocorreram as alterações importantes nos espectros nessas temperaturas, no caso entre 100 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (Figura 42).

As amostras tratadas em $900\text{ }^\circ\text{C}$ geraram dois espectros diferentes e ambos referem-se ao PbO . Somente aquele referente ao material menos amorfo entrou nessa ampliação (Figura 42).

O afirmado através das curvas de perda de massa (Figura 39), que as transformações ocorridas nesse intervalo de temperatura com as amostras de PbSO_4 levam à formação de PbO predominantemente, confirmou-se pelo picos característicos deste óxido encontrados abaixo de 300 cm^{-1} , tanto em altas como em baixas temperaturas (Figuras 18 e 19). Abaixo, na Figura 42, eles estão indicados por **a**. Além desses, outros picos intermediários também referentes ao PbO ^[50] apareceram entre 275 cm^{-1} e 375 cm^{-1} , esses foram chamados de **i**.

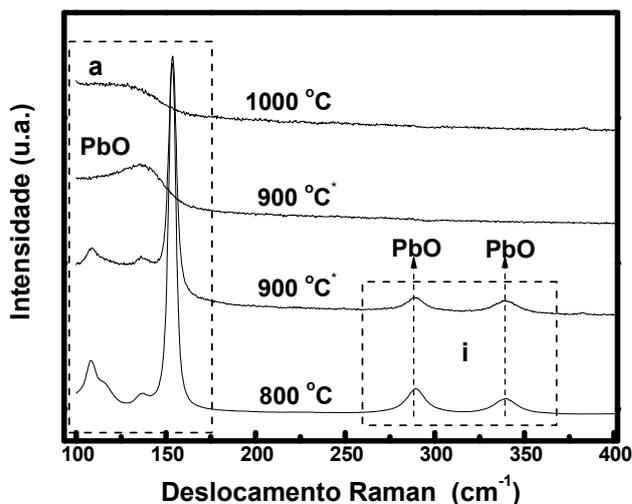


Figura 43 - Espectroscopia Raman de amostras de PbSO_4 processadas por 24 h. em 800 °C, 900 °C (duas regiões) e 1000 °C (ampliação do intervalo de 100 a 400 cm^{-1}).

Outros picos, presentes nos espectros dessas temperaturas (800 °C e 900 °C) e chamados aqui de i'' , referem-se ao PbSO_4 ^[50] e estão somente assinalados na Figura 41.

Os espectros das amostras referentes à **zona 3**, ou seja, próximo de 900° C e 1000° C, são os mesmos obtidos a partir de amostras de PbO processadas em altas temperaturas (Figura 19) e, portanto, confirmam que nesta faixa de temperatura o que há, a partir de amostra de PbSO_4 processadas termicamente, é PbO que, em altas temperaturas, sofre evaporação.

Espectros de FTIR obtidos a partir das amostras onde ainda não havia ocorrido a fusão, ou seja, até os 800 °C (Figura 44) confirmam duas das afirmativas feitas acima. A primeira é a de que até 600 °C o sulfato não sofre nenhuma transformação já que os espectros são iguais aos a partir de uma amostra de PbSO_4 sem tt. E a segunda é a de que, além do PbO presente nas amostras já em 800° C, o qual foi confirmado pelo Raman, há ainda PbSO_4 .

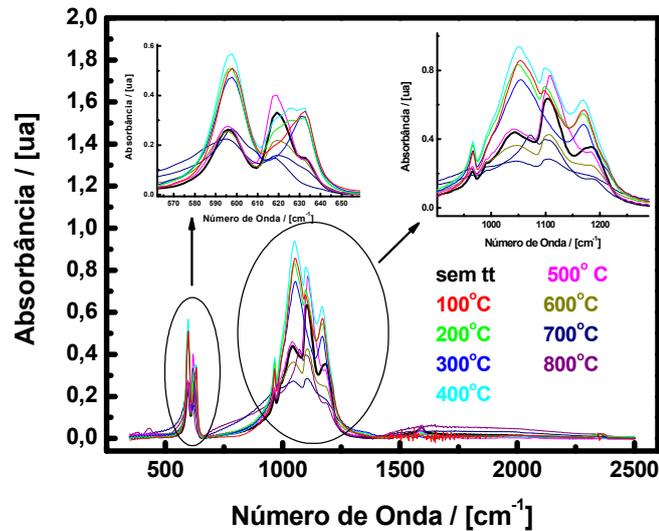


Figura 44- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de PbSO_4 tratadas por 24 h de 100 °C a 800 °C.

Concluindo, nas condições aplicadas neste estudo, o PbSO_4 em 900° C já decompõe-se totalmente à PbO .

5.2.2 - A mistura 90% PbSO_4 /10%C em altas temperaturas.

Os resultados experimentais apontaram para uma média de 47,5% de sulfato em massa para amostras de sucatas reais (método analítico descrito em 4.4). Apesar disso como já havia sido aplicado o valor encontrado na literatura^[48] de 3% para o PbO , para o caso do PbSO_4 utilizou-se também o valor apresentado neste mesmo trabalho, 36%.

Isso foi feito já que ambos os resultados coincidiam no fato de que o sulfato é o composto em maior porcentagem na sucata de baterias automotivas.

Utilizando-se a mesma lógica até agora para os cálculos, no caso da mistura PbSO_4/C as porcentagens ficaram de 90%/10%.

A partir das curvas de variação de massa das amostras desta mistura verificou-se que, em tratamentos térmicos do sulfato em presença de C com a taxa de aquecimento de 50 °C/min em 500 °C por 24 h, o que somente ocorre é a partida do C sob suas formas gasosas CO/CO_2 . Isso pode ser verificado pela perda verificada de exatamente 10%, o que coincide com o percentual de C adicionado.

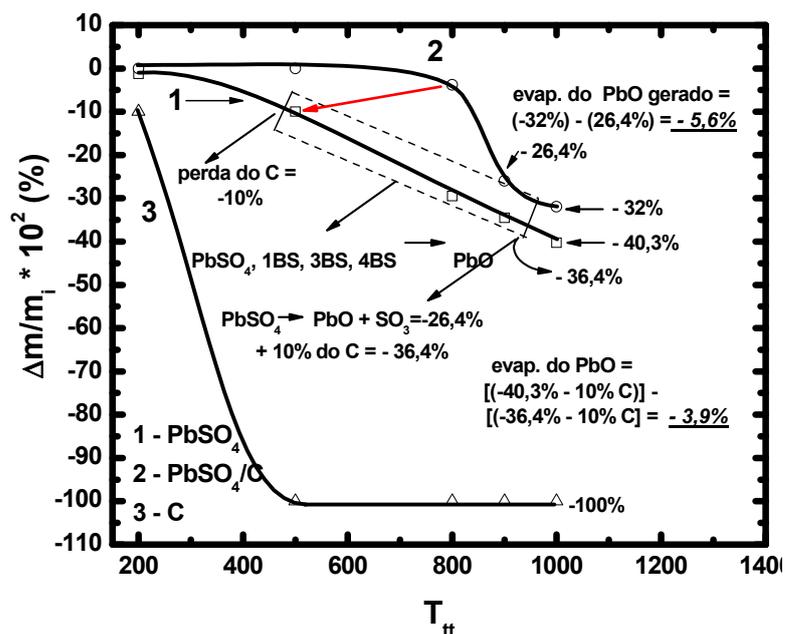


Figura 45- Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500g formadas por **1)** 100% de PbSO₄ **2)** 90% de PbSO₄ e 10% de C e **3)** 100% de C tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.

Um fato experimental que corrobora com o afirmado acima é que, após tratamento térmico em 200 °C, as amostras apresentavam-se com coloração preta e isso evidenciava a presença do C. Já os feitos em 500 °C elas revelaram-se brancas devido à saída do mesmo. A foto das amostras esta na Figura 46.

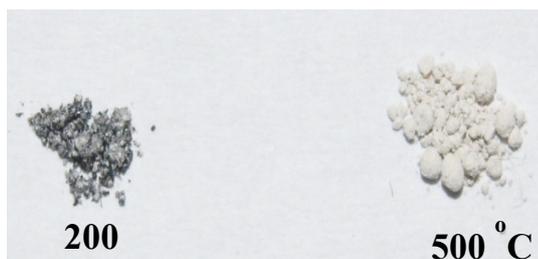


Figura 46- Amostras de mistura de 0,500g formadas por 10% de PbSO₄ e 10% de C tratadas termicamente por 24 h em 200 °C e 500 °C.

Como os espectros Raman das misturas PbSO₄/C tratadas em 200° e 500 °C apresentaram somente os mesmos picos presentes em espectroscopias de amostras de PbSO₄ padrão, eles confirmam que até 500 °C somente há a saída do C e o sulfato permanece intacto (Figura 47). Os dados de FTIR foram coerentes e

também revelaram (Figura 48) somente os picos obtidos de amostra de PbSO_4 padrão.

