

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

**ESTUDOS QUALITATIVOS DAS TRANSFORMAÇÕES
TERMODINÂMICAS OCORRIDAS DURANTE O PROCESSO
PIROMETALÚRGICO DE RECUPERAÇÃO DE Pb A PARTIR DE PbSO₄**

Betânia de Oliveira Santin

São Carlos

2006

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

**ESTUDOS QUALITATIVOS DAS TRANSFORMAÇÕES
TERMODINÂMICAS OCORRIDAS DURANTE O PROCESSO
PIROMETALÚRGICO DE RECUPERAÇÃO DE Pb A PARTIR DE PbSO₄**

Betânia de Oliveira Santin

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais**

Orientador : Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

São Carlos

2006

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

S235eq

Santin, Betânia de Oliveira.

Estudos qualitativos das transformações termodinâmicas ocorridas durante o processo pirometalúrgico de recuperação de Pb a partir de PbSO_4 / Betânia de Oliveira Santin. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

106 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Metalurgia. 2. Baterias chumbo-ácido. 3. Reciclagem. 4. Análise térmica. I. Título.

CDD: 669 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha mãe Elidia, por me incentivar a dar passos cada vez mais largos.

VITAE

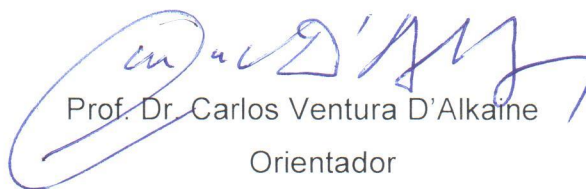
- Bacharel em Química pela Universidade federal de São Carlos
(2000 – 2003)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE

Betânia de Oliveira Santin

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 01 DE AGOSTO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

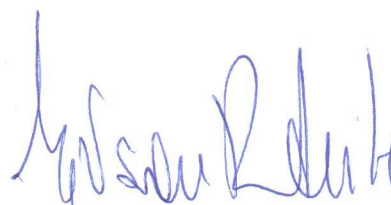
Orientador

PPG-CEM/DQ/UFSCar



Prof. Dr. Cláudio Airoidi

IQ/UNICAMP



Prof. Dr. Edson Roberto Leite

PPG-CEM/DQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine pela oportunidade, dedicação única na orientação, amizade e pelos conhecimentos que me proporcionaram valioso crescimento profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro do Grupo de Análise térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções do Instituto de Química de São Carlos – IQSC – USP - pela concessão do TG/DTA/DSC SDT Q600 TA.

À Prof^ª. Dra. Dulcinei Garcia e ao Prof. Dr. José A. Eiras do Grupo de Cerâmica Ferroelétricas do Departamento de Física da UFSCar – GCFerr - pelo apoio especial na concessão do SimultaneousThermalAnalysis STA 409 - EP - Netzsch.

Ao técnico Francisco José Picon pelo auxílio nas medidas realizadas no GCFerr.

Ao LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – Curitiba – PR.

Ao pessoal do Grupo de Eletroquímica e Polímeros – Departamento de Química - DQ – UFSCar.

À TAMARANA METAIS empresa que com seus recursos, financiou a pesquisa e minha bolsa de estudos.

Aos meus pais e irmãos, pelo amor e incentivo.

RESUMO

O presente trabalho descreve estudos feitos com o objetivo de entender qualitativamente um dos processos fundamentais de recuperação pirometalúrgica da sucata inorgânica de baterias chumbo-ácido relacionados com a redução do PbSO_4 e suas reações.

Dentro de um programa de pesquisas tanto das reações entre sólidos, como entre sólidos e líquidos, a altas temperaturas, onde também podem participar gases do meio reacional, na presente dissertação se busca estudar, em uma primeira aproximação, qualitativamente, os possíveis mecanismos reacionais do processo de transformação do PbSO_4 em Pb e as reações relacionadas que podem ocorrer tendo-se em conta a composição da parte inorgânica da sucata de bateria chumbo-ácido (Pb e suas possíveis ligas, PbO , PbO_2 , PbO e PbSO_4).

Tendo-se em conta que o processo pirometalúrgico inclui a adição de C , Fe em limalhas e, em alguns casos, Na_2CO_3 em pó, as reações foram centradas nas diferentes possibilidades de reações entre esses componentes e aqueles presentes na sucata centrando-se no PbSO_4 .

Para a realização desta metodologia sobre o que ocorre entre estes reagentes e o PbSO_4 no intervalo entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ até $1200\text{ }^\circ\text{C}$, os vários produtos puros e em misturas particuladas binárias, ternárias e quaternárias foram estudados sucessivamente para a obtenção de informações por comparação. Como técnicas simples de análise qualitativa utilizou-se, neste estágio do projeto de pesquisa, e também como únicas técnicas na dissertação aqui apresentada, a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial a altas temperaturas (DTA).

Um dos resultados mais importantes revelou que o C é o aditivo reacional que possui mais influência sobre os processos ocorridos com o PbSO_4 em altas temperaturas atuando sistematicamente na diminuição da temperaturas de decomposição deste sulfato. Além disso, os resultados não permitiram chegar a uma conclusão definitiva sobre os papéis do Fe e Na_2CO_3 no processo

porém, ficou claro que o Fe se oxida em temperaturas baixas (aproximadamente 400° C) e o óxido formado participa das reações em altas temperaturas e que o Na_2CO_3 fundido se decompõe entre 800 – 850° C.

**QUALITATIVE STUDY OF THERMODYNAMIC TRANSFORMATIONS
DURING THE PYROMETALLURGICAL PROCESS OF RECOVERY OF Pb
FROM PbSO₄.**

ABSTRACT

This study was carried out in order to gain a qualitative understanding of one of the fundamental processes of pyrometallurgical recovery of Pb from the inorganic scraps of lead-acid batteries by the reduction of PbSO₄ to lead and connected reactions.

Within a program of experiments concerning solid-solid reactions and, at high temperatures, solid-liquid or, at times, reactions involving gases, the work described here was an initial qualitative attempt to reveal the possible reaction mechanisms of the reduction of PbSO₄ to Pb and the related reactions that can occur taking into account the composition of the lead-acid battery inorganic scraps (Pb and its possible alloys, PbO₂, PbO e PbSO₄). Since the pyrometallurgical processes includes the addition of C, Fe in filings and, in some cases, powdered Na₂CO₃, the study was centered on the various possible reactions between these components and those of the scraps, with an emphasis on the PbSO₄ component. For this purpose, the various pure products then binary, ternary and quaternary mixtures were successively studied, to obtain information by comparing the results. The techniques used were thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) in the range 200° C to 1200 ° C (this last temperature is the highest attained in industrial pyrometallurgical process).

The results showed several undescribed phenomena. The PbO can evaporate at higher temperatures. The presence of C facilitates the lowering of the PbSO₄ thermal decomposition temperature. It also diminishes considerably the rate of PbO evaporating by favoring decomposition of PbO to Pb as has been previously suggested in the literature, but until now without experimental confirmation. Finally, the results do not permit a definite conclusion about the roles of Fe or Na₂CO₃. This is may be because in this study it was not to perform sufficient analytical identification measurements. Nevertheless, from

the results, it is clear that the Fe is oxidized to an oxide iron at low temperatures (near 400° C) and it is this oxide which participates in the reactions at higher temperatures. On the other hand, the Na₂CO₃ is melted and immediately decomposed at about 800- 850° C. Thus, it will be in this conclusion when it takes part in the process.

PUBLICAÇÕES

D'Alkaine, C. V., Santin, B. O. (2006) '*Estudo Térmico Qualitativo de Aspectos Fundamentais da Reação de Recuperação de Chumbo da Sucata de Bateria Chumbo-Ácido. I. O caso do PbO, PbO₂, PbSO₄ via DTA/ TG.*' in V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria V CBRATEC. Poços de Caldas, MG.

D'Alkaine, C. V., Santin, B. O. (2005) '*Determinação de PbSO₄ em sucata para reprocessamento de baterias Pb/H₂SO₄*' in XV Sibee – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Londrina, PR.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 ASPECTOS GERAIS.....	3
2.1 A bateria chumbo – ácido.....	5
2.2 A sucata de bateria chumbo – ácido.....	7
3 CONCEITUALIZAÇÃO E ESTADO DA ARTE - Processos de reciclagem de Pb e os reagentes do processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir de baterias chumbo-ácido e suas reações em altas temperaturas.....	9
3.1 Métodos de recuperação de chumbo.....	9
3.1.1 Método Pirometalúrgico.....	9
3.1.2 Método Pirometalúrgico com etapa Hidrometalúrgica.....	10
3.1.3 Método de Eletroobtenção e Eletrorefino com etapa Hidrometalúrgica.....	12
3.2 Aspectos importantes sobre o processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir de baterias chumbo-ácido.....	15
3.3 Os reagentes do processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir de baterias chumbo-ácido e suas reações – O Estado da Arte.....	19
3.3.1 Os processos ocorridos com o PbO ₂	20
3.3.2 Os processos ocorridos com o PbO.....	21

3.3.3 Os processos ocorridos com o PbSO_4	22
3.3.4 Os processos ocorridos com a mistura PbSO_4 e C.....	22
3.4 Objetivo.....	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 Estratégias utilizadas para a proposição de mecanismos reacionais utilizando-se análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG).....	25
4.2 Técnicas e materiais utilizados.....	27
4.2.1 Preparo das misturas estudadas.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1 Comportamento individual dos reagentes e possíveis produtos do processo pirometalúrgico em altas temperaturas.....	33
5.1.1 O caso do Pb em altas temperaturas (produto final).....	34
5.1.2 O caso do PbO em altas temperaturas (produto intermediário)....	37
5.1.3 O caso do PbO_2 em altas temperaturas (reagente inicial).....	41
5.1.4 O caso do PbSO_4 em altas temperaturas (produto inicial, objeto do estudo).....	44
5.1.5 caso do Fe em altas temperaturas (aditivo reacional).....	49
5.1.6 O caso do C em altas temperaturas (aditivo reacional).....	51
5.1.7 O caso do Na_2CO_3 em altas temperaturas (aditivo reacional).....	53
5.1.8 caso dos sulfetos – PbS, FeS e Na_2S em altas temperaturas (possíveis produtos finais ou intermediário).....	56
5.1.9 O caso do Na_2SO_4 em altas temperaturas (possível intermediário).....	63
5.1.10 O caso do Fe_2O_3 em altas temperaturas (possível produto final ou intermediário).....	65
5.2 Os casos das misturas binárias $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}$, $\text{PbO} + \text{C}$, $\text{PbSO}_4 + \text{C}$, $\text{PbSO}_4 + \text{Fe}$ e $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, em altas temperaturas – reações possíveis para este segundo grupo.....	67
5.2.1 O caso da mistura $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ em altas temperaturas.....	68
5.2.2 O caso da mistura $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}$ em altas temperaturas.....	71

5.2.3 Ocaso da mistura $\text{PbO} + \text{C}$ em altas temperaturas.....	74
5.2.4 Ocaso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{C}$ em altas temperaturas.....	78
5.2.5 Ocaso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{Fe}$ em altas temperaturas.....	81
5.2.6 Ocaso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ em altas temperaturas.....	85
5.3 Os casos das misturas $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ e $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3, +$ Fe em altas temperaturas – as reações do terceiro grupo.....	88
5.3.1 O caso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ em altas temperaturas.....	88
5.3.2 O caso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}$ em altas temperaturas.....	91
5.4 O caso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe} + \text{C}$ em altas temperaturas – a reação fundamental.....	93
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	101
6.1 Conclusões.....	97
6.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	97
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Concentração dos elementos na escória.....	18
Tabela 3.2 - Análise química da escória.....	19
Tabela 3.3 - Composição química de escória típica do processo de reciclagem de chumbo.....	19
Tabela 3.4 - Valores de temperaturas característicos aos estágios de decomposição do PbO_2 em diferentes taxas de aquecimento.....	21
Tabela 4.1 - Metodologia adotada.....	26

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - A bateria chumbo-ácido ^[6]	5
Figura 3.1 - Diagrama de Fases Na ₂ S – FeS ^[28]	17
Figura 4.1 - Curvas de a) análise térmica diferencial b) termogravimetria típicas de amostra de Al ₂ O ₃ com taxa de aquecimento de 5 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 2. mpar: 1470,18 mg / mpa: 1450,41 mg / ma: 5,66 mg.....	30
Figura 5.1 - Curva termogravimétrica típica de amostra de formada por <u>100% de Pb</u> com taxa de aquecimento de 5°C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 2.....	35
Figura 5.2 - Velocidade linear de oxidação resultante de uma película de crescimento parabólico que se fratura continuamente.....	36
Figura 5.3 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por <u>100% de Pb</u> com taxa de aquecimento de 5 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 2. mpar: 1464,85 mg / mpa: 1407,15 mg / ma: 89.25 mg.....	37
Figura 5.4 - Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por <u>100% de PbO</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq.1.....	39
Figura 5.5 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por <u>100% de PbO</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 1.....	41
Figura 5.6 - Curvas de a) termogravimetria e b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por <u>100% de PbO₂</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq.1...43	43
Figura 5.7 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por <u>100% de PbO₂</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 mL·min ⁻¹ . Eq. 1.....	44
Figura 5.8 - Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por <u>100% de PbSO₄</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq.1.....	45

Figura 5.9 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por <u>100% de PbSO₄</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq1.....	47
Figura 5.10 - Curva termogravimétrica típica de amostra formada por <u>100% de PbSO₄</u> com taxa de aquecimento de 5°C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 2.....	48
Figura 5.11 Constituintes da película de oxidação do Fe aquecido a 700 °C.....	49
Figura 5.12 - Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por <u>100% de Fe</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq.1.....	50
Figura 5.13 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por <u>100% de Fe</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 1.....	51
Figura 5.14 - Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por <u>100% de C</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq.1.....	52
Figura 5.15 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por <u>100% de C</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 1.....	53
Figura 5.16 Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por <u>100% de Na₂CO₃</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq.1.....	54
Figura 5.17 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por <u>100% de Na₂CO₃</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 1.....	55
Figura 5.18 - Curva termogravimétrica típica de amostra formada por <u>100% de PbS</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 1.....	57
Figura 5.19 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por <u>100% de PbS</u> com taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm ³ ·min ⁻¹ . Eq. 1.....	59

- Figura 5.20 - Curva termogravimétrica típica de amostra formada por 100% de FeS com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.....59
- Figura 5.21 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de FeS com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1464,8mg / *mpaa*: 1405,60mg / *ma*: 101,31 mg.....60
- Figura 5.22 - Curva termogravimétrica típica de amostra formada por 100% de Na₂S com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.....61
- Figura 5.23 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de Na₂S com taxa de aquecimento $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1464,8mg / *mpaa*: 1381,83mg / *ma*: 158,18.....62
- Figura 5.24 - Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por 100% de Na₂SO₄ com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq.1....64
- Figura 5.25 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de Na₂SO₄ com taxa de aquecimento $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1.....65
- Figura 5.26 - Curva termogravimétrica típica de amostra formada por 100% de Fe₂O₃ com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.....66
- Figura 5.27 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de Fe₂O₃ com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1464,8mg / *mpaa*: 1405,60mg / *ma*: 101,31mg.....67
- Figura 5.28 - Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 33% de Na₂CO₃ e 67% de C com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.....69
- Figura 5.29 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada 33% de Na₂CO₃ e 67% de C com taxa de aquecimento de 5

$\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1452,7mg / *mpaa*:1381,2.....71

Figura 5.30 - Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 15% de Na_2CO_3 e 85 % de Fe com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.....73

Figura 5.31 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 15% de Na_2CO_3 e 85 % de Fe com taxa de aquecimento $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.Eq. 2. *mpar* 1452,1mg / *mpaa*: 1452,1mg / *ma*: 80mg.....74

Figura 5.32 - Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 82% de PbO e 18% de C com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.....75

Figura 5.33 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 82% de PbO e 18% de C com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1452,1mg / *maa*: 1382,7mg / *ma*: 73,1 mg.....77

Figura 5.34 - Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 96% de PbSO_4 e 4% de C com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.....79

Figura 5.35 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 96% de PbSO_4 e 4% de C com taxa de aquecimento $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1451,20mg / *mpaa*: 1381,90mg / *ma*: 30,9mg.....80

Figura 5.36 - Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 86% de PbSO_4 e 14% de Fe com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.....83

Figura 5.37 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 86% de PbSO_4 e 14% de Fe com taxa de aquecimento $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1451,7mg / *mpaa*: 1408,5mg / *ma*: 34,5mg.....84

Figura 5.38 - Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 98% de PbSO₄ e 2% de Na₂CO₃ com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2.....86

Figura 5.39 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 98% de PbSO₄ e 2% de Na₂CO₃ com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2. *mpar*: 1451,6mg / *mpaa*: 1406,5mg / *ma*: 38,9mg.....87

Figura 5.40 - Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 94% de PbSO₄, 2% de Na₂CO₃ e 4% de C com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2.....89

Figura 5.41 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 94% de PbSO₄, 2% de Na₂CO₃ e 4% de C com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2.*mpar*: 1451,8mg / *mpaa*: 1460,2mg / *ma*: 33,3 mg.....90

Figura 5.42 - Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 88% de PbSO₄, 2% de Na₂CO₃ e 10% de Fe com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2.....92

Figura 5.43 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 88% de PbSO₄, 2% de Na₂CO₃ e 10% de Fe com taxa de aquecimento 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2. *mpar*: 1451,20 mg / *mpaa*: 1436,6 mg / *ma*: 43 mg.....93

Figura 5.44 - Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 85 % de PbSO₄, 1% de Na₂CO₃, 10% de Fe e 4% de C com taxa de aquecimento de 05 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹.....94

Figura 5.45 - Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 85 % de PbSO₄, 1% de Na₂CO₃, 10% de Fe e 4% de C com taxa de aquecimento de 5°C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2. *mpar*: 1452,1mg / *mpaa*: 1448,5mg / *ma*: 36,2.....95

1 INTRODUÇÃO

Na presente dissertação se estuda uma das reações principais que ocorrem nos processos de recuperação do chumbo a partir da sucata de baterias de chumbo-ácido. Este processo é pirometalúrgico e ocorre em temperaturas aproximadamente entre 800 °C e 1150 °C, envolvendo tanto a sucata quanto diferentes aditivos. A reação ocorre em um forno rotatório, em geral em duas etapas, caracterizadas por temperaturas diferentes.

Atualmente o que se conhece sobre este processo têm bases mais práticas e é baseado em proposições fracamente fundamentadas em dados empíricos. Além disso, os estudos cinéticos de reações em sistemas condensados (particularmente entre sólidos na forma de partículas), e em temperaturas muito altas, é uma área científica pouco desenvolvida. Frente a esta dupla situação, e dentro de um programa de pesquisas cinéticas tanto das reações entre sólidos, como entre sólidos e líquidos, a altas temperaturas, onde podem participar gases do meio reacional, partindo do princípio de atacar os problemas paulatinamente separados, na presente dissertação se busca estudar, em uma primeira aproximação, QUALITATIVAMENTE, os possíveis mecanismos reacionais do processo de transformação do sulfato de chumbo (PbSO_4) (um dos principais componentes da sucata de baterias de chumbo ácido) em chumbo (Pb). Para isso, tendo-se em conta a adição à sucata de carvão (C), ferro (Fe) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), discutem-se resultados sobre o que ocorre entre estes reagentes e o PbSO_4 quando aumenta-se a temperatura a partir de 200 °C até 1200 °C, tanto em estado particulado puro como em misturas particuladas binárias, ternárias e finalmente, na presença dos quatro reagentes. Como técnica simples de análise qualitativa utilizam-se, neste estágio do projeto de pesquisa, e também como únicas técnicas na dissertação aqui apresentada, a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial a altas temperaturas (DTA).

Dos dados obtidos sugerem-se distintas possibilidades reacionais que deverão ser estudadas, dentro do projeto global de pesquisa para a detecção dos produtos e intermediários reacionais envolvidos aqui e futuramente

propostos, análises tipo raios X, infravermelho de sólidos com transformada de Fourier, etc.

No capítulo 2 encontram-se alguns aspectos gerais sobre reciclagem de Pb no Brasil e no mundo, a constituição da sucata de bateria chumbo-ácido e da escória produzida no processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir deste tipo de material.

No capítulo 3 encontram-se, além do objetivo do trabalho, revisões bibliográficas sobre os diferentes métodos de recuperação de Pb a partir das baterias chumbo-ácido e sobre os reagentes usados no processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir de baterias chumbo-ácido, incluindo as reações em altas temperaturas propostas até agora.

No capítulo 4 estão descritos as estratégias utilizadas para a realização deste estudo assim como os materiais utilizados.

No capítulo 5 estão expostos os resultados e discussões.

No capítulo 6 figuram as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

E finalmente, no capítulo 7, encontram-se as referências bibliográficas.

2 ASPECTOS GERAIS

Desde os tempos mais remotos e até os dias de hoje, o Pb têm sido um metal essencial na fabricação de produtos utilizados pelo homem. Na forma de ligas e compostos, por exemplo, o Pb é empregado na fabricação de produtos de alta tecnologia. Entre algumas propriedades físico-químicas do Pb cita-se maleabilidade, baixo ponto de fusão, resistência à corrosão, boa condutividade elétrica e longo tempo de vida útil que lhe conferem vantagens quando comparados a outros metais e o torna adequado à indústria^[1]

Além de ser usado como matéria-prima, o Pb é muito importante nos processos de soldagem. Na forma de ligas, compostas geralmente por dois ou três metais, serve como elemento de adesão de superfícies. Sendo um metal bastante versátil quanto ao seu emprego em produtos industriais ele pode ser endurecido através da adição de outros metais e ser utilizado como liga metálica produzindo componentes, soldas e outros materiais^[1].

As baterias chumbo-ácido, utilizadas em automóveis em geral, são dispositivos constituídos, fundamentalmente, por Pb e alguns de seus compostos.

Devido ao aumento exponencial da frota mundial de carros e caminhões a fabricação destas baterias tornou-se a maior consumidora deste metal.

Em consequência da grande demanda de Pb exigida para a fabricação desses acumuladores elétricos, a sua reciclagem tornou-se indispensável já que as reservas naturais têm se tornado cada vez mais escassas.

Após atualizações dos números relativos às reservas minerais de Pb em 2003 constatou-se que o Brasil, que detinha um milhão de toneladas teve sua reserva reduzida para 300 mil toneladas^[2]. Com uma reserva dessa ordem, o Brasil têm uma participação de 0,2% do total mundial e, a China, Austrália, Estados Unidos, Canadá, Kazaquistão e Peru detêm, juntos, cerca de 74% das reservas conhecidas do planeta. As reservas brasileiras estão concentradas em Minas Gerais (84%) e Paraná (16%)^[2].

Todo metal que é extraído diretamente das reservas naturais é denominado primário. No caso do Pb a produção do chamado Pb primário começa com a extração de um minério chamado galena. Ele é composto

basicamente por sulfeto de chumbo (PbS) e contêm pequenas quantidades de cobre (Cu), zinco (Zn) e ferro (Fe)^[1].

O processamento do Pb primário é composto por três etapas que são a sinterização, a redução e refino do metal.

A sinterização é a etapa onde o minério de Pb é triturado e submetido a altas temperaturas e, como resultado, obtêm-se a oxidação do Pb.

A redução se dá a 1600 °C onde, ao sinterizado, são agregados Fe, carvão (C).

Após estas duas etapas o Pb é enviado para o refino do metal e obtêm-se Pb puro.

O metal é denominado secundário quando é produzido a partir do reprocessamento e refino do metal já utilizado e descartado.

Devido a exaustão de fontes minerais e à queda da qualidade dos minérios, a demanda por metais não ferrosos, que cresce em todo mundo, têm sido suprida também pelo uso de matéria prima secundária^[3]. O Pb pode ser reciclado seguidas vezes, obtendo-se um metal secundário similar ao metal primário^[4].

Quando as baterias chumbo-ácido chegam ao final de sua vida útil, elas devem ser coletadas e enviadas para unidades de recuperação e reciclagem. Esta providência garante que seus componentes perigosos (metais e ácido) fiquem afastados de aterros e de incineradores de lixo urbano e que o material recuperado possa ser utilizado na produção de novos bens de consumo. Todos os constituintes de uma bateria chumbo-ácido apresentam potencial para reciclagem. Uma bateria que tenha sido imprópriamente disposta, ou seja, não reciclada, representa uma importante perda de recursos econômicos, ambientais e energéticos e a imposição de um risco desnecessário ao meio ambiente e seus ocupantes.

A produção anual de baterias automotivas no Brasil é de aproximadamente 15 milhões de unidades, das quais cerca de 150 mil toneladas de Pb podem ser recuperadas^[3]. Como a bateria chumbo-ácido concentra a aplicação de quase toda a produção de Pb mundial, a reciclagem deste metal passou a ser considerada sinônimo de “reciclagem de baterias chumbo-ácido”^[1].

Mundialmente, o percentual de reciclagem de Pb está em torno de 60%. No setor específico de baterias automotivas este percentual aproxima-se de 95%. No Brasil, este valor oscila entre 70 a 80%^[4].

2.1 A bateria chumbo – ácido.

As baterias de chumbo-ácido são conjuntos de acumuladores elétricos recarregáveis, interligados convenientemente, construídos e utilizados para receber, armazenar e liberar energia elétrica por meio de reações químicas envolvendo Pb e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Atualmente são produzidos muitos tipos de baterias chumbo-ácido tecnologicamente diferentes^[5]. Tais baterias obtêm as performances necessárias nas suas várias aplicações, existindo no mercado desde pequenas baterias seladas que oferecem alguns $watts \cdot h^{-1}$ até grandes baterias de muitos megawatts $\cdot h^{-1}$ ^[5].

Quase todos os tipos de baterias chumbo-ácido têm um desenho similar a uma caixa em forma de prisma conforme mostra a Figura 2.1.



Figura 2.1 A bateria chumbo-ácido^[6]

Os componentes básicos de uma bateria são:

Placas positivas e negativas: são grades produzidas com uma liga de Pb. Estão diferenciadas em placas positivas e negativas e são responsáveis pelo acúmulo e condução da corrente elétrica.

Separadores: executados em polietileno, são envelopes que evitam o contato direto entre as placas positivas e negativas para que não ocorram assim curtos circuitos.

