

UM DOS PAPÉIS DO CARBONO NO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE Pb DE BATERIAS DE CHUMBO ÁCIDO¹

Carlos V. D'Alkaine^{2,3}
Betânia de Oliveira Santin^{2,3}

Resumo

O trabalho busca estudar qualitativamente o papel do carvão nas cinéticas básicas que ocorrem durante o processo de recuperação do chumbo a partir de sucata de baterias de chumbo-ácido. É parte de um programa de estudo do conjunto das reações envolvidas quando os processos são pirometalúrgicos. No trabalho são discutidas através de DTA e TG/DTG resultados para amostras de PbO e C mostrando-se que eles contribuem à compreensão de um dos papéis do carvão no processo geral de reciclagem, confirmando hipóteses levantadas pela literatura mas não demonstradas experimentalmente e mostrando sua importância do ponto de vista ambiental. Em realidade, se demonstra que a presença do C fornece uma outra via de reação de obtenção do chumbo que a simples decomposição térmica, sendo que esta, o trabalho demonstra, iria acompanhada de evaporação do PbO, um contaminante ambiental.

Palavras-chave: Reciclagem; Chumbo; Baterias.

Abstract

The present work like to study qualitatively the role of carbon in the basic kinetics which happen during the lead recycling of lead-acid battery scraps. It is a part of a program to study the set of involved reactions when the recycling processes is pirometallurgic. In the paper they are discussed through DTA and TG/DTG results for PbO and C samples showing that they can contribute to the understanding of one of the roles of carbon in the general recycling process, confirming literature hypothesis which have not been substantiated on experimental facts and pointing out to relevant environmental aspects of the carbon addition. In the facts, the C presence give rise to another kinetic way for the reduction of the PbO without a simple thermal decomposition which, the work shows, will be accompanied by the evaporation of PbO.

Key words: Recycling; Lead; Batteries.

¹ Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Grupo de Eletroquímica e Polímeros-DQ-UFSCar

³ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-PPG-CEM-UFSCar

INTRODUÇÃO

Na demanda de chumbo para uso em baterias de chumbo-ácido para arranque de motores a explosão, o crescimento da mesma, frente a reduzida disponibilidade deste metal na litosfera, fez com que o reprocessamento das baterias já faz tempo se tornasse uma necessidade econômica. A esta necessidade, nas últimas décadas, somaram-se as demandas ambientais. Resultado desses dois processos, na atualidade, a reciclagem de baterias de chumbo-ácido oscila em torno dos 90% em peso no mundo.

Vários são os processos propostos para a recuperação do chumbo, mas o mais comumente usado atualmente,^[1] por razões econômicas, é o pirometalúrgico.

A sucata de baterias de chumbo-ácido consiste fundamentalmente em ligas de chumbo provenientes das grades e conectores da bateria; chumbo e dióxido de chumbo esponjosos, provenientes do material ativo remanescentes das placas da bateria e monóxido de chumbo e sulfato de chumbo, produtos da descarga, em distintas condições, do material ativo das placas das baterias. Deve destacar-se também que a temperaturas de aproximadamente acima dos 290 °C (temperaturas que são largamente atingidas pelo processo pirometalúrgico) o dióxido de chumbo decompõe,^[2] sendo também uma fonte de PbO no forno de reprocessamento.

