

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DE OPERAÇÕES PIROMETALÚRGICAS DE
RECICLAGEM DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

Dissertação de Mestrado

Leonardo Henrique Gomes

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DE OPERAÇÕES PIROMETALÚRGICAS DE
RECICLAGEM DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

Leonardo Henrique Gomes

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia
Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador:

Prof^o. Nestor Cezar Heck

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação Simulação Termodinâmica de Operações Pirometalúrgicas de Reciclagem de Baterias Chumbo-Ácido, elaborada por **Leonardo Henrique Gomes** como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora

Prof. Dra. Morgana Bazzan Dessuy

Prof. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino

Prof. Dra. Tania Denise Miskinis Salgado

Prof. Dr. Weslei Monteiro Ambrós

Procure compreender as dificuldades do próximo. Não conserve ressentimentos. Desculpe ofensas, sejam quais sejam, colocando os assuntos desagradáveis no esquecimento. Trabalhe quanto puder, tornando-se útil quanto possível. Mobilize o tempo de que disponha no serviço aos Semelhantes. Adote a simplicidade por clima de Paz. Continue aprendendo sempre. Esqueça você mesmo, criando alegria para os outros. Viva em Paz com a própria consciência e deixe que os Companheiros vivam a existência deles próprios. Cultive a paciência sem ansiedade e, procedendo com os Semelhantes, como estima que com você procedam, estará sempre no caminho da verdadeira Felicidade.

Pelo espírito de André Luiz

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e toda oportunidade.

Aos meus pais Pedro e Luciane, pela educação e apoio em minhas escolhas. Aos meus irmãos de jornada Pedro, Gabriel, Lucas, Rafael e André Coelho por todo incentivo.

À minha esposa Rosana, por estar sempre presente nos momentos necessários, por todo apoio e paciência.

Ao Prof. Dr. Nestor Cezar Heck, meu orientador, com quem tive a imensa satisfação de desenvolver o presente trabalho e que sempre esteve pronto a me ajudar durante todo o curso. Faltam palavras para agradecer.

À Professora Dra. Rejane Tubino e ao Professor Dr. Weslei Ambrós do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e às Professoras Dra. Morgana Dessuy e Dra. Tania Salgado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul por aceitarem prontamente em participar da Banca Examinadora para contribuir com suas experiências e ensinamentos.

À Direção e aos colegas de trabalho da Embacaps Química e Farmacêutica pela disponibilidade e ajuda para contribuir com meus estudos.

À Direção e colegas de trabalho do Grupo Dallon Metais e Derivados por toda oportunidade de aprendizado e compartilhamento de ideias.

Grato por toda ajuda.

Agradeço àquelas pessoas que nunca deixaram de acreditar.

GOMES, Leonardo Henrique. **Simulação Termodinâmica de Operações Pirometalúrgicas de Reciclagem de Baterias Chumbo-Ácido**. Porto Alegre, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

RESUMO

O processo padrão de reciclagem de chumbo no Brasil é o que utiliza um forno revérbero rotativo e o resíduo mais crítico da indústria de chumbo secundário, a escória, é classificada como resíduo perigoso segundo a norma brasileira NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004). Na falta de opções mais adequadas, ela tem como destino final a sua disposição em aterros para resíduos industriais perigosos. Através simulação são avaliados aspectos gerais da termodinâmica relacionado com as operações pirometalúrgicas de reciclagem de baterias chumbo-ácido (ustulação, redução e formação da escória-matte), o processo de reciclagem pode ser imaginado simplificadamente como sendo a ustulação do sulfato em óxido, a redução dos óxidos pelo carbono de redutores sólidos (de baixa reatividade) e a captura do enxofre pelo ferro e pelo sódio (adicionados ao processo na forma de sucata e de carbonato de sódio, respectivamente). A capacidade da técnica proposta, bem como suas limitações ficam claramente demonstradas.

Palavras-chave: Baterias chumbo-ácido; Termodinâmica computacional; Reciclagem do chumbo.

ABSTRACT

The standard lead recycling process in Brazil makes use of a rotary kiln and the most critical waste in the secondary lead refining is a slag classified as a hazardous waste according to the Brazilian Standard NBR 10004 issued by the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT, 2004). Lacking more adequate options, it is ultimately disposed in landfills for hazardous industrial waste. Through a thermodynamic-based simulation, the general aspects undertaken within the pyrometallurgical lead-acid battery recycling operations (roasting, reduction and mate-slag formation) were analysed. In simple terms, the recycling process can be seen as the reduction of oxides by (low reactivity) solid carbon while sulfur is captured by iron and sodium (added to the process as scrap and sodium carbonate, respectively). The ability of the proposed technique as well as its limitations are clearly demonstrated.

Keywords: Lead-acid batteries; Computational thermodynamics; Lead recycling

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Esquema dos tipos de células eletroquímicas.	20
Figura 02 – Modelo esquemático do processo de descarga de uma bateria ácido..	22
Figura 03 – Componentes básicos de uma bateria chumbo-ácido.....	26
Figura 04 – Fluxograma industrial	27
Figura 05 – Esquema de processamento de baterias chumbo-ácido.....	30
Figura 06 – Diagrama de áreas de predominância (diagrama de Kellogg) para o chumbo (esquemático).....	34
Figura 07 – Logaritmo do quociente CO_2/CO da atmosfera, no estado de equilíbrio contendo gás, metal e óxido, em função do inverso da temperatura	36
Figura 08 – Diagrama ternário Fe-S-Pb a 1200 °C mostrando a região da lacuna de solubilidade	37
Figura 09 – Esquema de redução de chumbo secundário	39
Figura 10 – Esquema um forno revérbero.....	43
Figura 11 – Esquema de um forno vertical.....	45
Figura 12 – Esquema de um forno rotativo	46
Figura 13 – FactSage 7.0 - Janela principal (menu inicial).....	53
Figura 14 – FactSage 7.0 – Módulo do navegador - lista de diagramas de fase	56
Figura 15 – Diagrama de áreas de predominância, sistema Pb-O-S, em função de SO_2 e O_2 , 890 °C	59
Figura 16 – Diagrama de áreas de predominância, sistema Pb-O-S, em função de S_2 e O_2 , 890 °C	60
Figura 17 – Diagrama de áreas de predominância, sistema Pb-O-S, em função de S_2 e O_2 , 1100 °C	61
Figura 18 – Logaritmo do quociente pCO_2/pCO na atmosfera, em equilíbrio com o chumbo e o seu óxido; mesmo quociente, em equilíbrio com o redutor sólido, em função da temperatura recíproca	63
Figura 19 – Diagrama de fases $Pb - S - Fe$, canto rico em Pb, 1200°C; tie-lines, conectam as “duas” fases líquidas em equilíbrio (chumbo líquido e matte).	65
Figura 20 – Diagrama de fases Pb-S-Fe, canto do Pb, 1200 °C, mostrando as linhas de conexão (<i>tie-lines</i>) que conectam os dois líquidos em equilíbrio (chumbo líquido e matte) para diferentes composições; para explicações dos pontos A e B ver texto .	66
Figura 21 – Diagrama ternário FeS-Fe- Fe_3O_4 , canto rico em FeS, 1200 °C.....	69

Figura 22 – Diagrama esquemático do ternário Fe-S-O mostrando a localização da região mostrada no diagrama da Figura 21	70
Figura 23 – Os dois sistemas ternários usados na simulação e a posição das fases representativas da matte	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Composição química de escória típica do processo de reciclagem de chumbo.....	42
Tabela 02 – Composições das fases em equilíbrio: chumbo líquido e matte, sistema Pb-S-Fe.....	67
Tabela 03 – Ação do sódio na reciclagem do chumbo de baterias tendo em vista a distribuição do S nas diferente fases: matte, Pb e atmosfera e seu teor na matte e Pb.....	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA.....	18
3.2	FUNCIONAMENTO ELETROQUÍMICO DE BATERIAS.....	19
3.3	BATERIAS.....	22
3.3.1	O que é uma bateria chumbo-ácido	25
3.3.2	Componentes	26
3.4	PROCESSO DE RECICLAGEM DA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO.....	26
3.4.1	Descrição e interação dos procedimentos utilizados na reciclagem	27
3.4.2	Moagem das baterias e materiais recicláveis	29
3.4.3	Metalurgia e Pirometalurgia do Chumbo de bica – Fundamentos	32
3.4.3.1	Introdução	32
3.4.3.2	Etapa de ustulação.....	33
3.4.3.3	Etapa de redução	34
3.4.3.4	Etapa de separação chumbo/matte.....	36
3.4.3.5	Etapa de formação da escória.....	37
3.4.4	Metalurgia e Pirometalurgia do Chumbo de bica – Tecnologia	38
3.4.4.1	Fundição de chumbo	38
3.4.4.2	Fornos	42
3.4.5	Refino de chumbo bica	46
3.4.6	Resíduos	47
3.4.6.1	Efluente ácido – borra de cal.....	47
3.4.6.2	Água residual – Estação de Tratamento de Águas Residuais.....	47
3.4.6.3	Emissões gasosas e pó dos filtros	48
3.4.6.4	Escória	49
4	METODOLOGIA	51
4.1	INTRODUÇÃO	51
4.2	DESCRIÇÃO DO SOFTWARE.....	52
4.3	INFORMAÇÕES SOBRE BASES DE DADOS.....	53
4.3.1	Bases de dados FACT - FactPS, FToxid, FTsalt, FTmisc	54
4.3.2	Documentação dos bancos de dados	55

4.4	USO E INTERAÇÃO	56
4.5	CÁLCULO DE DIAGRAMAS DE FASES	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	ETAPA DE USTULAÇÃO	58
5.2	ETAPA DE REDUÇÃO	62
5.3	ETAPA DE SEPARAÇÃO CHUMBO/MATTE.....	64
5.4	ETAPA DE FORMAÇÃO DA ESCÓRIA	68
5.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE O CHUMBO E O SÓDIO NA SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA.....	70
6	CONCLUSÕES	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

O chumbo, empregado pelo Homem há pelo menos 5 000 anos, continua sendo um metal muito utilizado até hoje: o seu consumo mundial situa-se na sexta posição dentre os metais básicos ($Fe > Al > Mn > Cu > Zn > Pb$). Esse consumo deve continuar aumentando, uma vez que o chumbo utilizado em algumas aplicações como, por exemplo, baterias, sob o ponto de vista econômico ainda não tem um substituto viável – seja outro metal ou outra tecnologia. As principais aplicações do chumbo são: baterias (71% do consumo total), que continua a crescer devido ao aumento da produção da frota de veículos automotores; pigmentos de tinta (12%); produtos extrudados (7%); munições (6%) e revestimento de cabos elétricos (3%).

