

A AÇÃO DO CARVÃO SOBRE O SULFATO DE CHUMBO NO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE CHUMBO DE BATERIAS DE CHUMBO ÁCIDO¹

Carlos V. D'Alkaine²
Betânia de Oliveira Santin²

Resumo

O principal constituinte da sucata de baterias chumbo-ácido é o sulfato de chumbo (PbSO_4). O método pirometalúrgico é um dos processos para a recuperação de chumbo (Pb) a partir desta sucata. Neste tipo de processo de recuperação adicionam-se, usualmente, ferro (Fe) e carvão (C). O presente trabalho teve como objetivo estudar qualitativamente a ação do C sobre o PbSO_4 . Este estudo constitui uma das etapas de um programa de estudos mais completo para a compreensão do grupo de reações envolvidas no processo de recuperação pirometalúrgica de Pb (onde podem atingir-se até 1200 °C). As amostras foram PbSO_4 e mistura PbSO_4/C e os resultados foram obtidos através das técnicas de análises térmicas, DTA e TG/DTG. Os resultados demonstraram que a presença do C modifica os processos ocorridos com o PbSO_4 no intervalo de temperatura investigado (100 – 1200 °C). Do trabalho pôde-se concluir que as temperaturas aplicadas nas plantas de reciclagem de Pb poderiam ser diminuídas o que, conseqüentemente causaria um menor impacto ao meio ambiente.

Palavras-chave: Reciclagem; Chumbo; Baterias.

ACTION OF CARBON ON LEAD SULFATE AT LEAD RECOVERY PROCESSES OF LEAD-ACID BATTERIES

Abstract

The main constituent of the scrap of lead-acid batteries is lead sulfate (PbSO_4). One of the methods to recover lead from the scrap is the pyrometallurgical. In this recovery process, usually, iron (Fe) and carbon (C) are added. The present work has as its goal to study qualitatively the action of C on PbSO_4 . The study is a part of a more complete program for the understanding of the group of reactions involved in the pyrometallurgical recovery of Pb (where the temperature can reach 1200 °C). The samples were PbSO_4 and mixtures PbSO_4/C and the results were obtained through thermal analysis, DTA and TG/DTG. The results reveal that C modifies the processes occurring with sulfate in the researched range of temperature (100 - 1200 °C). From the work it can be concluded that the present employed temperatures in recycling plants of lead could be diminished and, consequently, there would be a reduction in the environmental impact.

Key words: Recycling; Lead; Batteries.

¹ Contribuição técnica ao 62° Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Grupo de Eletroquímica e Polímeros-DQ-UFSCar

1 INTRODUÇÃO

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. À este fator somam-se as exigências ambientais e, como resultado, a reciclagem de baterias chumbo-ácido oscila em torno dos 90% em peso no mundo.

Existem vários processos propostos para a recuperação de Pb porém, o mais comumente utilizado na atualidade,^[1] por razões econômicas, é o pirometalúrgico.

A sucata de bateria chumbo-ácido consiste fundamentalmente em ligas de Pb, provenientes das grades e conectores da bateria; Pb e dióxido de chumbo (PbO_2) esponjosos, provenientes do material ativo remanescentes das placas da bateria e monóxido de chumbo (PbO) e $PbSO_4$, produtos da descarga, em distintas condições, do material ativo das placas das baterias. Contudo, entre esses compostos, o $PbSO_4$ é o principal constituinte da sucata. Uma típica sucata incluindo a caixa, separadores e outros componentes como o ácido contém aproximadamente 32% de Pb, 3% de PbO , 17% de PbO_2 e 36% de $PbSO_4$.^[2]

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 PbO_2 , 60% $PbSO_4$ e 21% de Pb .^[2]

Um processo pirometalúrgico que envolve somente a participação de Fe e C como aditivos reacionais consiste fundamentalmente na adição da sucata das baterias juntamente com limalhas de Fe e C particulado à um forno rotatório^[3] cuja temperatura é elevada até 1200 °C do qual obtêm-se o Pb secundário que trata-se do Pb reciclado.