O processo pirometalúrgico consiste fundamentalmente em colocar a sucata de chumbo das baterias junto com limalhas de ferro, carvão particulado e carbonato de sódio em um forno rotatório^[3] cuja temperatura é elevada primeiro até aproximadamente 800 °C, onde se obtém o denominado chumbo mole (por ter baixo conteúdo de outros metais, em particular antimônio), e logo, até aproximadamente 1200 °C, onde se obtém o denominado chumbo duro (por ter altos conteúdos de outros metais, em especial antimônio). Em certos fornos se utiliza também uma lança de oxigênio ou ar para facilitar a oxidação e formação de escórias que protegem o metal de base da oxidação e servem para uma primeira purificação do mesmo (a maioria dos metais de liga ou microligados passa à escória como óxidos). A maioria dos trabalhos atuais^[3] considera que as limalhas de ferro são colocadas para poder reduzir o sulfato de chumbo a uma mistura de sulfetos de chumbo e ferro na escória, com o qual se elimina a emissão de dióxido de enxofre à atmosfera. Nos processos mais antigos esta emissão contaminava o ambiente. Nesse sentido o carbonato de sódio participaria nessa reação. No entanto, não existem demonstrações experimentais da validade destas afirmações e, muito menos, dos mecanismos envolvidos.

O carvão é adicionado segundo a literatura para, via a formação de monóxido de carvão, reduzir o monóxido de chumbo a chumbo,^[1] novamente sem que se dêem demonstrações experimentais dessa afirmação.

O presente trabalho, como parte de uma serie de trabalhos sobre o tema, financiados pela reprocessadora de chumbo TAMARANA METAIS Ltda (Tamarana, PR), busca discutir e apresentar dados que permitam aprofundar a compreensão do processo pirometalúrgico em seu conjunto. No presente caso se discute o papel do carvão no processo a luz dos resultados de DTA e TG/DTG para o PbO e o C.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo de processos em fornos a altas temperaturas uma metodologia sumamente interessante é o uso conjunto de um equipamento DTA (de análise térmica diferencial) acoplado com um equipamento de TG (termogravimétrico) com

seu conseqüente DTG (gravimetria térmica diferencial). O primeiro me permite detectar toda transformação física ou química que implique absorção ou emissão de calor. O segundo me permite detectar toda transformação física ou química que seja acompanhada de ganho ou perda de massa. Com estas duas ferramentas é então possível acompanhar as transformações que ocorrem já nos materiais originais, já em suas misturas parciais ou totais. Esta foi a idéia do trabalho.

Deve ter-se em conta, no entanto, 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. Isto é devido a equação de Laplace, pela qual o potencial químico de um sólido particulado (portanto sua entalpia e energia livre de Gibbs parciais molares) depende do raio de curvatura das partículas.

Nos casos aqui estudados ainda deveremos ter em conta o tamanho das partículas pelo fato de que muitas das reações poderão começar em seus pontos de contato, que dependerão do tamanho de partículas utilizadas, de sua distribuição, das quantidades em que foram misturados os reagentes e da forma em que a mistura foi homogeneizada .

Para resolver todos estes problemas em uma forma qualitativa, no presente trabalho e nos futuros, se decidiu utilizar sempre os mesmos reagentes (portanto com o mesmo diâmetro médio e distribuição de tamanhos) e sempre nas mesmas condições (em atmosfera de ar sintético). No caso dos fornos rotatórios pode considerar-se que o ar é o gás utilizado (muitos fornos utilizam lanças de ar ou oxigênio).

No caso das misturas entre reagentes, uma vez pesadas as quantidades selecionadas, estas eram misturadas com cuidado na própria panelinha a ser usada nos equipamentos. Isto se fazia com a ajuda de um bastão fino de vidro, para assegurar a uniformidade e reprodutibilidade da mistura.

Esta concepção significou a necessidade de fazer, antes das respectivas corridas das distintas misturas possíveis, para cada reagente, a correspondente corrida fluxo de calor versus temperatura (ΔT vs T, DTA) e percentagem de perda massa versus temperatura ($\Delta m/m$ vs T, TG/DTG). Essas medidas demonstraram que os procedimentos acima descritos davam lugar a resultados razoavelmente reprodutíveis.