No Brasil não existe mais produção de chumbo primário, sendo todo ele oriundo da produção de chumbo secundário a partir da reciclagem de materiais residuais e sucatas, principalmente dos resíduos das baterias chumbo-ácido. Além dos materiais poliméricos e da solução de ácido sulfúrico, as baterias são constituídas por chumbo metálico, óxido e sulfato de chumbo.

O processo padrão de reciclagem de chumbo no Brasil é o que utiliza um forno revérbero rotativo e o resíduo mais crítico da indústria de chumbo secundário, a escória, é classificada como resíduo perigoso segundo a norma brasileira NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004). Na falta de opções mais adequadas ela tem como destino final a sua disposição em aterros para resíduos industriais perigosos.

Através simulação termodinâmica computacional serão avaliados neste trabalho os aspectos gerais da termodinâmica relacionados às operações pirometalúrgicas de reciclagem de baterias chumbo-ácido (ustulação, redução e formação da escória-matte). O processo de reciclagem pode ser imaginado simplificadaamente como sendo constituído da ustulação do sulfato em óxido de chumbo, da redução dos óxidos pelo carbono de redutores sólidos (de baixa reatividade) com a subsequente produção de Pb líquido (objetivo) e da paralela captura do enxofre pelo ferro e pelo sódio (adicionados ao processo na forma de sucata e de carbonato de sódio, respectivamente).

2 OBJETIVOS

Abordar o processo de produção de chumbo secundário pela reciclagem de baterias chumbo-ácido.

Analisar (ou seja, decompor) o processo em etapas fundamentais que, encadeadas, descrevam a sua operação.

Simular, com o uso de uma ferramenta termodinâmica computacional adequada (software FactSage e seus bancos de dados), e avaliar os aspectos *termodinâmicos* gerais relacionados às operações pirometalúrgicas da reciclagem de baterias chumbo-ácido através de seus *processos fundamentais* como: ustulação, redução, separação chumbo-matte e a formação da escória para o melhor entendimento das suas condições e produtos.

Apresentar formas de superar as dificuldades na simulação dessas etapas.

Analisar o papel do ferro (Fe) e do sódio (Na) no processo de eliminação do enxofre (S).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Uma simulação termodinâmica aborda etapas de *equilíbrio* de um sistema que, nesse caso, consistem nas condições operacionais existentes em fornos rotativos de fundição de chumbo que processam carga em bateladas; a rotação tenta propiciar um melhor contato entre os reagentes e a transferência de calor. Ao final da operação, escória e Pb fundidos são separados.

Essa simulação foi realizada através do software FactSage. A partir da entrada de várias informações definidas pelo usuário, utilizando os bancos de dados disponíveis (que permitem o acesso e a manipulação de espécies químicas adequadas, puras e na forma de soluções), e com a escolha dos diferentes módulos, é possível efetuar uma variedade de cálculos termoquímicos e gerar as tabelas, gráficos ou figuras de interesse.

Para a simulação do processo, utiliza-se o módulo de equilíbrio termodinâmico, que se baseia na minimização da energia de Gibbs. Uma vez especificadas, as espécies atômicas de um sistema 'reagem' até alcançar um estado de equilíbrio químico. O software determina quais são as fases presentes no estado de equilíbrio (e em que quantidade) e calcula a concentração dos constituintes nas fases do tipo solução (BALE *et al.*, 2002).

O usuário necessita percorrer de três passos:

- I. definir as espécies atômicas (ou químicas) reagentes;
- II. selecionar todas as possíveis fases, compostos e soluções, candidatas ao equilíbrio termodinâmico;
- III. determinar as condições finais (T, P ou outros).

As condições de equilíbrio devem satisfazer o balanço de massa com respeito aos componentes do sistema e corresponder à menor energia de Gibbs possível na seleção de possíveis 'produtos'.

Tratando-se de termodinâmica, a simulação não tem previsão do comportamento do sistema ao longo do tempo, sendo necessário para isso o conhecimento da cinética das diferentes etapas. A cinética, contudo, não se

reduz à cinética química, mas deve incluir também as limitações correspondentes à transferência de calor e de massa. Conclui-se que tal modelo, por ser tecnicamente muito complexo, e ser válido apenas para um tipo de reator, não é uma solução viável para o presente estudo. Afortunadamente, por causa da temperatura elevada, a previsão termodinâmica 'pura' tende a ser válida.

3.2 FUNCIONAMENTO ELETROQUÍMICO DE BATERIAS

A eletroquímica estuda a relação entre as reações químicas e a eletricidade. A base de seu processo é a transferência de elétrons de uma substância para outra; durante estes processos de transferência ocorre o que se conhece como reações de oxirredução. Em nível atômico, todas as interações químicas são elétricas. Contudo, podemos definir a eletroquímica como sendo o ramo da química que estuda o fenômeno da transferência de elétrons para a transformação de energia química em energia elétrica e vice-versa. Em outras palavras, compreende-se como eletroquímica o estudo de sistemas capazes de entregar trabalho elétrico útil a partir de reações de oxirredução, sendo que esses processos ocorrem nas chamadas células galvânicas (ou pilhas). Se o processo de oxirredução ocorre ao se receber trabalho elétrico útil, o processo é a eletrólise (e ocorre em células eletrolíticas) (ANDRADE, 2011).

Convencionou-se dizer que uma espécie sofreu oxidação quando esta doou ou perdeu elétrons para outra. Paralelamente, quando esta espécie recebeu elétrons de outra, ela sofreu o que se chama de redução. A espécie que sofre oxidação é chamada de agente redutor e a espécie que sofre redução é chamada de agente oxidante. Estas duas reações são parciais, pois nenhuma delas pode ocorrer sozinha, ou seja, as duas reações precisam ocorrer simultaneamente (BRETT, 1993).

No estado de equilíbrio, os elétrons da superfície de um eletrodo possuem energias distribuídas no nível de Fermi. Quando é aplicada uma diferença de potencial, tem-se como resultado uma perturbação nos níveis de energia que provocarão transição de elétrons de um estado para o outro.

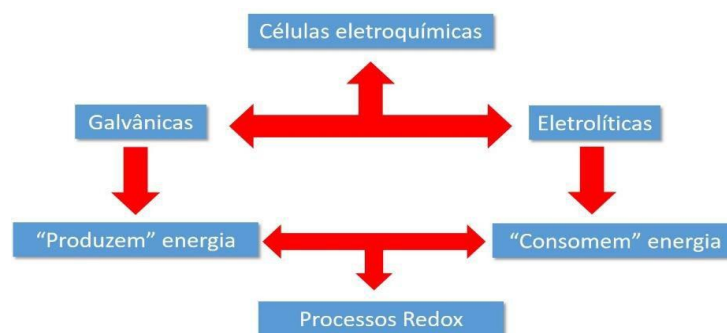
O processo de geração de corrente elétrica de uma bateria resulta diretamente destas transições eletrônicas, de um nível mais alto para um mais baixo de energia, onde a energia liberada nas reações é convertida em

eletricidade. Existem porém processos em que a eletricidade é usada para promover reações químicas (PINTO, 2010).

Os metais possuem uma tendência termodinâmica de se converter espontaneamente em seus óxidos. Ao fazer isso, um metal devolve à natureza os elétrons que recebeu, surgindo assim uma diferença de potencial e uma corrente elétrica. Algumas baterias utilizam-se deste princípio para a geração de energia elétrica fazendo uso não apenas de materiais monometálicos, mas, de compostos de diferentes metais (ligas). Numa bateria, todos estes processos ocorrem no interior das células eletroquímicas, ou seja, um conjunto de célula/eletrodo/eletrólito onde se realiza a oxirredução.

Conforme visto, existem dois tipos de células eletroquímicas: a galvânica e a eletrolítica, Figura 01.

Figura 01 – Esquema dos tipos de células eletroquímicas.



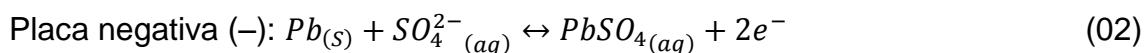
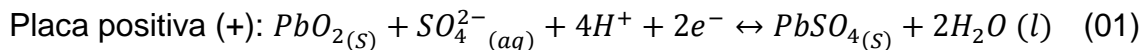
Fonte: Carneiro *et. al*, 2017

Nas células galvânicas, a energia química produzida pelas reações redox é convertida em energia elétrica. Os sítios de condutividade elétrica onde a oxidação ou a redução acontecem são chamados de eletrodos; a oxidação ocorre no ânodo e a redução ocorre no cátodo (BROWN, 2010).

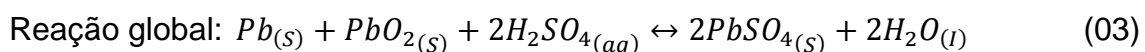
Nas células eletrolíticas a energia elétrica é usada para provocar uma reação química, por um processo chamado eletrólise. Na eletrólise a corrente elétrica que passa através de um eletrólito promove uma reação redox não espontânea. Nesta célula a oxidação também ocorre no ânodo e a redução no cátodo, porém há inversão da polaridade dos eletrodos (REGER; GOOD; BALL, 2009).

No acumulador chumbo-ácido, a reação de redução produz

sulfato de chumbo a partir de dióxido de chumbo conforme apresenta a Reação 01, por sua vez a reação de oxidação que envolve a conversão do chumbo em sulfato de chumbo ocorre conforme a Reação 02.



A reação global, de descarga da célula, é chamada de reação de duplo sulfato, apresentada na Reação 03.



Os agentes oxidantes e redutores são ambos sólidos, assim não existe a necessidade de uma ponte salina para separar os agentes. Sem uma ponte salina a resistência interna da célula é muito baixa, produzindo assim altas correntes necessárias para serem usadas como fonte de energia (CARNEIRO *et al.*, 2017).