A maioria dos trabalhos atuais^[3] considera que as limalhas de Fe são colocadas para poder reduzir o $PbSO_4$ a Pb e reter o enxofre (S) na escória sob a forma de sulfito de ferroso ($FeSO_3$) eliminando com isso a emissão de dióxido de enxofre (SO_2) à atmosfera. O C é adicionado para, segundo a literatura, via a formação de monóxido de carvão (CO), reduzir o PbO a Pb .^[1] Contudo, não há demonstrações experimentais dessa afirmação. Para este trabalho, o estudo da mistura $PbSO_4/C$ foi motivada pelo fato de que, sendo o C um gerador de atmosfera redutora, ele também poderia atuar sobre o sulfato nos intervalos de temperatura utilizados nestes tipo de plantas metalúrgicas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo de processos em fornos a altas temperaturas a utilização de técnicas de análise térmica mostrou-se muito interessante. Para este caso, elegeram-se a DTA (Análise Térmica Diferencial), TG (termogravimetria) e DTG (Termogravimetria Diferencial). A primeira permite detectar toda transformação física ou química que implique absorção ou emissão de calor. A segunda toda transformação física ou química que seja acompanhada de ganho ou perda de massa. Logo, com estas ferramentas é possível acompanhar as transformações que ocorrem tanto nos materiais puros, quanto em suas misturas, parciais ou totais.

No entanto, deve ter-se em conta 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, o que depende 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, tanto no presente quanto nos trabalhos futuros, optou-se sempre pela utilização dos mesmos reagentes (portanto com o mesmo diâmetro médio e distribuição de tamanhos) e a aplicação das mesmas condições (atmosfera de ar sintético). Esta atmosfera foi escolhida porque 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 no próprio porta amostra utilizado para as análises. Isto era feito com a ajuda de um bastão fino de vidro, para assegurar a uniformidade e reprodutibilidade da mistura.

Esta concepção evidenciou a necessidade de fazer-se, antes das respectivas análises 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 análises demonstraram que os procedimentos acima descritos geravam 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 trios ou mais, permitiria detectar dados importantes que fundamentassem mecanismos reacionais para os processos envolvidos.

Como material para os porta-amostras utilizados, levando se em conta que realizariam-se 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 porta - amostra), optou-se pela alumina (Al_2O_3).

No caso dos reagentes puros as razões de aquecimento foram padronizadas em $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para obter-se tempos de medida razoáveis e no caso das misturas elas foram de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ devido a possível complexidade dos picos. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

Realizaram-se os experimentos em dois equipamentos diferentes os quais, encontram-se assinalados em cada figura sob a forma Eq. 1 ou Eq. 2. O primeiro trata-se de um analisador termogravimétrico com sistema de forno horizontal para medidas simultâneas de TG/DTA/DSC SDT Q600 TA e está indentificado pelo nome Eq. 1 e o segundo é um Simultaneous Thermal Analysis STA 409 - EP - Netzsch e está indentificado pelo nome Eq. 2.

3 RESULTADOS

O Caso do PbSO_4

Observando-se uma TG 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 1) e a DTG (Figura 1 - 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%.

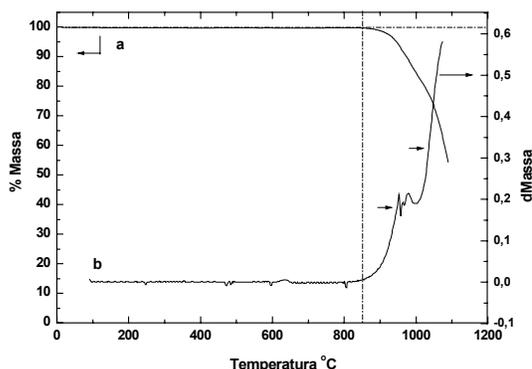


Figura 1: Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por 100% de PbSO_4 com taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq.1.

Na Figura 2 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.

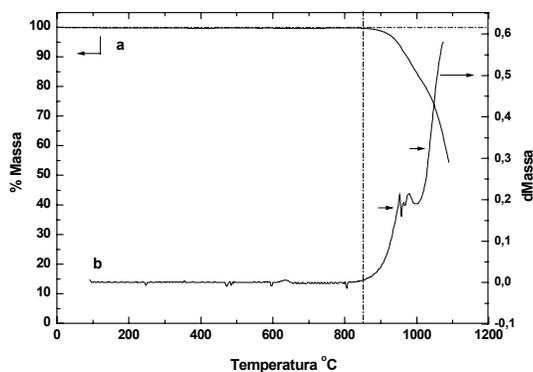


Figura 2: Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de PbSO_4 com taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq.1.

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 realizaram-se termogravimetrias para este composto a $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 3).

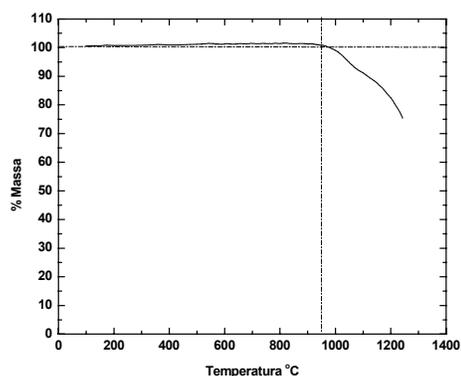


Figura 3: Curva termogravimétrica típica de amostra de formada por 100% de PbSO₄ com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 2.