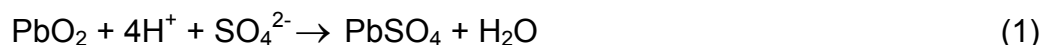
Caixas: servem para condicionamento dos elementos da solução eletrolítica.

Conectores: servem para a interligação dos elementos da bateria para formação do circuito.

Terminais: pólos positivos e negativos da bateria.

Solução: composta por 35 % de H₂SO₄ e 65 % de água destilada. Essa solução é indispensável às reações químicas que ocorrem.

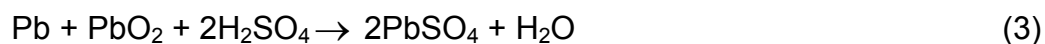
O cátodo, ou eletrodo positivo (placa positiva), é recoberto de dióxido de chumbo (PbO₂) o qual, durante a vida útil da bateria, reage com o H₂SO₄ para formar PbSO₄ e água^[7] de acordo com a reação 1:



O ânodo, ou eletrodo negativo (placa negativa), é feito de Pb o qual, durante a vida útil da bateria, reage com o íon sulfato (SO₄²⁻) para formar PbSO₄^[7]:



A reação total é chamada de reação do duplo sulfato^[7]:



2.2 A sucata de bateria chumbo – ácido.

Ao ser descartada, uma bateria automotiva ou bateria chumbo-ácido, passa a ser chamada de sucata de bateria chumbo-ácido ou sucata de bateria automotiva.

Uma típica sucata incluindo a caixa, separadores e outros componentes como o ácido contém aproximadamente 32% de Pb, 3% de óxido de chumbo (PbO), 17% de PbO₂ e 36% de PbSO₄^[4].

A pasta residual é o material presente nos dois tipos de placa quando elas foram descarregadas e então descartadas. A média desta pasta em uma bateria usada é de 6 Kg, onde 19% é PbO₂, 60% PbSO₄ e 21% de Pb^[4].

Como veremos no Capítulo 3, existem diferentes métodos para a recuperação de Pb a partir das baterias sucateadas.

3 CONCEITUALIZAÇÃO E ESTADO DA ARTE- Processos de reciclagem de Pb e os reagentes do processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir de baterias chumbo-ácido e suas reações em altas temperaturas.

Neste capítulo encontram-se revisões bibliográficas sobre os diferentes métodos de recuperação de Pb a partir das baterias chumbo-ácido e sobre os reagentes do processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir de baterias chumbo-ácido e suas reações em altas temperaturas.

3.1 Métodos de recuperação de chumbo.

Os métodos de recuperação de baterias chumbo-ácido podem ser subdivididos em pirometalúrgicos^[1, 8-13], eletroquímicos^[14-18] os quais, podem ter uma etapa hidrometalúrgica^[19-24]. Abaixo estão descritos como exemplos um método unicamente pirometalúrgico, um método pirometalúrgico com uma etapa hidrometalúrgica e um método de eletroobtenção e eletrorefino com etapa hidrometalúrgica.

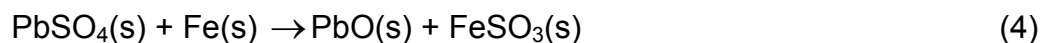
3.1.1 Método Pirometalúrgico.

O método de recuperação de Pb mais amplamente utilizado em todo mundo é o pirometalúrgico. Este tipo de método é ambientalmente preocupante devido ao grande volume de escória gerado ao final assim como os gases emanados.

A *Tecnologia Jungfer*^[8], desenvolvida pela Akkumulatorenfabrik Dr. Jungfer, uma indústria da Áustria, trata-se de um clássico método pirometalúrgico de reprocessamento de baterias chumbo-ácido. Nele, inicialmente, 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 o forno de fundição. Em um moinho, as caixas são cortadas em pequenos pedaços e o

polipropileno e a borracha dura são encaminhados para uma unidade de separação.

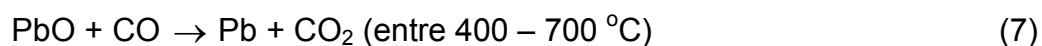
No forno, onde são adicionadas as placas das baterias, o PbSO_4 é convertido a PbO pela adição de Fe de acordo com a reação 4:



O dióxido de chumbo se decompõe:



A adição de C garante a atmosfera redutora para os seguintes passos reacionais:



No 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 na formas do óxido e sulfato.

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

3.1.2 Método Pirometalúrgico com etapa Hidrometalúrgica.

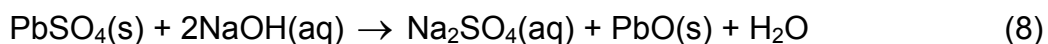
A característica essencial da hidrometalurgia é que os metais a serem processados são dissolvidos em líquidos e só então são preparados para outra operação química^[25].

O *Processo Isasmelt*^[23] desenvolvido pela BritaniaRefinedMetalsLtda utiliza-se de hidrometalurgia seguida de pirometalurgia.

Neste processo inicialmente retiram-se as soluções das baterias e as partes sólidas da mesma são levadas a 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 PbSO₄ 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 (NaPbO₂H) prejudicando a recuperação de Pb.

O PbO₂ e o Pb finamente dividido permanecem sólidos devido ao fato e não reagirem com o NaOH.

Com o objetivo de separar a solução de Na₂SO₄/NaPbO₂H da pasta dessulfurada (Pb/PbO/PbO₂) a mesma é bombeada para um filtro prensa no qual retira-se uma “torta” de Pb/PbO/PbO₂.

A solução de Na₂SO₄/NaPbO₂H é acidificada para a precipitação do PbO de acordo com a reação 9:

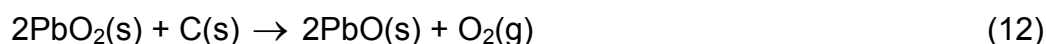
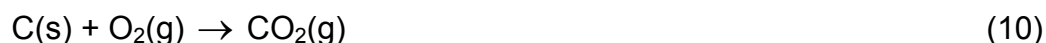


O PbO é separado e agregado a “torta” de Pb/PbO/PbO₂.

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 Pb/PbO/PbO₂, 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%)^[23].

O forno é alimentado com a fração Pb/PbO/PbO₂ 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 PbO₂ 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.

3.1.3 Método de Eletroobtenção e Eletrorefino com etapa Hidrometalúrgica.

Os métodos de eletroobtenção baseiam-se, basicamente, em três etapas:

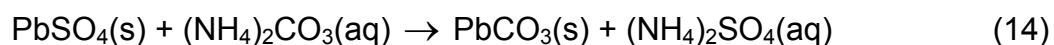
1 – Etapa hidrometalúrgica de conversão dos compostos de Pb insolúveis à compostos solúveis no eletrólito a ser utilizado.

2 – Lixiviação por um eletrólito adequado para que os íons Pb^{2+} fiquem em solução.

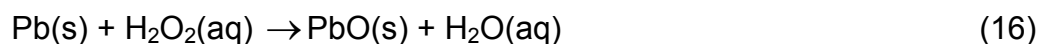
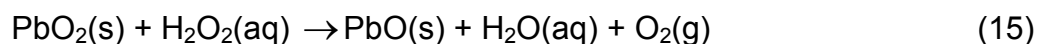
3 – Eletrobtensão do Pb com um ânodo insolúvel com evolução de oxigênio (O_2).

No *Processo Ginatta*^[17] a etapa 1 descrita acima consiste na conversão do PbSO_4 a carbonato de chumbo (PbCO_3) e na conversão do PbO_2 e Pb a PbO. Tanto o PbCO_3 quanto o PbO são compostos solúveis no eletrólito que é utilizado na lixiviação.

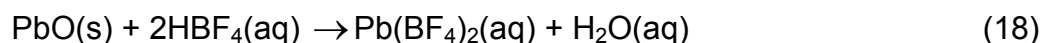
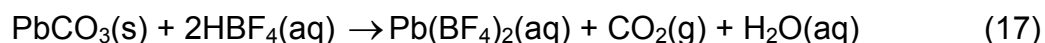
No caso do PbSO_4 a conversão^[17] ocorre através da reação do mesmo com carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) de acordo com a reação 14:



O PbO_2 e Pb são convertidos a PbO através da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) de acordo com as reações abaixo:



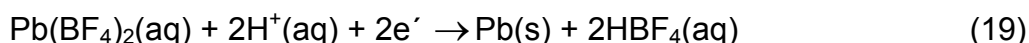
A lixiviação é feita com ácido fluobórico (HBF_4). Tal ácido forma um sal solúvel de Pb de acordo com as reações a seguir:



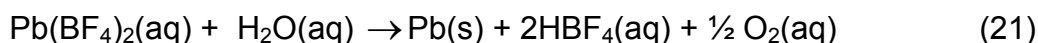
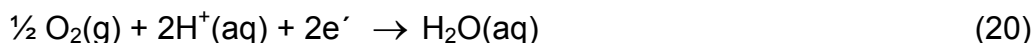
A etapa 3 consiste na eletrobtensão que nesse caso é feita com ânodos de PbO_2 e cátodos de Pb.

As reações catódicas e anódicas são:

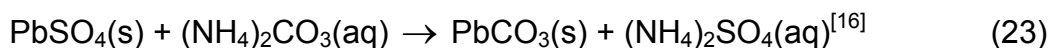
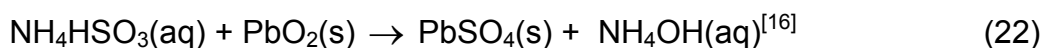
No cátodo:



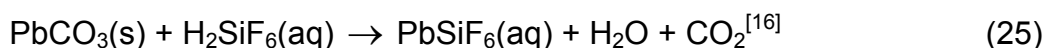
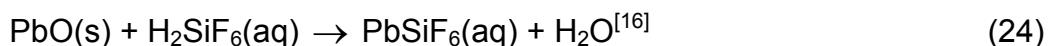
No ânodo:



Diferindo em alguns aspectos do Processo Ginatta no *Processo U. S. Bureau of Mines*^[15, 16] a etapa 1 consiste na conversão do PbO_2 a PbSO_4 através da reação com hidrogenossulfito de amônia (NH_4HSO_3) e na conversão do PbSO_4 total a PbCO_3 através da reação com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ de acordo com as reações:



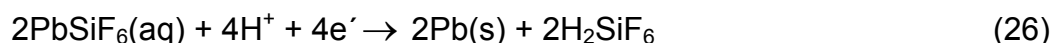
Tanto o PbO quanto o PbCO_3 são lixiviáveis pelo ácido fluossilícico (H_2SiF_6) utilizado:



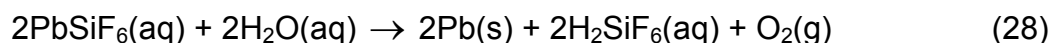
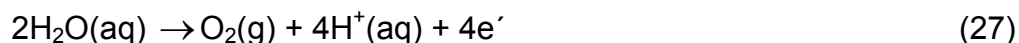
A etapa 3 consiste na eletrobtensão que nesse caso é feita com ânodos de titânio (Ti) recoberto com PbO_2 e cátodos de Pb.

As reações catódicas e anódicas são:

No cátodo:



No ânodo:



3.2 Aspectos importantes sobre o processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir baterias chumbo-ácido.

Os métodos pirometalúrgicos de reciclagem de Pb são os mais amplamente utilizados em todo o mundo para o reprocessamento deste metal. No Brasil, uma avaliação^[1] das plantas de reprocessamento de Pb a partir de baterias chumbo-ácido revelou que quase a totalidade utiliza métodos unicamente pirometalúrgicos.

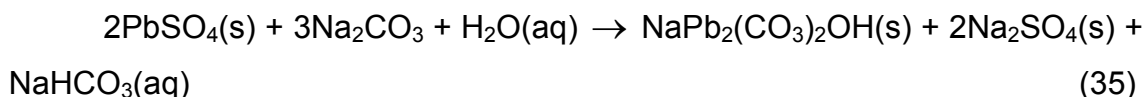
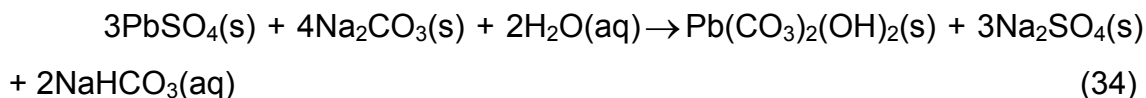
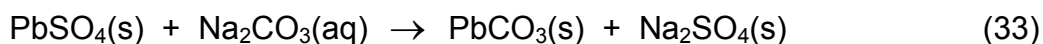
A pirometalurgia da recuperação de Pb envolve reações de óxido-redução sob alta temperatura como exemplificado no item 3.1.1. Com a adição de C e Fe ao forno de fundição da sucata as reações, com pequenas variações, são representadas como:



De acordo com a proposta acima o Fe atua na dessulfuração da sucata de bateria ou seja, ele fixa o enxofre (S) na escória impedindo que partículas de SO₂ sejam liberadas na atmosfera. Portanto, neste tipo de processo, ao

contrário do que ocorre nos pirometalúrgicos com etapa hidrometalúrgica, a dessulfuração acontece dentro do forno de fundição.

Alguns processos com etapa hidrometalúrgica realizam a dessulfuração da pasta através de um pré-tratamento com a adição de uma solução de NaOH (como mostrado no item 2.1.2) ou, em outros casos, uma solução de Na₂CO₃^[22, 26]. Para este último caso propõe-se as algumas diferentes reações como mostrado abaixo:



No entanto, existem processos pirometalúrgicos^[27, 28, 9] em que, além do Fe adicionado para a fixação do enxofre, agrega-se também o Na₂CO₃ diretamente ao forno de reprocessamento.

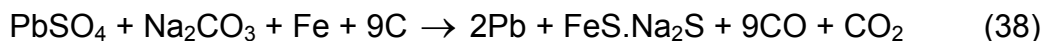
Já propôs-se^[9] para o caso da adição deste carbonato ao forno, que o PbSO₄ reage com o Fe originando sulfato de ferro (FeSO₄) de acordo com a reação:



Com a decomposição^[9] do FeSO₄ o dióxido de enxofre(SO₂) liberado reage com o Na₂CO₃ originando Na₂SO₄:



Também já foram descritas as formações de alguns subprodutos como os sulfetos de sódio e ferro (Na₂S e FeS)^[27] 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 Na_2S - FeS mostrado na Figura 3.1.

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°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 (Na_2SFeS) não foi comprovada experimentalmente.

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

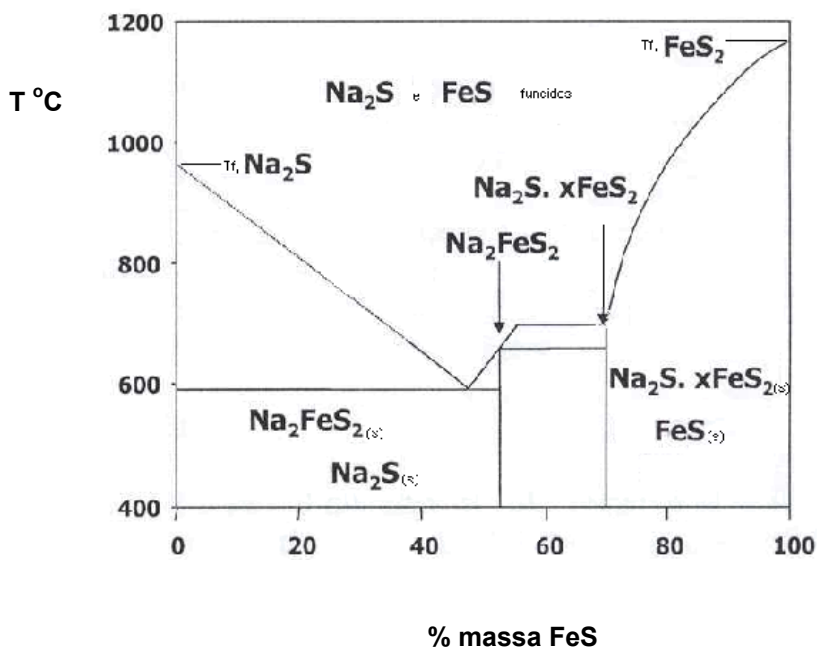


Figura 3.1 Diagrama de Fases Na_2S - FeS ^[28]

Em grande quantidade, este material é altamente contaminado com metais pesados como vê-se nas Tabelas de 3.1 a 3.3 que mostram três resultados para a análise de diferentes escórias encontrados na literatura.

Tabela 3.1 Concentração dos elementos na escória^[27]

Elementos	Concentração Média(% Massa)	Desvio Padrão	Elementos	Concentração Média(%Massa)	Desvio 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 3.2 Análise química da escória^[28]

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 3.3 Composição química de escória típica do processo de reciclagem de chumbo^[1]

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

Também já relatou-se o peso percentual do Pb como 16,7%^[30] e em aproximadamente 0,1g/Kg^[1].

Além disto, durante a redução do Pb, os gases formados dentro do forno tais como CO e SO₂ precisam ser tratados. Quando esses gases deixam o forno arrastam com ele material particulado. É necessário, portanto, a realização de tratamento deste efluente gasoso para obter a diminuição da emissão de poluentes na forma de gás ou material particulado para o ambiente. Para isso, normalmente, o efluente passa por incinerador, ciclones, filtros e lavador de gases. A incineração objetiva queimar os componentes orgânicos remanescentes. Esse gás atravessa um trocador de calor que o resfria à temperatura necessária para admissão na unidade de filtros de manga. É essa unidade de filtragem que retém o material particulado contido no gás. Por fim, o efluente passa por lavador de gás que remove gases ácidos como o SO₂, sendo enviado para chaminé e lançado à atmosfera.

Logo, além da escória, a geração gases tóxicos no forno de redução é um dos maiores problemas ambientais desta atividade^[8] e demanda altos investimentos para o seu tratamento.

3.3 Propostas encontradas na literatura em relação as possíveis reações do processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb a partir de sucata de baterias chumbo-ácido—Estado da Arte.

Como os reagentes do processo e a sucata de bateria chumbo-ácido são submetidos a altas temperaturas durante o reprocessamento do Pb objetivamos, neste capítulo, descrever estudos já realizados que buscaram entender as transformações físicas e químicas ocorridas com estes compostos em condições semelhantes às de aquecimento pelas quais passam durante o processo de reciclagem. Os temas foram chamados de “propostas” pois consideramos que, em geral, não há em muitos casos um fundamento experimental suficiente.

3.3.1 Os processos propostos para o PbO₂.

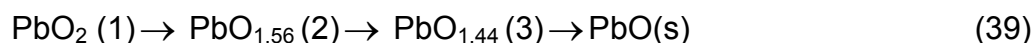
O PbO₂ constitui o material ativo da placa negativa de uma bateria carregada. Encontra-se atualmente bem estabelecido que ele apresenta duas formas polimórficas, conhecidas como α - PbO₂ e β - PbO₂.

O α - PbO₂ 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 - PbO₂ apresenta estrutura tetragonal e da mesma forma que o α - PbO₂ o Pb está no centro de um octaedro distorcido^[5].

Ambas as formas cristalinas podem estar presentes no material ativo positivo da bateria chumbo-ácido^[31].

Na literatura, o comportamento do PbO₂ em diferentes intervalos de temperatura foi largamente investigado^[32-36] através de técnicas termoanalíticas com a aplicação em diferentes taxas de aquecimento. Como esta taxa é um dos parâmetros que mais afeta o curso de uma equação química^[33], constata-se que a sua modificação causa alteração na cinética da reação.

Em taxas de aquecimento muito baixas (0 a 0,2 °C/s) o oxigênio deste dióxido evolui em três estágios^[33],



em taxas extremamente elevadas (200 a 2500 °C/s) ocorre em dois estágios^[33]



Com a elevação das taxas de aquecimento esses eventos de decomposição deslocam-se para temperaturas mais elevadas^[33] como mostra a Tabela 3.4 de acordo com a reação abaixo,

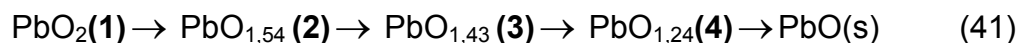


Tabela 3.4 Valores de temperaturas característicos aos estágios de decomposição do PbO₂ em diferentes taxas de aquecimento^[33].

Taxa de aquecimento (°C/min)	1	2	3	4
1	300– 380	380 – 440	440– 490	550 - 595
3	300– 400	400 – 450	450– 510	550 – 600
5	300– 395	395 – 440	440– 510	540 – 585
10	310– 375	415 – (455 – 460)	(455 – 460) 540	540 - 610

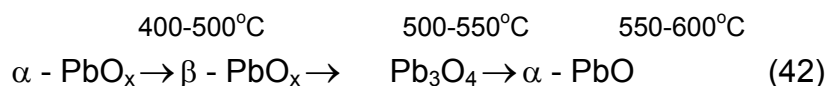
Logo, sendo certa a decomposição deste dióxido ela pode ocorrer em diferentes intervalos de temperatura dependendo da taxa de aquecimento aplicada.

3.3.2 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 também é conhecido β - PbO ou *massicot* sendo este estável a altas temperaturas e baixas pressões^[5].

Em investigações^[36] sobre o mecanismo da decomposição térmica do PbCO₃, onde utilizou-se como instrumento a Análise Térmica Diferencial (DTA) aplicando-se atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10 °C/min, verificou-se a fusão deste óxido a 910°C. Logo, a temperatura de fusão descrita^[37] como 886°C modificou-se.

Buscando entender o comportamento do sistema chumbo-oxigênio (Pb – O), após vários estágios de decomposição descritos para o PbO₂proporaram-se^[35] alguns intervalos de temperaturas para transformações de fase do PbO:



ou, ainda:

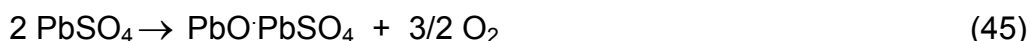


3.3.3 Os processos propostos para o PbSO₄.

A decomposição térmica do PbSO₄ foi descrita^[38], com pequenas variações de acordo com os diferentes parâmetros adotados de acordo com análises térmicas, ocorrendo no intervalo entre (800 – 860 °C) – 1200 °C. Já sugeriu-se^[38] que esta transformação ocorria em alguns passos:



Ainda, para misturas que envolvem o PbSO₄ e sulfeto de zinco (ZnS) realizando-se DTA, TG e termogravimetria derivada (DTG) propôs-se^[40] a decomposição do sulfato entre 823 – 958 °C de acordo com a reação:



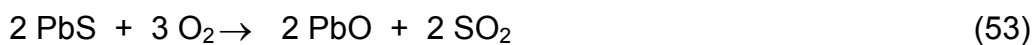
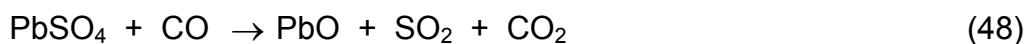
3.3.4 Os processos propostos para a mistura PbSO₄ e C.

Como vários produtos semi-manufaturados contendo PbSO₄ podem ser processados para a produção de Pb a dissociação deste sulfato tornou-se um assunto relativamente investigado.

O tratamento térmico de diferentes matérias-primas contendo este composto entre 1000 – 1050 °C proporciona a diminuição do conteúdo de enxofre (S) mas, o grau de dissociação do PbSO₄ é baixo^[41]. Um melhor grau de dissociação é obtido quando o processo dá-se em um meio redutor^[41] que pode ser gerado pela presença de sólidos como o carvão.

Em experimentos^[41] já realizados com a mistura PbSO_4 e C em diferentes proporções (1:5; 1:3; 1:1), utilizando-se técnicas termoanalíticas (TG/DTG e DTA) com aplicação de uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em amostras com partículas de $200\mu\text{m}$ e sob atmosfera de ar observaram – se alguns fenômenos - a decomposição do sulfato na presença do C ocorre em muito maior grau quando comparado ao processo sem a presença deste sólido e a intensificação da dissociação acelera a liberação de oxigênio resultando em um aumento da combustão do carvão.

Como a perda de massa para a mistura foi bem maior do que as perdas observadas para as análises realizadas em amostras separadas de PbSO_4 e C essa diferença de massa observada nas termogravimetrias foram atribuídas^[41], em sua grande parte, às interações entre o sulfato e os produtos da combustão do carvão. Baseado nesses dados experimentais foi proposto o seguinte mecanismo reacional:



Contudo para as razões da mistura PbSO_4 e C de 1:3 e 1:1 a dissociação do sulfato ocorreu em temperatura menor que a observada para este composto sozinho porém o grau desta transformação foi menor.

3.4 Objetivo.

Em virtude destes problemas e, como a discussão acima mostrou, do não conhecimento dos processos reacionais ocorridos entre os reagentes durante um processo de reciclagem de Pb em que a dessulfuração da pasta ocorre dentro do forno de fundição, o objetivo deste estudo é, através de um estudo exploratório cinético QUALITATIVO, propor mecanismos para as reações ocorridas entre o principal constituinte da sucata de bateria chumbo – ácido (oPbSO_4) e os reagentes agregados ao processo, Fe, C e Na_2CO_3 tal como foi discutido em detalhe no Cap. 1, Introdução.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, no item 4.1 estão apresentadas as estratégias aplicadas na realização do estudo qualitativo em fase condensada para a proposição de possíveis mecanismos para as reações ocorridas no processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb entre o principal constituinte da sucata de bateria chumbo-ácido (PbSO_4) e os reagentes adicionados para o processo a altas temperaturas (pirometalúrgico).

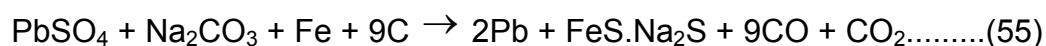
E, no item 4.2 estão apresentados os conceitos considerados para a escolha das técnicas e materiais utilizados nesse estudo.

4.1 Estratégias utilizadas para a proposição qualitativa de mecanismos para as reações do processo pirometalúrgico.

Para esse estudo, tratando-se a reciclagem de Pb de um processo realizado a altas temperaturas e objetivando-se propor qualitativamente mecanismos para as reações ocorridas entre o principal constituinte da sucata de bateria chumbo-ácido (PbSO_4) e os reagentes envolvidos (Fe, C e Na_2CO_3), elegeu-se, nesta etapa de um projeto mais geral, a análise térmica, tanto gravimétrica como de fluxos de calor, como principais ferramentas.