Após as placas positiva e negativa serem submergidas na solução de ácido sulfúrico obtém-se como resultado a geração de uma tensão de aproximadamente 2,1 V. Ao conectar-se um circuito elétrico, surge uma corrente elétrica e, após a descarga, estes elementos podem retornar às condições iniciais mediante uma *recarga*, fazendo-se circular uma corrente elétrica no sentido contrário ao da descarga (TICIANELLI, 2005).

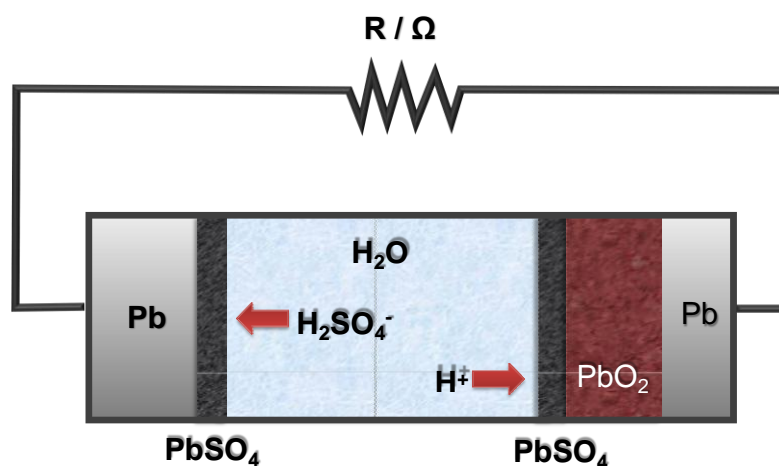
No processo de descarga, o chumbo do material ativo das placas positivas (PbO_2) se combina com os íons sulfato (SO_4^{2-}) do ácido sulfúrico, formando nas placas positivas o sulfato de chumbo ($PbSO_4$) (YANG *et al.*, 2014).

Ao mesmo tempo, ocorre uma reação nas placas negativas onde o chumbo esponjoso (Pb) se combina com os íons SO_4^{2-} do ácido, formando também sulfato de chumbo. O esquema da bateria é apresentado na Figura 3. Deste modo, ambas as reações consomem o sulfato (SO_4^{2-}) do ácido, fazendo com que haja cada vez menos ácido sulfúrico na solução, portanto, quanto mais descarregada estiver uma bateria menor será a densidade da solução

(CARNEIRO *et al.*, 2017).

Como pode-se verificar na Figura 02, à medida que a energia elétrica se esgota, a tensão da célula diminui, pois o ácido sulfúrico é consumido para produzir o sulfato de chumbo (no processo de carga, ocorre a reação inversa) (REGER; GOOD; BALL, 2009).

Figura 02 – Modelo esquemático do processo de descarga de uma bateria chumbo-ácido



Fonte: Carneiro *et al.*, 2017

3.3 BATERIAS

Bateria é a denominação do conjunto de pilhas (ligadas em série ou paralelo), que são dispositivos eletroquímicos nos quais ocorrem reações de oxidorredução, produzindo uma corrente elétrica. Elas podem ser denominadas pilhas primárias, que são as chamadas pilhas comuns, ou seja, aquelas que não podem ser recarregadas, e pilhas secundárias, baterias secundárias ou acumuladores, passíveis de serem recarregadas (ANDRADE, 2011).

As baterias, assim como as pilhas, apresentam um ânodo e um cátodo em contato com um eletrólito na forma de solução ou em gel. Esse conjunto de pilhas que formam a bateria pode ser ligado de forma seriada ou paralela. Assim, tendo-se a associação de seis pilhas em série (cada uma delas capaz de gerar uma voltagem de 2 V) formando uma bateria, ela terá capacidade de fornecer uma corrente elétrica com 12 V e, se ligada em paralelo, 2 V.

A principal diferença que uma bateria apresenta com relação a

uma pilha comum (bateria primária) é o fato de poder ser recarregada, ou seja, voltar a sofrer o processo de oxidação e redução que produz a corrente elétrica. Como em qualquer pilha, na bateria ocorre a oxidação (perda de elétrons) em um eletrodo e a redução (ganho de elétrons) em outro. Essa reação acaba quando não existe mais o eletrodo de oxidação. Todavia, quando a bateria recebe uma descarga elétrica externa, o eletrodo da oxidação é reconstituído, proporcionando um novo ciclo de oxidação e redução (DIAS, 2019).

Existem alguns tipos de baterias, classificados de acordo com a sua finalidade.

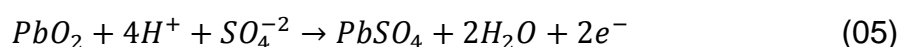
a) Bateria chumbo-ácido

Trata-se de uma bateria que apresenta, no ânodo, o metal chumbo, e, no cátodo, o dióxido de chumbo (PbO_2), ambos imersos em uma solução aquosa de SO_2 em água formando ácido sulfúrico (H_2SO_4).

- No ânodo: o metal chumbo sofre oxidação (perde elétrons) e interage com ânions sulfato (SO_4^{-2}) oriundos do ácido, formando o sal sulfato de chumbo II:



- No cátodo: o dióxido de chumbo sofre redução e interage com os íons H^+ e SO_4^{-2} do ácido, formando água e sulfato de chumbo II:



b) Bateria níquel/cádmio

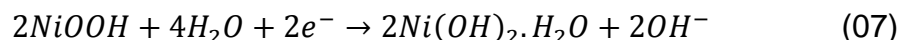
Trata-se de uma bateria que apresenta um ânodo formado por uma liga metálica de ferro e cádmio e um cátodo formado por hidróxido de níquel III ($NiO(OH)$). Esses dois eletrodos ficam imersos em uma solução aquosa com hidróxido de potássio (eletrólito):

No ânodo: o cádmio presente na liga metálica sofre oxidação

(perde elétrons) e interage com os ânions hidroxila (OH^-) formando hidróxido de Cd:



No cátodo: o hidróxido de níquel III, em contato com a solução, recebe os elétrons cedidos pelo cádmio e sofre redução formando hidróxido de níquel II hidratado e liberando ânions OH^- :



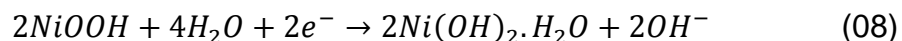
Quando todo o cádmio sofre oxidação, a bateria para de gerar corrente elétrica. Porém, ao se fornecer energia elétrica do meio externo, como é comum em todas as baterias, as reações se invertem, restabelecendo os eletrodos.

c) Bateria hidreto metálico/óxido de níquel

Trata-se de uma bateria com o mesmo princípio da bateria níquel/cádmio, mas, em vez de utilizar a liga de cádmio, utiliza um hidreto metálico (composto em que o hidrogênio é o elemento mais eletronegativo, acompanhado de um metal das famílias IA ou IIA).

Nessa bateria, quem se oxida é o hidreto, que interage com íons OH^- do meio formando água e o metal do hidreto.

- No Cátodo, ocorre a mesma reação que na bateria de níquel cádmio:



Quando todo o hidrogênio do hidreto se oxida, a bateria para de gerar corrente elétrica. De novo, fornecendo-se energia elétrica do meio externo, ambas as reações passam a ocorrer de forma inversa, restabelecendo os eletrodos.

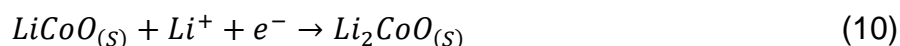
d) Bateria de íons lítio

Na bateria de íons lítio tem-se um ânodo formado pela associação de lítio e grafite (carbono), enquanto que no cátodo temos um óxido formado por lítio e cobalto:

- No ânodo: o carbono sofre oxidação e libera íons lítio e elétrons



- No cátodo: os íons lítio, juntamente com os elétrons, são incorporados ao óxido formado por lítio e cobalto, aumentando a quantidade de lítio no óxido:



Mais uma vez, quando todo carbono oxida, a bateria para de gerar corrente elétrica. Porém, ao se fornecer energia elétrica do meio externo, ambas as reações passam a ocorrer de forma inversa, restabelecendo os dois eletrodos (ANDRADE, 2011; DIAS, 2019).

3.3.1 O que é uma bateria chumbo-ácido

Relembrando, baterias chumbo-ácido são conjuntos de acumuladores elétricos recarregáveis, interligados convenientemente, construídos e utilizados para receber, armazenar energia (sob forma química) e liberar energia elétrica por meio de reações químicas envolvendo chumbo e ácido sulfúrico (MACHADO, 2002).