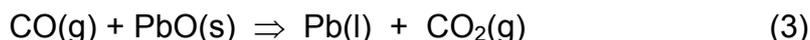
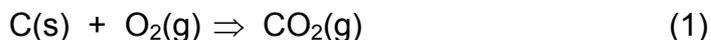
A idéia do estudo qualitativo das reações consistiu em considerar que a comparação dos resultados ΔT vs T (DTA) e $\Delta m/m$ vs T ou $d(\Delta m/m)/dT$ vs T (TG ou DTG), para os reagentes puros, misturados em duplas, em ternas ou mais, permitiria detectar dados importantes que fundamentassem mecanismos reacionais para os processos envolvidos.

Como material para as panelinhas, logo de múltiplos ensaios com os materiais deste trabalho e dos futuros (dado que para a comparação acima assinalada deveria sempre ser usado um único tipo de panelinha), optou-se por panelinhas de alumina (Al_2O_3). Foi estudado em detalhe particularmente o caso do carbonato de sódio, que poderia apresentar problemas experimentais ao atacar as panelinhas. Isto não ocorreu com a alumina mesmo para tempos maiores que os das experiências (e considerando o intervalo de temperatura a ser utilizado (25 °C a 1200 °C)). Em todos os casos as velocidades das corridas (varreduras) em temperatura foram padronizadas em 20 °C/min para obter-se tempos de medida razoáveis.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O caso do PbO

Na literatura^[1] ao carvão é atribuída sem demonstrações experimentais a função de reduzir o monóxido de chumbo a chumbo segundo as seguintes reações a altas temperaturas:



Com o intuito de esclarecer até onde esta descrição é correta se procedeu em primeiro lugar a fazer uma análise do que ocorre só com o PbO utilizado como reagente quando se varre em temperaturas até 1200 °C (a temperatura máxima que se atinge no processo pirometalúrgico). Os dados de DTA e TG típicos obtidos podem observar-se nas Figuras 1 e 2.

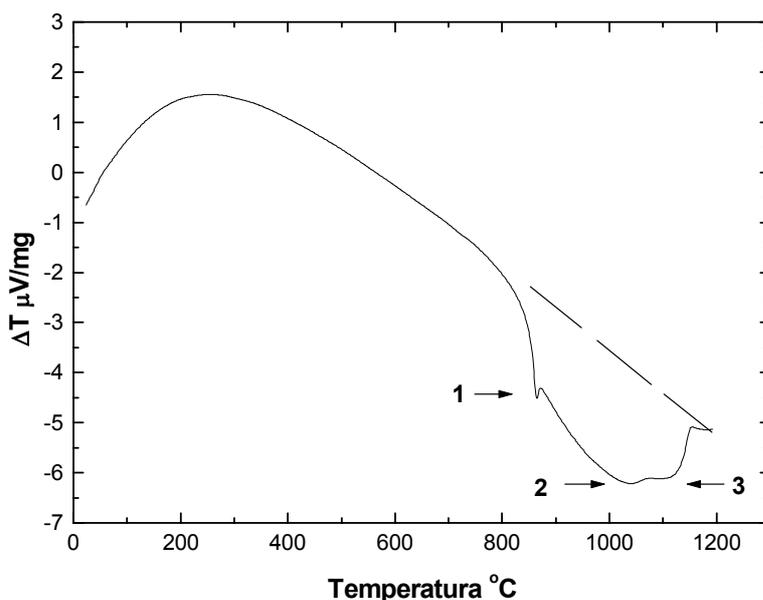


Figura 1. DTA típico (ΔT [$\mu\text{V}/\text{mg}$] vs T [$^{\circ}\text{C}$]) de amostra de PbO. Taxa de aquecimento 20 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. $T_{\text{inicial}} = 25$ $^{\circ}\text{C}$. $T_{\text{máxima}} = 1200$ $^{\circ}\text{C}$. Fluxo gasoso: ar 10 mL/minuto. Panela de alumina. Pico de ΔT [$\mu\text{V}/\text{mg}$] para baixo indica endotérmico.