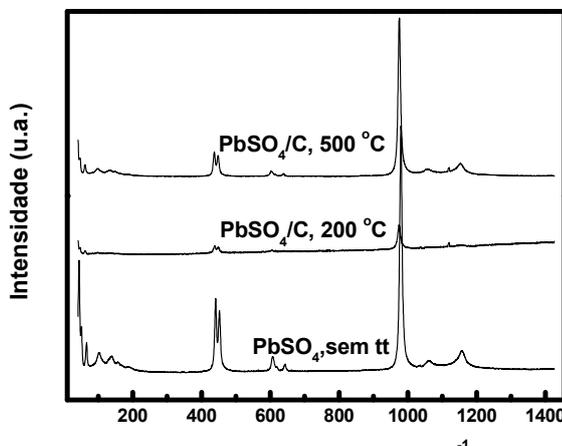


Figura 47- Espectroscopia Raman de amostras de PbSO_4 sem processamento térmico e amostras formadas 90% de PbSO_4 e 10% de C tratadas por 24 h. em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

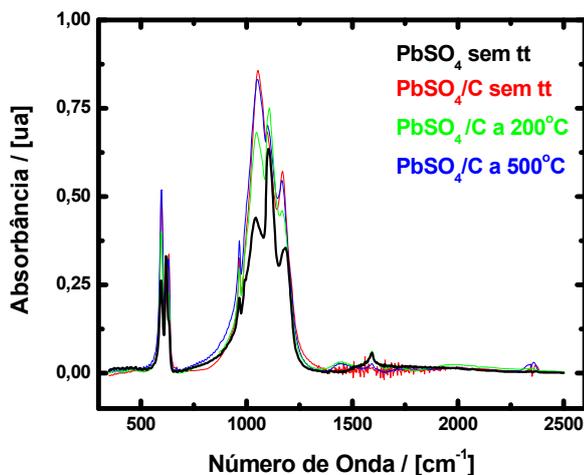


Figura 48- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de PbO e PbSO_4 sem tt e amostras formadas 90% de PbSO_4 e 10% de C PbSO_4 tratadas por 24 h em 200 °C e 500 °C.

Notou-se também, através das curvas de variação de massa (Figura 45–curva 2) da mistura, que a temperatura de decomposição do PbSO_4 a PbO diminuiu bastante quando comparada com aquela ocorrida quando o sulfato é tratado termicamente sob as mesmas condições sozinho (Figura 45–curva 1). Ela vai de aproximadamente 700 °C para temperaturas imediatamente superiores a 500 °C como apontado pela seta vermelha.

Isso demonstrou que a passagem do C a CO diminui a temperatura da transformação $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}$, o que concorda com algumas conclusões já descritas na literatura^[45, 47] sobre essa mistura em 2.2.4.

Os espectros Raman das amostras da mistura PbSO_4/C tratadas em 800 °C por 24h apresentaram uma mistura entre picos referentes ao sulfato e ao PbO como mostrado na Figura 49. Espectros padrões dos dois compostos de Pb envolvidos também estão nesta figura para facilitar a comparação.

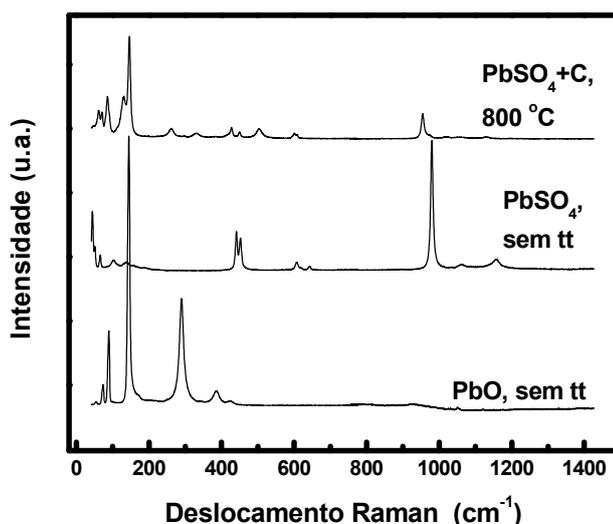


Figura 49- Espectroscopia Raman de amostras de PbO e PbSO_4 sem tt e de amostras formadas 90% de PbSO_4 e 10% de C tratadas por 24 h. em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C (ampliação do intervalo de 50 a 195 cm⁻¹).

Espectros Raman obtidos da mistura PbSO_4/C tratada termicamente em temperaturas mais altas foram comparados com os do PbO tratados da mesma forma na Figura 50. Através da observação destes, confirmou-se que o produto final desta reação nas condições aplicadas neste estudo é o PbO.

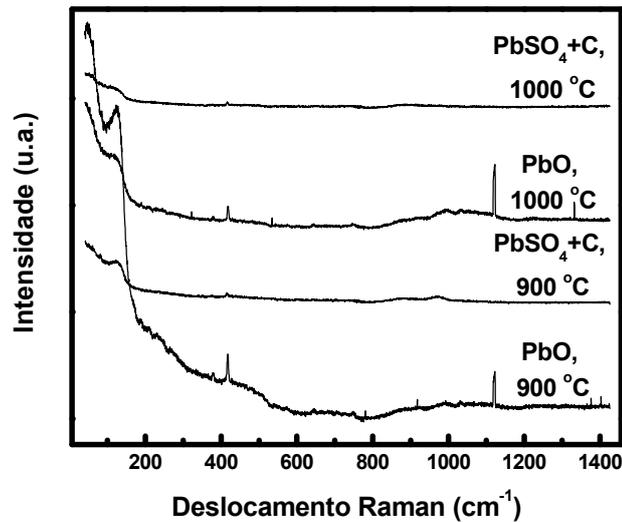


Figura 50- Espectroscopia Raman de amostras de PbO e de amostras formadas 90% de PbSO₄ e 10% de C tratadas por 24 h. em 900 °C e 1000 °C.

Na Figura 51, estão as fotos dos cadinhos contendo as amostras das misturas tratadas nas temperaturas mais altas.

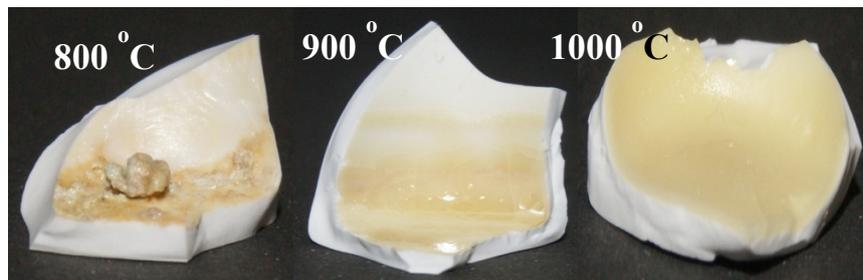


Figura 51- Amostras de mistura de 0,500g formadas por 10% de PbSO₄ e 10% de C tratadas termicamente por 24 h em 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

Apesar de visualmente elas confirmarem a formação de PbO, que é um composto amarelo, foi levantada a hipótese de que Pb metálico poderia ter sido gerado e, logo em seguida se oxidado, assim como no caso da mistura PbO/C foi levantada (o que foi discutido em 5.1.2).

A partir disso um teste foi idealizado para confirmar se poderia haver alguma camada interna formada por Pb. Ele consistia em tratar novamente uma amostra já tratada termicamente da mistura em 1000° C em temperatura superior a de fusão do Pb, 327 °C, por 4h. Logo após a amostra seria retirada da planta-piloto e riscada com espátula metálica. Havendo alguma camada fundida de Pb, mesmo que internamente, a amostra seria deformada pelo instrumental.

Como, após esses testes, as amostras permaneceram intactas não se confirmou a presença de Pb com produto da reação entre o PbSO_4 e o C.

Em conclusão, ao contrário do que ocorre quando o PbSO_4 é tratado termicamente sozinho, quando ele se decompõe à PbO em temperaturas próximas de 700 °C, em presença de C este composto se decompõe à PbO em temperaturas imediatamente superiores a 500 °C. Não há a formação direta de Pb metálico a partir o sulfato devido a presença do C ou da atmosfera redutora gerada por ele dentro da planta-piloto.

5.2.3 - A mistura 86% PbSO_4 /9.5% Na_2CO_3 /4.5%C

Assim como a mistura PbSO_4/C teve os seus percentuais calculados levando-se em consideração as quantidades de PbSO_4 presente na sucata (36%)^[48] e os 4% em massa de C adicionados, neste caso o percentual de 2% em massa de Na_2CO_3 presente no reprocessamento das cargas de sucatas de baterias Pb/ H_2SO_4 também foi considerado nos cálculos e, então, a mistura ficou sendo constituída por 86% PbSO_4 /9.5% Na_2CO_3 /4.5%C.

A curva de perda de massa das misturas $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ tratadas termicamente de 100 °C a 1000 °C a cada 100 °C e com taxa de aquecimento de 50 °C/min por 24 h esta apresentada na Figura 52 – curva 2 juntamente com as curvas dos compostos PbSO_4 , Na_2CO_3 e C tratados sob as mesmas condições separadamente (curvas 1, 3 e 4).

Através desta curva que representa as variações de massa das amostras da mistura em questão verificou-se que o processo de perda de massa do sulfato iniciou-se em aproximadamente 350° C.

É interessante lembrar aqui que no caso dos tratamentos do PbSO_4 separado isso ocorre em aproximadamente 700 °C e no caso deste sulfato em presença de C, em 500° C (ambos os casos podem ser revistos na Figura 45- curvas1 e 2).

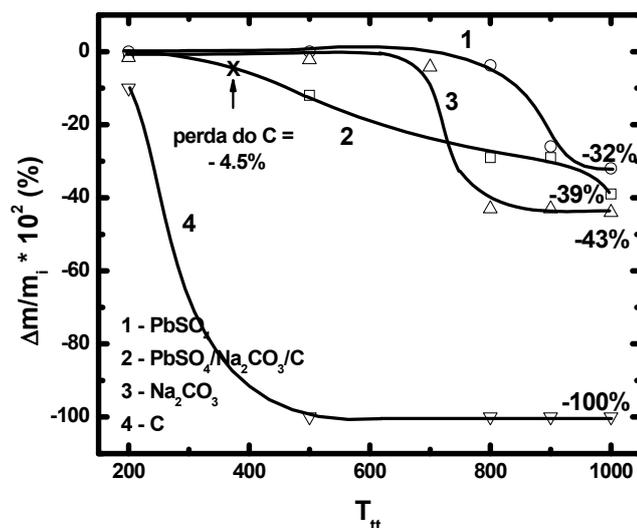


Figura 52- Curva de variação percentual de massa de amostras formadas por 1) 100% de PbSO₄, 2) 86% de PbSO₄, 4,5% de Na₂CO₃ e 9,5% de C, 3) 100% de Na₂CO₃ e 4) 100% de C tratadas por 24 h de 100 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.