O caso do C

Realizou-se também TG e DTA para o C e duas curvas típicas estão demonstradas nas Figuras 4 e 5.

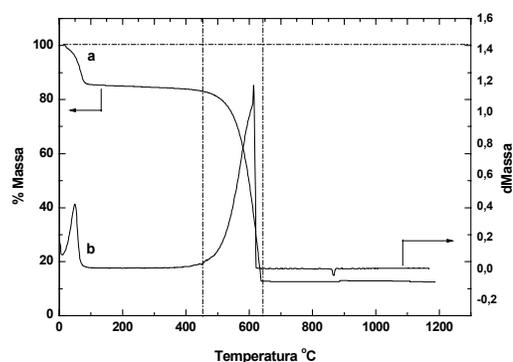


Figura 4: Curvas de a) termogravimetria b) termogravimetria derivada típicas de amostra formada por 100% de C com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq.1.

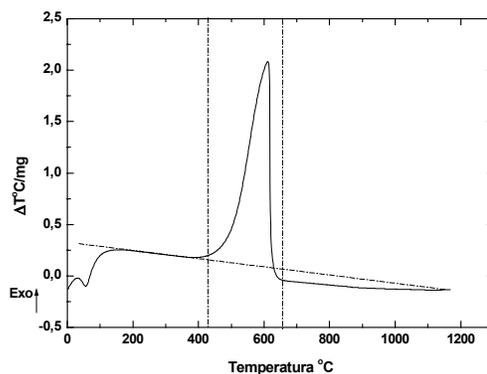


Figura 5: Curva de análise térmica diferencial típica de amostra formada por 100% de C com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Eq. 1.

O caso da Mistura PbSO₄/C

Tendo-se em conta as relações aproximadamente proporcionais às que utilizam-se nos processos para estes compostos as misturas analisadas através das TG e DTA eram formadas por 96% de PbSO₄ e 4 % de C. Dois resultados típicos para essas misturas estão demonstrados nas Figuras 6 e 7.

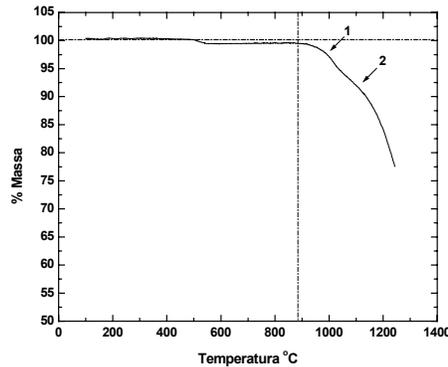


Figura 6: Curva termogravimétrica típica de amostra da mistura formada por 96% de PbSO₄ e 4% de C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³ min⁻¹. Eq. 2.

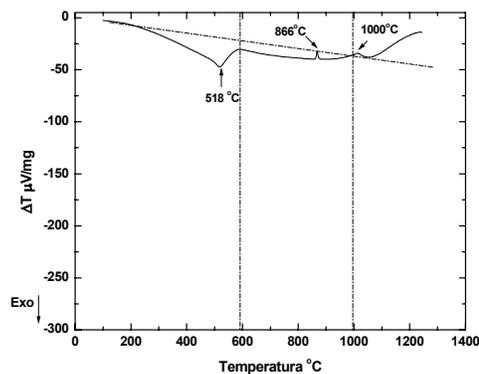


Figura 7: Curva de análise térmica diferencial típica de amostra da mistura formada por 96% de PbSO₄ e 4% de C com taxa de aquecimento 5 °C min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 cm³ min⁻¹. Eq. 2. *mpar*: 1451,20mg / *mpaa*: 1381,90mg / *ma*: 30,9mg

4 DISCUSSÃO

Considerando-se muito difícil atribuir uma explicação a um processo exotérmico para o PbSO₄, considerou-se que o desvio da curva de DTA em 850 °C (Figura 2) 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 TG (Figura 1). Este fenômeno pode ocorrer dado que o sistema é particulado e as partículas podem fundir superficialmente.

Por outro lado, o pico endotérmico na DTA (Figura 2) 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 detectou-se 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 verificado em análises prévias, mostrando que em altas temperaturas o processo de decomposição do PbSO₄ a PbO acelera-se em correspondência com o aumento da perda de massa da 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.

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 °C·min⁻¹ que neste caso iniciam-se em 950 °C. Esta menor perda deve estar relacionada às distintas velocidades de decomposições do PbSO₄ e do PbO segundo o discutido acima.