Na Figura 1, dos dados de DTA para o PbO, devem destacar-se a linha de base (linha tracejada) e sobre ela, três picos endotérmicos, dos quais o primeiro se apresenta como o mais pronunciado.

Dado que a temperatura de fusão do PbO(s) é de 886 $^{\circ}\text{C}$, tendo-se em conta que seu estado particulado deve significar uma redução neste valor e que o primeiro pico pronunciado começa em aproximadamente 700 $^{\circ}\text{C}$, propõe-se atribuir este pico à fusão do PbO nas condições analisadas. Por outro lado, o fato de que o pico seja

mais pronunciado parece estar de acordo com esta interpretação. Se isto é assim, os picos a temperaturas superiores devem corresponder já a evaporação do PbO, já a sua decomposição de acordo com a reação



Pela formação do Pb(l) não ocorrerá nenhuma perda de massa dado que sua temperatura de ebulição é de 1740 °C. A reação 4 pode significar como máximo uma perda de aproximadamente 7% em peso (a partida só do oxigênio) se todo o PbO é transformado em Pb(l).

Por outro lado, se volta muito difícil sustentar que muito próximo da temperatura de fusão, ocorra imediatamente a evaporação. Em geral se necessita um bom intervalo de temperaturas entre a fusão e a evaporação para que aumentando a pressão de vapor do líquido, se atinja a pressão exterior e se produza, conseqüentemente, a evaporação. É difícil dizer qual é o ΔT que separa o início do primeiro pico do início do segundo, mas poderia estimar-se como máximo na ordem dos 100 °C (considerando o início do segundo pico, difícil de ser definido, em aproximadamente 800 °C). Então, se considerou que esta diferença não era suficiente para atribuir o segundo pico à evaporação do PbO.

Em função destas argumentações se decidiu atribuir o segundo pico a decomposição do PbO e só o terceiro à sua evaporação. Se considerou que para a taxa de aquecimento utilizada seria possível que a velocidade de decomposição do PbO não desse lugar a decomposição total do PbO antes de atingir-se as temperaturas onde a evaporação deste seria possível.

É de assinalar-se que na literatura não são mencionados nenhum dos picos a temperaturas mais altas, e portanto, não é assinalada a possibilidade da decomposição ou da evaporação do PbO a altas temperaturas. É verdade também que no caso analisado^[4] não é estudado o sistema PbO particulado. O trabalho se refere a PbO obtido por decomposição de carbonato, e que por sua temperatura de fusão, mostra ser não particulado.

O problema surge ao considerar de que de produzir-se a evaporação do PbO, dada a toxicidade deste composto na atmosfera, muitos seriam os problemas nas recicladoras de chumbo. Como isto não ocorre, de ser corretas as interpretações acima, algum processo deve impedir que se processem os fenômenos analisados. A proposta do presente trabalho é então que uma das funções da adição de carvão à sucata, dado que esta contém entre outras substâncias PbO (original e de decomposição do PbO₂) é que este possa eliminar a possibilidade de que, mesmo na escoria do forno, não exista a temperaturas acima de 700-800 °C o PbO. Na proposta este teria se transformado em Pb e CO₂ como tem sido suposto na literatura[4], sem demonstração experimental. Neste sentido, experiências com misturas estão em andamento para demonstrar esta possibilidade.

No entanto, uma forma de comprovar que as idéias acima são compatíveis com os dados experimentais é estudar a evolução da perda de peso do PbO com T no mesmo intervalo de temperatura, que tampouco tem sido relatada na literatura. De ser corretas as propostas acima deveríamos começar a ter perda de massa a partir de aproximadamente os 800 °C (início do segundo pico do DTA), não devendo o primeiro pico (700 °C) do DTA ser acompanhado de perda de massa. Em segundo lugar, esta perda de massa a partir dos 800 °C deveria acelerar-se pelo aumento da temperatura (que deve significar um aumento da velocidade de decomposição do PbO), mas também voltar-se ainda mais profunda a partir do início do terceiro pico

do DTA (início da evaporação do PbO ainda não decomposto). O aumento da taxa de perda de peso se deveria então também ao fato de que enquanto continua a ocorrer a decomposição do PbO gerando Pb(l), começa a evaporação do PbO onde partem o chumbo e o oxigênio juntos. A temperatura de início do terceiro pico do DTA poderia estimar-se com muito erro (Figura 1) em aproximadamente 950 °C para as condições do estudo.