Tendo que a perda de massa iniciou-se em 350° C, uma foto da amostra das misturas PbSO₄/Na₂CO₃/C tratadas em 200 °C e 500 °C contribuem para a proposta de que, após a perda de massa ter iniciado, já há a presença de PbO. Em 200 °C verifica-se a presença do C, dada a coloração preta, já em 500 °C a amostra é amarelada, confirmando a presença de PbO.

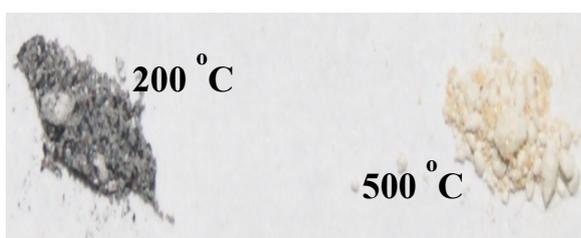


Figura 53- Amostras de mistura de 0,500g formadas por 86% de PbSO₄, 4,5% de Na₂CO₃ e 9,5% de C tratadas termicamente por 24 h em 200 °C e 500 °C.

Como o Na₂CO₃ era o composto nesta mistura que não estava presente na anteriormente estudada, a PbSO₄/C, medidas de FTIR foram realizadas com as amostras dela tratadas em 200 °C e 500 °C para que fosse verificado se neste intervalo de temperatura ainda havia a presença do carbonato ou se este já poderia ter reagido de alguma forma.

O resultado está na Figura 54 onde também estão os espectros padrões dos compostos PbSO_4 , Na_2CO_3 , e PbO para serem utilizados como comparação. É possível observar que no espectro obtido da amostra da mistura $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ tratada em 200°C (curva verde) o carbonato ainda está presente. Já no de 500°C não há mais a presença deste composto. Isso indica que, de alguma forma, ele reagiu favorecendo a formação de PbO .

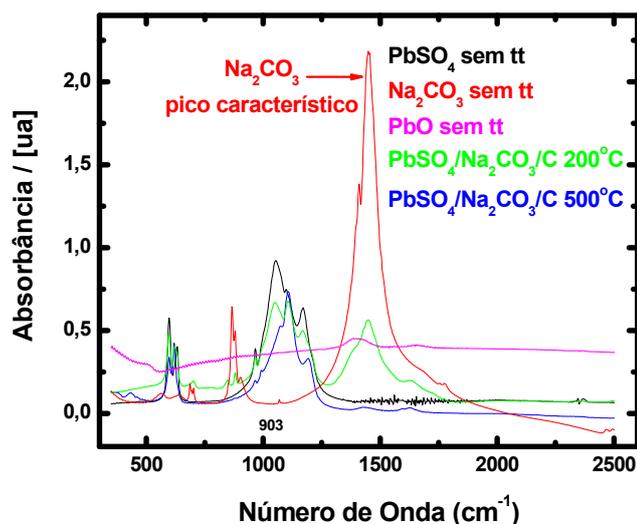


Figura 54- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de PbSO_4 , PbO e Na_2CO_3 sem tratamento térmico e de amostras formadas % de PbSO_4 , 4,5% de Na_2CO_3 e 9,5% de C tratadas por 24 h em 200°C e 500°C .

A partir disso, visando verificar o comportamento do Na_2CO_3 quando tratado termicamente sozinho nesta faixa de temperatura, tt de amostras deste carbonato utilizando-se a planta-piloto foram realizados em 100°C , 300°C , 500°C e 700°C por 24 h. Após isso espectros de FTIR foram obtidos destas amostras (Figura 55).

Através deles verificou-se que o Na_2CO_3 permanece estável até 500°C e somente sofre alteração após os 700°C quando os resultados apresentaram picos diferentes indicando a formação de outro composto após a sua fusão.

Tais resultados experimentais confirmam que ele reagiu favorecendo a formação de PbO já que, no caso da mistura, ao contrário do que ocorre quando é tratado termicamente sozinho, não ocorre mais a presença deste carbonato já em 500°C .

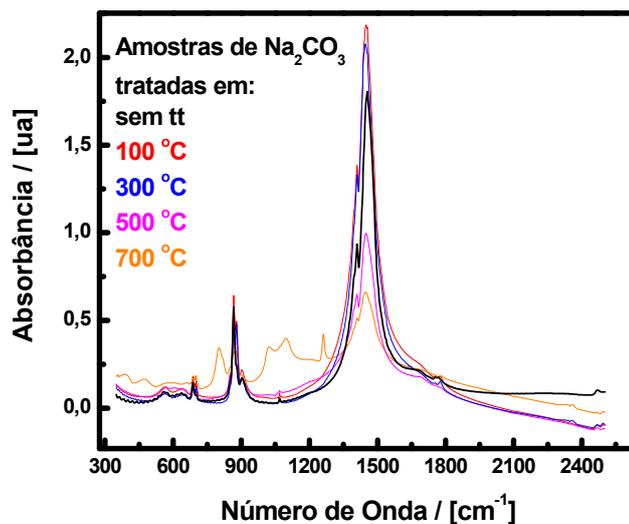


Figura 55- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de Na_2CO_3 sem tratamento térmico e tratadas por 24 h em 100 °C, 300 °C, 500 °C e 700 °C.

Apesar de verificarmos que o Na_2CO_3 teve uma função importante nesta reação, através dos dados obtidos de FTIR não foi possível confirmar experimentalmente a presença de PbO no caso das misturas $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ tratadas já em 500 °C. Por isso dados de espectroscopia Raman também foram observados (Figura 56).

Como se vê, o espectro de uma mistura típica tratada nesta temperatura apresenta uma mistura de picos referentes ao PbSO_4 e ao PbO (aqueles menores que 300 cm^{-1}) e isso confirma a presença do óxido em 500 °C. Os espectros dos compostos padrão, como já dito acima, foram adicionados aqui para serem utilizados como comparação.

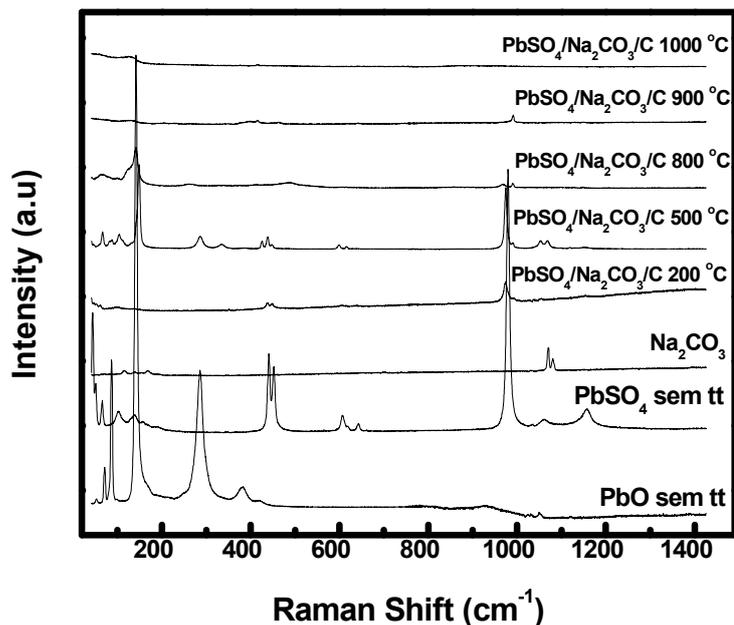


Figura 56- Espectroscopia Raman de amostras de, PbO, PbSO₄ e Na₂CO₃ sem tratamento térmico e de amostras formadas por % de PbSO₄, 4,5% de Na₂CO₃ e 9.5% de C tratadas por 24 h. em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

Uma ampliação dos espectros das misturas tratadas nas temperaturas mais altas foi ampliada e está na Figura 57. Ele confirma que o produto final desta reação é o PbO já que apresentam os picos deste composto como já mostrado aqui (Figura 19).

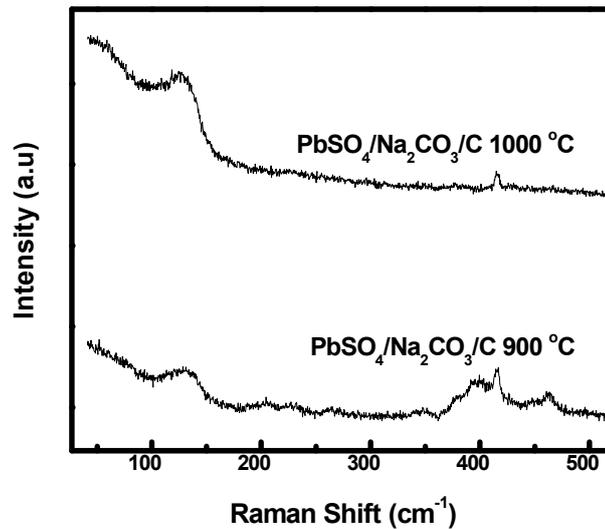


Figura 57- Ampliação das espectroscopias Raman de amostras formadas por % de PbSO_4 , 4,5% de Na_2CO_3 e 9.5% de C tratadas por 24 h. em 900 °C e 1000 °C.