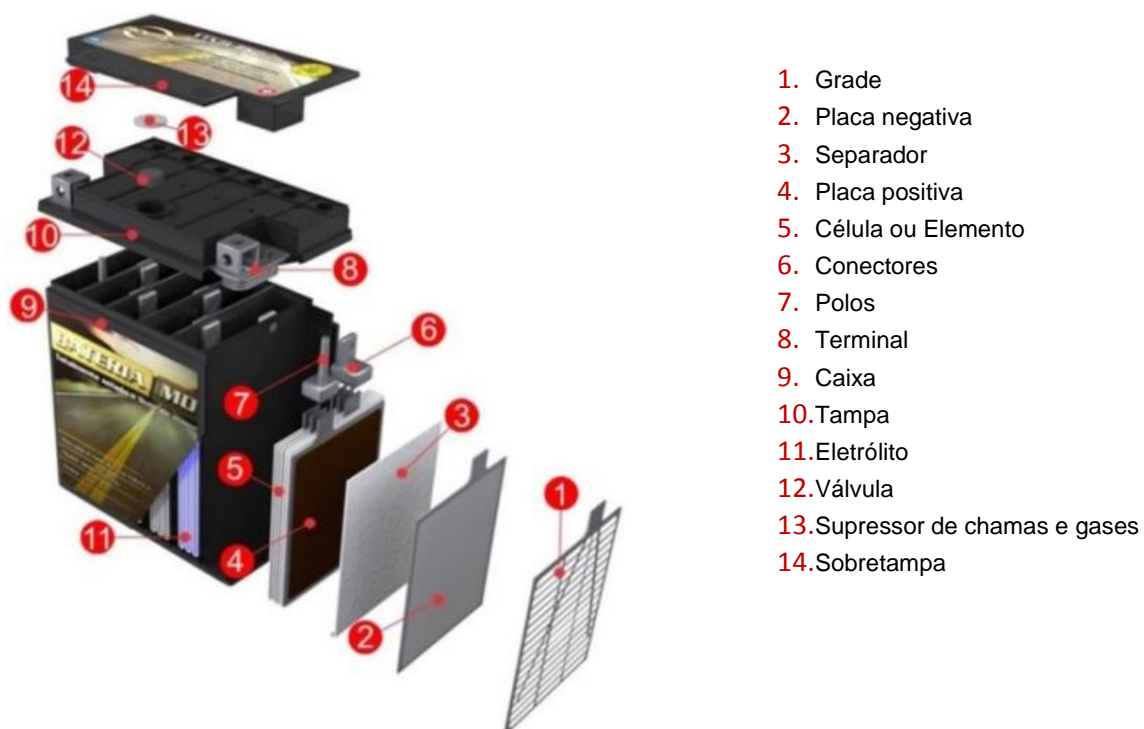
Inventadas em 1859 pelo físico francês Planté, elas estão entre os mais antigos tipos de baterias recarregáveis. No método de fabricação de Planté, a bateria consistia de duas tiras longas de folhas de chumbo intermediadas por camadas de tecido grosso, sendo o conjunto imerso em uma solução de 10% de ácido sulfúrico. Uma série de melhorias técnicas feitas por outros investigadores levou à produção comercial de acumuladores chumbo-ácido, já em 1889. O enorme crescimento na produção de baterias no século 20

(consumindo cerca de 75 % da produção de Pb do mundo) decorre da produção de automóveis, onde ela é responsável pela partida, iluminação e ignição (ANDRADE, 2011).

3.3.2 Componentes

A Figura 03 mostra os componentes presentes em uma bateria chumbo-ácido:

Figura 03 – Componentes básicos de uma bateria chumbo-ácido



Fonte: Carneiro *et al.*, 2017

3.4 PROCESSO DE RECICLAGEM DA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO

Na sequência será apresentado o processo de reciclagem da bateria chumbo-ácido da forma como é realizado na indústria.

O fluxograma da Figura 04 mostra de maneira esquemática os diversos grupos de processos numa sequência lógica e a necessária interação entre eles. Pode-se distinguir alguns setores, com finalidades específicas, que são:

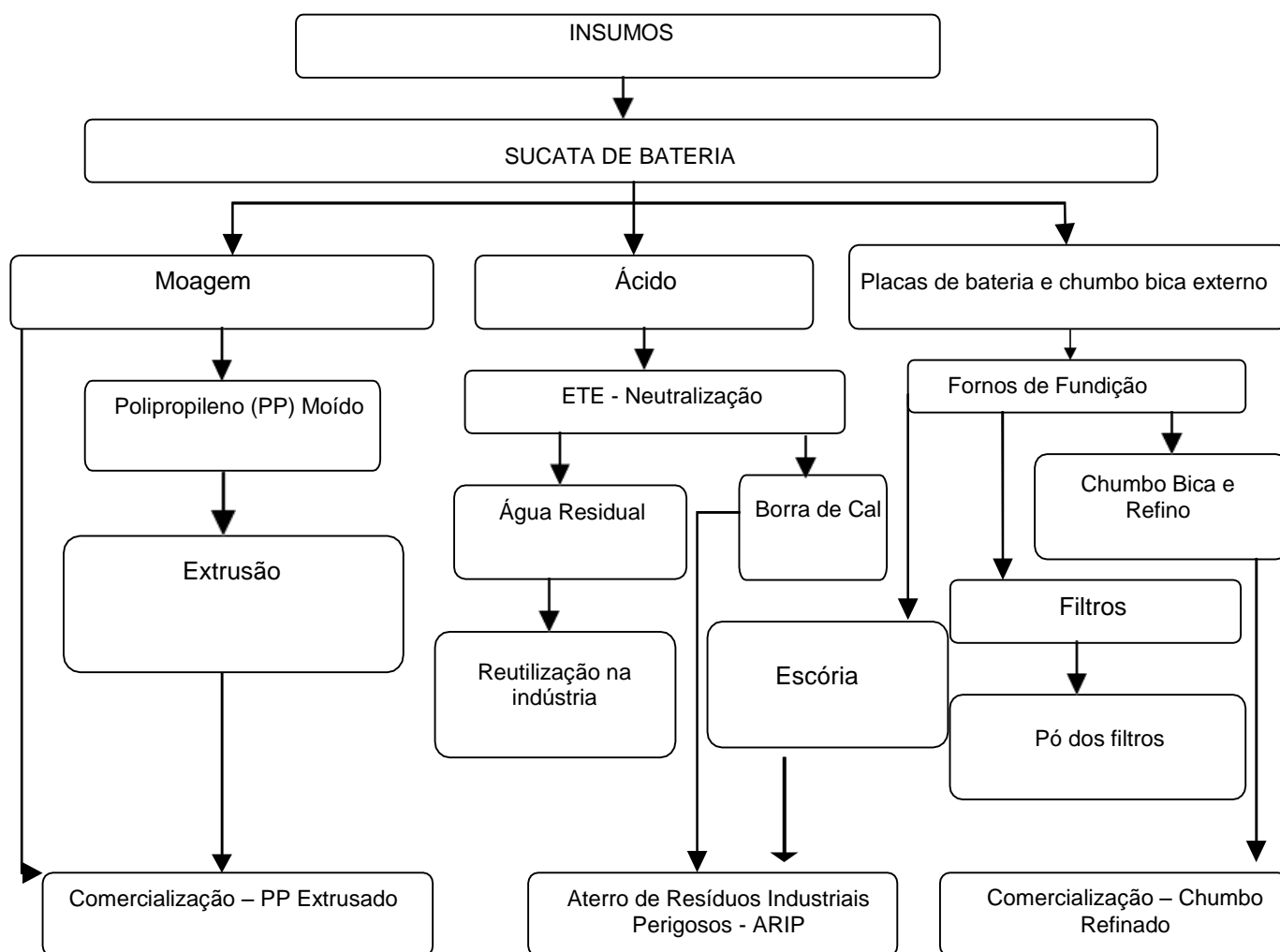
- Setor de moagem da bateria;

- Setor de fundição do chumbo;
- Setor de refino;
- Setor de tratamento de resíduos aquosos;
- Setor de extrusão.

A seguir o procedimento interno de cada um deles será descrito brevemente.

3.4.1 Descrição e interação dos procedimentos utilizados na reciclagem

Figura 04 – Fluxograma industrial



Fonte: Adaptado de Andrade, 2011

Antes de as baterias serem processadas, alguns procedimentos preliminares são efetuados. Por exemplo: todo caminhão que ingressa trazendo a matéria-prima utilizada no processo de reciclagem das baterias é pesado para

que se tenha um controle de estoque; após o descarregamento, o caminhão retorna à balança de entrada para ser pesado novamente e liberado.

Nessa balança também se faz o controle do peso de toda a escória que irá para um aterro industrial controlado, quando houver essa necessidade.

Após o descarregamento das baterias elas são armazenadas em uma área protegida antes de irem para a moagem.

No setor de moagem acontecem quatro procedimentos distintos: (i) a sucata de bateria e a sucata plástica são moídas, separadas, lavadas e remoídas; (ii) a lama do processo (pasta da placa negativa, grade e o chumbo metálico da placa negativa) é separada e encaminhada para o setor de fundição em local apropriado; (iii) o polipropileno (PP) é moído, acondicionado em *bags* e enviado para ao setor da extrusão; (iv) o efluente ácido gerado durante o processo de moagem de sucata de bateria é bombeado para a Estação de Tratamento de Efluentes.

Já no setor de fundição, os resíduos do processo da moagem: pasta da placa negativa, grade e o chumbo metálico da placa negativa são reduzidos quimicamente e fundidos. O produto obtido é o 'chumbo bica' que é encaminhado para o refino e o resíduo é a escória, encaminhada para aterro industrial. Além deles ainda se tem a poeira dos filtros, obtida da filtragem dos gases provenientes do processo de redução. No caso do pó dos filtros, ele pode ser reintroduzido no processo de fundição; se teor de chumbo na escória for muito alto, ela retornará ao processo de fundição.

O setor de refino é onde se realiza a purificação do 'chumbo bica' oriundo dos fornos e a adição de metais de liga, apresentados em forma de rogs ou lingotes em conformidade com o padrão especificado pelo cliente. O 'chumbo bica' também pode ser de origem externa, vindo diretamente para esse setor da indústria.

No setor de tratamento de resíduos aquosos (Estação de tratamento de Efluente) o efluente ácido pode passar por duas formas de tratamento:

- Filtragem: O efluente ácido passa por filtragem e é armazenado em reservatórios de grande capacidade para posterior re-processamento.

- Neutralização: o efluente ácido residual é neutralizado através da adição de cal e a mistura é posteriormente submetida a um processo de filtração. A água é enviada para as lagoas e reutilizada para limpeza dos pisos do circuito fechado. O resíduo resultante deste processo é o lodo (borra) da cal, que é encaminhado para o aterro de resíduos industriais perigosos - ARIP.

Completando a reciclagem, está o setor onde é feita a extrusão e transformação do polipropileno (PP) (moído oriundo da moagem) em pellets e seu acondicionamento em 'bags' para comercialização.