Na Figura 2 se tem um resultado típico de TG (juntamente com sua derivada, DTG) para o PbO.

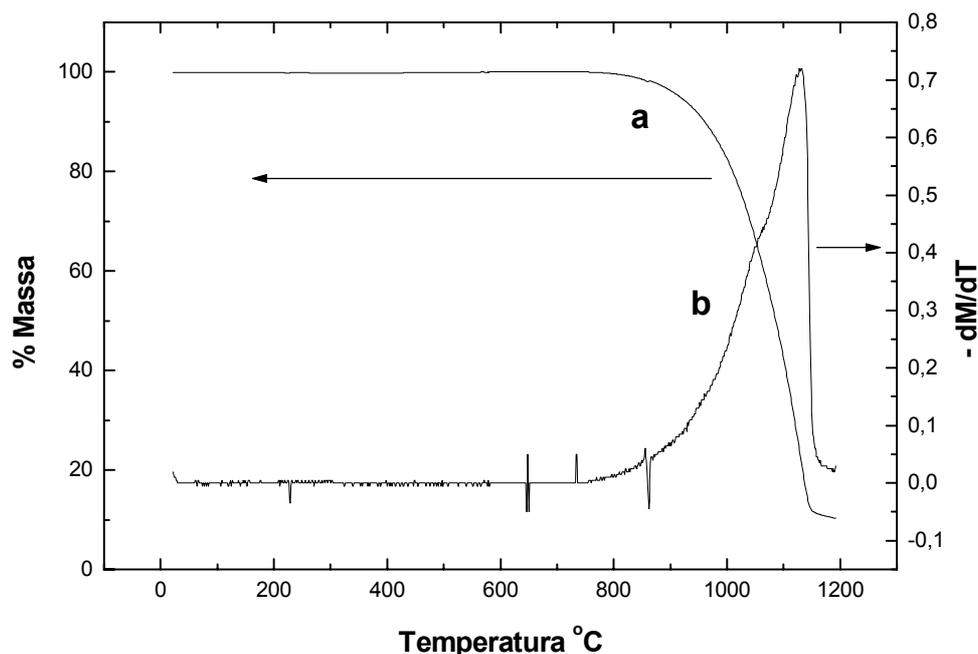


Figura 2. TG (a) e DTG (b) típicos { a) $\% \Delta m/m$ vs T [°C]; b) $d(\% \Delta m/m)/dT$ [T⁻¹] vs T [°C]} de amostra de PbO. Taxa de aquecimento 20 °C/minuto. $T_{\text{inicial}} = 25$ °C. $T_{\text{máxima}} = 1200$ °C. Fluxo gasoso: ar 10 mL/minuto. Panela de alumina.

Na Figura 2 observa-se no TG que a perda de massa começa em aproximadamente 800 °C (o dado do DTG dá um valor menor de 750 °C, mas possivelmente, observando o dado da TG, se deve a aproximações feitas no programa para a função que permite a derivação). Portanto este dado corrobora a ligação do segundo pico endotérmico do DTA com o início da perda de massa como previsto. Ao mesmo tempo mostra que na região de temperaturas do primeiro pico não se tem perda de massa, consolidando a idéia de que o primeiro pico corresponderia a fusão do PbO. No dado de DTG na Figura 2 só dois picos de perda de massa estão presentes o que confirma que os dois picos endotérmicos a maiores temperaturas do DTA vão acompanhados por perda de massa.