Para que o estudo fosse abrangente fez-se uma suposição inicial dos possíveis produtos que poderiam ser formados pelas reações entre os quatro compostos principais (PbSO_4 , Fe, C e Na_2CO_3).

Como um modelo tomou-se da literatura^[28] a reação abaixo que apresenta os que seriam os três principais produtos, Pb, FeS.Na₂S e gases:



Entretanto, como outros compostos como os sulfetos de sódio (Na_2S) e de ferro (FeS) isolados, têm sido mencionados^[23, 24] em processos que envolvem uma etapa hidrometalúrgica para dissolução da pasta com NaOH; o

sulfato de sódio (Na_2SO_4) já foi citado como produto e o PbO é seguramente um intermediário, todos eles foram considerados entre os analisados, ao menos como compostos isolados.

À eles adicionou-se o PbO_2 para completar o panorama dos componentes da sucata.

Baseado nisso pensou-se em um esquema que, dividindo os reagentes em grupos, fossem abrangidas as mais importantes possibilidades reacionais. Considerando-se assim, o primeiro estudo cinético qualitativo através do levantamento das TG e DTA seria iniciado com o estudo dos compostos isolados, logo após em duplas para, finalmente, estudar os compostos em grupo de três e de quatro. Assim, realizariam-se TG e DTA para os sistemas como mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Metodologia adotada.

1º Grupo	Pb , PbSO_4 , PbO_2 , PbO , Na_2CO_3 , Fe , C , Na_2S , FeS , PbS , Na_2SO_4 e Fe_2O_3
2º Grupo	$\text{PbSO}_4 + \text{C}$ / $\text{PbSO}_4 + \text{Fe}$ / $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ / $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}$ / $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ / $\text{PbO} + \text{C}$.
3º Grupo	$\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ / $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}$
4º Grupo	$\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe} + \text{C}$ (<i>Reação Fundamental</i>)

O esquema na Tabela 5 mostra como os reagentes e possíveis produtos seriam analisados separadamente, logo depois somente os reagentes em duplas e em trios e, finalmente todos os reagentes juntos.

No segundo grupo a reação entre o PbO e o C foi inserida para que, se houvesse a decomposição do PbSO_4 na reação entre este e o carvão, os fenômenos ocorridos entre esse óxido e o carvão pudessem ser conhecidos.

4.2 Técnicas e materiais utilizados.

A análise térmica abrange um grupo de técnicas através das quais uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação linear de varredura em temperatura^[42].

Inicialmente, dentro deste grupo de técnicas apontaram-se três que poderiam ser utilizadas. Elas podem ser resumidas da seguinte maneira:

Termogravimetria (TG): técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de varredura em temperatura^[42].

Termogravimetria derivada (DTG): técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica em função da temperatura^[42].

Análise Térmica Diferencial (DTA): É a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância estudada em um porta amostra é medida com referência à temperatura de um porta amostra vazio (ou a inversa), enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de varredura de temperatura^[42].

A diferença de temperatura (ΔT) pode ser dada pela temperatura da amostra (T_a) menos a temperatura da referência (T_r):

$$\Delta T = T_a - T_r \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, na curva gerada, processos exotérmicos ou endotérmicos são representados por picos para cima ou para baixo, de acordo o equipamento utilizado. Devido à isso a ΔT também pode ser dada pela T_r menos a T_a :

$$\Delta T = T_r - T_a \quad (\text{Eq. 2})$$

A TG como uma combinação de microbalança e programador de temperatura atua na detecção de alterações de massas produzidas por distintas reações nas amostras estudadas.

A DTA detectaria processos endotérmicos ou exotérmicos ligados a distintas possíveis reações.

Deve assinalar-se, no entanto que, levando-se em consideração o fato do estudo ser qualitativo, somente a forma, a posição e o número de picos serão importantes e isto ainda, de um ponto de vista comparativo.

Como dito, a estratégia adotada para este estudo foi desenvolvida apontando, em especial, às interações do componente da sucata (PbSO_4) que considera-se como o mais problemático e suas reações com os reagentes utilizados no tipo de processo de reciclagem eleito (o pirometalúrgico), Fe, C e Na_2CO_3 .

Com a eleição das técnicas termoanalíticas e da estratégia para a realização do estudo a definição de alguns parâmetros foram muito importantes na significância, qualidade e tempo de obtenção dos dados aqui analisados.

Primeiramente definiu-se $1200\text{ }^\circ\text{C}$ como a temperatura máxima até a qual todas as amostras seriam submetidas já que esta é a maior temperatura atingida neste tipo de processo pirometalúrgico. Em segundo, como as paredes dos fornos de reprocessamento de sucata de bateria são cobertas com tijolos refratários, definiu-se a alumina (Al_2O_3) como suporte para as amostras (porta amostras ou cadinhos), sendo que estudos prévios realizados mostraram sua conveniência. Em terceiro lugar adotou-se a atmosfera de ar sintético também com o objetivo de aproximar-nos das condições reais do processo.

Para a razão de aquecimento, definiu-se $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o primeiro grupo e $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para os outros. No caso do primeiro grupo essa taxa foi estabelecida por se tratarem de compostos puros e, em razão disso, originarem picos relativamente simples nas curvas. Para os outros, a possível complexidade dos fenômenos que ocorreriam levaram à escolha de uma razão de aquecimento mais lenta para a melhor detecção dos fenômenos nas curvas obtidas.

As medidas de análise térmica foram realizadas em dois equipamentos diferentes e eles se encontram assinalados em cada figura sob a forma Eq. 1 ou Eq. 2.

O primeiro tratava-se de um analisador termogravimétrico com sistema de forno horizontal para medidas simultâneas de TG/DTA/DSC SDT Q600 TA que será indentificado pelo nome Eq. 1.

O segundo era um SimultaneousThermalAnalysis STA 409 - EP - Netzsch que será indentificado pelo nome Eq. 2.

Deve ter-se em conta que nas curvas de DTA a diferença de temperatura entre a amostra e a referência para o Eq. 1 esta programado para ser feito de acordo com a equação 1. Por outro lado, no caso do Eq. 2 este está programado para ser feito de acordo com a equação 2.

Para a verificação das condições deste último realizou-se DTA e TG para amostra de alumina pura (Al_2O_3) no porta amostra de mesmo material.

A Al_2O_3 utilizada foi previamente calcinada $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em um forno durante uma hora.

Na Figura 4.1 a curva da TG (b) apresenta uma perda de massa no intervalo entre 100 e $300\text{ }^\circ\text{C}$ de apenas 2% que deve-se seguramente à saída de água contida na amostra.

Na Figura 4.1 observa-se a curva (a) de um DTA típico onde aparece a típica diferença linear de temperaturas entre o porta amostra e o de referência devido às diferenças de massa.

A região indicada pelo ponto 1 refere-se a situação de estabelecimento estacionário de aquecimento.

Como no caso apresentado na Figura 4.1 o porta amostra utilizado como referência pesava $1470,18\text{ mg}$ e o porta amostra e a massa de Al_2O_3 utilizada como amostra pesavam juntos $1456,07\text{ mg}$ o desvio na zona indicado como 2 da curva ocorreu devido à esta diferença de massa, dado que pode considerar-se que eles possuíam a mesma capacidade calorífica.

A região indicada pelo ponto 3 deve possivelmente estar ligada a possíveis problemas neste tipo de equipamento relacionados ao transporte desigual de calor por convecção do gás circulante porém, pela sua magnitude, não afetará em forma importante às medidas neste instrumento realizadas.

Em todas as legendas da presente dissertação as siglas “*mpar*” significarão “massa do porta amostra utilizado como referência” e as

assinaladas como “mpaa” identifica a “massa do porta amostra que contém a amostra”. “ma” referem-se a massa da amostra.

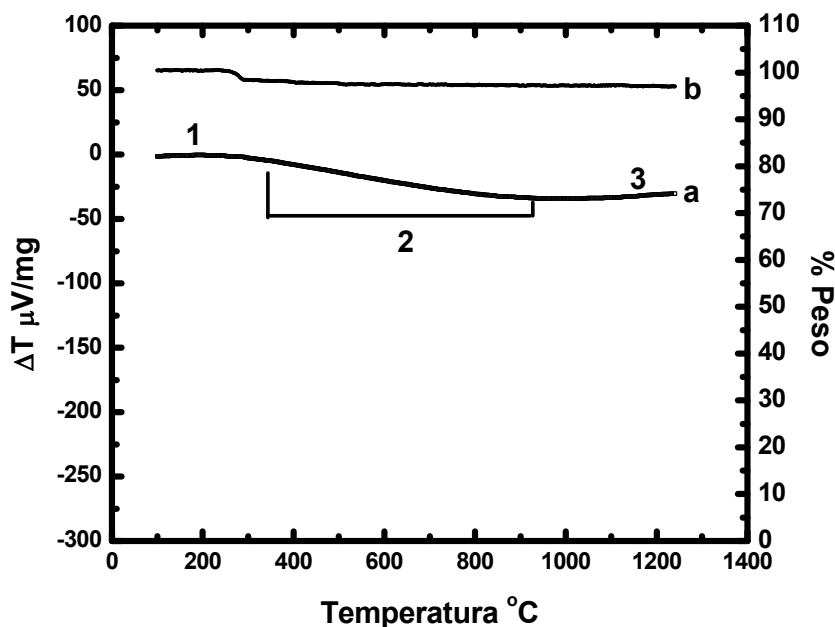


Figura 4.1 Curvas de a) análise térmica diferencial b) termogravimetria típicas de amostra de Al_2O_3 com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. mpar: 1470,18 mg / mpaa: 1450,41 mg / ma: 5,66 mg.

4.2.1 Preparo das misturas estudadas.

No caso das misturas estudadas, que consistem nas reações a partir do segundo grupo (Tabela 5), as proporções de massa adicionadas de cada um dos reagentes ao porta amostra para a realização das análises obedeceram àquelas aplicadas em indústrias recicladoras de Pb.

Como normalmente nas plantas de reciclagem parte-se do pressuposto que toda carga de sucata de bateria chumbo-ácido é constituída basicamente de PbSO_4 , adicionava-se, sem muitas variações, 12% de Fe, 4% de C e 2% de Na_2CO_3 e, portanto, as misturas consistiram em 100% de PbSO_4 e a respectiva

corrigida (para considerar que aqui se colocava só PbSO_4) em porcentagem de cada um dos reagentes.

Logo, para todas as elas, pesava-se inicialmente a massa do sulfato utilizando-se um becher de 10 cm^3 e uma balança Metler Toledo Excellence, XS205, DuallRange. Calculava-se o peso a ser adicionado dos outros reagentes. Tarava-se a balança e, em seguida, adicionava-se a porcentagem de cada reagente necessária para constituir a mistura. Os reagentes eram então bem misturados utilizando-se um bastão fino de vidro.

Neste instante, para que houvesse uma reprodutibilidade no tamanho das partículas da mistura que seria analisada, todas as amostras eram peneiradas utilizando-se um conjunto constituído de tela (abertura $80 \mu\text{m}$) e caixilho de inox. Finalmente, parte da amostra da mistura peneirada era adicionada ao porta amostra e levada para a execução das análises.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos estudos realizados utilizando-se as técnicas de análise térmica para os reagentes e misturas, conforme esta esquematizado na Tabela 5.

No item 5.1 serão apresentados os resultados e discussões sobre o comportamento dos reagentes e possíveis produtos individuais a altas temperaturas.

No item 5.2 serão apresentados os resultados e discussões das análises que buscam propor mecanismos para as reações entre os compostos agregados ao processo (C, Fe e Na_2CO_3) e o principal constituinte da sucata de bateria chumbo-ácido, o PbSO_4 formando, separadamente, misturas binárias.

No item 5.3 serão apresentados os resultados e discussões das análises que buscam propor mecanismos para as reações entre o PbSO_4 , Na_2CO_3 , Fe e C, formando, separadamente, misturas ternárias.

Finalmente, no item 5.4 serão apresentadas as análises envolvendo o PbSO_4 e todos os reagentes do processo (Na_2CO_3 , Fe e C) em conjunto.

5.1 Comportamento individual dos reagentes e possíveis produtos do processo pirometalúrgico em altas temperaturas.

Aqui estão expostos todos os resultados e propostas para as análises dos compostos do 1º Grupo da Tabela 5. Este grupo inclui o principal reagente da sucata, o PbSO_4 , objeto principal dos estudos cinéticos da presente dissertação, e os reagentes adicionados ao processo, Fe, C e Na_2CO_3 que serão considerados em sua possibilidade de reagirem com o PbSO_4 . Aqui serão também estudados possíveis produtos e intermediários os quais se consideram que poderiam ser gerados no processo de reação estudado, Pb, PbO, PbO_2 , PbS, Na_2S , FeS, Fe_2O_3 , Na_2SO_4 .

5.1.1 O caso do Pb em altas temperaturas (produto final).

O Pb pode ser produto de algumas das reações do sulfato propostas para este estudo.

Para o estudo qualitativo de seu comportamento nas temperaturas propostas realizaram-se TG e DTA simultâneas com amostras sob a forma de pequenas partículas na forma de placas.

Em uma TG típica para o Pb (Figura 5.1) observa-se um fenômeno de aumento de aproximadamente 4% de massa da amostra inicial.

Considerando-se que, se todo o Pb presente na amostra sofresse oxidação devido à atmosfera gasosa e à temperatura o aumento máximo de massa seria de aproximadamente 7%, pode-se propor que parte da amostra sofreu oxidação, possivelmente na sua superfície, durante aplicação da programação controlada de temperatura.

O principal objetivo dos modelos cinéticos para a oxidação de metais é descrever a variação da espessura do filme de óxido crescido em sua superfície em função do tempo^[43]. A oxidação se expressa geralmente por meio de uma função matemática que relaciona a espessura do óxido (y), que supõe-se uniforme, com o tempo (t). Para temperaturas baixas, no caso das películas delgadas, as relações são do tipo logarítmico^[44], $y = K \ln t$.

Ainda em temperaturas baixas, no caso das películas mais grossas, os óxidos crescem habitualmente de acordo com relações parabólicas^[45], $y^2 = K \ln t$.

Contudo, ao elevar-se a temperatura de alguns metais incrementa-se a velocidade de oxidação, e chega-se um momento que não é mais possível descrever o processo por uma simples equação parabólica. Ao crescerem os óxidos, devido ao fato do volume deste ser maior que o do metal, os óxidos são submetidos a tensões que podem ser tanto de compressão ou tração^[44]. Estas tensões podem chegar a ser tão elevadas para produzir a quebra do filme dos óxidos. Nos lugares de fratura a espessura dos óxidos é muito menor que o valor médio, e a velocidade de crescimento nesses pontos é muito mais elevada. Se as fraturas estenderem-se e repetirem-se sobre toda a superfície,

a velocidade total de oxidação deixa de ser parabólica e passa ser aproximadamente linear^[44].

Uma TG típica para o Pb (Figura 5.1) pode ser comparada com uma curva que descreve o fenômeno descrito acima (Figura 5.2). Para os pequenos e sucessivos decréscimos de peso (Figura 5.1) não temos ainda proposta de explicação mais parece ser um fenômeno típico do Pb.

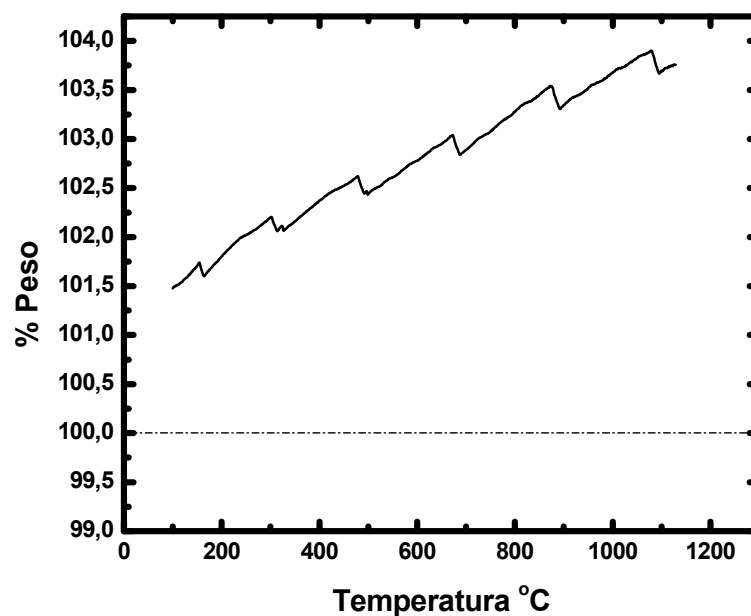


Figura 5.1 Curva termogravimétrica típica de amostra de formada por 100% de Pb com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

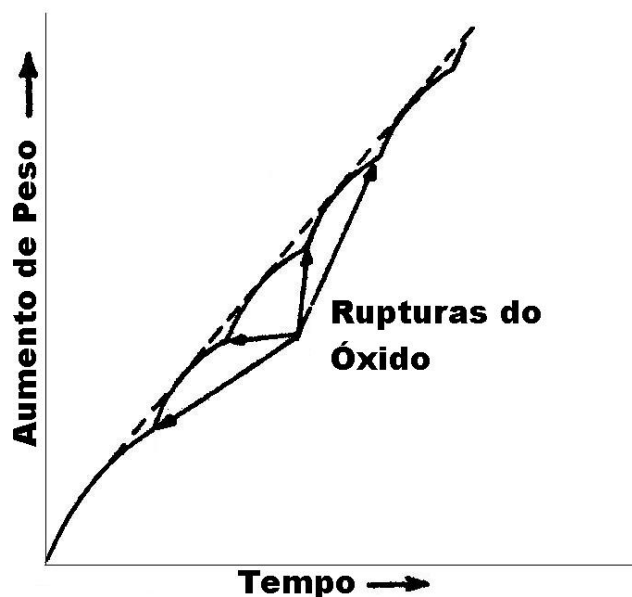


Figura 5.2 Velocidade linear de oxidação resultante de uma película de crescimento parabólico que se fratura continuamente^[44]

Uma DTA típica para o Pb (Figura 5.3) apresenta um deslocamento no sentido exotérmico com relação a linha de base considerada (tracejada). Ele pode ser atribuído às oxidações sofridas pelo Pb. Fisicamente isto pode ser interpretado pelo fato de que, ao reagir com o oxigênio (presente no gás aplicado durante o experimento) um metal sólido forma um óxido estável sólido e, com isso, diminui-se a desordem do sistema medida pela variação da entropia (ΔS). A reação motiva uma ordenação mais regular dos átomos de oxigênio no óxido do que a já pré-existente no estado gasoso. Logo, considerando-se a equação da variação de energia livre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) para essa reação e, tendo que a variação de entropia foi negativa, a reação de oxidação em atmosfera gasosa deverá ser exotérmica para ela ocorrer espontaneamente, como foi revelado pela DTA.

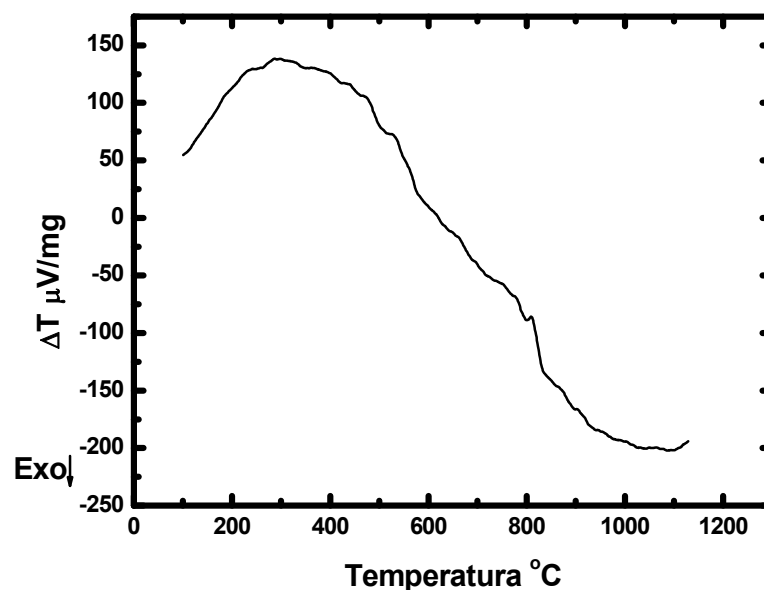


Figura 5.3 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de Pb com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. mpar: 1464.85 mg / mpa: 1407.15 mg / ma: 89.25 mg.

A partir de tudo que foi verificado nas curvas TG e DTA pode-se concluir que este metal, na taxa de aquecimento selecionada, somente sofre oxidação na sua superfície e não evapora. A formação do óxido na superfície, durante o processo de reciclagem pode assegurar que não ocorra perda por evaporação.

Essa proposta pode ser estudada futuramente mais detalhadamente aplicando-se diferentes taxas de aquecimento com as quais se possa, por exemplo, verificar a fusão deste metal.

5.1.2 O caso do PbO em altas temperaturas (produto intermediário).

Realizou-se, para o estudo qualitativo do comportamento deste óxido nas temperaturas do processo de reciclagem de Pb, a TG e DTG simultâneas a DTA.

Uma típica TG (Figura 5.4) realizada para uma amostra de PbO em pó mostra que este composto começa a sofrer um processo de perda de massa em aproximadamente 800 °C.

De acordo com o indicado na DTG (Figura 5.4) esse processo pode ser dividido em duas etapas e torna-se mais importante a perda a partir de 1000 °C.

Como a separação entre o início e o fim desses dois processos é difícil, somente consegue-se constatar que a perda de massa total sofrida pela amostra ao final é de 90%.

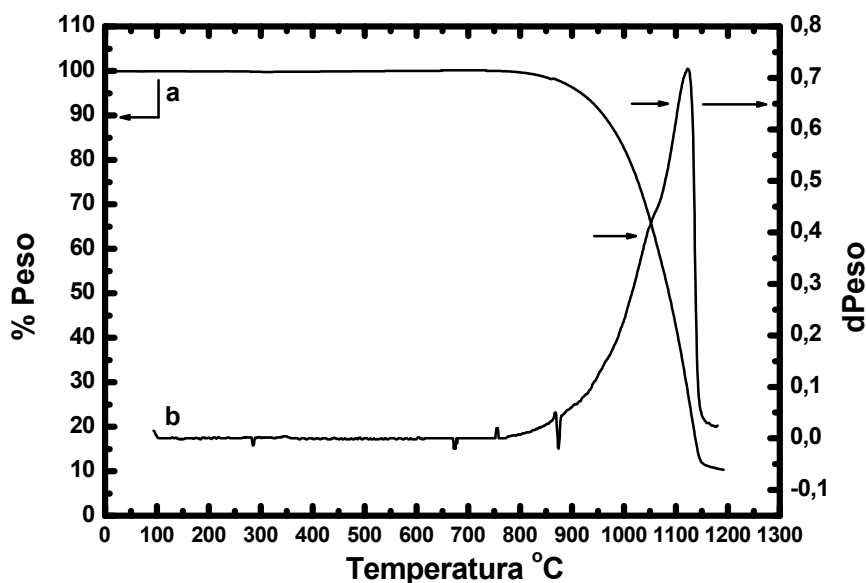


Figura 5.4 Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por 100% de PbO com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$. Eq.1.

Na DTA típica realizada simultaneamente para a mesma amostra (Figura 5.5) aparece um primeiro pico endotérmico com máximo em $865\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como ele é pronunciado e, sendo esta uma das características dos picos de fusão, atribuiu-se o mesmo à fusão do PbO. Como a temperatura deste fenômeno para este óxido é descrita^[50] em $886\text{ }^{\circ}\text{C}$, levou-se em conta para essa proposta que, no caso de materiais que inicialmente se encontram no estado sólido e particulados, as temperaturas a que ocorrem muitos de seus processos dependem do tamanho das partículas logo, diminui-se a temperatura de fusão com o tamanho das partículas pelo aumento do potencial químico das mesmas com a curvatura da fase.

Considerando a TG (Figura 5.4) realizada, os dois picos endotérmicos que estão sobrepostos em temperaturas maiores que a de fusão na DTA podem referir-se às duas etapas do processo de perda de massa que inicia-se em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tendo-se em conta a natureza desses picos (endotérmicos), o fato de a perda de massa total ser da ordem de 90% e também como constatou-

sepreviamente que o Pb não perde massa por evaporação, propõe-se que as duas etapas do processo sejam primeiro a decomposição e após a vaporização do PbO.

Atribui-se o primeiro pico à decomposição pois, ele inicia-se quase que ao mesmo tempo que o pico de fusão e também porque considera-se difícil que a vaporização acompanhe em temperaturas à fusão. O fato de que perde-se 90% da amostra original leva à consideração da partida de Pb. Os 10% remanescente deve estar indicando quanto do PbO sofreu decomposição a Pb e oxigênio.

De acordo com essas proposições, parte do óxido presente na amostra sofre decomposição antes de fundir já que o processo de perda de massa começa em 800 °C e a fusão se daria em 865 °C.

Na literatura somente descreveu-se a fusão deste composto em 800 °C^[37] quando submetido a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ não assinalando-se o tamanho de partículas das amostras e não existem relatos do comportamento deste óxido em temperaturas mais altas.

A partir do obtido nas análises realizadas para esse composto conclui-se que o PbO, nas condições aplicadas no experimento funde e sofre decomposição, para logo sofrer vaporização, sendo estes fenômenos responsáveis pela grande perda de massa de amostras no intervalo de temperatura analisado.

A decomposição e vaporização deste óxido, se analisado futuramente em condições experimentais diferentes, incluindo taxas de aquecimento e tamanhos de partículas diferentes, podem apresentar importâncias distintas das ocorridas nas condições aplicadas neste estudo.