Em conclusão, diferente do que ocorre com a mistura PbSO_4/C quando tratada termicamente, ao se adicionar Na_2CO_3 e C juntos ao sulfato ele se decompõe à PbO em temperaturas próximas de 350 °C. As conclusões tiradas da observação dos dados de variação de massa juntamente com os dados de FTIR e Raman, confirmaram experimentalmente que a presença do carbonato proporcionou a decomposição do PbSO_4 nas menores temperaturas observadas até agora por este estudo.

5.2.4 - A mistura 75% PbSO_4 /25% cavaco de Fe

A geração de Pb secundário a partir da redução do PbSO_4 , sempre foi atribuída à adição de cavaco de Fe aos fornos metalúrgicos^[2, 13]. Devido à esse fato, as interações e reações entre eles foi investigada utilizando-se o mesmo método aplicado para o PbSO_4 quando estudado sozinho.

Utilizou-se também para essa mistura o mesmo raciocínio para o cálculo das porcentagens em massa das misturas descritas até agora e, por isso, levou-se em conta o fato do PbSO_4 constituir 36% da sucata^[48] e o percentual de cavaco de Fe adicionado, 12%.

As curvas das variações de massas resultantes dos tratamentos térmicos sofridos por esta mistura estão apresentadas na Figura 58 (curva 2).

Calculando-se as variações de massa da mistura que corresponderiam à oxidação do Fe (presente na massa de cavaco de Fe) à Fe_3O_4 e a saída de SO_3 pela decomposição do PbSO_4 , verificou-se que essa seria de -17%. Em seguida, ao comparar-se este resultado com o obtido após a realização do conjunto de

tratamentos térmicos, -16%, (Figura 58) foi constatado que elas foram praticamente iguais. Logo, os dados de variação de massa mais uma vez revelaram uma informação muito importante, que o cavaco de Fe, nas condições aplicadas neste estudo, não reage com o PbSO_4 de nenhuma forma.

Além do Fe_3O_4 , pode ter havido também a formação de outros óxidos de Fe, por exemplo, o Fe_2O_3 que é vermelho. Apesar disso foi possível confirmar que o primeiro foi, no mínimo, o óxido majoritário, pois as amostras ao final dos tratamentos térmicos eram pretas, cor característica do Fe_3O_4 . Na Figura 59 estão fotos das misturas tratadas em 900 °C e 1000 °C para comprovar isso.

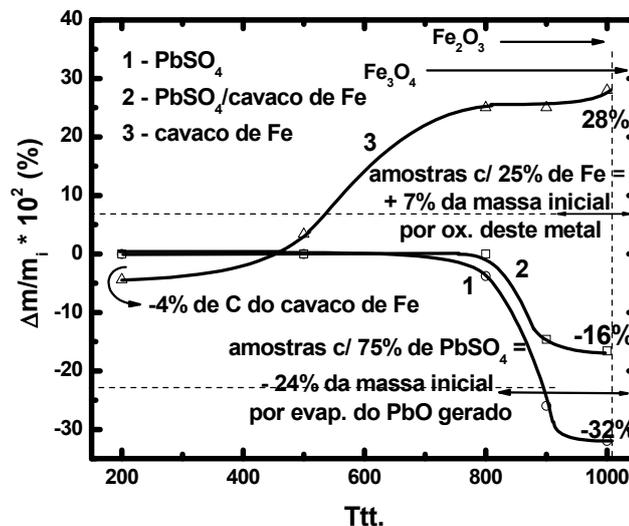


Figura 58- Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500g formadas por 1) 100% de PbSO_4 , 2) 75% de PbSO_4 e 25% de Fe 100% e 3) 100% de Fe tratadas por 24 h de 100 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.



Figura 59- Amostras de mistura de 0,500g formadas por 75% PbSO_4 e 25% Fe tratadas termicamente por 24 h em 900 °C e 1000 °C.

Diferente do ocorrido quando adicionou-se C e $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ ao sulfato, quando ocorreram importantes diminuições nas temperaturas de decomposição do

PbSO_4 , com a adição de somente cavaco de Fe esta transformação ocorreu aproximadamente na mesma temperatura do que se o tt tivesse feito só com a presença do sulfato.

Dados de espectroscopia Raman confirmaram isso já que a presença de PbO somente foi detectada nas amostras após o tt em $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 60). Nesta figura, além dos espectros padrões habituais do PbSO_4 e PbO , foram adicionados também espectros padrões de possíveis produtos como o Fe_2O_3 e sulfato de ferro (FeSO_4).

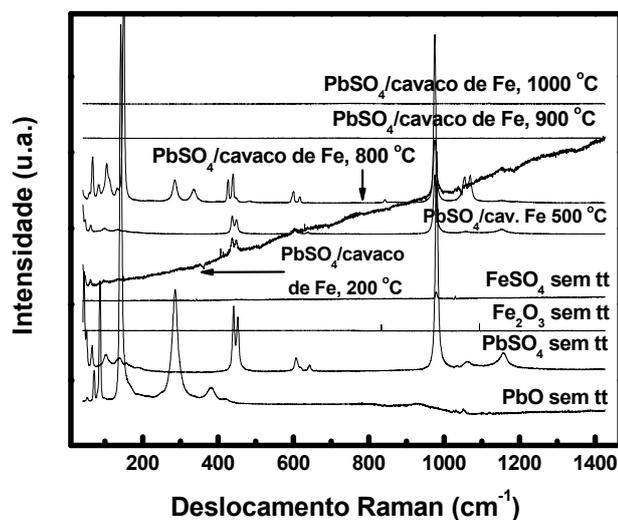


Figura 60- Espectroscopia Raman de amostras de PbO , PbSO_4 , Fe_2O_3 , FeSO_4 sem tt e de amostras formadas 75% de PbSO_4 e 25% de Fe tratadas por 24 h. em $200\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Os picos nos espectros que caracterizariam o PbO gerado a partir da decomposição do sulfato presente na mistura não estão presentes nos espectros das misturas tratadas em $900\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Isso pode ter ocorrido porque as partículas de PbO possivelmente foram cobertas pelo Fe_3O_4 formado.

Os dados de FTIR (Figura 61) confirmam que o PbSO_4 se comportou como se estivesse sozinho no cadinho durante esses tratamentos térmicos em presença do cavaco de Fe. Como se vê, o composto permaneceu inalterado até o tt em $800\text{ }^\circ\text{C}$ e essas análises puderam ser feitas porque as amostras ainda estavam sólidas ou não fundidas. No caso das misturas PbSO_4/C e $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ isso ocorreu até $500\text{ }^\circ\text{C}$ logo, em presença de um dos componentes no estado líquido, a decomposição do sulfato parece ter sido favorecida.

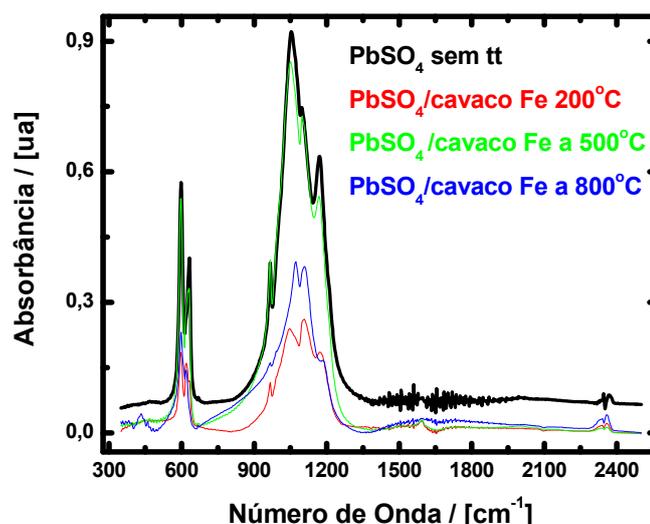


Figura 61- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de amostras de PbSO_4 sem tratamento térmico e amostras formadas 75% de PbSO_4 e 25% de Fe tratadas por 24 h em 200 °C, 500 °C e 800 °C.

Em conclusão, a presença do cavaco de Fe, originalmente adicionado nos processos pirometalúrgicos de recuperação de Pb para reduzir o PbSO_4 à Pb metálico, não atuou, no intervalo de temperatura e condições aplicados neste estudo, sobre este sulfato. Nem na sua redução direta e nem na formação de alguma intermediário diferente do PbO .

5.2.5 - A mistura 72% PbSO_4 /24% Na_2CO_3 /4% cavaco de Fe

Nessas porcentagens, calculadas como as das misturas anteriores, as perdas de massa pela decomposição do sulfato e do carbonato após a fusão e o ganho pela oxidação do cavaco de Fe se tratados termicamente sozinhos dariam um total de -32%. Contudo o que se verificou foi o valor de -17%.

Assim como no caso da mistura $\text{PbO}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ /cavaco de Fe (discutido em 5.1.5) concluiu-se que o Na_2O , gerado pela decomposição do Na_2CO_3 logo após a sua fusão, reagiu com os óxidos de Fe formando um sal de ferrato e/ou ferrito de sódio. Essa mistura fundida pode ter encoberto o PbO proveniente do sulfato, inibindo a sua evaporação.