Deve destacar-se ainda que os picos acima de 800 °C não podem ser atribuídos a algum processo de sinterização justamente por serem acompanhados de perda de massa.

Um outro ponto que deve ser destacado dos dados de TG/DTG é que ao chegar-se a 1200 °C ficam aproximadamente 15% de peso da amostra original. Estes 15% podem muito bem ser atribuídos à presença de Pb(l) resultado da decomposição do

PbO. Isto dá uma idéia da quantidade de PbO que se decompôs. Ele é da ordem de 16% do PbO original, significando, como máximo, uma perda por decomposição do PbO da ordem de 1% de oxigênio, com relação à amostra original. Este dado faz com que deva considerar-se que as perdas observadas a temperaturas da ordem de 900 °C no TG (da ordem dos 8%) já não sejam compatíveis com a reação de decomposição. Isto significa que a reação de evaporação já é importante a 900 °C. No caso do DTG isto significa que os dois picos de perda de massa estão grandemente sobrepostos.

Em conclusão, os dados de TG/DTG são compatíveis com a interpretação de que primeiro ocorre a fusão do PbO (a aproximadamente 700 °C para as condições de trabalho), Esta é seguida pela decomposição do PbO que nas condições de trabalho (dada particularmente a taxa de aquecimento e o tamanho de partículas utilizados) é detectada a aproximadamente 800 °C. Quase que paralelamente, começa a ocorrer a evaporação do PbO remanescente. Na presente proposta o carvão viria a reduzir a mais baixas temperaturas que os 800 °C o PbO, impedindo sua evaporação. Trabalhos com misturas PbO/C para estudar estes aspectos se encontram em andamento.

Em realidade, se não existisse a evaporação do PbO em paralelo e até mais eficiente que sua decomposição (como o mostra a grande perda de massa da Figura 2), o carvão não seria necessário para reduzir o PbO.

O caso do Carvão

É interessante discutir agora os resultados equivalentes para o carvão daqueles assinalados e discutidos para o PbO, dentro da linha de analisar primeiro os componentes separados das reações mais complexas que nos interessam.

Na Figura 3 pode-se observar um resultado representativo de DTA do carvão particulado utilizado com as mesmas características do correspondente ao processo industrial.

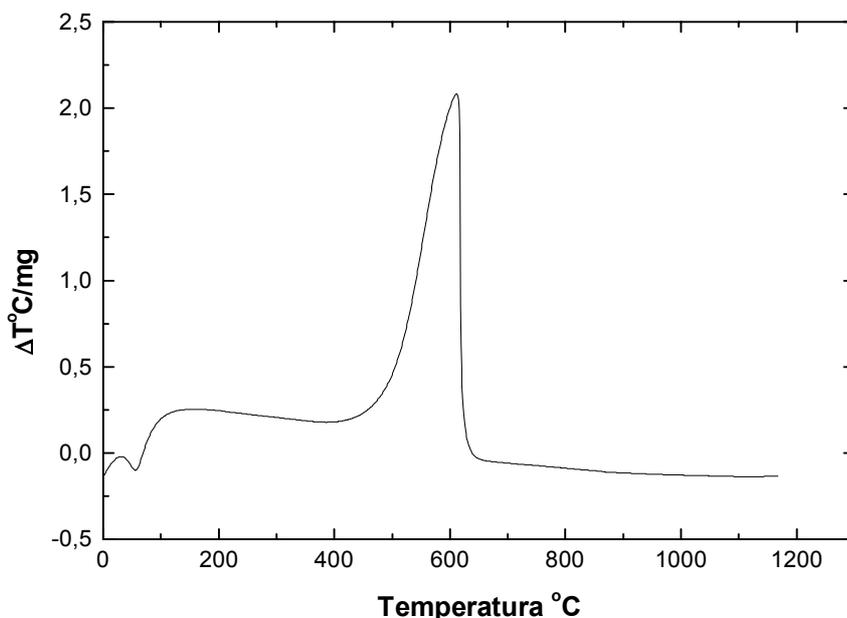


Figura 3. DTA típico (ΔT [°C/mg] vs T [°C]) de amostra de carbono particulado. Taxa de aquecimento 20 °C/minuto. $T_{\text{inicial}} = 25$ °C. $T_{\text{máxima}} = 1200$ °C. Fluxo gasoso: ar 10 mL/minuto. Panela de alumina. Pico de ΔT [°C/mg] para baixo indica endotérmico.