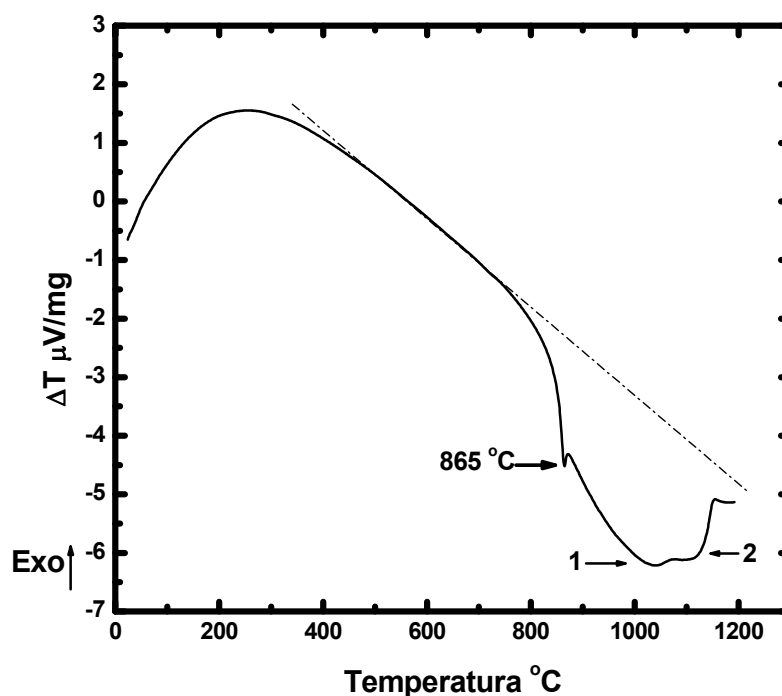


Figura 5.5 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de PbO com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1.

5.1.3 O caso do PbO_2 em altas temperaturas (reagente inicial).

Da mesma forma que o PbO , o PbO_2 foi analisado nas temperaturas do processo de reciclagem de Pb utilizando-se TG e DTG simultâneas à DTA. Para isso, utilizou-se uma mistura de α - PbO_2 e β - PbO_2 de coloração preta.

Em curvas de DTA^[32] encontradas na literatura e que foram realizadas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o α - PbO_2 e o para β - PbO_2 ocorre a presença de picos endotérmicos semelhantes porém com diferentes intensidades para ambas as estruturas cristalinas. Em ambas as estruturas cristalinas as curvas possuem o primeiro pico no intervalo entre $50 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondentes à partida da água adsorvida na superfície e possuem o segundo pico próximo a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$

correspondentes a partida da água localizada nas estruturas. Essas curvas evidenciam dois fatores importantes; o primeiro deles é que, com a mistura das duas estruturas cristalinas podemos obter resultados significativos já que elas apresentam picos semelhantes diferenciando-se somente pela intensidade. O segundo deles é que, como para as curvas realizadas na literatura foram aplicadas taxas menores de aquecimento do que as utilizadas neste estudo, pudemos verificar que há a eliminação de água adsorvida nos óxidos e também da água que encontra-se na estrutura cristalina dos mesmos.

Contudo, como as análises encontradas na literatura^[32,35] para o PbO_2 têm o único objetivo de investigar a decomposição deste composto, elas não ultrapassam os 700 °C.

Através de uma curva de TG realizada para uma amostra de PbO_2 em pó podemos verificar que, nas condições aplicadas no experimento, ocorre um processo de perda de 7% da massa da amostra entre 430 – 610 °C (intervalo limitado por retas tracejadas na Figura 5.6). Esse percentual de perda de massa corresponde exatamente a diferença entre o PbO_2 e o PbO .

Em temperaturas maiores, aproximadamente 850 °C, inicia-se outro processo que leva à perda total da de 50% da massa inicial da amostra adicionada.

Observando-se agora a correspondente curva típica de DTA obtida para a mesma amostra têm-se a presença de picos endotérmicos no intervalo entre 430 – 610 °C (intervalo de temperatura limitado por retas tracejadas na Figura 5.7). Considerando a ocorrência da perda de 7% da massa da amostra neste mesmo intervalo de temperatura esses picos podem ser atribuídos à decomposição do PbO_2 onde a presença de dois picos poderia ser atribuída ao fato das serem misturas de dois tipos de PbO_2 .

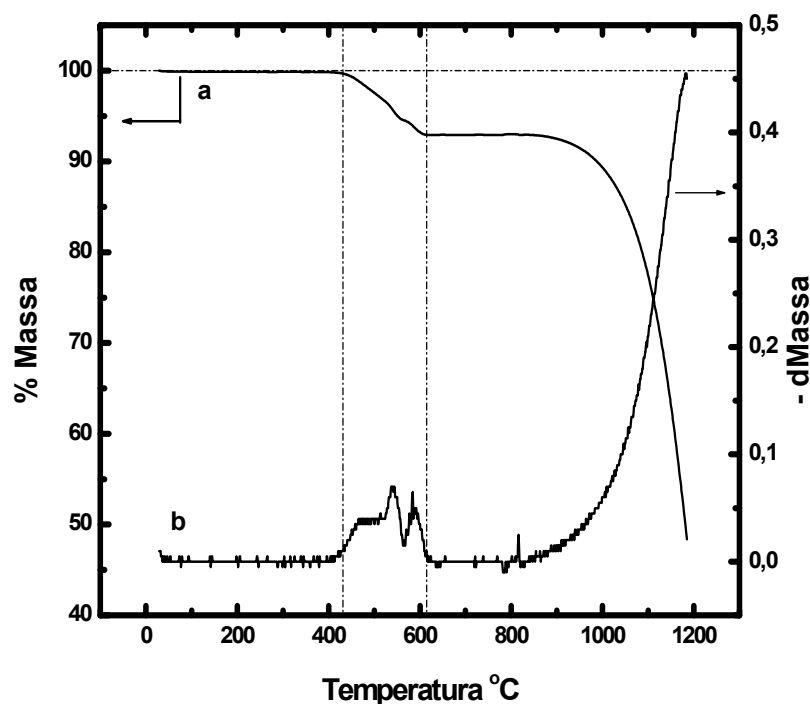


Figura 5.6 Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria diferencial típicas de amostra formada por 100% de PbO₂ com taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Porta amostra de alumina. Eq. USP.

Apesar de na TG (Figura 5.6) a perda de massa ocorrida em temperaturas mais altas ser caracteristicamente parecida com a descrita na curva para uma amostra formada por PbO (Figura 5.4), após os 600 °C as variações na curva de razão de aquecimento (Figura 5.7) que deveriam relacionar-se com este composto gerado pela decomposição, não revelaram-se. Isto pode dever-se ao tipo da estrutura do PbO que foi originado (tetragonal ou ortorrômbica) a qual poderia provocar um comportamento diferente em temperaturas mais altas do que as analisadas na Figura 5.7. Contudo, a verificação da geração do PbO já é o suficiente para as conclusões deste trabalho.

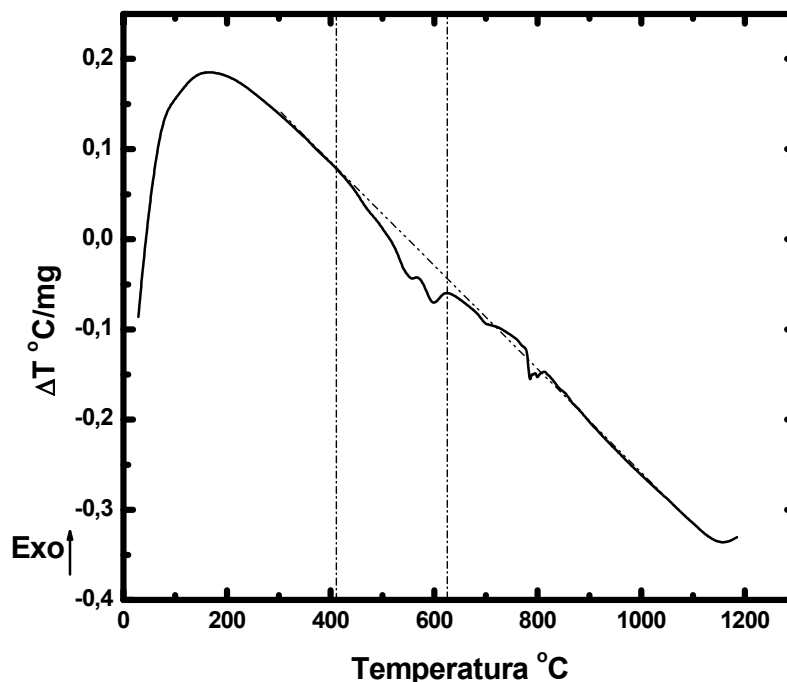


Figura 5.7 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de PbO_2 com taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1

Conclui-se, neste caso, que a decomposição do PbO_2 a PbO e a posterior decomposição e evaporação deste, nas condições aplicadas neste experimento, ocorrem respectivamente entre 430 e $610 \text{ }^\circ\text{C}$ e a partir de $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.4 O caso do PbSO_4 em altas temperaturas (produto inicial, objeto do estudo).

Também realizou-se para o estudo qualitativo do comportamento do PbSO_4 nas temperaturas do processo de reciclagem de Pb , TG, DTG e DTA simultâneas.

Observando-se uma termogravimetria típica realizada a $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para uma amostra deste composto em pó, vê-se que ele começa a perder massa em aproximadamente $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura tracejada na Figura 5.8) e a DTG

(Figura 5.8 - b) aponta que esta perda de massa ocorre devido a dois processos diferentes típicos do PbSO_4 .

A perda total de massa da amostra no intervalo de temperatura em que desejava-se verificar o comportamento do composto foi de 45%.

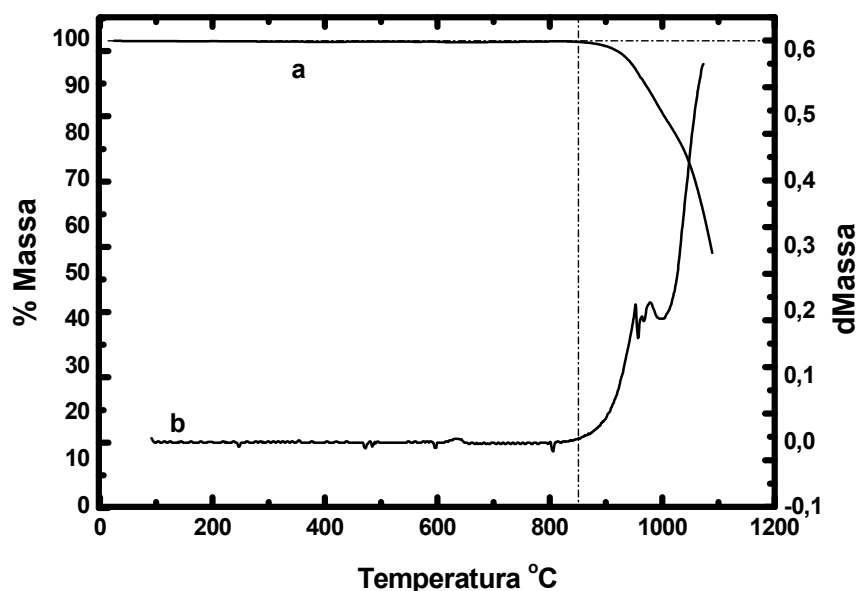


Figura 5.8 Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por 100% de PbSO_4 com taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq.1.

Na Figura 5.9 encontra-se uma DTA típica realizada para o PbSO_4 .

Nela, a partir dos $565\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre um desvio na curva no sentido exotérmico para essa razão de aquecimento. Considerando-se muito difícil atribuir uma explicação a um processo exotérmico para o PbSO_4 , considerou-se que este desvio deveria ser atribuído à um processo de sinterização que, dada a redução de superfície, é sempre exotérmico. Isto é coerente com o fato de que não observou-se nesta temperatura nenhuma perda de massa na termogravimetria. Este fenômeno pode ocorrer dado que o sistema é particulado e as partículas podem fundir superficialmente.

Por outro lado, o pico endotérmico com máximo em 865 °C, superposto ao processo de sinterização, por sua característica de pico agudo, parece corresponder a fusão do PbO.

A presença deste pico e o primeiro processo de perda de massa, descrito pela TG mostra que pode ter havido decomposição do PbSO₄ antes da fusão deste composto. Este fenômeno pode ter ocorrido em baixas temperaturas mesmo que não se detectou experimentalmente perda de massa, possivelmente por ocorrer em uma forma lenta, de tal modo que o pico endotérmico correspondente deve estar em temperaturas menores que 865 °C na curva de razão de aquecimento por serem as partículas muito pequenas.

Em 910 °C, outro pico endotérmico poderia corresponder a fusão de parte de amostra de PbSO₄ que não se decompôs.

Por último, o aparecimento do que parece ser um pico endotérmico a partir de temperaturas próximas de 1000 °C pode corresponder aos fenômenos ocorridos com o PbO em temperaturas altas (decomposição e vaporização), como descrito no item 5.1.3., mostrando que em altas temperaturas o processo de decomposição do PbSO₄ a PbO se acelera em correspondência com o aumento da perda de massa do TG. Logo, o segundo processo de perda de massa discutido para a TG do sulfato trataria-se do ocorrido com o PbO após a sua fusão e o primeiro à decomposição do PbSO₄.

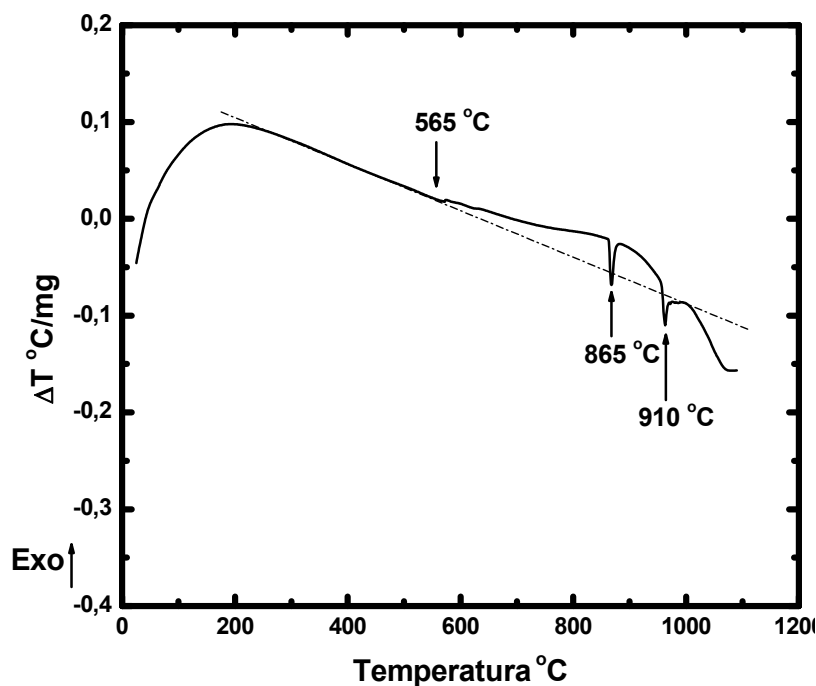


Figura 5.9 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de PbSO_4 com taxa de aquecimento de $20 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq1.

Para verificar o comportamento relacionado com a perda de massa sofrida pelo PbSO_4 na razão de aquecimento a que seriam submetidas as misturas estudadas (como descrito na metodologia – capítulo 4) realizaram-se termogravimetrias para este composto a $5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 5.10). Através delas observou-se que, nestas condições de aquecimento, a perda de massa total da amostra tratou-se de somente 25%. No entanto, ainda visualizam-se os dois processos de perda de massa descritos para as medidas relatadas com taxa de aquecimento de $20 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Esta menor perda deve estar relacionada as distintas velocidades de decomposições do PbSO_4 e do PbO segundo o discutido acima.

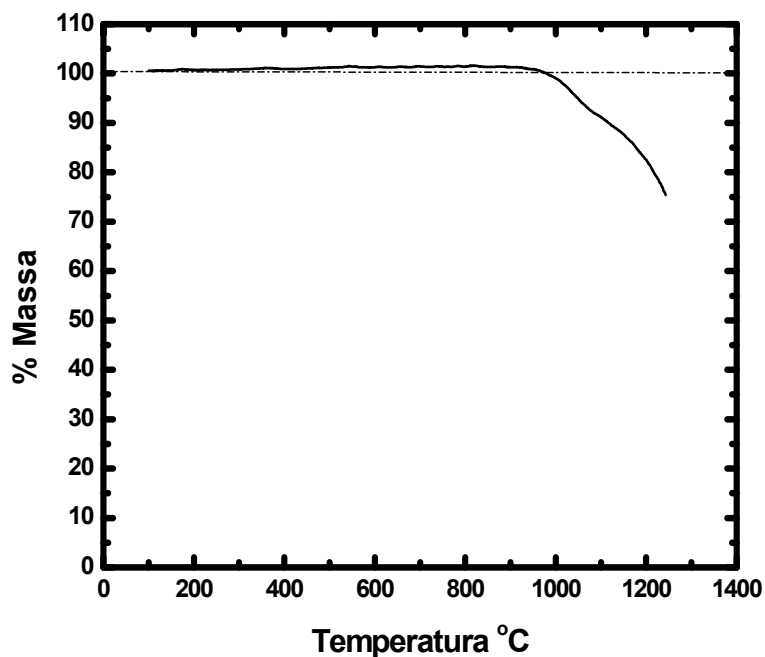


Figura 5.10 Curva termogravimétrica típica de amostra de formada por 100% de PbSO_4 com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

Em conclusão, para o caso do PbSO_4 , os dados apontariam para a existência paralela de um processo de sinterização sobreposto a uma muito lenta decomposição do PbSO_4 a PbO que gera, em temperaturas maiores, primeiro a fusão do PbO (865°C) e logo depois do PbSO_4 (910°C), quando paralelamente aceleram-se os processos de decomposição do PbSO_4 e do PbO ocorrendo, posteriormente, a evaporação deste último.

Estas propostas deverão ser estudadas muito detalhadamente em futuros trabalhos onde utilizar-se-ão outras condições experimentais assim como outras técnicas como ferramentas.

5.1.5 O caso do Fe em altas temperaturas (aditivo reacional).

Realizou-se, para o estudo qualitativo do comportamento do Fe nas temperaturas do processo de reciclagem de Pb, TG/DTG simultâneas a DTA para amostras de Fe em pó.

Metais que apresentam vários estados de oxidação como o Fe podem formar películas constituídas de camadas de óxidos de diferentes composições^[47]. Assim, o Fe aquecido a 700 °C, em presença de oxigênio sob pressão de uma atmosfera, fica recoberto com uma película de oxidação constituída de três óxidos, na qual a mais espessa é a de FeO, sendo a de Fe₂O₃ bem menos espessa que a de Fe₃O₄ e a de FeO, como esquematizado na Figura 5.11^[47].

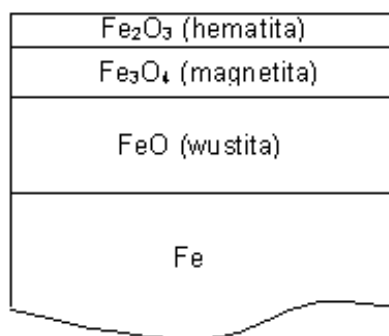


Figura 5.11 Constituintes da película de oxidação do Fe aquecido a 700 °C^[47].

Em uma TG típica realizada para este metal, um aumento de aproximadamente 42 % de massa no intervalo entre 200 e 800 °C ocorre por dois processos diferentes (indicados na Figura 5.12). Os dois processos podem ser atribuídos à oxidações da amostra de Fe, gerando diferentes óxidos.

Na DTA (Figura 5.13) a presença de um pico exotérmico neste mesmo intervalo de temperatura confirma o processo de oxidação que, para ser espontâneo, como já foi discutido, deve ser exotérmico.

De acordo com a porcentagem de massa verifica-se que os óxidos de Fe formados podem ter uma estrutura entre o FeO e o Fe₂O₃ ou ser uma mistura.

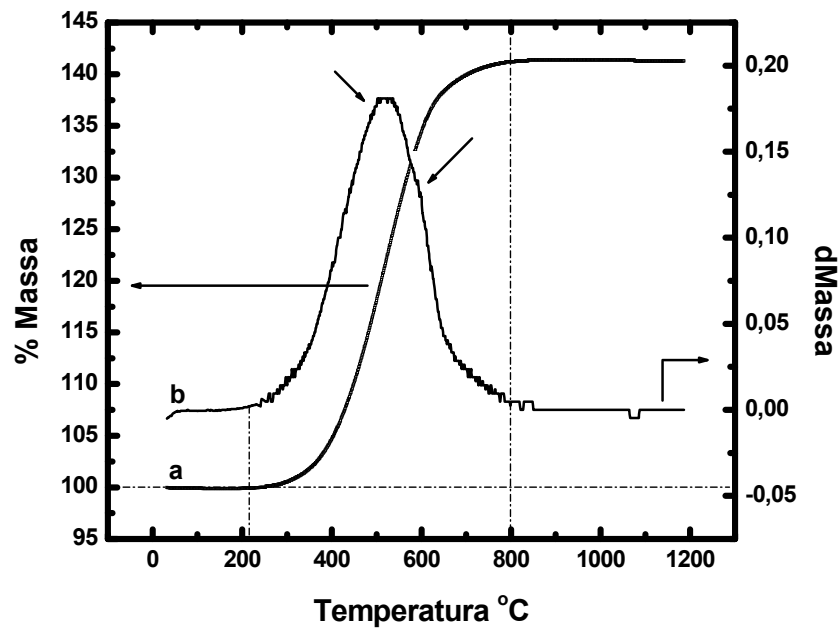


Figura 5.12 Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por 100% de Fe com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq.1.

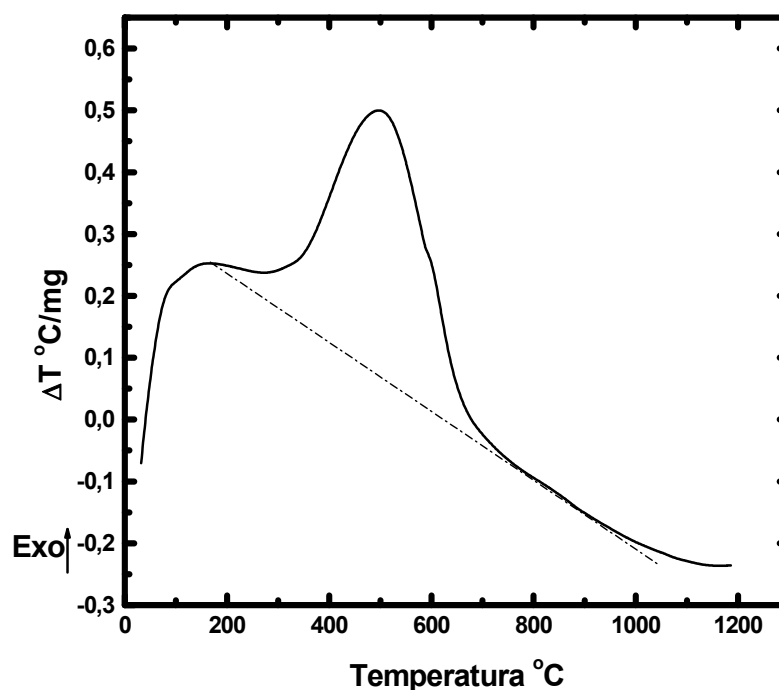


Figura 5.13 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de Fe com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1.

Em conclusão para o caso do Fe deve considerar-se que este, no intervalo de temperaturas entre 200 e 800 $^{\circ}\text{C}$, se oxida a uma mistura de óxidos de ferro dando lugar a aumento do massa e a um processo exotérmico.

5.1.6 O caso do C em altas temperaturas (aditivo reacional).

Realizou-se, para o estudo qualitativo do comportamento do C nas temperaturas do processo de reciclagem de Pb, TG, DTG e DTA simultâneas.

A TG típica para uma amostra de C em pó apresentada na Figura 5.14 permite verificar que houve perda de massa de aproximadamente 5% até 100 $^{\circ}\text{C}$. Esta diminuição deve corresponder à saída da água presente na amostra.

Ainda através desta curva pode-se verificar que, no intervalo entre 450 e 630 $^{\circ}\text{C}$ (intervalo entre as retas tracejadas na Figura 5.14), houve a perda de aproximadamente 90% de massa da amostra inicial. Isto pode dever-se a

transformação do C em CO_2 e CO devido a atmosfera de ar sintético utilizada, de acordo com as reações abaixo^[8]:



A massa residual representada por 12,3% da massa inicial representam possivelmente impurezas, já que o C utilizado foi carvão ativado e não grafite.

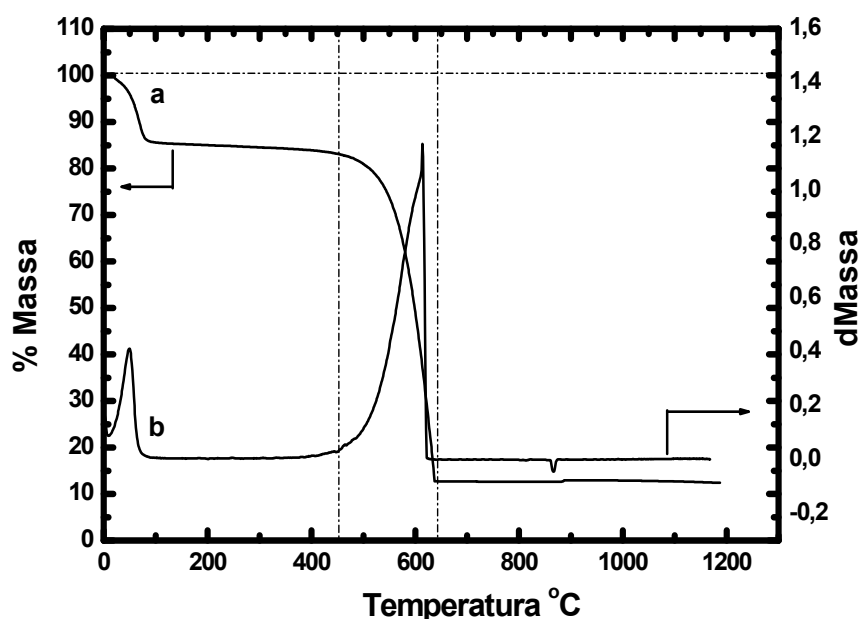


Figura 5.14 Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por 100% de C com taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq.1.