Em conclusão, para o caso do PbSO₄, os dados apontariam para a existência paralela de um processo de sinterização sobreposto a uma muito lenta decomposição do PbSO₄ a PbO que gera, em temperaturas maiores, primeiro a fusão do PbO (865 °C) e logo depois do PbSO₄ (910 °C), quando paralelamente aceleram-se os processos de decomposição do PbSO₄ e do PbO ocorrendo, posteriormente, a evaporação deste último.

A 20 °C·min⁻¹ os processos de perda de massa iniciam-se em 850 °C e a 5 °C·min⁻¹ a 950 °C.

Considerou-se também importante discutir resultados equivalentes para o C áqueles assinalados e discutidos para o PbSO₄, conservando a linha de analisar primeiro os componentes separados das reações mais complexas que nos interessam.

A TG típica para uma amostra de C em pó apresentada na Figura 4 permite verificar que houve perda de massa de aproximadamente 5% até 100 °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 °C (intervalo entre as retas tracejadas na Figura 4), houve a perda de aproximadamente 90% de massa da amostra inicial. Isto pode dever-se a transformação do C em CO₂ e CO devido a atmosfera de ar sintético utilizada, de acordo com as reações abaixo^[4]:



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

Como a oxidação em atmosfera gasosa trata-se de uma reação exotérmica, a combustão do carvão origina na DTA (Figura 5) um pico exotérmico no mesmo intervalo de temperatura onde houve a diminuição de peso indicada pela TG.

Em conclusão, para o caso do carvão utilizado, este perdeu água em baixas temperaturas e, entre 420 e 640 °C, foi oxidado a CO₂ e CO perdendo massa e deixando resíduos sólidos, provavelmente compostos inorgânicos, para as condições das experiências, da ordem de 10%.

Uma TG típica para a mistura PbSO₄ e 4% de C (Figura 6) 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 4). Ela deve ser atribuída à oxidação parcial do C porém, devido ao percentual, pôde-se constatar que a presença de outro composto no porta-amostra alterou esta reação possivelmente pela dificuldade de circulação dos gases.

Em aproximadamente 900 °C inicia-se um processo de perda de massa importante, que aparece dividido em duas etapas (como indicado na Figura 6). A segunda parte do processo resulta em uma perda de massa total de 22% da amostra. Comparando-se este mesmo processo ocorrido na amostra de PbSO₄, analisada com a mesma razão de aquecimento (5 °C·min⁻¹) e sem a presença do C, neste caso ele começa 50 °C antes. Os processos ocorridos em temperaturas mais altas devem relacionar-se com os fenômenos ocorridos com o PbSO₄ em altas temperaturas como já discutido; decomposição deste sulfato e vaporização do PbO formado.

Observando a DTA (Figura 7) 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 7) 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.

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 ocorridos com o PbO em altas temperaturas.

5 CONCLUSÃO

O uso da análise térmica, tanto na forma de DTA, utilizada para se poder atingir altas temperaturas como, paralelamente, a TG/DTG, permitem o estudo de processos industriais, em particular suas cinéticas, a altas temperaturas, ao menos em princípio, em uma 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 das reações fundamentais envolvidas no reprocessamento de Pb a partir de sucata de baterias de chumbo-ácido, apresenta os primeiros resultados sobre o que ocorre tanto com o PbSO₄ quanto com o C (que é adicionado no processo). Os resultados permitem

demonstrar que além da atual corrente de interpretação, sem justificativas experimentais, que atribui ao C a redução do PbO a Pb, pôde-se constatar que este elemento atua no processo de decomposição do PbSO₄ diminuindo, no caso das porcentagens aqui utilizadas a temperatura de decomposição deste sulfato em 50 °C. Através destes resultados será possível, através de trabalhos futuros, serem estabelecidas as porcentagens ideais de C que devem ser adicionadas para atuarem em cada batelada de Pb reprocessada para que haja o máximo de diminuição de temperatura neste tipo de processo e, através disso, haja cada vez mais menor impacto ambiental.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a TAMARANA METAIS pelo suporte financeiro a este projeto e também ao Grupo de Cerâmica Ferroelétricas do Departamento de Física da UFSCar – GCFerr e Grupo de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da USP/São Carlos.

REFERÊNCIAS

- 1 KIRCHER, J. "Lead Recycling Technology". J. Power Sources, v. 28, p. 85-91, 1989.
- 2 ARAÚJO, R. V. V.; TRINDADE, R. B. E.; In: Congresso Anual da ABM, 57., 2002, São Paulo. Anais...São Paulo. p. 1286 – 1294.
- 3 LEWIS, C. "Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead recycling" Waste Management, v. 22, p. 677-685, 2002.
- 4 KIRCHER, J. Lead Recycling Technology. Journal of Power Sources, v. 28, p. 85 – 91, 1989.