A baixas T se observa na Figura 3 um pico endotérmico que deve ser atribuído possivelmente a água remanescente que se evaporou. Este pico está sobreposto com o processo de atingimento de estado estacionário do aquecimento do sistema. A mais altas temperaturas ocorre a reação exotérmica de combustão do carvão (não esquecer que o ambiente, o gás utilizado, foi o ar). No caso, com o tipo de carvão utilizado (particulado), a reação começou em aproximadamente 400 °C. Após a combustão, como correspondia por ter praticamente desaparecido a amostra (ver os resultados de TG) o fluxo de calor diminuiu, indo praticamente a zero a diferença de temperatura entre a panelinha com a mostra e a de referência, como correspondia. Isto pôde ser complementado pelos ensaios tipo TG. Na Figura 4 se observam resultados típicos deste ensaio com carvão particulado, tendo-se também adicionado sua derivada (a medida de DTG).

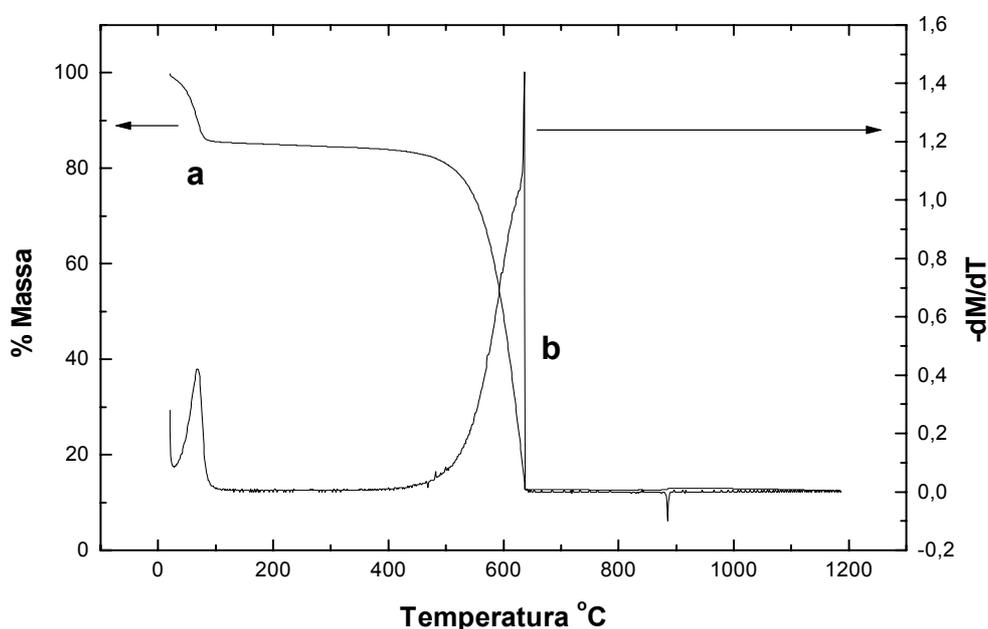


Figura 4. TG (a) e DTG (b) típicos { a) $\% \Delta m/m$ vs $T [^{\circ}C]$; b) $d(\% \Delta m/m)/dT [T^{-1}]$ vs $T [^{\circ}C]$ } de amostra de carvão particulado. Taxa de aquecimento 20 °C/minuto. $T_{inicial} = 25$ °C. $T_{máxima} = 1200$ °C. Fluxo gasoso: ar 10 mL/minuto. Panela de alumina.