Como a oxidação em atmosfera gasosa trata-se de uma reação exotérmica, a combustão do carvão origina na DTA (Figura 5.15) um pico exotérmico no mesmo intervalo de temperatura onde houve a diminuição de peso indicada pela termogravimetria.

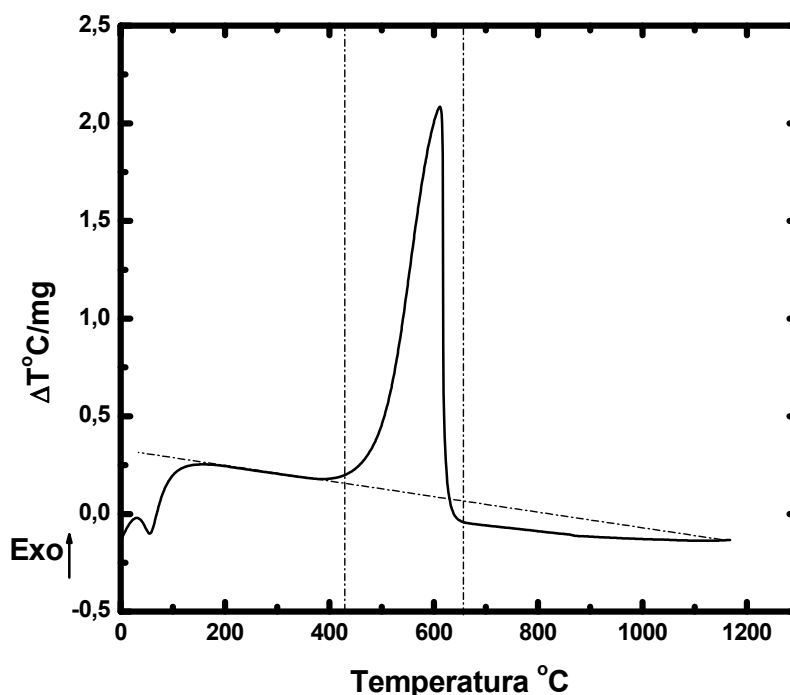


Figura 5.15 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de C com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1.

Em conclusão, como era de se esperar, para o caso do carvão utilizado, este perdeu água em baixas temperaturas e, entre 420 e 640 $^{\circ}\text{C}$, foi oxidado a CO_2 e CO perdendo massa e deixando resíduos sólidos, provavelmente compostos inorgânicos, para as condições das experiências, da ordem de 10%.

5.1.7 O caso do Na_2CO_3 em altas temperaturas (aditivo reacional)

Realizou-se, para o estudo qualitativo do comportamento do Na_2CO_3 nas temperaturas do processo de reciclagem de Pb, TG, DTG e DTA simultâneas.

Segundo a literatura^[49] o Na_2CO_3 funde a 851 $^{\circ}\text{C}$ e depois se decompõe. Experimentos já demonstraram^[50] que a decomposição térmica do Na_2CO_3 puro

quando submetido a taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ocorre no intervalo entre $900\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A curva TG da Figura 5.16 é um resultado típico obtido para uma amostra do material usado. Nela, está descrita um processo de perda de massa que ocorre no intervalo aproximado entre $850\text{--}1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ em valores da ordem de 90 % de massa da amostra inicial.

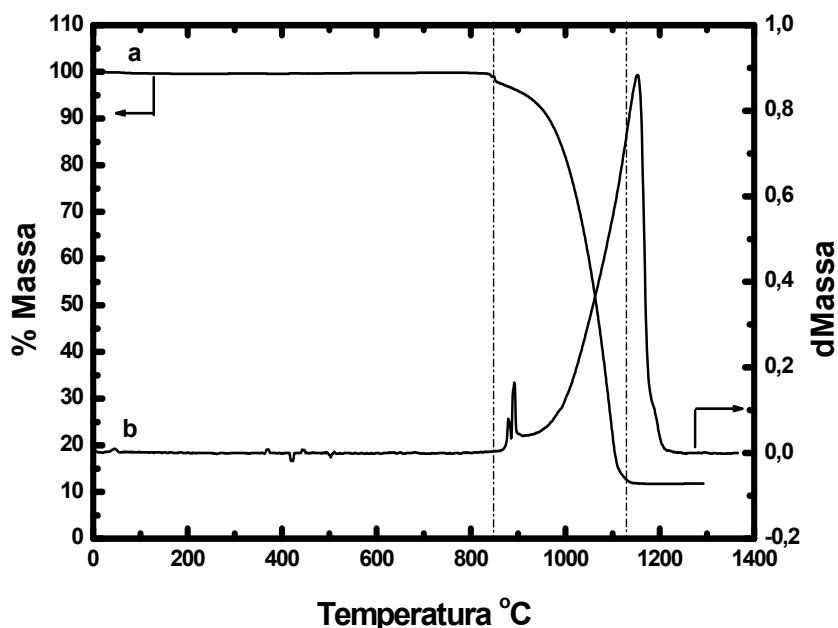


Figura 5.16 Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por 100% de Na_2CO_3 com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq.1.

Na curva de DTA realizada para a mesma amostra de Na_2CO_3 (Figura 5.17) observa-se um pico agudo endotérmico a 830°C que deve corresponder a fusão do carbonato particulado.

Observa-se, imediatamente após este pico, um largo pico endotérmico. Este pode descrever a decomposição do carbonato fundido gerando óxido de sódio (Na_2O). Isto pode ser proposto porque este pico apresenta-se na mesma zona de temperatura na qual ocorreu a grande perda de massa revelada pela TG (Figura 5.16). Contudo, considerando que se a decomposição deste

carbonato originasse óxido a perda máxima de massa seria de 41,5%, propõe-se que parte do Na_2O originado possa evaporar, o que explicaria a diminuição total de 90%, em média, para as massas das amostras.

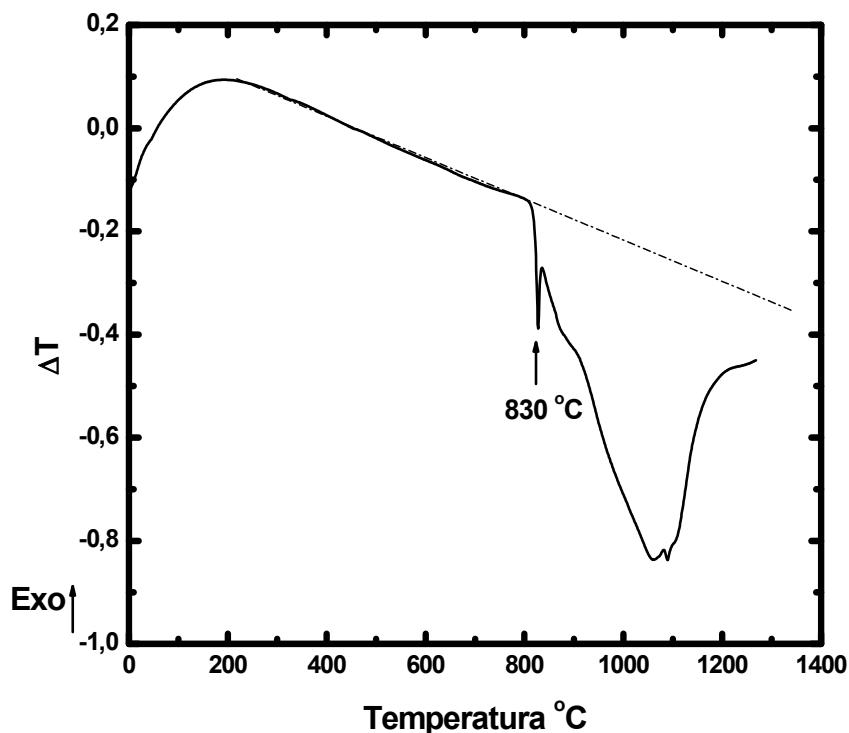


Figura 5.17 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de Na_2CO_3 com taxa de aquecimento de $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1.

A quantidade de massa remanescente da ordem de 10% poderia ser atribuída a parte do Na_2O fundido que possivelmente reagiu com o material de suporte da amostra (Al_2O_3) originando algum aluminato de sódio.

Em conclusão, no caso do Na_2CO_3 utilizado, ele fundiria em aproximadamente 830 °C começando a decompôr-se em CO_2 e Na_2O . Parte deste óxido formado evaporaria e parte reagiria com a Al_2O_3 do porta amostra.

Estudos mais detalhados do material presente no porta amostra poderão confirmar os compostos presentes ao final da análise.

5.1.8 O caso dos sulfetos – PbS, FeS e Na₂S em altas temperaturas (possíveis produtos finais ou intermediários).

A reação 38 propõe, sem comprovação experimental, que o sulfeto de ferro (FeS) constitui parte importante da escória gerada no processo pirometalúrgico de reciclagem de Pb onde agregam-se como reagentes, Fe, C e Na₂CO₃.

Este sulfeto junto com o sulfeto de chumbo (PbS) formariam parte da escória como apresentado na Tabela 2. Logo, esses compostos constituem possíveis produtos para as reações do sulfato e por isso devem ser analisados. À eles adicionou-se o sulfeto de sódio (Na₂S) pois este poderia ser, em alguma das reações, um intermediário.

O caso do PbS

Através da TG realizada para amostras de PbS (Figura 5.18) vemos que este composto, no intervalo de temperatura observado, perde e ganha da ordem de 3% de massa sobre a massa inicial, dependendo da zona de temperatura analisada. Isto indica a existência de pelo menos duas reações. As duas reações que levam à essas variações de massa, não muito significativas (possivelmente superficiais), terminam respectivamente em 450 e 700 °C.

Entre 700 e 800 °C o composto permanece estável e depois começa a decompôr-se perdendo massa, neste caso, mais acentuadamente.

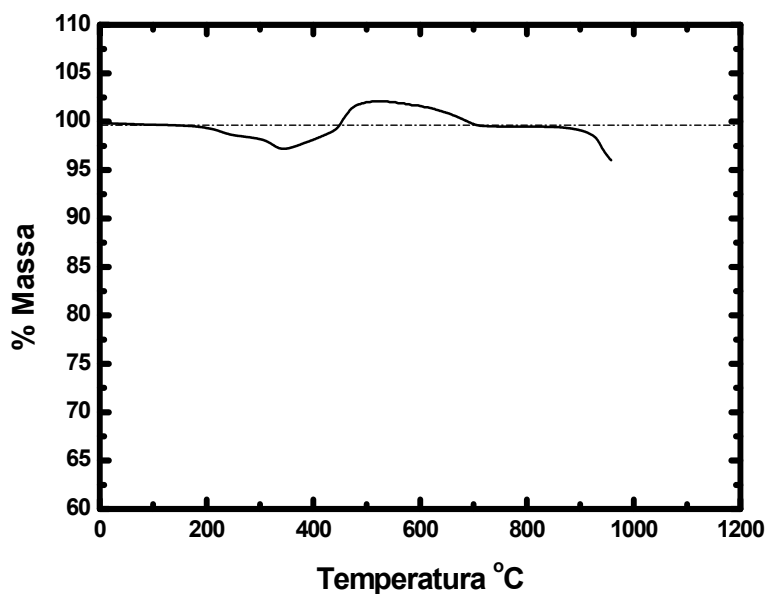


Figura 5.18 Curva termogravimétrica típica de amostra formada por 100% de PbS com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1.

Abaixo a Figura 5.19 mostra a DTA correspondente para o PbS. Nesta curva vê-se que as reações que deram lugar às pequenas variações de massa das amostras, foram exotérmicas.

Pelas variações da curva de aquecimento acima de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (endotérmicas) e a queda da massa ocorrida a partir desta temperatura (Figura 5.18) parece confirmar-se que este composto decompõe-se nas temperaturas mais altas, quando isolado.

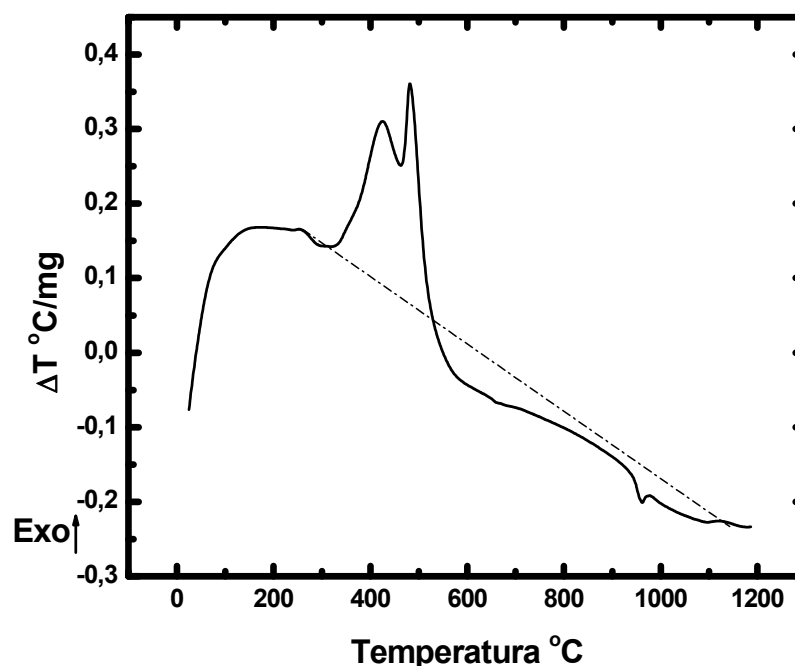


Figura 5.19 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de PbS com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1.

Em conclusão considerou-se que o importante deste resultado é que a partir dos $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ o PbS, quando isolado, começaria a se decompor.

O caso do FeS

Para o estudo qualitativo do comportamento do FeS realizou-se TG e DTA simultâneas

De acordo com a TG (Figura 5.20) observa-se que o FeS sofre aumento de massa praticamente linear no intervalo de temperatura programado. Este aumento pode ocorrer devido a entrada de oxigênio na matriz do sulfeto, oxidando o enxofre ou até mesmo o Fe dando lugar tanto a óxidos de ferro como a compostos entre o ferro e o enxofre oxidado tipo sulfitos ou sulfatos.

A descontinuidade no aumento de massa no intervalo aproximado entre 500 e $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ (intervalo de temperatura entre as retas tracejadas na Figura 5.20)

pode dever-se à decomposição do composto formado provocando a liberação de gases (por exemplo SO_2).

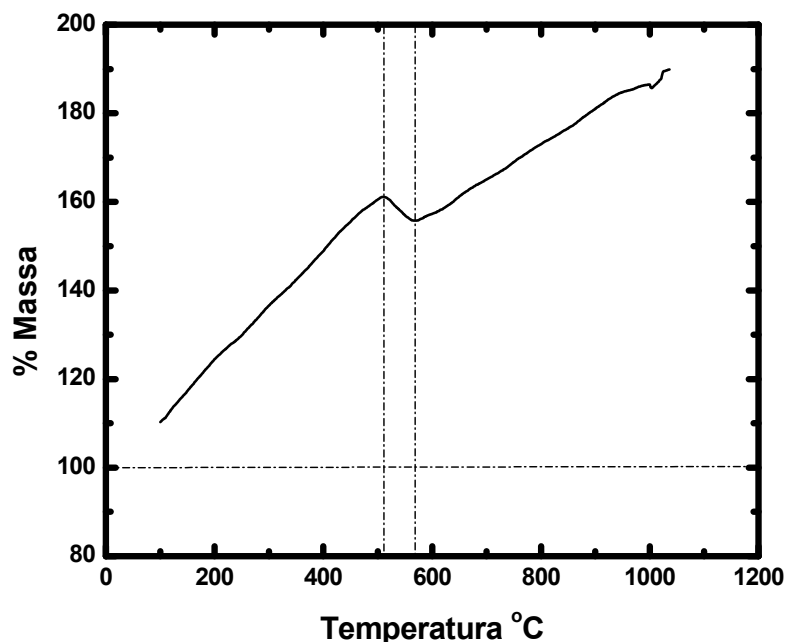


Figura 5.20 Curva termogravimétrica típica de amostra formada por 100% de FeS com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

A curva de DTA típica para a mesma amostra (Figura 5.21) indicou a presença de um processo exotérmico. Isso pode ser atribuído, conforme o proposto para a termogravimetria acima, à oxidação do FeS.

Em conclusão, poderia considerar-se que no caso do FeS o aumento de temperatura termina provocando sua oxidação com ganho de massa na faixa de temperaturas analisada.

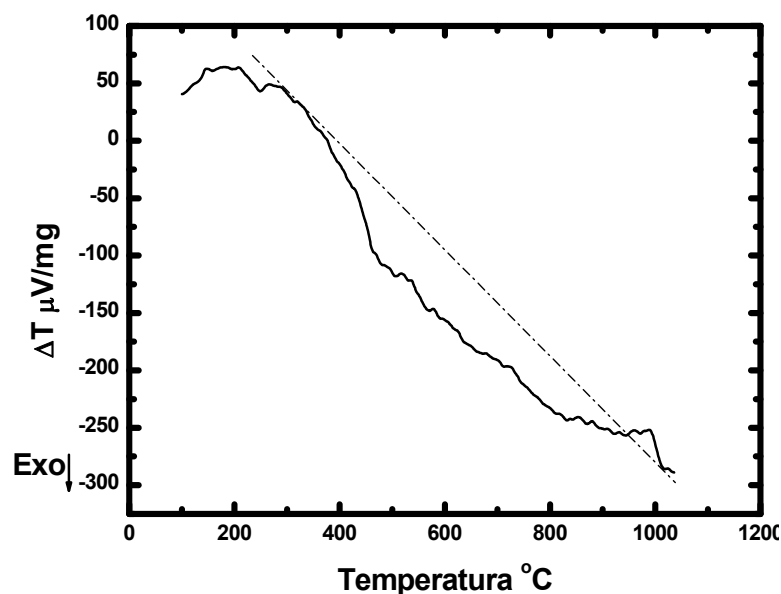


Figura 5.21 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de FeS com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1464,8mg / *mpaa*: 1405,60mg / *ma*: 101,31 mg

O caso do Na_2S

Para o estudo qualitativo do comportamento do Na_2S também realizou-se TG e DTA simultâneas

No caso do Na_2S , sendo este um composto muito higroscópico, as curvas TG (Figura 5.22) obtidas registraram perda de massa de aproximadamente 30% da amostra até 200 °C. Esta ocorreu devido à saída de água adsorvida sobre a superfície e da água estrutural.

A partir de 200 °C a TG das amostras de Na_2S (Figura 5.22) têm comportamento semelhante ao da TG da amostra de FeS (Figura 5.20) com aumento gradativo de sua massa. Por isso, propõe-se que o aumento de massa deste composto também possa ocorrer devido à entrada de oxigênio na matriz do sulfeto levando à oxidação somente do enxofre, sem que este deixe de pertencer à matriz sólida. E também, a perda de massa no intervalo aproximado entre 370 e 400 °C (intervalo de temperatura tracejado na

Figura 5.22) voltaria a mostrar que nestas matrizes de sulfetos ao oxidar-se o enxofre, este pode terminar sendo liberado parcialmente na forma de dióxido de enxofre (SO_2).

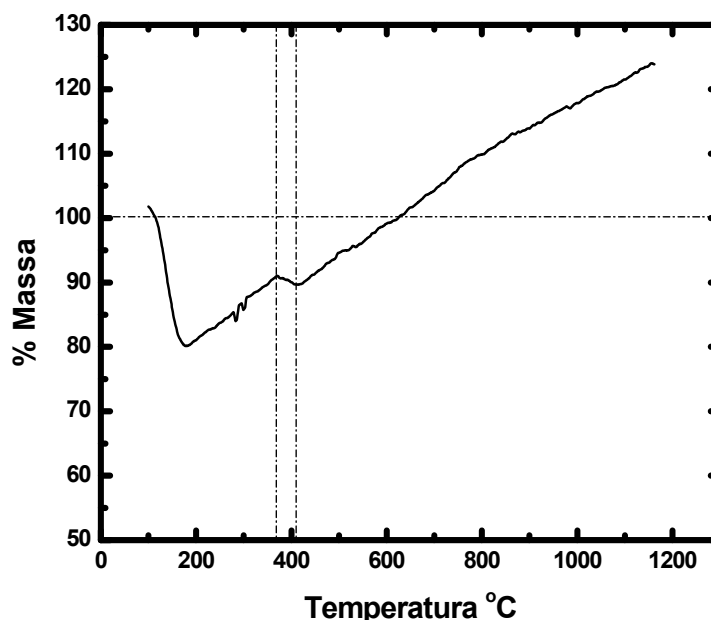


Figura 5.22 Curva termogravimétrica típica de amostra formada por 100% de Na_2S com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

A curva de DTA para a mesma amostra (Figura 5.23) além de apresentar um pico inicial endotérmico (ligado à saída de água), mostra vários picos exotérmicos sucessivos que terminam em um pico de fusão seguido de um pico endotérmico. Estes vários picos exotérmicos devem possivelmente ser atribuídas aos processos de oxidação e de partida do SO_2 .

O pico endotérmico a $870\text{ }^\circ\text{C}$ pode corresponder à fusão do Na_2SO_4 que pode ter sido formado.

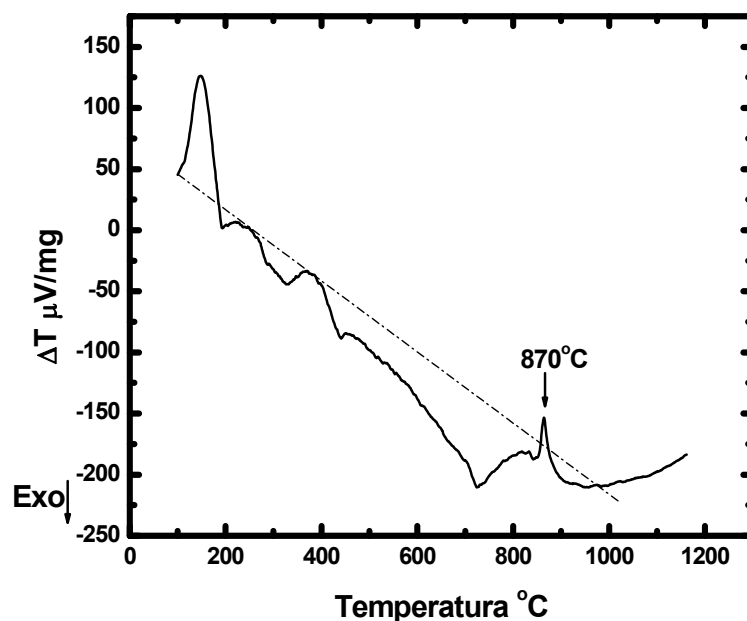


Figura 5.23 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de Na₂S com taxa de aquecimento 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2. *mpar*: 1464,8mg / *mpaa*: 1381,83mg / *ma*: 158,18

Em conclusão, no caso do Na₂S parece que ocorre sua oxidação com retenção do oxigênio no sólido, mas que também ocorre uma certa decomposição gerando possivelmente SO₂. Comprovou-se, por outro lado, que ocorre a fusão do Na₂SO₄ formado.

Futuramente, os fenômenos físicos e químicos ocorridos com os sulfetos poderão ser explorados utilizando-se técnicas como raio – X e também, ainda com a análise térmica, diferentes taxas de aquecimento e tamanhos de partículas das amostras podendo também, no caso do Na₂S, utilizar-se um preparo de amostra inicial para eliminar a água contida originalmente

5.1.9 O caso do Na_2SO_4 em altas temperaturas (possível intermediário).

O Na_2SO_4 funde a $884\text{ }^\circ\text{C}$ ^[51]. O estudo do seu comportamento nas temperaturas do processo de reciclagem de Pb, foi feito através de TG, DTG e DTA.

Numa TG típica realizada para amostras de Na_2SO_4 (Figura 5.24) verifica-se perda de massa de apenas 3% a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Ela pode dever-se, considerando o fato da temperatura ser maior que $100\text{ }^\circ\text{C}$, à saída de água estrutural.

Em temperaturas maiores que $350\text{ }^\circ\text{C}$ o composto permanece praticamente estável de acordo com a termogravimetria.

Na correspondente DTA (Figura 5.25) para a mesma amostra, os picos endotérmicos em 230 e $862\text{ }^\circ\text{C}$ podem ser atribuídos, respectivamente, à desidratação e fusão da amostra. Esta última por sua característica aguda.

Entre esses dois picos, o desvio da curva da linha de base indica uma reação ou transformação exotérmica. Este pode ser atribuído ao processo de sinterização das partículas de Na_2SO_4 .

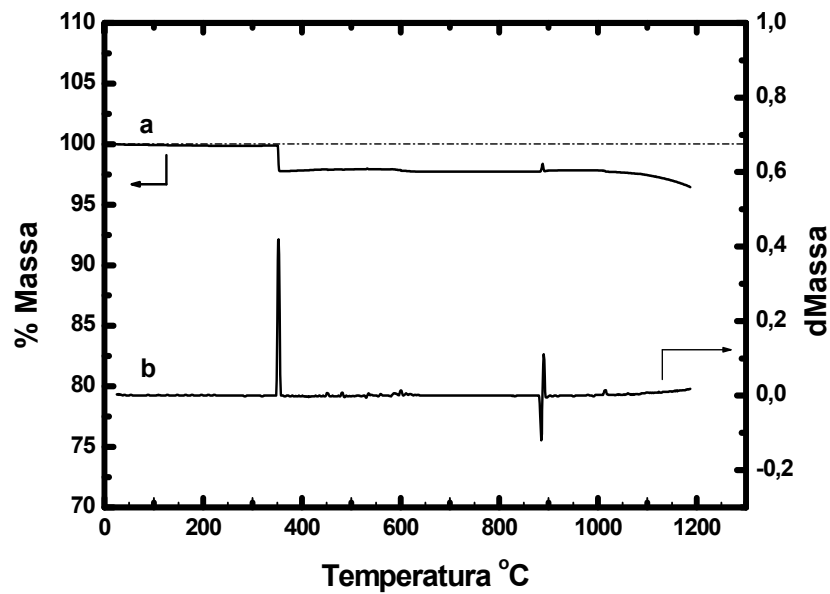


Figura 5.24 Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por 100% de Na₂SO₄ com taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq.1.

Em conclusão, no caso do Na₂SO₄ os processos encontrados são sua desidratação com perda de água estrutural a aproximadamente 230 °C, sua sinterização parcial e sua fusão a 860 °C.