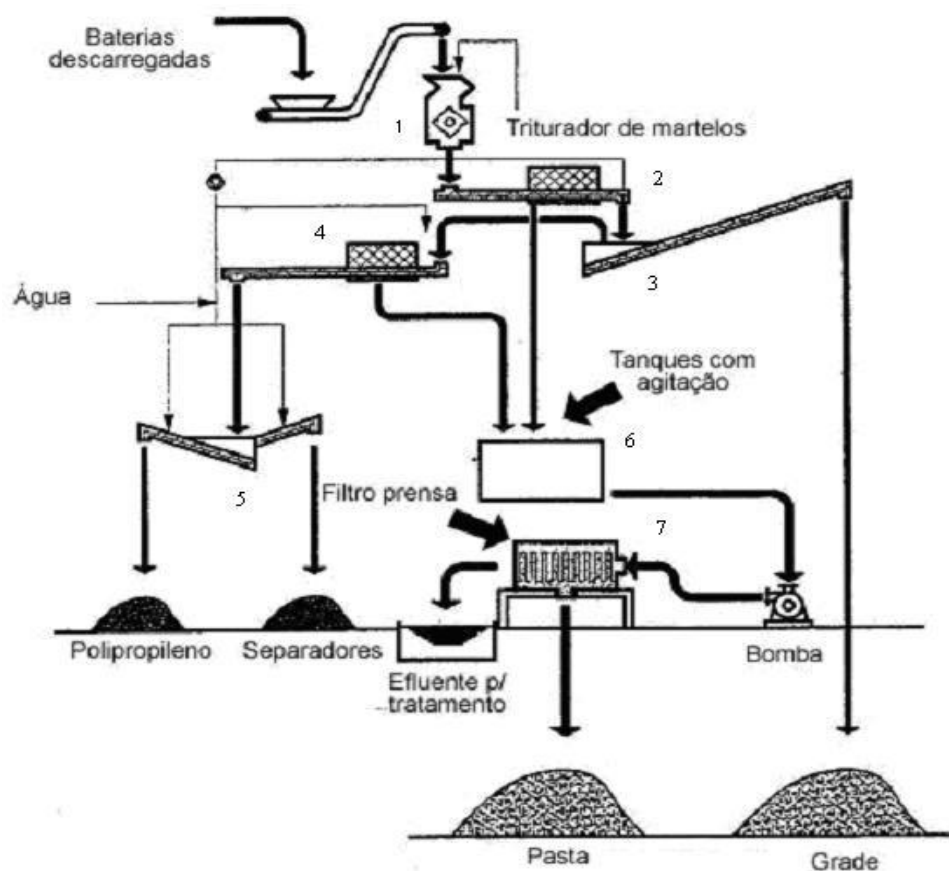
A seguir serão descritos com maior grau de detalhamento o procedimento interno de alguns desses setores.

3.4.2 Moagem das baterias e materiais recicláveis

A partir de um correto armazenamento, em áreas cobertas com solo impermeabilizado, as baterias sofrem um processamento a partir do qual são obtidas as partes de plástico (carcaça e separador), as partes contendo chumbo (grade triturada e pasta descarregada) e a solução eletrolítica.

Esse processamento, representado esquematicamente na Figura 05, se inicia com a moagem das baterias. A moagem é feita em um moinho de martelos (1). Após, os materiais triturados são carregados por um fluxo de água que os levam até uma peneira (2) onde acontece a primeira etapa de separação: a pasta descarregada da bateria, de menor granulometria, é separada do resto. Na sequência, a grade triturada é separada do material plástico, por meio da diferença de densidade, em um separador hidráulico (3). A porção de plástico da bateria, carcaça e separadores segue para uma segunda peneira (4) onde é obtida a pasta, que não foi separada na primeira peneira, é finalmente descarregada. Após, em um segundo separador hidráulico (5), obtêm-se o separador de polietileno, e a carcaça de polipropileno. As duas correntes contendo a pasta descarregada são misturadas em tanques com agitação (6) e a corrente resultante passa por um filtro-prensa (7), produzindo a pasta e um efluente líquido que vai para o tratamento.

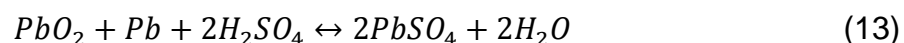
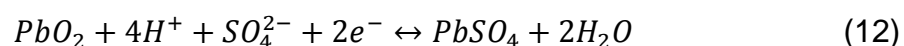
Figura 05 – Esquema de processamento de baterias chumbo-ácido



Fonte: Gomes, 2006

- Abaixo, trata-se os materiais contendo chumbo:

A pasta descarregada consiste do material que compunha a pasta da bateria que estava ligada à grade. Na sua composição, o que predomina é o sulfato de chumbo, $PbSO_4$, porém quantidades significantes de dióxido de chumbo, PbO_2 , e óxido de chumbo, PbO , além de alguma fração chumbo metálico estão presentes. As reações a seguir ilustram a produção de $PbSO_4$ na descarga das placas negativas e positivas juntamente com a reação global, sendo que as reações inversas caracterizam o processo de carregamento.



Uma caracterização da pasta descarregada, por análise por difração de raios X, revelou $PbSO_4$ e PbO_2 , em maiores quantias, juntamente com menores quantidades de sulfato básico de chumbo, $Pb_2O(SO_4)$, e chumbo metálico. Foram detectadas duas formas cristalinas de PbO_2 , tetragonal e ortorrômbica. Em nenhum momento foram detectados PbO , Pb_2O_3 e Pb_3O_4 . O material se apresentou como partículas, variando de pequenas a várias centenas de micrometros. A maioria das partículas formando uma matriz compacta de $PbSO_4$ contendo pequenas inclusões de Pb metálico ou PbO_2 . Em torno de 75% da área da pasta correspondeu a $PbSO_4$ e 0,5-1% a Pb metálico, sendo que a maior ocorrência do metal foi como inclusões no $PbSO_4$. A maior ocorrência do PbO_2 aconteceu em interstícios e correspondeu à 15% da área estudada. A ocorrência de chumbo metálico não pareceu ser ocasionada pelo material residual da grade das baterias, ao contrário, sua morfologia sugere que o metal foi formado pela redução eletroquímica do $PbSO_4$ (CHEN; DUTRIZAC, 1996).

A outra matéria-prima com chumbo obtida do processamento da bateria é a grade triturada, que consiste de chumbo metálico em forma de liga, proveniente das grades que sustentam a pasta. Existe ainda uma pequena quantidade de chumbo metálico do material dos pólos e das conexões da bateria. O material composto por chumbo liga pode ter uma concentração de outros elementos de até 12%. Alguns tipos de liga podem ser de $Pb - Sb$ e $Pb - Ca$. Outros elementos que fazem parte da liga são As , Sn , Se e Ag . Elementos como Cu , Zn , Cd e S podem ser encontrados como impurezas.

O separador é o último material obtido do processamento das baterias descarregadas que é introduzido como matéria-prima nos fornos de fundição. Embora possa conter alguma quantidade de chumbo em suas cinzas, Pb metálico não-separado devidamente e de grade triturada, a sua principal função no forno de redução é dar uma contribuição energética, pela predominância de carbono em sua composição (GOMES, 2006).

3.4.3 Metalurgia e Pirometalurgia do Chumbo de bica – Fundamentos

3.4.3.1 Introdução

A reciclagem do chumbo da bateria chumbo-ácido dentro do setor de fundição do chumbo faz uso do material separado, descrito anteriormente, e de alguns insumos, conforme será visto na sequência.

a) Matéria-prima

Sucata específica de bateria contendo pasta e grade, como já foi mencionado, composta majoritariamente por chumbo (Pb).

b) Redutor

Normalmente é utilizado carbono sólido como redutor nas formas de carvão antracítico e de coque de petróleo (carvão vegetal não é adequado). Ele tem a função de reduzir o chumbo presente na forma de óxidos PbO_2 e PbO a Pb metálico (o oxigênio elimina o enxofre do $PbSO_4$ transformando-o em óxidos).

c) Formador de escória

O material adicionado ao processo que proporciona a formação da escória é o ferro. Ele age como um dos coletores de enxofre, fixando-o e formando sulfeto de ferro, FeS , além de servir como um receptor das impurezas presentes nas matérias-primas.

d) Fundente

O material mais comumente utilizado como fundente é o carbonato de sódio, Na_2CO_3 . Ele tem a função de abaixar o ponto de fusão e diminuir a viscosidade da escória. Ainda podem ser utilizados como fundente o calcário e a sílica. Além dessa função, o carbonato de sódio também é elemento importante na fixação do enxofre.

O processo de reciclagem em si pode ser imaginado simplificadaamente como sendo a redução dos óxidos de chumbo obtidos a partir da ustulação do sulfato pelo carbono de redutores sólidos (de baixa reatividade) e a captura do enxofre pelo sódio (adicionado ao processo na forma de carbonato de sódio), de acordo com a Reação (14) descrita abaixo:



Esta reação, embora simples, já ressalta a inexistência de SO_2 nas emissões gasosas e a obtenção de chumbo bruto no estado líquido – por causa da temperatura elevada, por volta de 800°C a 1000°C . A carga do forno é aquecida pela chama da combustão de gás natural ou de outro combustível gasoso (diretamente e pela reverberação do calor nos refratários do forno rotativo).

Para melhor compreensão do processo, pode-se dividi-lo em etapas que são:

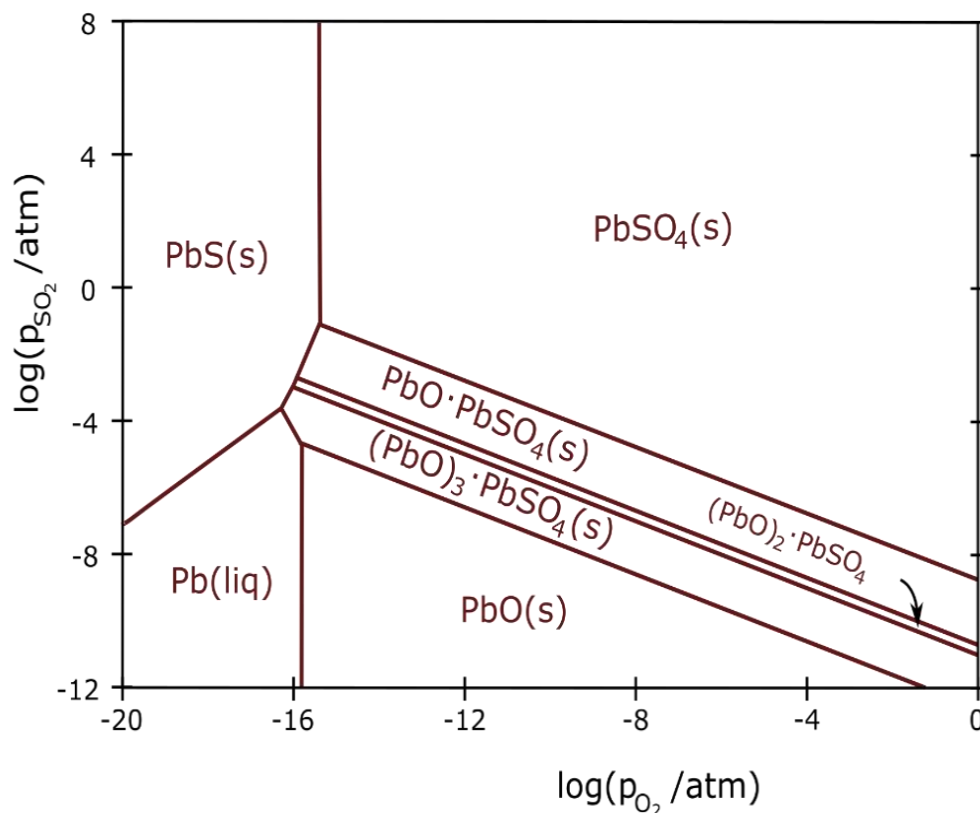
- Etapa de Ustulação
- Etapa de Redução
- Etapa de Separação chumbo/matte
- Etapa de formação da escória

Estas etapas serão vistas detalhadamente na sequência.