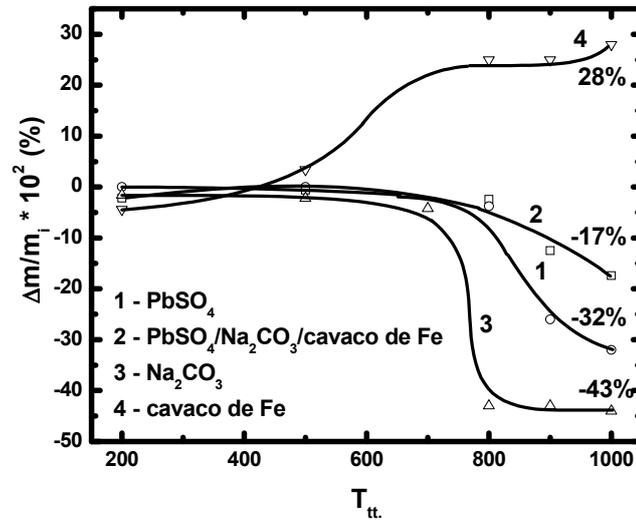


Figura 62- Curva de variação percentual de massa de amostras formadas por **1)** 100% de PbSO_4 , **2)** 72% de PbSO_4 , 24% de Na_2CO_3 e 4% de cavaco de Fe **3)** 100% de Na_2CO_3 e **4)** 100% de Fe tratadas por 24 h de 100 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min sem aplicação de atmosfera gasosa.

Os espectros Raman obtidos das misturas $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{cavaco de Fe}$ após sofrerem os tratamentos térmicos estão na Figura 63. Já em 500° C ocorre a presença de picos que caracterizam PbO , os quais puderam ser verificados pela comparação com o espectro do PbO sem tt na mesma figura. A presença do óxido nessa temperatura também ocorreu na mistura deste sulfato com Na_2CO_3 e C (item 5.2.3).

Apesar disso, neste caso, em temperaturas maiores (de 800 °C até 1000 °C) não ocorreu a presença dos picos que caracterizam o PbO quando submetido a altas temperaturas (picos em regiões menores que 300 cm^{-1} do espectro). A verificação deste fato experimental corrobora com a proposta de reação entre o produto de decomposição do carbonato e os óxidos de Fe já discutido neste trabalho no item 5.1.5. O PbO pode estar encoberto pelo produto dessa reação e isso pode ter impedido que os picos que o caracterizariam aparecessem nos espectros.

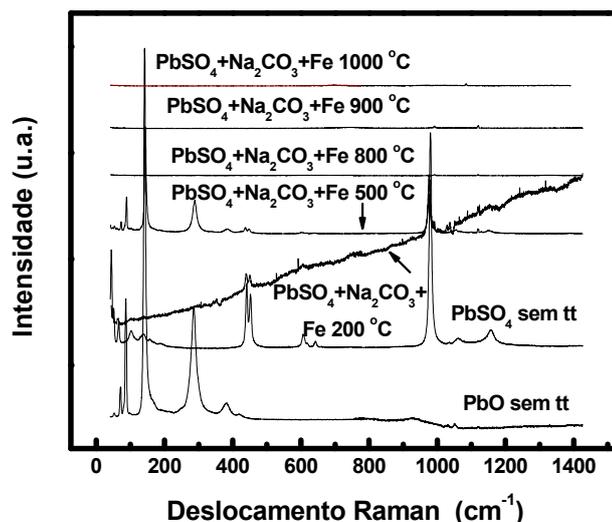


Figura 63- Espectroscopia Raman de amostras de, PbO e PbSO_4 sem tratamento térmico e de amostras formadas por 72% de PbSO_4 , 24% de Na_2CO_3 e 4% de cavaco de Fe tratadas por 24 h. em 200 °C, 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

Em conclusão, no caso desta mistura, a presença do Na_2CO_3 parece ter favorecido a decomposição do sulfato que ocorreu em temperaturas menores do que se tivesse sido tratado termicamente somente na presença do cavaco de Fe ou até mesmo sozinho.

A reação entre o produto da decomposição do carbonato e os óxidos de Fe formados durante os tratamentos térmicos pode ter sido responsável por uma menor

5.3 - O PbO_2 em altas temperaturas.

A decomposição do PbO_2 à PbO quando tratado termicamente sempre foi conhecida e estudada^[38,43,44, 51-54]. Sabe-se que a taxa de aquecimento, tamanho de partícula e procedência dos reagentes utilizados produzem diferentes etapas reacionais para esta transformação^[38,44, 53].

Apesar disso já foi descrito na literatura^[3,4], como já relatado no capítulo 2, que o C adicionado aos processos metalúrgicos de recuperação de Pb realizados em altas temperaturas seria o responsável por reduzir esse dióxido presente na sucata de baterias tanto à Pb diretamente como à PbO .

Para que o comportamento deste composto, o qual constitui 17% em massa de uma sucata típica^[48], fosse conhecido nas condições de tempo e

temperatura utilizados neste estudo, alguns tratamentos térmicos foram realizados na mini planta-piloto.

Eles foram feitos por 24 h em 400 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C aplicando as mesmas condições utilizadas até agora e a curva de variação de massa obtida esta na Figura 64. Os tratamentos térmicos foram feitos nessas temperaturas pois testes anteriores realizados um forno tipo mufla foram utilizados como base.

De acordo com os resultados obtidos, após o tt em 400 °C o PbO₂ começa a perder massa e, em 700 °C a amostra de PbO₂ já perdeu 7% da massa inicial. Isso corresponde à decomposição à PbO ou a saída de oxigênio.

A perda de massa nas temperaturas mais altas refere-se à evaporação do PbO formado.

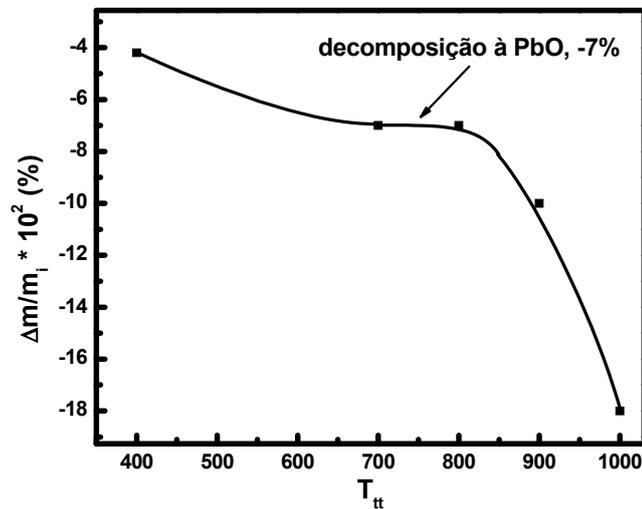


Figura 64- Curva de variação percentual de massa de amostras de 0,500 g de PbO₂ processadas por 24 h nas T_{tt} em 400 °C e 700 °C a 1000 °C utilizando a taxa de aquecimento de 50 °C/min até a temperatura de cada tt e em atmosfera sem fluxo gasoso.

O espectro Raman da amostra de PbO₂ tratada em 400 °C (Figura 65) mostra que ainda nesta temperatura não há a presença de PbO. Já os espectros das amostras tratadas nas temperaturas mais altas confirmaram a presença de PbO, tanto pelos picos mais característicos presente no espectro da amostra tratada em 700 °C, como pelos picos mais alargados na mesma região, obtidos das amostras tratadas nas temperaturas mais altas.

Em conclusão, o PbO₂ têm que ser computado na carga de sucata de baterias a ser reprocessada como PbO, já que se decompõe totalmente.

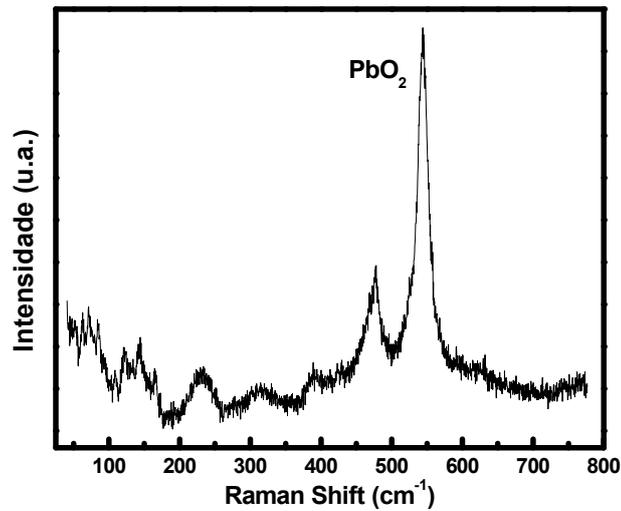


Figura 65 - Espectros Raman de amostras de 0,500 g de PbO_2 tratadas por 24 h. em $400\text{ }^\circ\text{C}$.

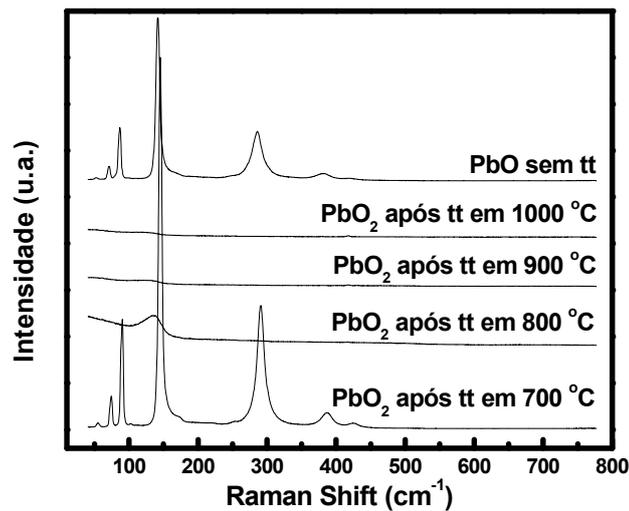


Figura 66 - Espectros Raman de amostras de 0,500 g de PbO_2 tratadas por 24 h. de 700 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e de amostra de PbO sem tt.

Em conclusão, ao se calcular as porcentagens de reagentes extra sucatas adicionados à um forno de fundição de reprocessamento de Pb a partir de baterias $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$, o PbO_2 deve ser computado como PbO , já que se decompõe totalmente.