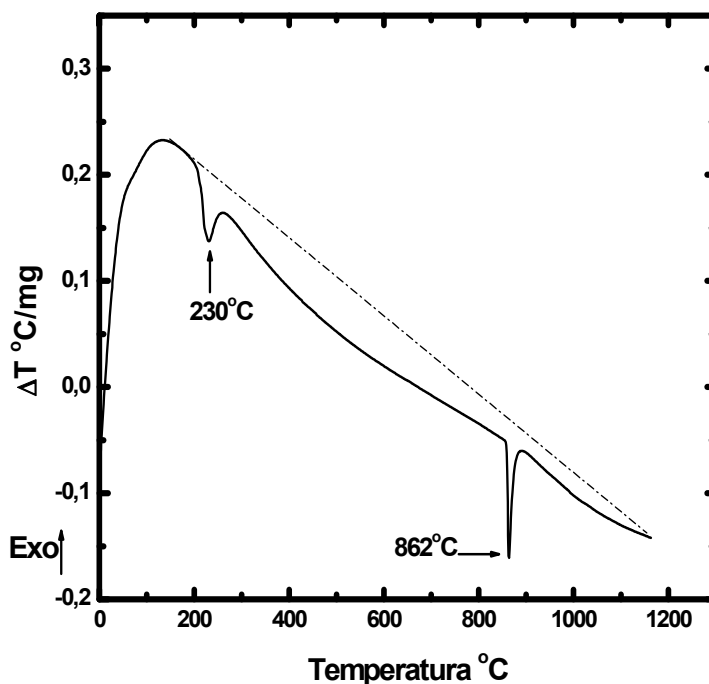


Figura 5.25 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100%de Na_2SO_4 com taxa de aquecimento $20 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1.

5.1.10 O caso do Fe_2O_3 em altas temperaturas (possível produto final ou intermediário).

O óxido de ferro (Fe_2O_3) também pode ser um dos produtos do processo formado devido a oxidação do Fe que é adicionado como reagente ao processo de reciclagem de Pb. Devido a essa hipótese, analisou-se qualitativamente o comportamento deste composto utilizando, como feito até aqui, TG e DTA simultâneas.

A TG realizada para amostras deste óxido (Figura 5.26) mostram somente uma leve elevação de massa em todo intervalo de temperatura. Provavelmente, este aumento encontra-se dentro do erro experimental das atuais medidas, podendo considerar-se que ocorre peso constante.

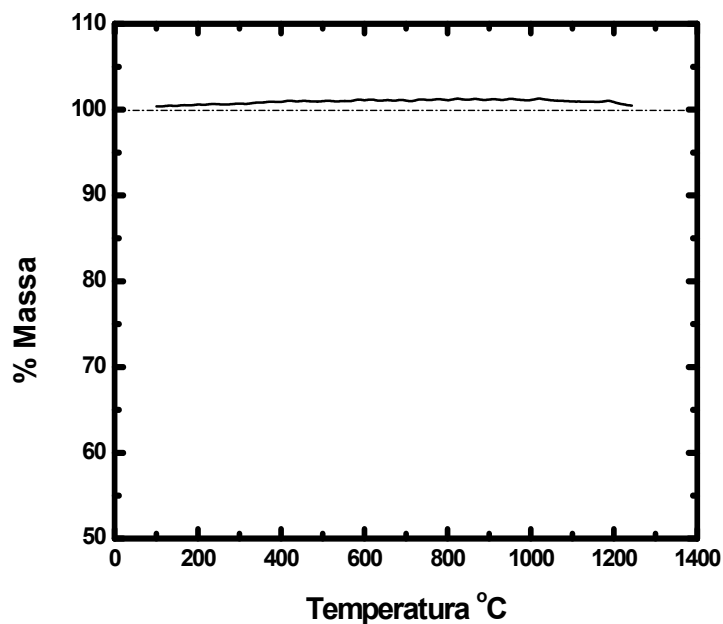


Figura 5.26 Curva termogravimétrica típica de amostra formada por 100% de Fe_2O_3 com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

A curva correspondente de DTA (Figura 5.27) confirma a suposição anterior sobre o erro já que é praticamente igual a ocorrida para amostras de Al_2O_3 (Figura 4.1).

Em conclusão, confirma-se que nenhuma reação ou transformação ocorre com o Fe_2O_3 no intervalo de temperatura estudado.

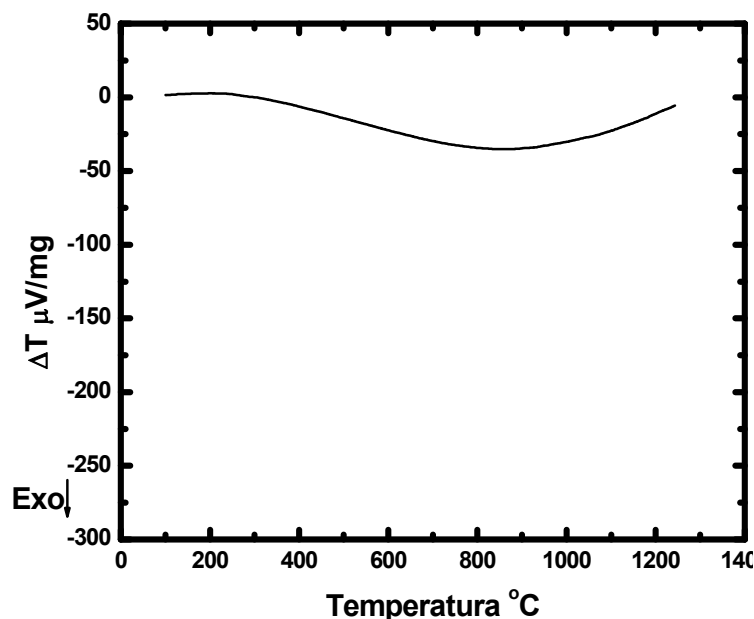


Figura 5.27 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de Fe₂O₃ com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2. *mpar*: 1464,8mg / *mpaa*: 1405,60mg / *ma*: 101,31mg

5.2 Os casos das misturas binárias Na₂CO₃ + C, Na₂CO₃ + Fe, PbO + C, PbSO₄ + C, PbSO₄ + Fe e PbSO₄ + Na₂CO₃, em altas temperaturas – reações possíveis para o segundo grupo.

Com este grupo de reações buscou-se explorar qualitativamente, dentro do estágio atual da pesquisa, as cinéticas das reações do principal constituinte da sucata, o PbSO₄, com os reagentes adicionados ao processo pirometalúrgico de reciclagem de chumbo, Fe, C e Na₂CO₃.

Devido a presença do PbO na sucata em quantidades importantes e a sua possível participação nas reações estudadas, explorou-se também o caso da reação deste óxido na presença de C em altas temperaturas.

Além disso, com o objetivo de verificar se ocorrem reações importantes entre os reagentes adicionados ao processo (Fe, C, Na₂CO₃), incorporou-se também neste grupo de reações estudadas, o estudo qualitativo das reações

em altas temperaturas entre esses reagentes. Por sua simplicidade, iniciaram-se as discussões dos resultados das misturas desses reagentes entre si, logo depois são expostos os resultados para as reações entre o PbO e C, o PbSO₄ e C, o PbSO₄ e Fe e o PbSO₄ e Na₂CO₃.

5.2.1 O caso da mistura Na₂CO₃ + C em altas temperaturas.

Para análise qualitativa do comportamento desta mistura, partindo-se de relações aproximadamente proporcionais que se usam no processo para estes compostos em relação ao PbSO₄, calcularam-se as porcentagens a serem adicionadas de Na₂CO₃ e C na mistura (2% de Na₂CO₃ e 4% de C). Nessas condições, a mistura analisada foi sempre constituída por 33% de Na₂CO₃ e 67% de C, nesta etapa do projeto.

Até 1200 °C uma TG típica para esta mistura (Figura 5.28) mostra uma perda de aproximadamente 7% da massa inicial até 600 °C, com uma perda crescente, porém menor, para temperaturas superiores.

Acima de 600 °C ocorre uma perda de somente 4% da massa da amostra e por isso pode-se considerar que a mistura é relativamente mais estável em altas temperaturas com relação às variações de massa apresentadas pelas amostras formadas unicamente por carbonato que foram de 90%.

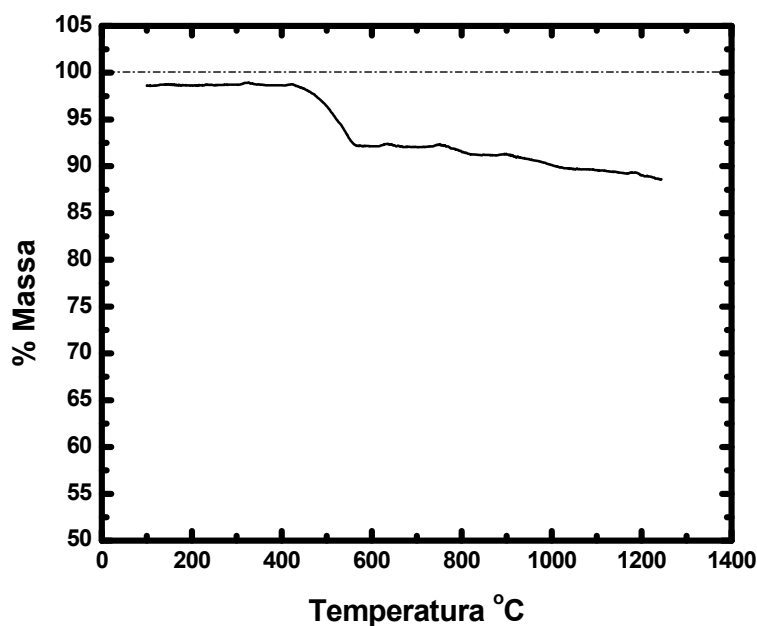


Figura 5.28 Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 33% de Na_2CO_3 e 67% de C com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.Eq. 2.

Comparando-se esta curva com a TG realizada para uma amostra formada unicamente por C (Figura 5.14), vemos que a perda de massa ocorre no mesmo intervalo de temperatura da oxidação do carvão (representada pelas reações 56 e 57). Contudo, aqui a porcentagem de amostra que oxidou-se não indica que todo o C presente na amostra reagiu com o oxigênio da atmosfera gasosa. Isso pode ter ocorrido porque a presença do Na_2CO_3 sólido e em partículas no porta amostra tornou mais difícil a penetração do gás oxigênio na amostra, e somente a parcela de carvão na superfície do mesmo sofreu combustão. Este é um dado importante considerando-se o que virá a seguir pois mostra que a movimentação dos gases entre as partículas sólidas está limitada dentro do porta amostra.

Por outro lado, comparando-se esta curva (Figura 5.28) com a TG realizada para uma amostra formada unicamente por Na_2CO_3 (Figura 5.16) vemos que a decomposição deste composto isolado provoca uma redução de 90% da massa da amostra o que não ocorreu no caso desta mistura.

Novamente, este fato também estaria indicando problemas de movimentação de gases nas amostras.

A partir destas constatações pode-se propor que o CO_2 produzido pela combustão do carvão (de acordo com as reações 57 e 58) possa ter inibido a decomposição do Na_2CO_3 , já que nela há a liberação deste mesmo gás.

Observando-se a DTA (Figura 5.29) para essa mesma mistura vê-se a presença de um pequeno pico exotérmico (indicada pela flecha em 1) representando a combustão de parte da mistura formada por carvão e, em temperaturas mais altas (a aproximadamente 800°C), um pequeno pico endotérmico (sobreposto a um pico exotérmico prolongado pelo fato da existência das limitações que o fluxo de gases introduz nos processos reacionais) que pode representar a fusão do Na_2CO_3 .

Portanto, no caso da mistura $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ parece que a velocidade de oxidação do carvão é diminuída pela presença das partículas de Na_2CO_3 e também que um dos produtos da combustão do carvão (CO_2) pode estabilizar o carbonato, desfavorecendo a sua decomposição.

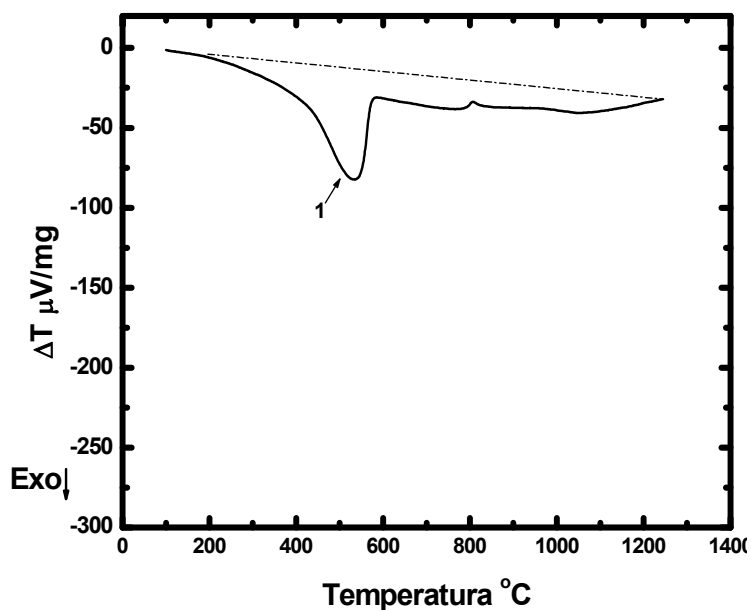


Figura 5.29 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada 33% de Na_2CO_3 e 67% de C com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq2. *mpar*: 1452,7mg / *mpaa*: 1381,2mg / *ma*: 15,6mg.

5.2.2 O caso da mistura $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}$ em altas temperaturas.

Para análise qualitativa do comportamento desta mistura, partindo-se de relações aproximadamente proporcionais que se usam no processo para estes compostos em relação ao PbSO_4 , calcularam-se as porcentagens a serem adicionadas de Na_2CO_3 e Fe na mistura (2% de Na_2CO_3 e 12% de Fe). Tendo em conta isto, as misturas analisadas foram sempre constituídas por 15% de Na_2CO_3 e 85% de Fe.

No intervalo entre 200 e 800 $^\circ\text{C}$ uma TG típica (Figura 5.30) mostra um aumento de 20% no massa da amostra total e, em temperaturas mais altas a mistura mostra ser estável em relação ao ganho ou perda de massa.

Comparando-se esta curva com a TG realizada para amostras formadas unicamente por Fe (Figura 5.12), vemos que o aumento de massa ocorre no mesmo intervalo de temperatura da oxidação deste metal e ainda pode-se

dizer que praticamente quase todo o Fe oxidou, já que o percentual de aumento de massa foi de 20%. Caso o metal se comportasse como se estivesse sozinho este aumento seria de 34%.

A diferença no percentual de Fe que sofreu oxidação pode dever-se a dificuldade de penetração do oxigênio na amostra devido a presença do Na_2CO_3 particulado e do óxido de ferro que foi se formando.

Comparando-se esta curva (Figura 5.30) com a TG realizada para uma amostra formada unicamente por Na_2CO_3 (Figura 5.16) vemos que a decomposição deste composto que provoca uma redução de 90% da massa da amostra parece não ter ocorrido no caso desta mistura. Isso porque o aumento de massa se completa em aproximadamente 400 °C e logo o sistema permanece com massa constante .

Neste caso, pode-se propor que o CO_2 liberado na decomposição do Na_2CO_3 possa ter ficado retido entre as partículas de óxido de ferro e do próprio carbonato e isso provocaria o deslocamento do equilíbrio para o sentido contrário desta transformação física sofrida pelo carbonato.

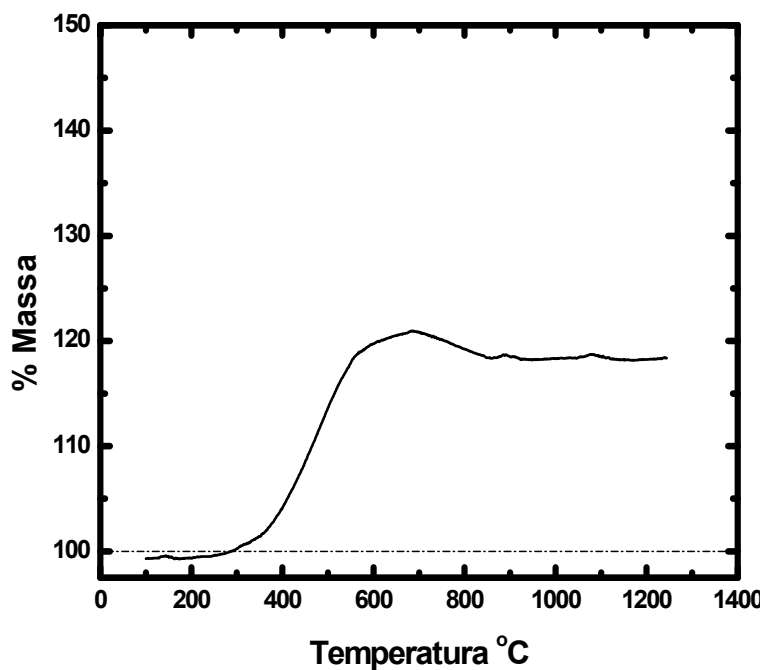


Figura 5.30 Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 15% de Na_2CO_3 e 85 % de Fe com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

Na DTA (Figura 5.31) como foi discutido no item 5.1.5 os picos relativos a oxidação do Fe estão indicados pelas flechas 1 e 2. A endoterma aguda em 1145°C pode corresponder a uma fusão relacionada com algum carbonato formado durante o processo. Pode tratar-se de um carbonato de ferro já que a temperatura é muito alta para o Na_2CO_3 .

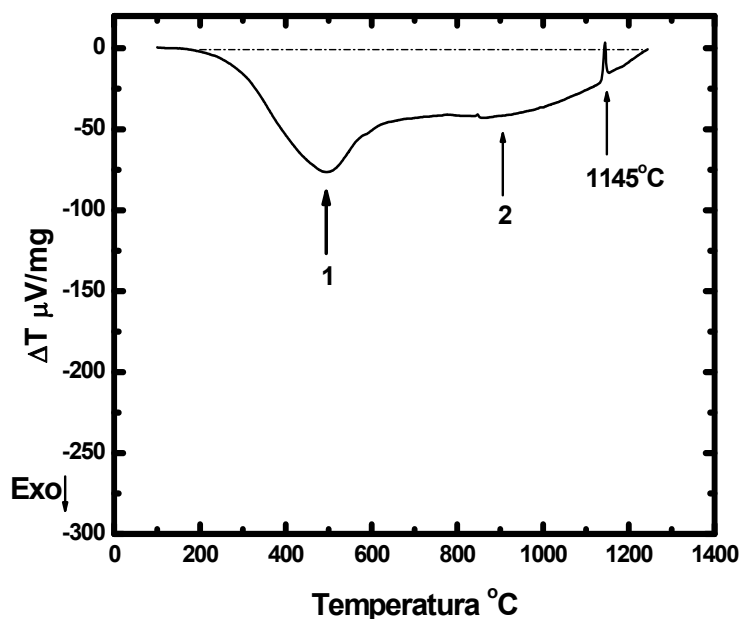


Figura 5.31 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 15% de Na_2CO_3 e 85 % de Fe com taxa de aquecimento $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar* 1452,1mg / *mpaa*: 1452,1mg / *ma*: 80mg.

Em conclusão, no caso da mistura NaCO_3/Fe o ferro se oxida parcialmente e o carbonato se estabiliza possivelmente devido aos problemas com os fluxos gasosos dentro do porta amostra. Por outro lado, parece que o carbonato fundido dá lugar a formação de algum carbonato de ferro.

5.2.3 O caso da mistura $\text{PbO} + \text{C}$ em altas temperaturas.

Para análise qualitativa do comportamento desta mistura, partindo-se de relações aproximadamente proporcionais às que se usam no processo para estes compostos em relação ao PbSO_4 , calcularam-se as porcentagens a serem adicionadas de PbO e C na mistura. No caso, as misturas analisadas foram sempre constituídas por 82% de PbO e 18% de C .

Até $600\text{ }^\circ\text{C}$ as TG para esta mistura (Figura 5.32) evidenciam que as amostras sofreram uma perda de aproximadamente 8% da massa inicial.

A partir de aproximadamente 1000 °C ocorre outro processo que também provoca perda de massa da amostra. Os dois processos juntos resultam na diminuição de 25% da massa da amostra inicial no intervalo de temperatura em que desejava-se conhecer o comportamento desta mistura.

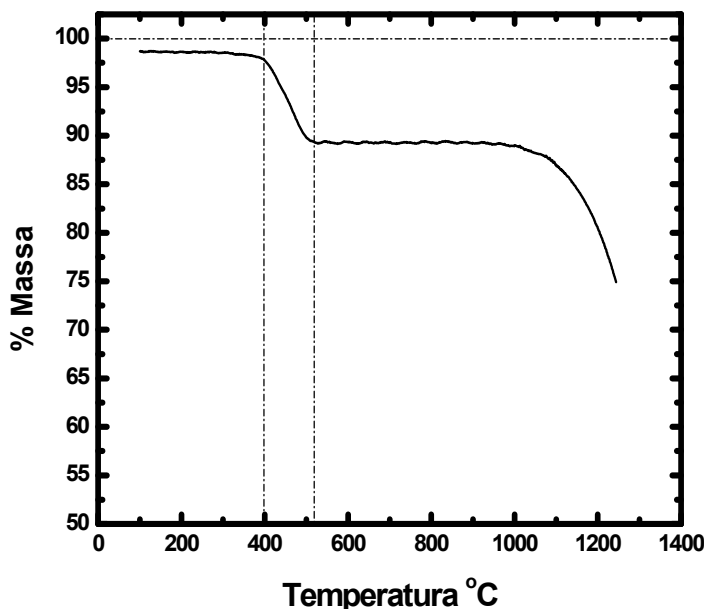


Figura 5.32 Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 82% de PbO e 18% de C com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2.

Comparando-se esta curva com a TG realizada para uma amostra formada unicamente por C (Figura 5.14), vemos que a perda de massa ocorre no mesmo intervalo de temperatura da oxidação do carvão (representada pelas reações 56 e 57). Contudo, aqui a porcentagem de amostra que oxidou-se não indica que todo o C reagiu com o oxigênio presente no ar aplicado como atmosfera. Isso, de maneira semelhante como a ocorrida no caso da mistura Na₂CO₃/C (item 5.2.1), também pode ter ocorrido devido a presença de um segundo reagente no porta amostra o qual, dificultaria a penetração do gás oxigênio na amostra inteira no tempo da experiência.

A perda total corresponde a aproximadamente 25% da massa original e, considerando que essa porcentagem é maior que a de C inicialmente

adicionada, isso indica que até os 1200 °C já iniciou-se também a perda de massa relativa ao PbO, tanto por decomposição como por evaporação, como discutido para uma amostra formada por esse óxido sozinho em temperaturas maiores (item 5.1.2).

Por outro lado, poderia propor-se, que a queda ocorrida em temperaturas mais altas, em aproximadamente 1000 °C, relacione-se com a decomposição de carbonato de chumbo (PbCO_3) que teria sido formado a partir da reação do PbO presente na mistura e o CO_2 gerado pela combustão do carvão. Contudo, o fato da decomposição deste composto ocorrer em temperaturas maiores que 315°C^[51] elimina esta possibilidade de rota reacional.

Observando-se a correspondente DTA (Figura 5.33), realizada simultaneamente para a mistura, têm-se o pico exotérmico relativo a oxidação inicial do carvão indicada pela flecha 1.

O pico endotérmico (indicado pela flecha 2) deve relacionar-se com a decomposição e evaporação do PbO, segundo o já estudado para este composto quando isolado.

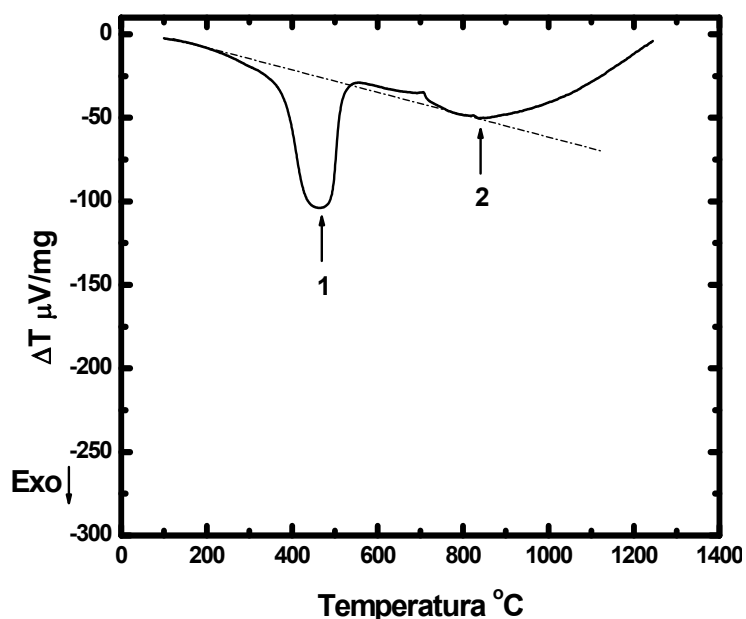


Figura 5.33 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 82% de PbO e 18% de C com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1452,1mg / *maa*: 1382,7mg / *ma*: 73,1 mg

A partir do que foi discutido propõe-se que nesta mistura a oxidação a CO_2 do C esta limitada pelo fluxo de oxigênio nas condições estudadas e isso gera, em baixas temperaturas, uma perda não total do C.

Em altas temperaturas os fenômenos observados parecem corresponder aos processos típicos do PbO, como se a presença do C nas condições analisadas não tivesse exercido nenhum efeito sobre os processos ocorridos com o PbO, contrariamente ao que em geral é suposto para a reação entre estes dois elementos. Uma possível explicação para esta discrepância poderia estar na consideração dos tempos reacionais. Isto mostra a importância de que, na continuação destes estudos se realizem também estudos termogravimétricos isotérmicos, entre outros.

5.2.4 O caso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{C}$ em altas temperaturas.

A inclusão desta mistura neste estudo foi motivada pelo fato de que, sendo o C um gerador de atmosfera redutora, ele também poderia atuar sobre o constituinte principal em estudo da sucata de bateria chumbo ácido, o PbSO_4 .