3.4.3.2 Etapa de ustulação

Este processo pode ser acompanhado por meio de um diagrama de Kellogg (diagrama de áreas de predominância) simplificado, Figura 8, que reproduz em essência a reação (1). Observa-se que, partindo-se do sulfato de chumbo (contido nas baterias), deve-se obter um estado de equilíbrio termodinâmico tal que tanto a pressão parcial do oxigênio quanto a pressão parcial de SO_2 em equilíbrio sejam baixas para se atingir a área onde o chumbo líquido é estável.

Figura 06 – Diagrama de áreas de predominância (diagrama de Kellogg) para o chumbo (esquemático), 890°C



Fonte: Commons, 2007

O sulfato de chumbo, dependendo da condição da atmosfera, pode se transformar em óxido (ustulação). O óxido formado a partir do sulfato pode ser reduzido à chumbo líquido juntamente com o material da carga que entrou no processo sob esta forma química (oxidada).

3.4.3.3 Etapa de redução

A redução dos óxidos pelo carbono é chamada, na metalurgia, de redução carbotérmica. O carbono utilizado como agente redutor nos processos de redução carbotérmica é obtido a partir da devolatilização do carvão mineral ou da madeira produzindo coque ou carvão vegetal, respectivamente. A devolatilização do carvão ou madeira ocorre por processo de pirólise através do aquecimento em fornos específicos.

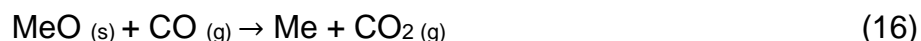
O coque no interior do forno de redução reage com o CO_2 produzindo monóxido de carbono segundo a reação Boudouard:



A equação de Boudouard permite a determinação das pressões parciais de CO_2 e CO que estes gases atingem, no estado de equilíbrio, ao redor de uma partícula de redutor.

A partir dessas pressões pode-se calcular o quociente CO_2/CO para todas as temperaturas. Este quociente pode ser visto na Figura 7 em função de $1/T$. Com a linha marcada pela reação de Boudouard. Pode se ver que em temperaturas baixas as atmosferas geradas são pouco redutoras, mas aumenta o seu poder redutor juntamente com a temperatura.

Por outro lado, uma reação de redução de um óxido genérico pelo CO dando CO_2 e o metal pode ser representada:



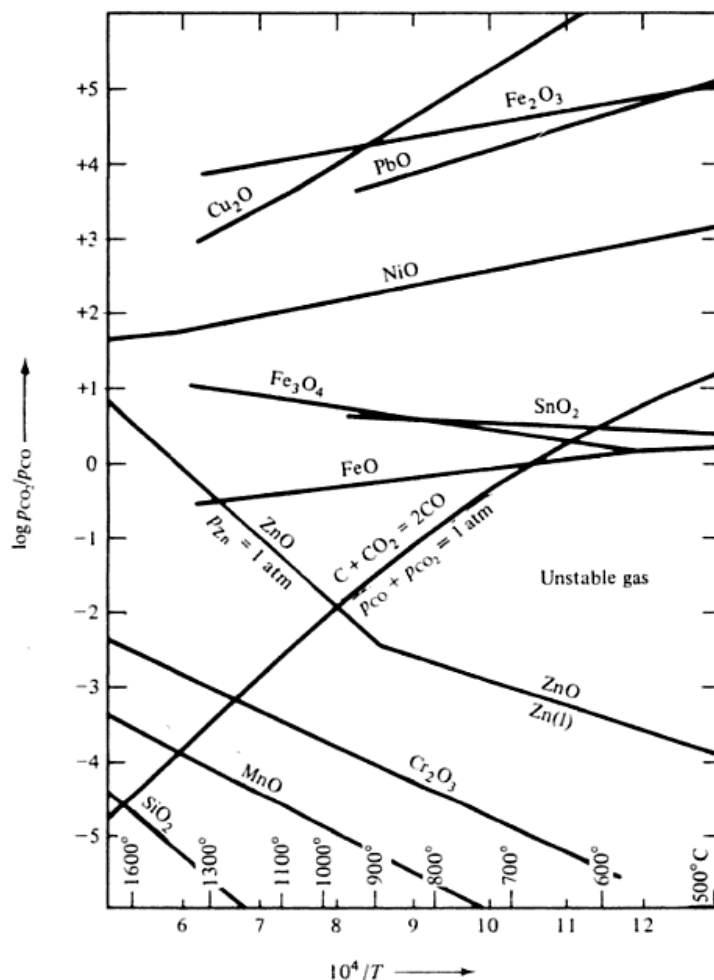
e tem a sua constante de equilíbrio dada pela equação:

$$K = (p\text{CO}_2 / p\text{CO}) \quad (01)$$

Se o quociente das pressões para a reação de Boudouard for menor que o quociente das pressões para o equilíbrio óxido metal, o óxido pode ser reduzido carbotérmicamente.

Observando-se a Figura 07 pode-se ver que o *óxido de chumbo* será facilmente reduzido pelo CO , tendo-se em vista que o chumbo é um metal relativamente nobre (está, juntamente com o cobre e o níquel, na parte superior da Figura 7), ou seja, até atmosferas pouco ricas em CO conseguem reduzi-lo facilmente.

Figura 07 – Logaritmo do quociente CO_2/CO da atmosfera, no estado de equilíbrio contendo gás, metal e óxido, em função do inverso da temperatura



Fonte: Rosenqvist, 2004

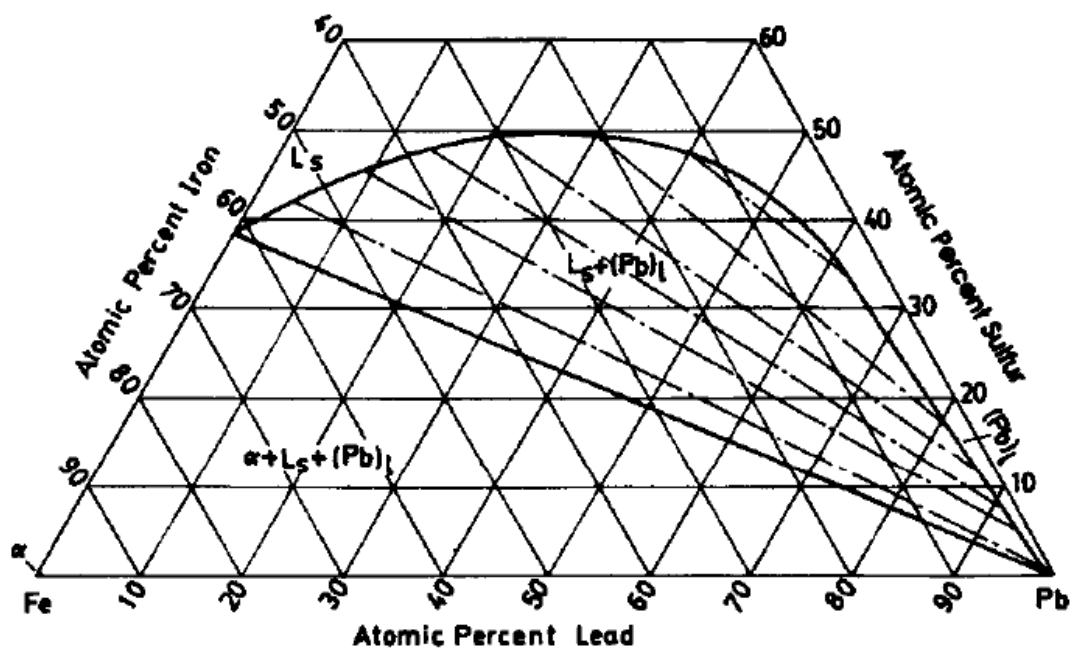
3.4.3.4 Etapa de separação chumbo/matte

O material proveniente da Etapa 1 se constitui basicamente de chumbo líquido contendo um teor elevado de enxofre. A adição do ferro proveniente da sucata produz uma liga tríplice Pb-S-Fe; de acordo com as informações obtidas com o auxílio da termodinâmica, à 1200 °C, a adição de um excesso de ferro ao sistema provoca uma separação da fase original em duas outras, isto é: constata-se a existência de uma 'lacuna de miscibilidade' (*miscibility gap*) no diagrama ternário, representado na Figura 08.

A existência desta lacuna é muito importante, pois contribui para a metalurgia extrativa do chumbo secundário, já que um dos líquidos se constitui

no chumbo propriamente dito (com baixos teores de S e Fe, que o impurificam), enquanto que o outro coleta estes elementos, e é chamado de *matte* (apesar do nome, trata-se da mesma fase líquida, porém, com outra composição).

Figura 08 – Diagrama ternário Fe-S-Pb a 1200 °C mostrando a região da lacuna de solubilidade



Fonte: Arnout *et al.*, 2011

3.4.3.5 Etapa de formação da escória

A matte recém-formada na etapa anterior, devido à elevada densidade do chumbo líquido, flutua sobre ele. Nesta posição, com o movimento rotativo do forno, aumenta a possibilidade de ela entrar em contato com o oxigênio, que será absorvido, vindo a constituir uma parcela importante da sua composição (GOMES,2006).