6-*Conclusões*

As conclusões sobre as transformações ocorridas com os compostos e suas misturas foram feitas para as condições aplicadas neste estudo. Elas são, tempo de tratamento térmico, taxa de aquecimento, porcentagem dos reagentes utilizados nas misturas e tamanho de partículas dos mesmos (ANEXO A).

Comprovou-se experimentalmente que o PbO quando submetido a tratamentos térmicos em altas temperaturas não se decompõe gerando Pb metálico, mas sim evapora. Em presença de 57% em massa de C em relação à massa inicial de óxido, essa redução também não ocorreu. Já nos testes realizados em planta piloto industrial, onde o cadinho contendo somente PbO era envolvido pela chama redutora utilizada no processo, a redução do óxido gerando o metal ocorreu. Isso revelou que as chamas utilizadas nos fornos de fundição de Pb secundário são muito importantes na redução do PbO.

A partir dos resultados experimentais desta etapa do trabalho a principal conclusão em relação ao PbO já foi obtida. Em um processo pirometalúrgico de produção de Pb secundário, a redução deste óxido à Pb não deve-se somente à adição de C ao forno mas também à contribuição da capacidade redutora das chamas empregadas nos fornos de fundição.

Aqui cabe uma sugestão para trabalhos futuros, o estudo da redução do PbO variando-se a capacidade redutora da chama aplicada e a porcentagem de C adicionada às misturas.

No caso da adição de Na_2CO_3 à mistura PbO+C ele pareceu não alterar fundamentalmente as transformações ocorridas com o PbO porém, ao gerar Na_2O como produto da sua decomposição e poder facilitar a formação de algum plumbito de sódio, ele poderia aumentar a geração da escória se essa reação fosse observada separadamente.

Em presença de cavaco de Fe nenhum resultado experimental indicou a redução do PbO à Pb.

Nos tratamentos térmicos realizados, o PbSO_4 sofreu decomposição a partir de aproximadamente 700 °C. O óxido formado sofreu evaporação e a fusão da amostra resultante ocorreu em aproximadamente 900 °C.

Quando tratado termicamente em presença de 10% em massa de C em relação à massa inicial de sulfato, a temperatura de decomposição do PbSO_4 diminuiu em cerca 300 °C e, com a adição de Na_2CO_3 à mistura PbSO_4 +C, a temperatura de decomposição do sulfato diminuiu ainda mais, cerca de 450 °C. Mesmo na presença do carbonato nenhum composto diferente do PbO foi verificado via os resultados de espectroscopia ao final dos tratamentos térmicos.

Nos tratamentos térmicos do PbSO_4 em presença de cavaco de Fe averiguou-se que os processos ocorridos com o sulfato e a oxidação do cavaco de Fe ocorrem independentemente, mesmo estando um na presença do outro. Com

isso concluiu-se que o cavaco de Fe adicionado ao processo não é, nessas condições de tempo e temperatura, o responsável pela redução do PbSO_4 como se acreditava.

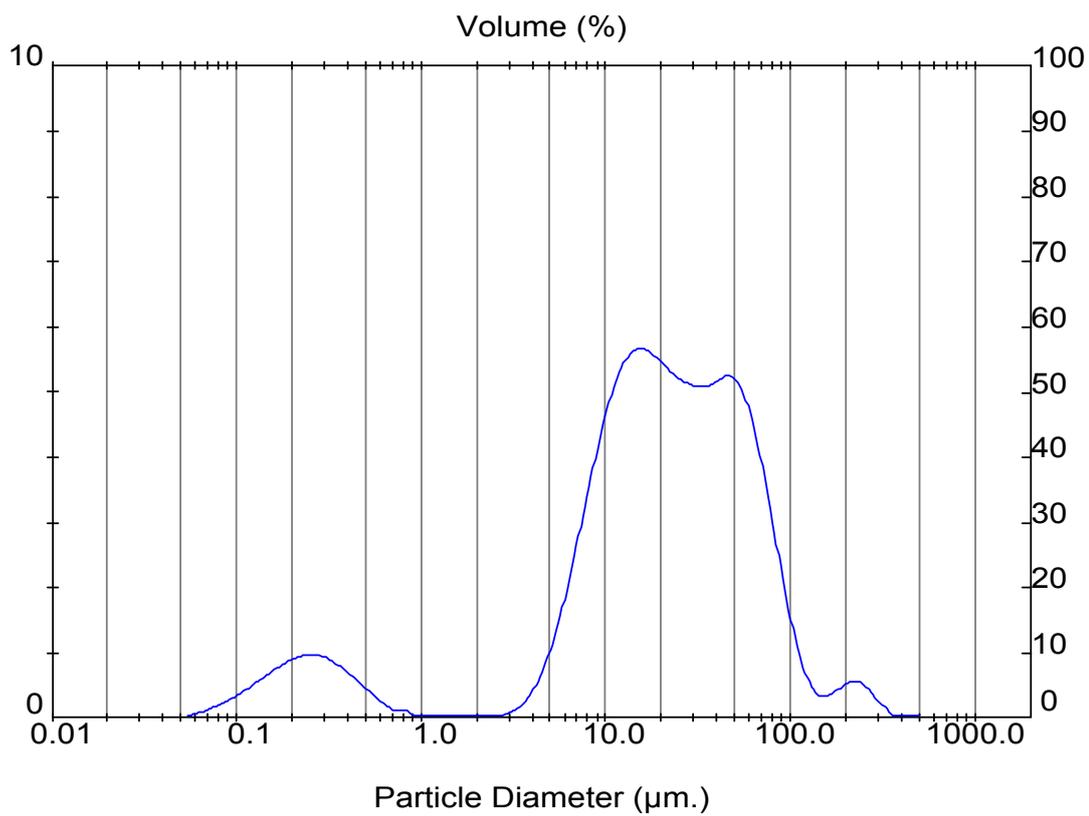
Já no caso da adição de Na_2CO_3 à mistura PbSO_4+Fe , a presença deste carbonato diminuiu a temperatura de decomposição do sulfato em aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$ quando comparado ao que ocorre quando este sulfato é tratado termicamente sozinho. Isso é coerente com a diminuição ainda maior da temperatura de decomposição do sulfato quando na mistura $\text{PbSO}_4+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{C}$ quando comparado a mistura PbSO_4+C .

A partir destes resultados experimentais a principal conclusão em relação ao PbSO_4 foi a de que o C é mais importante que o cavaco de Fe no seu processo de redução. Uma sugestão para trabalhos futuros poderia envolver a verificação, em escala de planta piloto industrial, das porcentagens que podem ser retiradas de cavaco de Fe em cada carga de baterias a ser reprocessada. O cavaco de Fe é um dos insumos com maior custo da indústria de Pb secundário.

APÊNDICES

Tamanho de partículas dos reagentes/composto de Pb, utilizados neste estudo.

PbO:

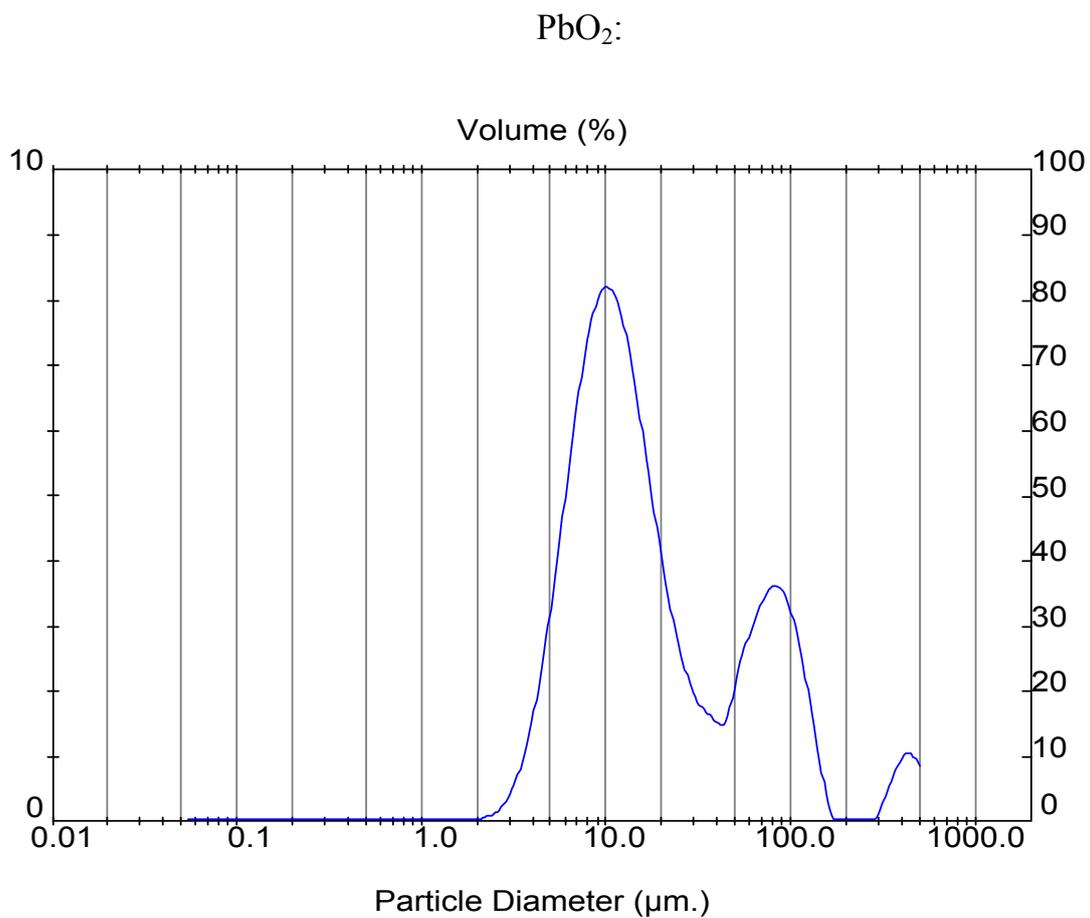


PbO: Curva de distribuição do diâmetro das partículas do PbO versus volume de porcentagem passante.