Na Figura 4 novamente se detecta a perda de água a baixas T que no caso resulta ser da ordem de 15% em peso. Nos 400 °C, como era de prever-se pelo DTA, aparece uma nova perda de massa que deve ser atribuída à reação do carvão com o O_2 do gás dando CO_2 . Esta reação no entanto consome praticamente só 90% da amostra de carvão colocada, indicando que esta deve conter cinzas, possivelmente inorgânicas, que não decompõem nem evaporam até 1200 °C.

Estes resultados sobre o carvão não questionam as interpretações anteriores sobre o papel do mesmo na redução do PbO pois a temperaturas mais baixas que o processo de fusão do PbO, já o carvão passa a CO_2 e, em condições de uma atmosfera redutora, como a que deve existir entre as partículas de uma amostra mistura de PbO com C, terá condições de passar a CO e poder assim começar a redução do PbO, mesmo antes de que este funda ou se evapore.

Na atualidade se encontram em andamento medidas de distintas misturas de PbO e C para poder confirmar as propostas aqui alavancadas.

CONCLUSÕES

O uso da análise térmica tanto na forma de análise térmica diferencial (DTA, para poder alcançar altas temperaturas) como, paralelamente, a análise termogravimétrica (TG/DTG), permitem o estudo de processos industriais, em particular suas cinéticas, a altas temperaturas, ao menos em princípio, numa forma qualitativa. Isto permite propor mecanismos reacionais para as reações envolvidas. Sem a proposta de mecanismos reacionais é muito difícil estudar quantitativamente a cinética destes processos. Os métodos de DTA e TG/DTG, sendo facilmente utilizáveis, podem aportar no estudo destes processos a altas temperaturas muitos novos conhecimentos de relevante importância tecnológica.

O presente trabalho, como parte de um programa do estudo mecanístico qualitativo em princípio, das reações fundamentais envolvidas no reprocessamento de chumbo a partir de sucata de baterias de chumbo ácido, apresenta os primeiros resultados sobre o que ocorre tanto com o monóxido de chumbo (PbO, que se encontra na sucata ou se origina em seu aquecimento) quanto com o carvão (que se adiciona para o processo). Os resultados permitem demonstrar que a atual corrente de interpretação, sem justificativas experimentais, no sentido de que a presença do carvão tem como objetivo a redução do monóxido de chumbo a chumbo é compatível com os dados, mas ao mesmo tempo estes mostram que a não adição de carvão (ou sua adição insuficiente) teriam como efeito emitir para atmosfera o PbO por evaporação. Não serve assinalar-se que nos fornos se forma uma escória, que inibiria este processo, pois na ausência de carvão sempre existirá na escória uma certa quantidade de PbO.

Em realidade o problema de decompor o PbO via simples aquecimento a altas temperaturas faz com que a reação de decomposição compita desfavoravelmente com a de evaporação, dado que esta parece ser mais eficiente. A presença do carvão brinda uma rota alternativa que elimina a evaporação do PbO.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a TAMARANA METAIS pelo suporte financeiro a este projeto. Também gostariam de agradecer ao Grupo de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da USP/São Carlos nas pessoas do Professor Doutor Éder Tadeu G. Cavalheiro e do Mestre Luis Ramos.

REFERÊNCIAS

- 1 KIRCHER, J. "Lead Recycling Technology". J. Power Sources, v. 28, p. 85-91, 1989.
- 2 WEAST, R. C. Editor "CRC Handbook of Chemistry and Physics". CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, p B-104, 1983.
- 3 LEWIS, C. "Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead recycling" Waste Management, v. 22, p. 677-685, 2002.
- 4 ZIVKOVIC, Z. D. "Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Lead Carbonate" J. of Thermal Analysis, v. 16, p. 3-11, 1979.