À medida que mais oxigênio é ofertado atinge-se a saturação e uma nova fase passa a existir no sistema – a escória. As duas fases, dependendo do teor de oxigênio, podem coexistir, mas, sob condições muito oxidantes, a fase matte irá desaparecer completamente, deixando em seu lugar a fase escória.

3.4.4 Metalurgia e Pirometalurgia do Chumbo de bica – Tecnologia

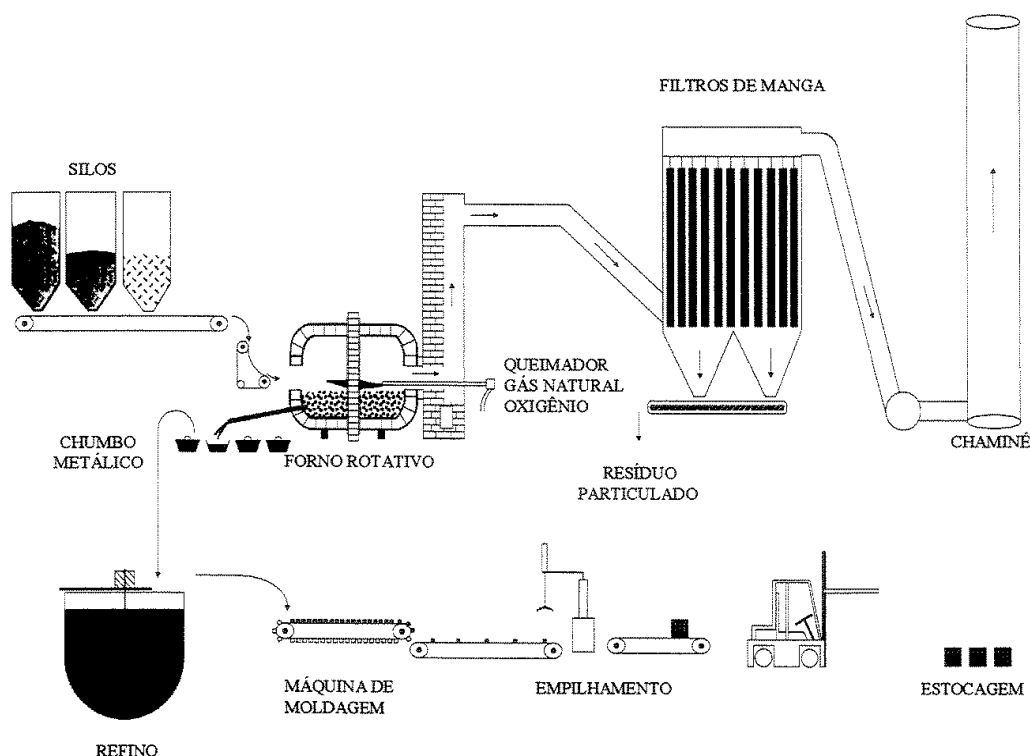
Para realizar as etapas de cunho científico descritas anteriormente são necessários equipamentos e reatores especiais para a reciclagem do chumbo. A sua organização e encadeamento específico será tratada na sequência.

3.4.4.1 Fundição de chumbo

A sucata, composta de aproximadamente 40% de ligas de chumbo e 60% de óxidos de chumbo, é levada ao forno juntamente com ferro e carvão. Através da fundição, os compostos de chumbo são reduzidos a chumbo elementar, em forno que requer alta temperatura (acima de 1000 °C) e atmosfera redutora. A Figura 09 mostra a sequência normal da operação de redução de chumbo secundário.

Nos silos estão armazenados a fração metálica, o ferro, o carvão e demais reagentes. Estes componentes são levados ao forno através de uma esteira. Do forno são retirados o chumbo na forma líquida e o efluente gasoso. O chumbo vai para a unidade de refino e desta para máquina de moldagem sendo por fim estocado. A emissão gasosa passa por um incinerador, em seguida através de um trocador de calor, após segue para uma unidade de filtragem, sendo finalmente encaminhado para a chaminé onde é lançado na atmosfera (JOLYY e RHIN, 1994).

Figura 09 – Esquema de redução de chumbo secundário



Fonte: Gomes, 2006

A reciclagem utiliza forno rotativo de volume de trabalho igual a $8,5m^3$ e queimadores de óleo. O sistema de alimentação é totalmente automático, com esteira retráctil, e o trabalhador manipula a operação por intermédio de um sistema de computação. Neste forno a pasta e os metais são carregados em batelada. A redução do metal ocorre a uma temperatura aproximada de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, na presença de carvão em pó. Fluxo de carbonato de sódio e sucata de ferro são usados para fixar o enxofre na escória. O chumbo obtido segue para o refino e a escória resultante é incorporada a um novo carregamento do forno (GOMES, 2006).

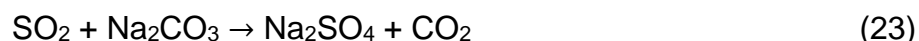
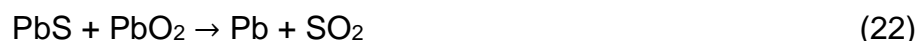
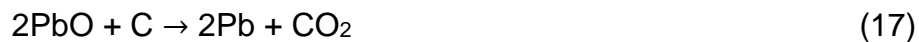
A alimentação do forno rotativo é feita por intermédio de uma esteira que corre dentro de um duto submetido à exaustão dos gases, evitando assim que o material particulado escape para o ambiente. A carga de um forno é composta pela fração apropriada da bateria, à qual adiciona-se mais 5% de soda, 5% de redutor e 5% de aço. Como redutor normalmente é utilizado o

antracito ou coque que produzirá o CO e CO_2 a serem usados ou expelidos pela exaustão do forno. O aço acaba formando a escória sendo seu principal componente a frio, $FeSO_4$. Parte do enxofre forma SO_2 que reage com Na_2CO_3 ou $NaOH$ e vai se juntar à escória na forma de Na_2SO_4 (JOLYY e RHIN, 1994).

O carregamento do forno rotativo é feito em duas etapas: inicialmente 4 toneladas de metálicos são colocadas no forno, fundidas por 2 horas e o chumbo convertido é drenado. Na segunda etapa, mais 2 toneladas são carregadas e fundidas por 2 horas. Depois desse tempo o chumbo reduzido e a escória formada são drenados. O chumbo recuperado vai para o refino e a escória, com aproximadamente 3% de chumbo, é enformada em cadinho com capacidade para 3 toneladas (FORREST e WILSON, 1990).

Lamm (1998) descreve a reciclagem de chumbo utilizando dois fornos diferentes. Numa primeira etapa a sucata metálica passa por processo de redução em forno revérbero que produz chumbo leve e escória rica em antimônio e óxido de chumbo não reduzido. Na segunda etapa, a escória produzida no forno revérbero é novamente reduzida em forno vertical ou rotativo. O enxofre proveniente da pasta ($PbSO_4$) é removido em ambos os fornos, saindo principalmente na forma de gás (SO_2).

A fundição de sucata de chumbo, composta por chumbo metálico, óxido de chumbo, sulfato de chumbo e componentes orgânicos pode ser realizada em forno vertical. Na unidade de carregamento os componentes necessários ao processo são misturados e alimentam o forno através de esteira. O ar de combustão pré-aquecido é injetado pelos bicos injetores, o estágio de temperatura mais alto tem lugar na área do bico injetor, resultando da combustão do coque e dos componentes orgânicos que por sua vez servem como suprimento de energia para o processo de fundição. No forno de fundição o sulfato de chumbo é convertido em óxido de chumbo através da adição de ferro. Em seguida o óxido de chumbo é reduzido a chumbo metálico e para que ocorra a reação de redução, o processo deve estar sob atmosfera redutora, que é obtida pela adição de coque, resultando em 3 a 5% em volume de monóxido de carbono na saída dos gases. O monóxido de carbono final é convertido a dióxido de carbono por adição de ar. O enxofre é convertido em sulfato de cálcio pela adição de $CaCO_3$ (JOLYY e RHIN, 1994).



Os resíduos metálicos de baterias, compostos por aproximadamente 66% Pb^0 , 14,7% PbO , 12,1% PbSO_4 , quando submetidos ao processo de fundição, se dividem em quatro fases que são identificadas como metal líquido, sulfatos metálicos, escória e fase gasosa.

O metal líquido é uma fase formada basicamente de chumbo contendo alto grau de impurezas, especialmente o antimônio. É nessa etapa que será obtida a maior parte do produto final. O chumbo metálico, que é a fase mais pesada dentro do reator, é retirado do forno e enviado para o refino, onde resultará em chumbo purificado ou numa liga de composição previamente definida.

A escória é constituída de FeSO_4 , PbSO_4 não convertido e PbO não convertido. Ela retém ainda todo tipo de impurezas que tenham sido introduzidas no forno juntamente com o material a ser reciclado e seus aditivos. É a escória que forma uma camada sobre o metal fundido, impedindo o contato do chumbo reduzido com o oxigênio, evitando assim que ele se oxide novamente formando PbO .

A interface das fases metal líquido e escória é considerada uma terceira fase que é composta por sulfato de ferro (FeSO_4) e óxido de chumbo não convertido (PbO). Essa fase não é separável da escória e por isso, quando retiradas do forno, solidificam juntas. Posteriormente esse resíduo, caracterizado como perigoso, é disposto em locais especiais, tais como aterros de resíduos industriais perigosos – ARIP, pois ainda apresenta riscos ao ambiente. A Tabela 01 apresenta a caracterização de uma escória típica proveniente da fundição de

chumbo secundário.