Tabela referente à curva de distribuição do diâmetro das partículas do PbO versus volume de porcentagem passante.

Result: Analysis Table

ID: PbO		Run No: 3		Measured: 11/11/08 10:52			
File: ZEZAO		Rec. No: 27		Analysed: 11/11/08 10:52			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: Internal			Measured Beam Obscuration: 11.9 %				
Presentation: 5OHD			Analysis: Polydisperse		Residual: 1.311 %		
Modifications: None							
Conc. = 0.0161 %Vol		Density = 8.000 g/cm ³		S.S.A. = 0.3871 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 33.53 um		D[3, 2] = 1.94 um			
D(v, 0.1) = 4.31 um		D(v, 0.5) = 21.21 um		D(v, 0.9) = 71.66 um			
Span = 3.175E+00		Uniformity = 1.102E+00					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.05	0.04	0.58	0.24	6.63	2.79	76.32	2.84
0.06	0.09	0.67	0.13	7.72	3.68	88.91	1.82
0.07	0.15	0.78	0.12	9.00	4.50	103.58	0.99
0.08	0.23	0.91	0.00	10.48	5.14	120.67	0.49
0.09	0.34	1.06	0.00	12.21	5.52	140.58	0.33
0.11	0.46	1.24	0.00	14.22	5.65	163.77	0.41
0.13	0.59	1.44	0.00	16.57	5.58	190.80	0.54
0.15	0.72	1.68	0.00	19.31	5.40	222.28	0.55
0.17	0.84	1.95	0.00	22.49	5.23	258.95	0.36
0.20	0.93	2.28	0.00	26.20	5.11	301.68	0.17
0.23	0.97	2.65	0.07	30.53	5.08	351.46	0.00
0.27	0.95	3.09	0.15	35.56	5.11	409.45	0.00
0.31	0.86	3.60	0.35	41.43	5.24	477.01	0.00
0.36	0.72	4.19	0.70	48.27	5.13	555.71	0.00
0.42	0.56	4.88	1.23	56.23	4.67		
0.49	0.39	5.69	1.95	65.51	3.86		
0.58		6.63		76.32			



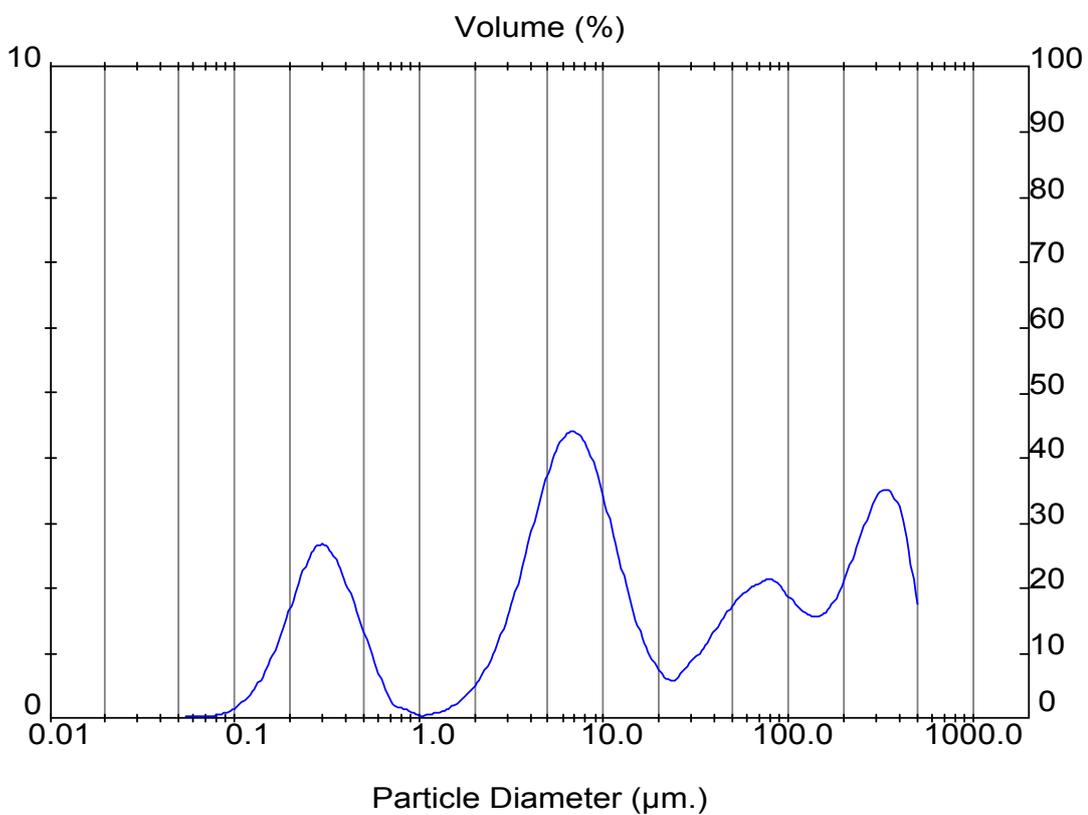
PbO_2 : Curva de distribuição do diâmetro das partículas do PbO_2 versus volume de porcentagem passante.

Tabela referente à curva de distribuição do diâmetro das partículas do PbO₂ versus volume de porcentagem passante.

Result: Analysis Table

ID: PbO2		Run No: 4		Measured: 11/11/08 11:10			
File: ZEZA0		Rec. No: 28		Analysed: 11/11/08 11:10			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: Internal			Measured Beam Obscuration: 16.0 %				
Presentation: 5OHD			Analysis: Polydisperse		Residual: 1.652 %		
Modifications: None							
Conc. = 0.0333 %Vol		Density = 6.200 g/cm ³		S.S.A.= 0.0796 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 41.29 um		D[3, 2] = 12.16 um			
D(v, 0.1) = 5.94 um		D(v, 0.5) = 13.73 um		D(v, 0.9) = 94.73 um			
Span = 6.466E+00		Uniformity = 2.386E+00					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.05	0.00	0.58	0.00	6.63	6.59	76.32	3.61
0.06	0.00	0.67	0.00	7.72	7.66	88.91	3.39
0.07	0.00	0.78	0.00	9.00	8.17	103.58	2.70
0.08	0.00	0.91	0.00	10.48	8.02	120.67	1.66
0.09	0.00	1.06	0.00	12.21	7.29	140.58	0.60
0.11	0.00	1.24	0.00	14.22	6.18	163.77	0.00
0.13	0.00	1.44	0.00	16.57	4.93	190.80	0.00
0.15	0.00	1.68	0.00	19.31	3.76	222.28	0.00
0.17	0.00	1.95	0.00	22.49	2.81	258.95	0.00
0.20	0.00	2.28	0.04	26.20	2.15	301.68	0.38
0.23	0.00	2.65	0.12	30.53	1.75	351.46	0.84
0.27	0.00	3.09	0.32	35.56	1.58	409.45	1.06
0.31	0.00	3.60	0.71	41.43	1.54	477.01	0.82
0.36	0.00	4.19	1.39	48.27	2.33	555.71	
0.42	0.00	4.88	2.40	56.23	2.90		
0.49	0.00	5.69	3.71	65.51	3.39		
0.58	0.00	6.63	5.18	76.32			

PbSO₄:



PbSO₄: Curva de distribuição do diâmetro das partículas do PbSO₄ versus volume de porcentagem passante.

Tabela referente à curva de distribuição do diâmetro das partículas do PbSO_4 versus volume de porcentagem passante.

Result: Analysis Table

ID: PbSO4		Run No: 5		Measured: 11/11/08 11:19			
File: ZEZAO		Rec. No: 29		Analysed: 11/11/08 11:19			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: Internal			Measured Beam Obscuration: 22.6 %				
Presentation: 5OHD			Analysis: Polydisperse		Residual: 0.973 %		
Modifications: None							
Conc. = 0.0173 %Vol		Density = 6.200 g/cm ³		S.S.A.= 0.7655 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 86.30 um		D[3, 2] = 1.26 um			
D(v, 0.1) = 0.31 um		D(v, 0.5) = 10.07 um		D(v, 0.9) = 318.39 um			
Span = 3.158E+01		Uniformity = 8.201E+00					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.05	0.01	0.58	0.62	6.63	4.38	76.32	2.13
0.06	0.02	0.67	0.23	7.72	4.09	88.91	1.94
0.07	0.04	0.78	0.15	9.00	3.53	103.58	1.74
0.08	0.08	0.91	0.06	10.48	2.80	120.67	1.59
0.09	0.16	1.06	0.07	12.21	2.07	140.58	1.59
0.11	0.31	1.24	0.12	14.22	1.43	163.77	1.79
0.13	0.55	1.44	0.22	16.57	0.96	190.80	2.19
0.15	0.90	1.68	0.37	19.31	0.68	222.28	2.71
0.17	1.37	1.95	0.60	22.49	0.59	258.95	3.20
0.20	1.91	2.28	0.92	26.20	0.82	301.68	3.50
0.23	2.41	2.65	1.37	30.53	1.00	351.46	3.38
0.27	2.67	3.09	1.96	35.56	1.27	409.45	2.75
0.31	2.54	3.60	2.64	41.43	1.55	477.01	1.59
0.36	2.15	4.19	3.35	48.27	1.80	555.71	
0.42	1.66	4.88	3.95	56.23	1.98		
0.49	1.13	5.69	4.33	65.51	2.08		
0.58		6.63		76.32			