Tendo-se em conta as relações aproximadamente proporcionais às que utilizam-se nos processos para estes compostos a mistura analisada era formada por 96% de PbSO_4 e 4 % de C.

Uma TG típica para esta mistura (Figura 5.34) mostra uma perda de massa de aproximadamente 1% ocorrida no mesmo intervalo de temperatura da oxidação do carvão para a amostra formada somente por este composto (Figura 5.14). Ela deve ser atribuída à oxidação parcial do C pelos problemas de fluxo de gases em sistemas particulados e nas condições das experiências, já analisados.

Em aproximadamente 900 °C inicia-se um processo de perda de massa importante, que aparece dividido em duas etapas (como indicado na Figura 5.34). A segunda parte do processo resulta em uma perda de massa total de 22% da amostra.

Esses processos ocorridos em temperaturas mais altas devem relacionar-se com os fenômenos ocorridos com o PbSO_4 em altas temperaturas discutidos no item 5.1.4; decomposição deste sulfato e vaporização do PbO formado.

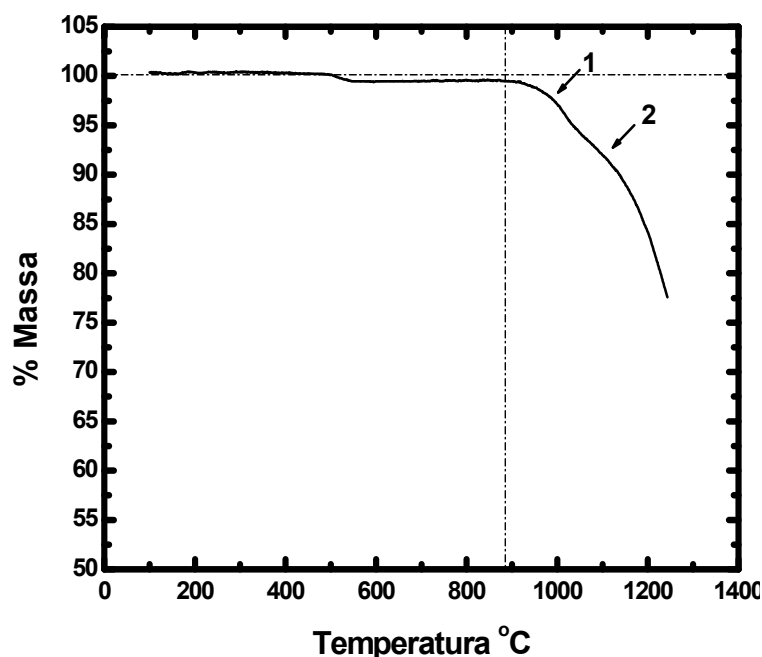


Figura 5.34 Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 96% de PbSO₄ e 4% de C com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2.

Observando a DTA (Figura 5.35) realizada simultaneamente para as amostras das misturas temos, em temperaturas baixas (com máximo em 518°C), um pico exotérmico referente à oxidação do C.

No intervalo de temperatura aproximado entre 600 e 1000 °C (intervalo de temperatura entre as linhas tracejadas na Figura 5.35) observa-se um extenso processo exotérmico que poderia corresponder à sinterização do PbSO₄.

Neste mesmo intervalo de temperatura, um pequeno pico endotérmico em 866 °C, por suas características (pico agudo) parece corresponder a fusão do PbO. Sendo assim, a decomposição do sulfato deve ocorrer em temperaturas menores, sendo que este processo estaria encoberto pelo de sinterização.

Esta sinterização deveria também, em futuros estudos, ser relacionada à possibilidade de reação superficial do PbSO₄ com o CO₂ acima mencionada.

Em 1000 °C, um outro pico endotérmico poderia ser atribuído á fusão de parte de amostra de PbSO₄ que ainda não se decompôs.

Por último, o aparecimento de um processo endotérmico em temperaturas maiores que 1000 °C deve corresponder aos fenômenos já discutidos em vários casos para o PbO em temperaturas altas (decomposição e vaporização) como descrito no item 5.1.3..

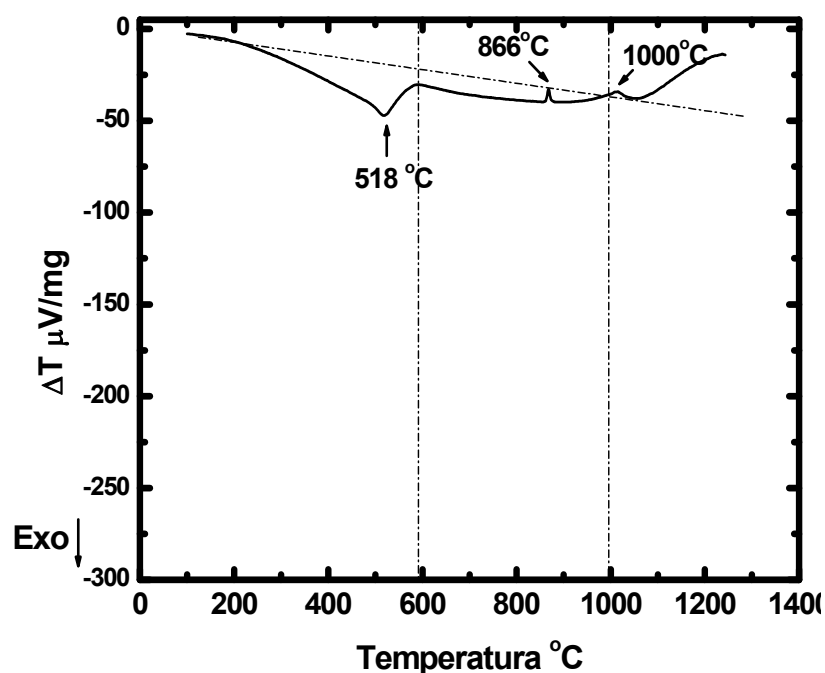


Figura 5.35 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 96% de PbSO₄ e 4% de C com taxa de aquecimento 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2. *mpaa*: 1451,20mg / *mpaa*: 1381,90mg / *ma*: 30,9mg

Em conclusão pode-se dizer que para as experiências como as realizadas entre C e PbSO₄, parecem observar-se a oxidação lenta do C gerando uma atmosfera de CO₂, em temperaturas baixas. Ocorrendo em temperaturas intermediárias e altas um processo de sinterização (do PbSO₄, que até poderia estar modificado em sua superfície) e em paralelo com este (difícil de observar pela superposição) o início da decomposição do PbSO₄ a PbO, dando lugar ao correspondente pico de fusão deste composto que

finalmente, em temperaturas mais altas, se decomporia. Quase no intervalo entre os dois últimos processos analisados (a sinterização e a decomposição do PbO) apareceria um pico que poderia atribuir-se a fusão do PbSO₄.

Dada a complexidade deste caso, as possíveis reações desta mistura necessitam ser melhor investigadas (como várias outras da presente dissertação que buscou detectar os problemas e mostrar que podiam ser analisados), já que o C pareceu não afetar o PbSO₄, o que contraria muitas opiniões (não experimentalmente bem justificadas). Isto poderia dever-se às condições das experiências e justificaria plenamente, no futuro, a realização de experimentos isotérmicos de TG para este e outros casos aqui analisados.

5.2.5 O caso da mistura PbSO₄ + Fe em altas temperaturas.

Existem propostas^[8, 28] na literatura que tratam de possíveis reações ocorridas entre Fe e o PbSO₄. Em geral elas dizem que este metal é adicionado para funcionar como um “fixador de enxofre”.

Neste estudo, as misturas analisadas foram sempre formadas por 86% de PbSO₄ e 14 % de Fe tendo-se em conta as relações aproximadamente proporcionais às que utilizam-se no processo para estes compostos. Como feito com todos os compostos puros e misturas, submeteram-se as misturas às programações controladas de temperaturas para obterem-se os respectivos TG e DTA.

A TG típica da Figura 5.36 mostra que se produz um aumento de peso entre 254 e 656 °C da ordem 5,5%. Comparando-a com a TG realizada para uma amostra formada unicamente por Fe (Figura 5.12) parece ficar claro que compaativamente ocorreu a oxidação de todo o Fe presente na mistura.

A partir de temperaturas maiores que 900 °C (temperatura tracejada na Figura 5.36) a curva parece relacionar-se somente com a perda de massa devido a decomposição do PbSO₄ a PbO seguida da decomposição e evaporação deste óxido. No caso desta mistura, a perda de massa relativa a este último processo foi bem menor do que a apresentada pelo PbSO₄ (Figura 5.10) ou pela mistura PbSO₄/C (Figura 5.34). Ela tratou-se de somente

10%. Isto deve estar relacionado com o fato de que a presença do Fe e sua transformação em óxidos pode dar lugar à reações entre esses óxidos e o PbSO_4 na sua superfície (pelos baixos tempos aplicados na análise) e isto poderia modificar o processo de decomposição do novo sulfato de ferro (FeSO_4) gerado.

Isto indicaria que, mesmo nas condições de curtos tempos das atuais medidas, o Fe poderia ter um papel no processo de decomposição do PbSO_4 . Aqui, novamente se mostra não só a necessidade da realização de estudos isotérmicos mas, do aprofundamento dos estudos aqui apresentados variando por exemplo as porcentagens dos reagentes (como deverá ser feito em futuros trabalhos dentro do projeto).

Nas curvas de DTA realizadas para as misturas PbSO_4/Fe (Figura 5.37) o pico exotérmico que descreve a oxidação de parte da amostra formada por Fe teve sempre o seu início na região indicada pelo flecha 1. Este processo sobrepõe-se em sua parte final, como no caso anterior da mistura PbSO_4/C , com o processo exotérmico atribuído à sinterização do PbSO_4 .

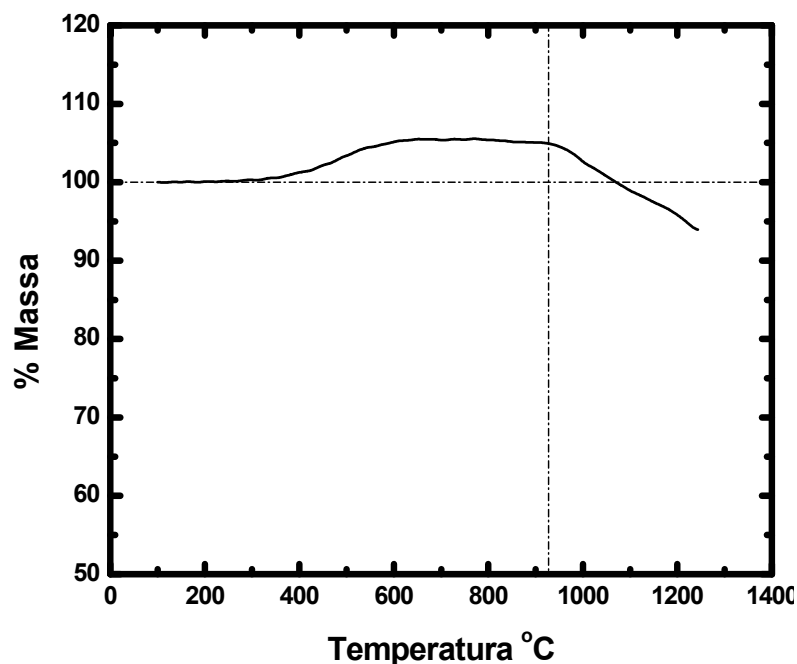


Figura 5.36 Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 86% de PbSO_4 e 14% de Fe com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

Também deve considerar-se a decomposição, mesmo que possa ser pequena do PbSO_4 já que, em 866°C aparece um pico agudo típico da fusão do PbO .

Em aproximadamente 980°C , uma observação cuidadosa indica a presença de um pequeno pico de fusão do PbSO_4 remanescente, já reiteradamente assinalado. E finalmente, acima de aproximadamente 1000°C ocorre o processo endotérmico típico da decomposição do PbSO_4 em temperaturas mais altas.

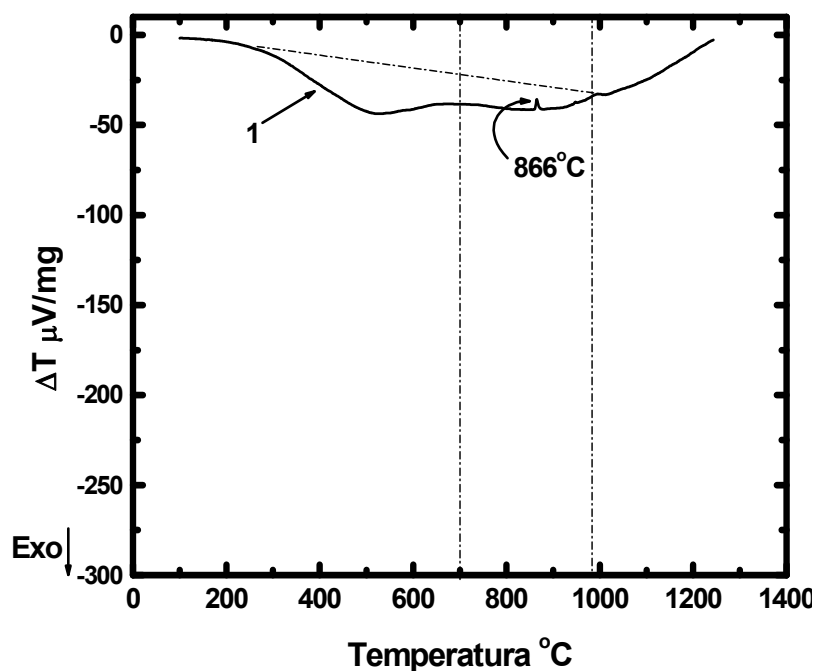


Figura 5.37 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 86% de $PbSO_4$ e 14% de Fe com taxa de aquecimento $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1451,7mg / *mpaa*: 1408,5mg / *ma*: 34,5mg

A partir de tudo que foi constatado e proposto conclui-se que a presença do Fe ou do óxido de ferro formado, nas condições dos experimentos realizados, parece diminuir a taxa de decomposição do $PbSO_4$ mostrando que este reagiria pelo menos superficialmente com os óxidos formados. Paralelamente se volta a reiterar os fenômenos que temos atribuído à sinterização do $PbSO_4$, a decomposição de $PbSO_4$ devido a presença do pico de fusão do PbO e, finalmente, em temperaturas mais altas, os processos devidos ao PbO formado.

5.2.6 O caso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ em altas temperaturas.

Apesar do Na_2CO_3 ter um papel bem definido em processos hidrometalúrgicos (não pirometalúrgicos) onde é utilizado na dessulfuração da pasta formada pela sucata de baterias, nos processos pirometalúrgicos seu papel ainda não é bem compreendido.

Uma TG típica (Figura 5.38) realizada para a mistura $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ nesta primeira etapa do projeto, com somente 2% deste último componente, mostrou uma perda de massa de 1% em aproximadamente 700 °C. Isto poderia ser atribuído a decomposição parcial do Na_2CO_3 que seguiu-se da conhecida perda, ocorrida aproximadamente acima de 1000 °C, atribuída à decomposição do PbSO_4 gerando PbO e a decomposição e evaporação deste óxido.

É verdade que neste caso também essa perda de massa em temperaturas maiores possivelmente pode mostrar que o CO_2 gasoso e o Na_2CO_3 fundido pode reagir com o PbSO_4 na sua superfície (pelas condições das experiências).

As respectivas curvas de DTA para essas misturas possuem características bem parecidas com àquelas em que há a participação do PbSO_4 expostas até agora (Figura 5.39). Considerando isso, fenômenos como a sinterização e decomposição deste composto e de seu produto de decomposição, o PbO , aparecem nela.

O pico agudo endotérmico em 720 °C poderia referir-se, segundo o que foi até aqui proposto, à fusão do Na_2SO_4 originado da reação entre os dois compostos que constituíam a mistura analisada ao invés de ser atribuído a fusão do PbO ou ao Na_2CO_3 . Contudo, isto deverá ser melhor estudado futuramente (principalmente com maiores quantidades deste último composto nas amostras).

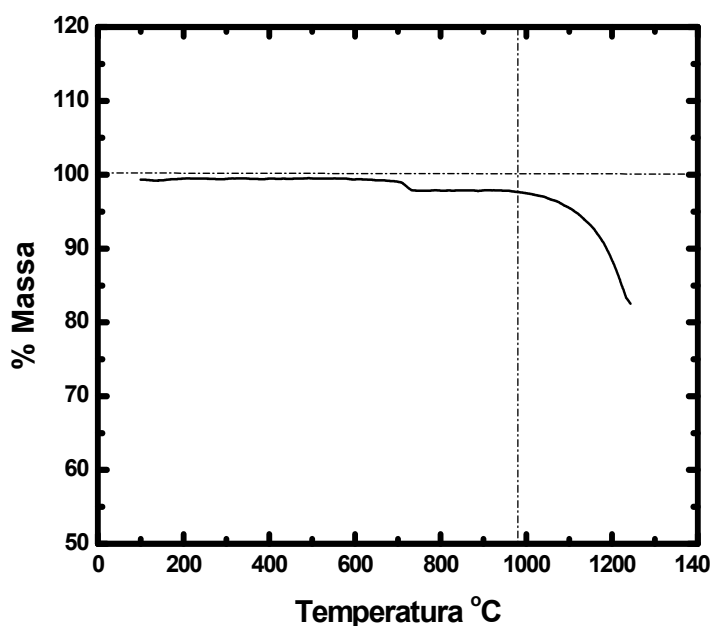


Figura 5.38 Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 98% de PbSO_4 e 2% de Na_2CO_3 com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.Eq. 2.

Em aproximadamente $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.39) observa-se um típico pico endotérmico relacionado com os processos ocorridos com o PbO , possivelmente originado aqui não só da decomposição do PbCO_3 mas também do PbSO_4 .

Pode-se supor também que, devido às dificuldades das reações, elas não ocorram em todas as partículas da amostra, mas só em sua superfície, por isso as perdas de massa seriam menores, até devendo-se considerar em futuros trabalhos que essas reações superficiais podem modificar a velocidade cinética dos processos envolvidos.

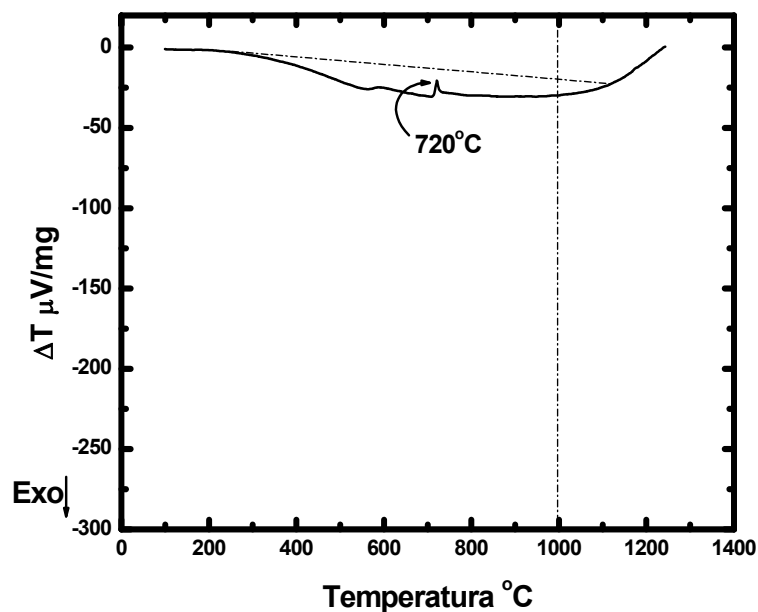


Figura 5.39 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 98% de PbSO_4 e 2% de Na_2CO_3 com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1451,6mg / *mpaa*: 1406,5mg / *ma*: 38,9mg

Em conclusão, no caso da mistura PbSO_4 e Na_2CO_3 , possivelmente pela pequena porcentagem utilizada deste último nas atuais experiências, não se avançou muito. No entanto, pode se dizer que a decomposição do Na_2CO_3 parece influenciar a decomposição do PbSO_4 , aparecendo um pico endotérmico agudo de fusão a temperaturas muito baixas ($720\text{ }^\circ\text{C}$) para ser fusão do PbO , Na_2CO_3 e muito menos de PbSO_4 . Este pico apontaria na direção de transformações do PbSO_4 , pelo menos superficiais, em por exemplo, Na_2SO_4 .

5.3 Os casos das misturas $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ e $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, + Fe em altas temperaturas – as reações do terceiro grupo.

Abaixo estão descritos os resultados para as reações do PbSO_4 com Fe ou C, na presença do Na_2CO_3 . O objetivo desta parte do estudo é observar o comportamento do PbSO_4 e dos reagentes Fe ou C na presença do Na_2CO_3 .

5.3.1 O caso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ em altas temperaturas.

O comportamento descrito por uma TG típica realizada para esta mistura (Figura 5.40) mostrou uma “união” das termogravimetrias realizadas para as misturas PbSO_4/C (Figura 5.34) e $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Figura 5.38). Há nessa curva três processos de perda de massa: o indicado pela flecha 1 que trata da combustão de quase todo o carvão presente na mistura, o indicado pela flecha 2 que como proposto para a mistura $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$, poderia referir-se a decomposição do próprio carbonato e o processo em temperaturas mais altas, que inicia-se a partir de $950\text{ }^\circ\text{C}$, indicado pela flecha 3, que evidentemente esta relacionado com a decomposição do PbSO_4 a PbO e a posterior decomposição e evaporação deste último.

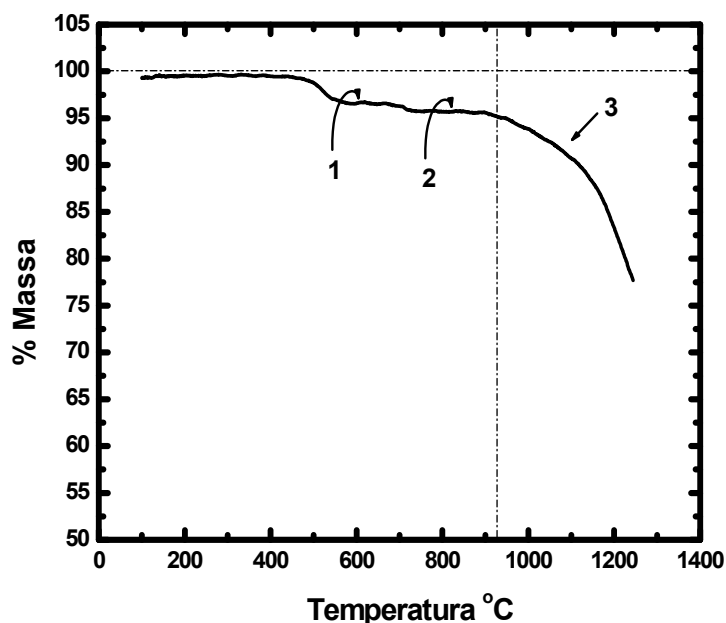


Figura 5.40 Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 94% de PbSO_4 , 2% de Na_2CO_3 e 4% de C com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

Observando-se as respectivas DTA para estas misturas (Figura 5.41) têm-se que a curva é também muito semelhante com as das misturas PbSO_4/C (Figura 35) e $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Figura 39). Isso confirma as idéias avançadas para o caso da TG. Contudo, o pico endotérmico ocorrido em altas temperaturas (com início em $1070\text{ }^\circ\text{C}$), em uma região onde até agora os processos ocorridos foram atribuídos à decomposição do PbSO_4 e PbO , por suas características diferenciadas, poderia mostrar a ocorrência de possíveis reações entre os componentes da amostra, o que mudaria os reagentes que chegariam a essas temperaturas e daria base à diferença observada. No entanto, têm-se claro que esta proposta deverá ser mais bem estudada em trabalhos futuros.

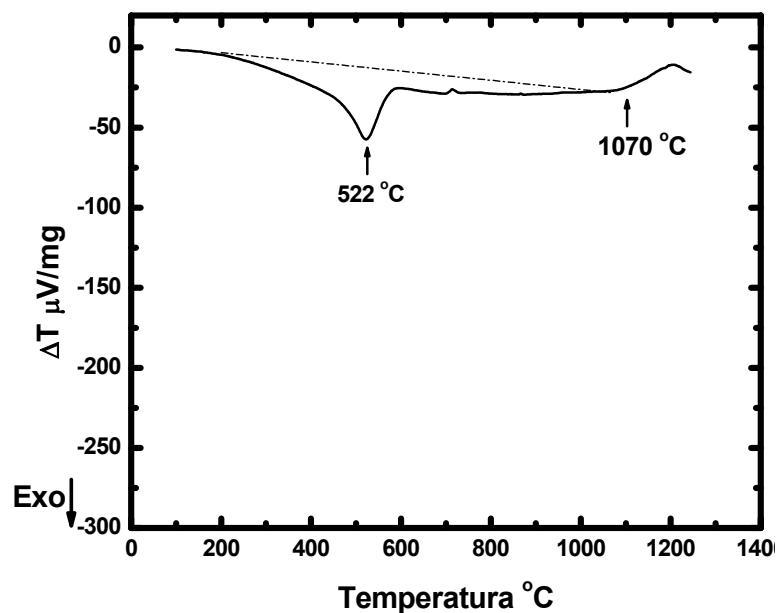


Figura 5.41 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 94% de $PbSO_4$, 2% de Na_2CO_3 e 4% de C com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.mpar: 1451,8mg / mpa: 1460,2mg / ma: 33,3 mg.

Em conclusão, para o caso da mistura $PbSO_4/Na_2CO_3/C$, os resultados obtidos indicariam como se tivesse ocorrido uma superposição dos processos das misturas binárias $PbSO_4/Na_2CO_3$ e $PbSO_4/C$, de tal forma que se detectariam a combustão do C, a decomposição do Na_2CO_3 e até e o pico de fusão aproximadamente $700 \text{ }^\circ\text{C}$ que foi atribuído a uma possível formação na superfície das partículas do $PbSO_4$ de Na_2SO_4 . Por outro lado, o processo endotérmico que aparece em altas temperaturas, diferenciando-se em parte dos processos normais para o $PbSO_4$ e o PbO , apontaria na direção da existência de outros compostos diferentes daqueles citados até agora em decomposição a altas temperaturas.

5.3.2 O caso da mistura $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}$ em altas temperaturas.

O comportamento descrito por uma TG típica pode ser observado na Figura 5.42. Esta curva possui muita semelhança com a obtida para as misturas PbSO_4/Fe (Figura 5.36), como se a presença do Na_2CO_3 , em primeira instância, nas condições das experiências, não tivesse muita influência. Como a mistura estudada nestes primeiros trabalhos era formada por 88% de PbSO_4 , 2% de Na_2CO_3 e 10% de Fe (próxima das utilizadas no processo real), é possível que a falta ou pouca influência do Na_2CO_3 deva-se à sua baixa concentração nas amostras.

Por outro lado, a presença do Na_2CO_3 parece também não interferir localizadamente na oxidação do Fe (que apresenta ganho inicial de massa, como na Figura 5.12, correspondente ao mesmo).

Finalmente, deve destacar-se na Figura 5.42 a perda de massa a partir de 970 °C em uma quantidade que chega em seu máximo a ser de 10%. Também, neste caso, novamente há um dado igual ao ocorrido no processo da mistura PbSO_4/Fe o que mostra, uma vez mais, que o processo de decomposição do PbSO_4 têm sido afetado em sua cinética.

Considerando-se o apresentado na termogravimetria poderia supor-se que os picos que possam aparecer na DTA (Figura 5.43) deveriam ser equivalentes aos da Figura 5.37. mostrando a oxidação exotérmica do Fe, a sinterização do PbSO_4 e, finalmente, os processos endotérmicos de decomposição relacionados ao PbSO_4 e PbO . No entanto, como pode-se observar na Figura 5.43, uma curva típica para a mistura em estudo, os picos exotérmicos de oxidação do Fe e de sinterização do PbSO_4 aparecem amplificados a tal ponto, que não observa-se o processo de decomposição do PbSO_4 e do PbO detectados na TG. Este fato possivelmente é uma nova indicação de que mesmo nas quantidades colocadas e nas condições das experiências o Na_2CO_3 possivelmente fundido têm reagido com o PbSO_4 pelo menos superficialmente, facilitando o processo de sinterização. Logicamente, e cada vez mais a medida que avançamos nas misturas mais complicadas, as

interpretações realizadas deverão ser cuidadosamente testadas em trabalhos futuros. Aqui elas são só apresentadas como sugestões.

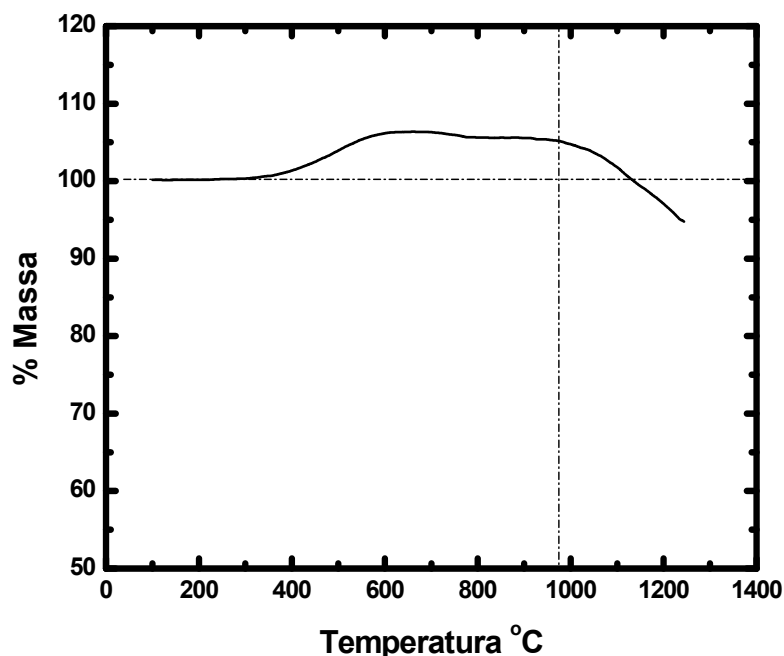


Figura 5.42 Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 88% de PbSO₄, 2% de Na₂CO₃ e 10% de Fe com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2

Em conclusão, para o caso das misturas PbSO₄/Na₂CO₃/Fe os resultados levantados no presente trabalho parecem apontar no sentido de que as transformações fundamentais se referem á oxidação do Fe e à sinterização do PbSO₄, esta última assistida possivelmente pela reação superficial entre o Na₂CO₃ fundido e o PbSO₄.

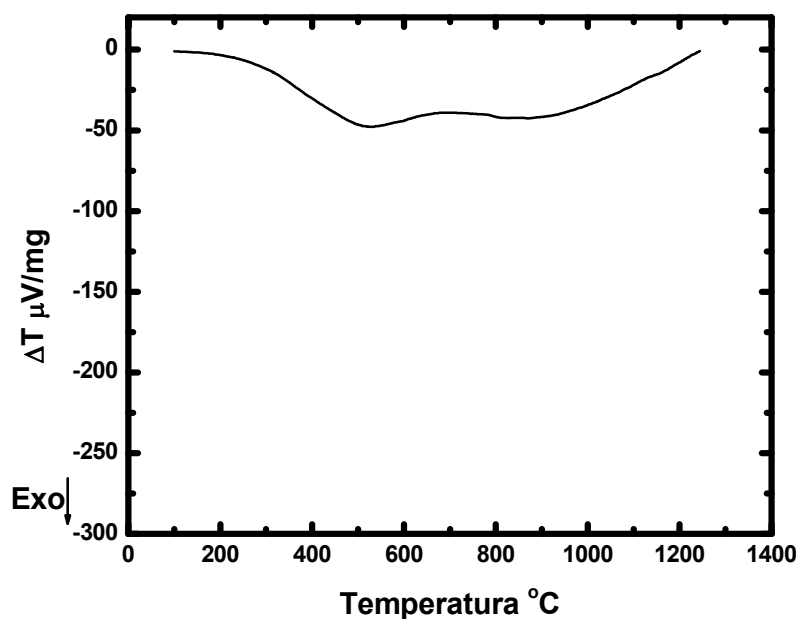


Figura 5.43 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 88% de PbSO₄, 2% de Na₂CO₃ e 10% de Fe com taxa de aquecimento 5 °C·min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³·min⁻¹. Eq. 2. *m_{par}*: 1451,20 mg / *m_{pa}*: 1436,6 mg / *m_a*: 43 mg

5.4 O caso da mistura completa PbSO₄/Na₂CO₃/Fe/C em altas temperaturas – Reação fundamental a ser estudada.

Para o estudo destas misturas utilizou-se uma relação em massa, para esta etapa dos estudos, de 85 % de PbSO₄, 1% de Na₂CO₃, 10% de Fe e 4% de C. Esta é aproximadamente equivalente às usadas nos processos reais e também às utilizadas nos experimentos anteriores. Isso nos permitiu avançar nas possíveis interpretações sobre os significados dos resultados para a reação de decomposição do PbSO₄ em presença de Fe, Na₂CO₃ e C, que era nosso principal objetivo.

Uma TG típica (Figura 5.44) mostra o já conhecido aumento de massa devido à oxidação do Fe, neste caso, porém, encoberta parcialmente pela

perda de massa relacionada com a combustão do carvão. Isto faz com que as variações de massa até os 900 °C se apresentem minimizadas. No entanto, a partir desta última temperatura observa-se com clareza uma perda de massa que no ponto máximo chega a ser de novamente de 10%. Isto parece apontar na direção da decomposição mais lenta (como já assinalamos para as misturas correspondentes) do PbSO_4 seguida da evaporação e decomposição do PbO . Sendo isto assim todas as amostras até aqui analisadas apresentam um alto nível de coerência em seus resultados.

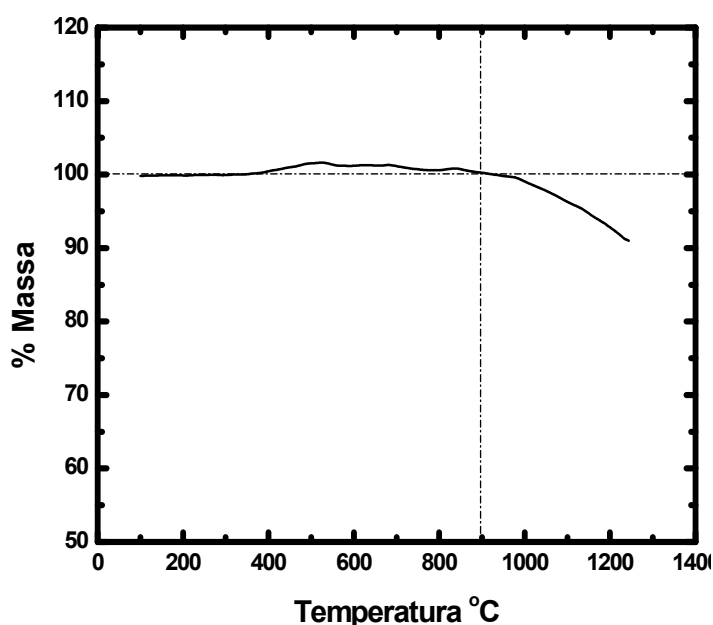


Figura 5.44 Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 85 % de PbSO_4 , 1% de Na_2CO_3 , 10% de Fe e 4% de C com taxa de aquecimento de $05\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

Quando analisam-se os DTA correspondentes (Figura 5.45), o pico exotérmico inicial deve ser evidentemente atribuído à oxidação do Fe em paralelo com a do C. Neste caso, ambos aparecem superpostos com o início do processo de sinterização do PbSO_4 que, em altas temperaturas aparece amplificado, como já nos ocorria no caso da mistura $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$. Isso

vêm a confirmar, mais uma vez, que deve existir um processo superficial que facilita a sinterização do PbSO_4 .

No entanto, e como um dado importante para a futura compreensão do processo, deve destacar-se o início do processo endotérmico de decomposição do PbSO_4 e processos correlatos que como no caso dos dados de TG (Figura 5.44) aqui também aparece nas altas temperaturas, mas só a partir de aproximadamente uns $1100\text{ }^\circ\text{C}$, possivelmente dada sua superposição com o processo de sinterização.

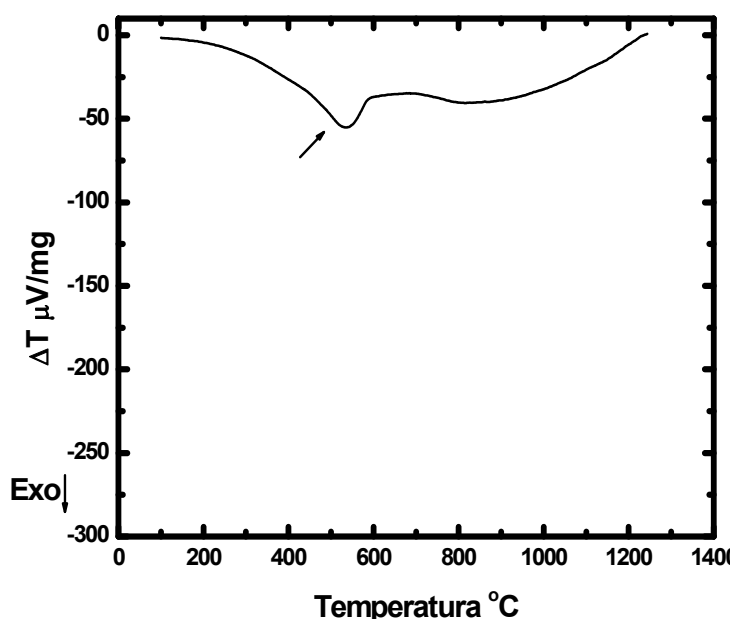


Figura 5.45 Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 85 % de PbSO_4 , 1% de Na_2CO_3 , 10% de Fe e 4% de C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2. *mpar*: 1452,1mg / *mpaa*: 1448,5mg / *ma*: 36,2

Em conclusão, para o caso da reação que mais nos interessa no presente estudo, a de $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}/\text{C}$, o trabalho realizado, nas condições de aquecimento utilizadas e em presença de ar sintético como atmosfera, parece indicar que o Fe se oxida em baixas temperaturas, que o carvão também se oxida gerando uma atmosfera redutora, que o carbonato

funde e decompõe em temperaturas maiores e que finalmente o PbSO_4 também sofre este processo em regiões que variam de acordo com seu estado superficial. O estado superficial do PbSO_4 é modificado pela existência de reações entre este e o Na_2CO_3 fundido mas também, pela possibilidade de reações entre o carbonato fundido e os óxidos de ferro formados, tudo ocorrendo em uma atmosfera redutora proveniente da oxidação do C em baixas temperaturas, e em temperaturas maiores, da decomposição do Na_2CO_3 .

Não se pode deixar de assinalar, como já feito várias vezes, que todas estas conclusões devem ser vistas como propostas as quais deverão ser submetidas ao crivo de experimentos quantitativos, variando tanto a composição das misturas como a taxa de aquecimento e principalmente, realizando-se experimentos isotérmicos, entre outros. Este trabalho, como foi inicialmente proposto, teve como objetivo levantar hipóteses qualitativas sobre os mecanismos reacionais possíveis para futuros trabalhos, e mostrar que a idéia de utilizar a TG, a DTG e a DTA eram pertinentes.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

6.1 Conclusões.

As principais conclusões do trabalho aqui enumeradas foram baseadas nas propostas feitas através das termogravimetrias e análises térmicas diferenciais realizadas para a verificação do comportamento do PbSO_4 , dos reagentes tipicamente agregados aos processos pirometalúrgicos de reciclagem de Pb a partir de baterias chumbo-ácido e os possíveis produtos gerados. Além destes estudou-se também as possíveis interações entre o PbSO_4 e os reagentes adicionados ao processo inicialmente em duplas, depois em trios e, finalmente, todos juntos.

As principais conclusões foram:

Nos intervalo de temperatura e nas condições selecionadas (atmosfera aplicada, material do porta amostra utilizado taxa de aquecimento e tamanhos de partículas);

a – o Pb sofre oxidação somente na sua superfície e não sofre evaporação devido à formação do óxido.

b – o PbO funde em $865\text{ }^\circ\text{C}$ e, em temperaturas mais altas sofre decomposição e vaporização. A decomposição pode ocorrer antes da fusão já que este óxido começou a apresentar perda de massa em aproximadamente 800°C .

c – o PbO_2 sofre decomposição gerando PbO entre 430 e $610\text{ }^\circ\text{C}$.

d – quando o PbSO_4 sofre aquecimento com a taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ as partículas de PbSO_4 sofrem sinterização a partir de aproximadamente 565°C .

Dois processos de perda de massa ocorrem com este composto; o primeiro começa em aproximadamente 850 °C e é relativo à sua decomposição (a qual origina PbO) e o segundo começa em aproximadamente 1000 °C e é relativo a decomposição e vaporização deste óxido. Parte do PbSO₄ que não sofre decomposição funde em 910 °C.

e – quando o PbSO₄ sofre aquecimento com taxa menor (5 °C·min⁻¹) os fenômenos ocorridos com este composto se repetem porém, os processos ocorridos com o PbO gerado tornam-se menos importantes do que quando a taxa de aquecimento é mais alta (20 °C·min⁻¹).

f – o Fe sofre oxidação ente 200 e 800 °C obtendo uma composição que encontra-se entre o FeO e o Fe₂O₃.

g – 73% da amostra analisada de carvão sofre oxidação entre 450 e 630 °C.

h – o Na₂CO₃ funde a 830°C e depois sofre decomposição originando óxido de sódio. Este óxido originado pode ter evaporado, o que explicaria a diminuição total de 90% da massa da amostra.

i – o PbS sofreu pequenas variações de massa entre 200 e 700 °C e pode ter sofrido decomposição.

j – o FeS sofre aumento de massa praticamente linear no intervalo de temperatura programado que pode ocorrer devido à entrada de oxigênio na matriz do sulfeto, oxidando o enxofre ou até mesmo o ferro. Uma perda de massa no intervalo aproximado entre 500 e 570 °C pode dever-se a ruptura do composto formado provocando a liberação de oxigênio ou dióxido de enxofre.

k – o Na₂S apresentou o mesmo comportamento que o FeS.

l - o Na₂SO₄ perde a água estrutural em 230 °C e funde em 862 °C.

m – não ocorre nada com o Fe_2O_3 no intervalo de temperatura programado.

n – para a mistura $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ propõe-se que a velocidade de oxidação do carvão é diminuída pela presença das partículas de Na_2CO_3 e também que um dos produtos da combustão do carvão (CO_2) possa estabilizar o carbonato desfavorecendo a sua decomposição.

o – para a mistura NaCO_3/Fe propõe-se que o ferro se oxida parcialmente e o carbonato se estabiliza possivelmente devido aos problemas com os fluxos gasosos dentro do porta amostra.

p - para a mistura PbO/C propõe-se que, nesta mistura a oxidação a CO_2 do C é limitada pelo fluxo de oxigênio nas condições estudadas e isso gerou uma perda não total do C por combustão e também que em altas temperaturas os fenômenos ocorridos correspondam aos processos típicos do PbO, como se a presença do C nas condições analisadas não tivesse exercido nenhum efeito sobre esse óxido.

q – para a mistura PbSO_4/C propõe-se que ocorreu, em temperaturas baixas oxidação lenta do C, em temperaturas intermediárias e altas um processo de sinterização do PbSO_4 e, em paralelo com este o início da decomposição do PbSO_4 a PbO e, em temperaturas mais altas, a decomposição deste óxido.

r – para a mistura PbSO_4/Fe propõe-se que a presença do Fe ou do óxido de ferro formado parece diminuir a taxa de decomposição do PbSO_4 mostrando que este reagiria pelo menos superficialmente com os óxidos formados. Paralelamente reiteram-se os fenômenos que temos atribuído à sinterização do PbSO_4 , a decomposição de PbSO_4 e os processos relacionado com o PbO em altas temperaturas.

s – para a mistura $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ propõe-se que a decomposição do Na_2CO_3 parece influenciar a decomposição do PbSO_4 devido à presença de um pico endotérmico agudo de fusão em temperaturas muito baixas que não poderia corresponder à fusão do PbO , Na_2CO_3 e muito menos de PbSO_4 . Este pico apontaria na direção de transformações do PbSO_4 , pelo menos superficiais em, por exemplo, Na_2SO_4 .

t - para a mistura $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$, propõe-se que ocorre a combustão do C, a decomposição do Na_2CO_3 e até a formação na superfície das partículas do PbSO_4 de Na_2SO_4 . Por outro lado, um processo endotérmico que aparece em altas temperaturas, diferenciando-se em parte dos processos normais para o PbSO_4 e o PbO , apontaria na direção da existência de outros compostos diferentes daqueles citados até agora em decomposição a altas temperaturas.

u – para a mistura $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ propõe-se que ocorreram as transformações fundamentais referidas à oxidação do Fe e à sinterização do PbSO_4 sendo que esta última assistida possivelmente pela reação superficial entre o Na_2CO_3 fundido e o PbSO_4 .

v - para a mistura e $\text{PbSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}/\text{C}$, o comportamento apresentado parece indicar que o Fe se oxida em baixas temperaturas, que o carvão também se oxida gerando uma atmosfera redutora, que o carbonato funde e decompõe em temperaturas maiores e que finalmente o PbSO_4 também sofre este processo em regiões que variam de acordo com seu estado superficial.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros.

Do conjunto de trabalhos realizados desprende-se a necessidade da realização de estudos detalhados tanto de cada um dos componentes puros, reagentes ou produtos e intermediários possíveis (detectados pelo uso de técnicas analíticas apropriadas capazes de verificar a presença destes compostos também em fase líquida, sólida ou até gasosa) quanto de suas

misturas binárias, ternárias e quaternárias, variando-se também suas porcentagens.

Estes estudos não deverão somente serem realizados sobre condições de variação de temperatura (para distintas taxas de aquecimento), mas também sobre condições de varredura, seguida de permanência em uma dada temperatura (estudos isotérmicos).

Além disso, nesses estudos, deverão variar-se também o gás utilizado como atmosfera do processo e os tamanhos das partículas dos componentes utilizados.

Com todas essas explorações as propostas reacionais apresentadas nesta dissertação poderão tornarem-se mecanismos reacionais devidamente fundamentados em fatos experimentais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. SILVA, B. C. E. **Sumário mineral 2004: Chumbo**. Bahia: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2005.
3. FONTANETTI, A. R. **Estudo sobre a recuperação de chumbo de baterias chumbo-ácido exauridas, através de eletrodeposição**. 2003. 135 f. Tese (Doutorado em Físico – Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
4. 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...**São Paulo. p. 1286 – 1294.
5. 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.
6. **IF: Imagem & fotografia**. Disponível em: <<http://ifoto.com.pt/baterias.asp>>. Acesso em 15 nov 2005
7. 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.
8. KIRCHER, J., Lead recycling technology. **Journal of Power Sources**, v. 28, p. 85 – 91, 1989.
9. D.FORREST, H.; WILSON, J. D. Lead recycling utilising short rotary furnaces. In: PRENGAMAN, R. **Lead – Zinc '90**. 1ª Edição, The Minerals, Metals & Materials Society.
10. PRENGAMAN, R. D., Metallurgy of recycled lead for recombinant batteries. **Journal of Power Sources**, v. 42, p. 25 – 33, 1993.
11. QUIRIJNEN, L., How to implement efficient local lead – acid battery recycling. **Journal of Power Sources**, v. 78, p. 267 – 269, 1999.

12. BURRI, R.; WEBER, A., The Wimmis project. **Journal of Power Sources**, v. 57, p. 31 – 35, 1995.
13. BOURSON, J. L., Recycling of lead/acid batteries in a small plant. **Journal of Power Sources**, v. 57, p. 81 – 83, 1995.
14. 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.
15. COLE, E. R.; et al., Recovery of lead from battery sludge by electrowinning. **Journal of Metals**, v. 35 (8), p. 42-46, 1983.
16. COLE, E. R., et al., Update on recovering lead from scrap batteries. **Journal of Metals**, v. 37 (2), p. 79-83, 1985.
17. MAJA, M.; PENAZZI, N., Recycling of lead/acid batteries: The Ginatta Process. **Journal of Power Sources**, v. 31, p. 287 – 294, 1990.
18. FERRACIN, L.C.; et al., Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead – acid batteries using an electrohydrometallurgical process. **Hidrometallurgy**, v. 65, p. 137 – 144, 2002.
19. PRENGAMAN, D., Recovering lead from batteries. **Journal of the Minerals Metals & Materials Society**, v. 47 (1), p. 31-33, 1995.
20. 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.
21. 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, 2004.
22. 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.
23. RAMUS, K.; HAWKINS, P., Lead/acid battery recycling and the new Isasmelt process. **Journal of Power Sources**, v. 42, p. 299 – 313, 1993.
24. VAYSGANT Z.; et al., A low temperature technique for recycling lead/acid battery scrap without wastes and with improved environmental control. **Journal of Power Sources**, v. 53, p. 303 – 306, 1995.

25. ANDREWS, D.; et al., Environmentally sound technologies for recycling
26. 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.
27. LEWIS, C., Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining. **Waste Management**, v. 22, p. 677 – 685, 2002.
28. 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.
29. DE ANGELIS G.; et al., Reuse of residues arising from lead batteries recycle: a feasibility study. **Waste Management**, v. 22, p. 925-930,2002.
30. 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.
31. FRENCH G. J., Thermochemical and morphological aspects of the thermal decomposition of lead dioxide. **Thermochimica Acta**, v.103 (1),p. 201-21, 1986
32. FITAS, R.; et al., Role of hydration process of PbO₂ in lead/acid cells. **Journal of Power Sources**, v. 64, p. 57 – 60, 1997.
33. 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.
34. BUSSIÈRE, P.; WEIGEL, D., The lead – oxygen system. Thermal decomposition of lead dioxide. Comments. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, v. 36, p. 463,1973.
35. ANDERSON, J.; STERNS, M., The Intermediate oxides of lead. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, v. 11, p. 272 – 285, 1959.
36. ZIVKOVIC, Z. D., Kinetics and mechanism of thermal decomposition of lead carbonate. **Journal of Thermal Analysis**, v. 16, p. 3 – 11, 1979.
37. WEAST, R. C., Editor CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1983. p B-104.

38. 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.
39. SANTOS, D. M.; et al., Thermogravimetric Investigations on the mechanism of decomposition of Pb compounds on a tungsten surface. **Thermochimica Acta**, v. 362, p 161 – 168, 2000.
40. MALINOWSKI, C.; et al., Analysis of the Reaction between PbSO₄ and ZnS. **Journal of Thermal Analysis**, v. 32, p. 1747 – 1750, 1987.
41. BOYANOV, B.; DIMITROV, R., DTA and TG study of PbSO₄ dissociation in the presence of solids fuels. **Thermochimica Acta**, v. 322, p. 60 – 75, 1998.
42. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I., Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. **Cerâmica**, v. 26, p. 17 – 24, 1980.
43. LOPES, M., **Modelagem e Simulação do Crescimento de Filmes de Passivação sobre Metais**. 2000. 165 f. Tese (Doutorado em Físico Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
44. SCULLY, J. C. Oxidación. **Fundamentos de la Corrosión**. Rd. Pergamon Press,. 1968. p. 1 – 31.
45. BERNAL, C.; et al., Influência de Alguns Parâmetros Experimentais de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, p 849 – 855, 2002.
46. Alphabetical Indexes Inorganic Phases, Sets 1 – 47; International Centre of Diffraction Data, 12 Campus Boulevard. Newton Square, Pennsylvania. 1907 – 3273, U.S.A..
47. GENTIL, V. Heterogeneidades Responsáveis por Corrosão Eletroquímica. **Corrosão**. Livros Técnicos e Científicos Editora. 3^o Edição, p. 118 – 120, 1994.
48. N.N. Greenwood and A. Earnshaw. Germanium, Tin, and Lead. **Chemistry of the Elements**. Ed. Pergamon Press, 1985. p. 448 – 449.
49. ASOMOZA, P. M. and et al., Quantitative evaluation of Na₂CO₃ and NaCl content in the clays of the ex – lake of texcoco (Valley of Mexico) by means of thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, p 327 – 339, 1978.

50. LIDE, D. (Editor in chief); Handbook of Chemistry and Physics 86th Edition
2005 – 2006. CRC Press.