Referências Bibliográficas

- 1 - TEIXEIRA, J. A. A. B.; SILVA, O. A. **Sumário Mineral 2010: Chumbo.** Bahia: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2009.
- 2 - KIRCHER, J. Lead recycling technology. **Journal of Power Sources**, v. 28, p. 85 – 91, 1989.
- 3 - FORREST, H.; WILSON, J. D. Lead recycling utilising short rotary furnaces. In: PRENGAMAN, R. **Lead – Zinc '90.** 1^o Edição, The Minerals, Metals & Materials Society.
- 4 - RAMUS, K.; HAWKINS, P. Lead battery recycling and the new Isasmelt process. **Journal of Power Sources**, v. 42, p. 299 – 313, 1993.
- 5 - VAYSGANT, Z.; et al. A low temperature technique for recycling lead/acid battery scrap without wastes and with improved control. **Journal of Power Sources**, v. 53, p. 303 – 306, 1995.
- 6 - KÉRI, J.; PRECSKÓ, J. Development and use of a new system for environmentally clean recycling of lead battery scrap. **Journal of Power Sources**, v. 53, p. 297 – 302, 1995.
- 7 - BURRI, R.; WEBER, A., The Wimmis project. **Journal of Power Sources**, v. 57, p. 31 – 35, 1995.
- 8 - BOURSON, J. L. Recycling of lead/acid batteries in a small plant. **Journal of Power Sources**, v.57, p. 81-83, 1995.
- 9 - LEIBY, R.; et al. The East Penn for Recycling Sulfuric Acid From Lead Acid Batteries. In: International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 3., 1995, **Anais...**The Minerals, Metals & Materials Society., p 311 – 319.
- 10 - SUTTIE, A. B. Lead recycling via rotary furnaces. In: International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 3., 1995, **Anais...**The Minerals, Metals & Materials Society., p 329 – 336.
- 11 - AHMED, F. The battery recycling loop: a European perspective. **Journal of Power Sources**, v.59, p. 107-111, 1996.
- 12 - QUIRIJNEN, L. How to implement efficient local lead – acid battery recycling. **Journal of Power Sources**, v. 78, p. 267 – 269, 1999.
- 13 - LEWIS, C. Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining. **Waste Management**, v. 22, p. 677 – 685, 2002.
- 14 - AGRAWAL, A.; et al. Recent trends and current practices for secondary processing of zinc and lead. Part I: lead recovery from secondary sources. **Waste Management & Research**, v. 22 (4), p. 240-247, 2004.
- 15 - KREUSCH, M. A.; et al. Technological improvements in automotive battery recycling. **Resources Conservation & Recycling**, v 52, p. 368 – 380, 2007

- 16 - COLE, E. R.; et al. Recovery of lead from battery sludge by electrowinning. **Journal of Metals**, v. 35 (8), p. 42-46, 1983.
- 17 - COLE, E. R., et al. Update on recovering lead from scrap batteries. **Journal of Metals**, v. 37 (2), p 79-83, 1985.
- 18 - MAJA, M.; PENAZZI, N. Recycling of lead/acid batteries: The Ginatta Process. **Journal of Power Sources**, v. 31, p. 287 – 294, 1990.
- 19 - OLPER, M.; MOROCUTTI, S. CX-EWS: A new process for the electrochemical treatment of the spent lead acid batteries by obtaining electrolytic lead and elemental sulphur. In: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials 3., 1995, **Anais The Minerals, Metals & Materials Society**., p 291 – 309.
- 20 - PRENGAMAN, D. Recovering lead from batteries. **Journal of the Minerals Metals & Materials Society**, v. 47 (1), p 31-33, 1995.
- 21 - DÍAZ, G.; ANDREWS, D. Placid – A clean process for recycling lead from batteries. **Journal of the Minerals Metals & Materials Society**, v. 48 (1), p. 29 – 31, 1996.
- 22 - WEIPING, C., et al. Basic Electrolytic Method for Recovery of Lead from Scrap Batteries. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 6 (4), p 47-51, 1996.
- 23 - IVANOV, I., et al. Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes. **Hydrometallurgy**, v. 57, p 109-124, 2000.
- 24 - FERRACIN, L.C., et al. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead – acid batteries using an electrohydrometallurgical process. **Hydrometallurgy**, v. 65, p. 137 – 144, 2002.
- 25 - BESSER, A. D. Integrated Technology for Recycling Lead-Bearing Material by Electro-Refining Without Soda. **Metallurgist**, v. 46, n. 7, pp. 7 – 8, 2002.
- 26 - CHACÓN-SANHUEZA, A. E.; FONTANETTI, A. R. Novos Processos de Reciclagem de Chumbo. **Revista Matéria**, v. 11, n. 2, pp. 146 – 154, 2006.
- 27 - MORACCHEVSKII, A. G.; et al. Removal of sulfur from the active mass of lead battery scrap. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74 (7), p. 1193 – 1195, 2003.
- 28 - MORACCHEVSKII, A. G.; et al. Desulfation of active paste from lead battery scrap with potassium carbonate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 76 (10), p. 1702 – 1704, 2003.
- 29 - MORACCHEVSKII, A. G.; et al. Behavior of Antimony in Desulfation of the Active Paste from Lead Battery Scrap with the Use of Potassium Carbonate or Hydroxide. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 77 (6), p. 1022 – 1024, 2005.
- 30 - ORHAN, G. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. **Hydrometallurgy**, v. 78, pp. 236 – 245, 2005.

- 31 - SONMEZ, M. S.; KUMAR, R. V. Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂. **Hydrometallurgy**, v. 95, p. 53 – 60, 2009.
- 32 - SONMEZ, M. S.; KUMAR, R. V. Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution. **Hydrometallurgy**, v. 95, p. 82 – 86, 2009.
- 33 - VOLPE, M.; et al. Metallic lead recovery from lead-acid battery paste by urea acetate dissolution and cementation on iron. **Hidrometallurgy**, v. 96, p. 123 – 131, 2009.
- 34 - COYA, B.; et al. Ecotoxicity assessment of slag generated in the process of recycling lead from waste batteries. **Resources Conservation & Recycling**, v. 29, p. 291 – 300, 2000.
- 35 - MACHADO, I. **Avaliação ambiental do processo de reciclagem de chumbo**. 2002. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- 36 - LOPES, M. **Estudo do processo de descarga de placas positivas empastadas da bateria chumbo-ácido**. 1996. 119 f. Dissertação (Mestrado em Físico Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.
- 37 – WHITE, W. B.; et al. High-Pressure – High-Temperature Polymorphism of the Oxides of Lead. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44 (4), p. 170 – 174, 1961.
- 38 – GAVRICHEV, K.; et al. Thermal Transformations of Lead Oxides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92 (3), p. 857 – 863, 2008.
- 39 – BUSSIÈRE, P.; WEIGEL, D. The lead-oxygen system. Thermal decomposition of lead dioxide. Comments. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, v. 36, p. 463, 1973.
- 40 - WHITE, W. B.; ROY, R. Phase Relations in the System Lead-Oxygen. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 47 (5), p. 242 – 249, 1964.
- 41 – CLARCK, G. L.; ROWAN, R. Studies on Lead Oxides. V. Further Experiments on Compounds of the Type PbO_n (n= 1 até 2). **Journal of American Society**, v. 63 (5), p. 1305 – 1310, 1941.
- 42 - SANTOS, M. **A bateria chumbo ácido e a eletroquímica da placa positiva**. 372 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1989.
- 43 - FRENCH G. J. Thermochemical and morphological aspects of the thermal decomposition of lead dioxide. **Thermochimica Acta**, v. 103 (1), p. 201-21, 1986
44. ALEKSANDROV, V.; et al. Effect of heating rate on the thermal decomposition of lead dioxide. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, p. 205 – 212, 1978.

45. BOYANOV, B.; DIMITROV, R. DTA and TG study of PbSO_4 dissociation in the presence of solids fuels. **Thermochimica Acta**, v. 322, p. 60 – 75, 1998.
46. AHMED, M. K. A.; et al. On synthesis, structure, and thermal stability of mercury and lead sulfates and oxide sulfates. **Thermochimica Acta**, v. 390, p 113 – 121, 2002.
47. MALINOWSKI, C.; et al. Reduction of PbSO_4 by $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ **Thermochimica Acta**, v. 423, p 143 – 148, 2004.
48. ARAÚJO, R. V. V.; TRINDADE, R. B. E. Estudo da dessulfuração da pasta de bateria automotiva visando a reciclagem de chumbo. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 57., 2002, São Paulo. Anais Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, São Paulo. p. 1286 – 1294.
- 49- BULLOCK, K. R.; PAVLOV, D. The advancing lead-acid batteries. In: **Advances in lead-acid batteries**. E.U.A: The Electrochemical Society, Incorporated, 1984. p. 1 – 2.
- 50 - TRETENHAHN, G. L. J.; et al. Vibrational Spectroscopy on the PbO-PbSO_4 system and some related compounds. Part 1. Fundamentals, infrared and Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy** . v. 5, p 85 – 100, 1993.
- 51 – ANDERSON, J. S.; STERNS, M. The intermediate oxides of lead. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**. v.11, p 272 – 285, 1959.
- 52 – WHITE, W. B.; ROY, R. Phase Relations in the System Lead-Oxygen. **Journal of the American Ceramic Society**. v.47 (5), p 242-249, 1964.
- 53 – GILLIBRAND, M. I.; HALLIWELL, B. The lead-oxygen system. Thermal decomposition of lead dioxide. Comments. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 36 (5), p 463, 1974.