Tabela 01 – Composição química de escória típica do processo de reciclagem de chumbo

<i>Elementos e Compostos</i>	<i>Escória 1 (m/m)</i>	<i>Escória 2 (m/m)</i>
<i>FeO</i>	19,3	7,5
<i>SiO₂</i>	27,1	8,5
<i>CaO</i>	9,7	3,2
<i>MgO</i>	1,1	37,5
<i>Na₂O</i>	4,8	17,6
<i>K₂O</i>	0,63	0,20
<i>BaO</i>	0,50	0,21
<i>Al₂O₃</i>	5,4	6,63
<i>Pb</i>	10,0	14,6
<i>Zn</i>	0,90	3,50
<i>Cu</i>	0,10	0,13
<i>Co</i>	0,02	0,00
<i>Ni</i>	0,10	0,01
<i>Cd</i>	< 0,001	0,01
<i>Cr</i>	0,09	0,03
<i>Sn</i>	0,90	0,19
<i>Sb</i>	0,40	0,58
<i>As</i>	0,03	0,30
<i>Mn</i>	0,20	0,14
<i>S</i>	0,73	6,4
<i>C</i>	< 0,001	6,1
<i>Cl</i>	0,75	0,86

Fonte: (Joly e Rhin, 1994).

3.4.4.2 Fornos

Os fornos de fundição de chumbo são reatores utilizados para a produção do chumbo metálico. Adicionalmente, ainda é gerada a escória e gases

de combustão juntamente com material particulado. O processo pirometalúrgico pode utilizar três tipos de fornos: revérbero, vertical e rotativo.

Os fornos revérberos e verticais são os mais tradicionais, porém o forno rotativo tem sido mais utilizado nas plantas industriais mais novas. Este último é mais flexível em relação ao tipo de material a ser processado. Maiores taxas de produção são atingidas juntamente com um melhor desempenho do ponto de vista ambiental (FORREST; WILSON, 1990).

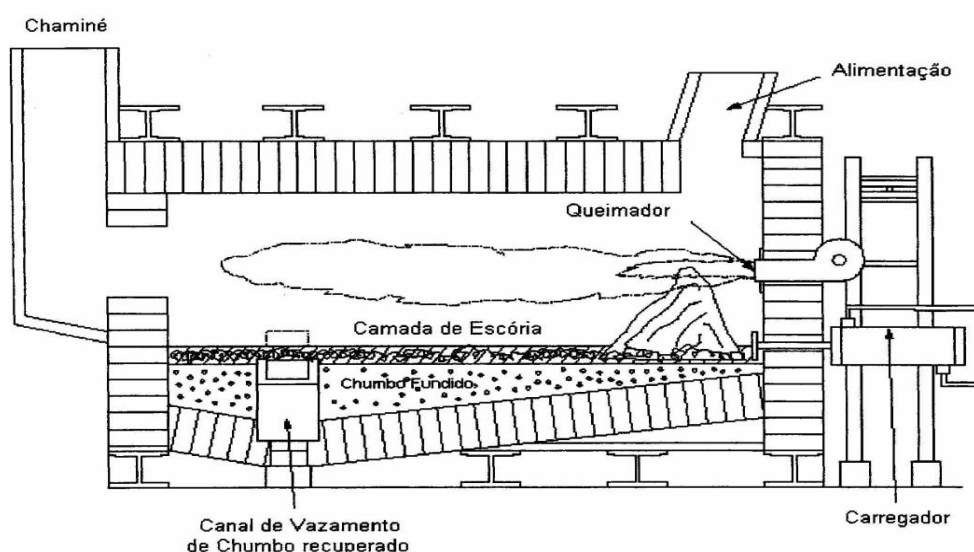
a) Fornos revérberos

Os fornos revérberos são fornos retangulares com refratários dispostos alinhadamente e operam de modo contínuo, sendo esquematizados na Figura 10. Tanto gás natural ou óleo combustível podem ser utilizados para o aquecimento do forno e do material da carga a uma temperatura de operação entre 1200 e 1260 °C (USEPA, 1998).

Primeiramente a carga é secada na temperatura de 200°C em um forno apropriado, que alimenta o forno revérbero através de uma abertura no seu topo. A redução do chumbo é promovida pelo carbono adicionado:



Figura 10 – Esquema de um forno revérbero



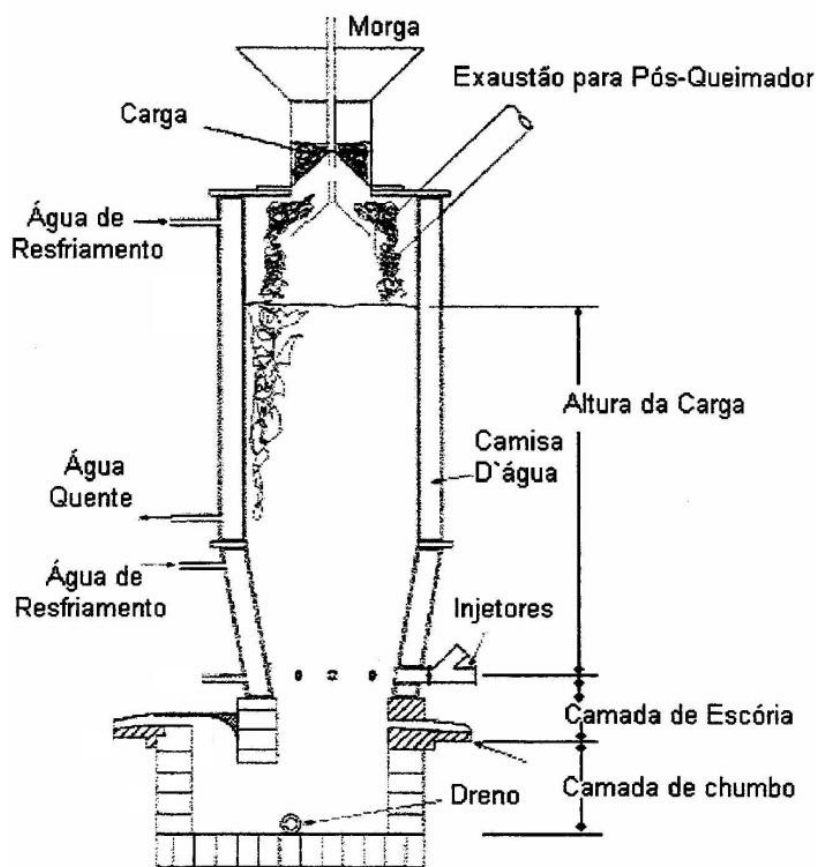
O PbSO_4 e o PbO também reagem com os outros materiais adicionados à carga para formar o chumbo líquido e a escória. Chumbo e escória são vazados continuamente. Esta última é constituída basicamente pelos fundentes adicionados à carga, como ferro, sílica e soda. A escória de um forno revérbero normalmente possui uma alta quantidade de chumbo (70% em massa) e é alimentada na sequência em um forno vertical ou mesmo retornada para o forno revérbero (USEPA, 1998).

b) Fornos verticais

Os fornos verticais consistem de cadinhos revestidos de refratário com um cilindro vertical de aço encamisado por água, como mostrado na Figura 11. A carga é introduzida no topo do cilindro e preenche a maior parte do seu volume. A matéria-prima é continuamente introduzida para manter um nível mínimo de material. Coque é adicionado à carga como combustível primário, embora gás natural possa ser utilizado para dar início à combustão, que ocorre na parte de baixo do cilindro.

Esses fornos são projetados para produzir preferencialmente chumbo duro (liga) e atingem condições mais fortemente redutoras do que aquelas encontradas nos fornos revérberos. Pouca quantidade de chumbo e outros metais de liga são oxidados e removidos na escória. A temperatura na área de combustão da carga fica entre 1200 e 1400°C, enquanto que a temperatura de saída dos gases é de 400 a 500°C. Devido à injeção de ar, os fornos verticais operam com pressão positiva (MACHADO, 2002).

Figura 11 – Esquema de um forno vertical.



Fonte: Machado, 2002

c) Forno rotativo

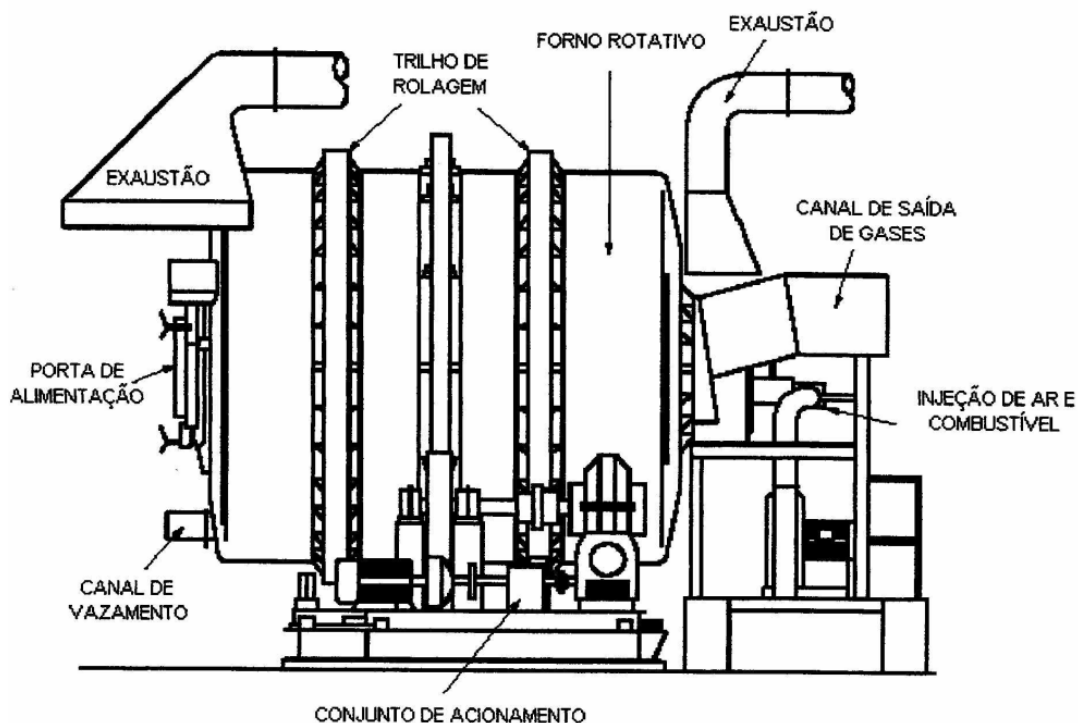
O forno rotativo possui basicamente duas vantagens em relação aos outros tipos de fornos: a opção de ajuste dos fundentes devido à sua operação em batelada e uma melhor mistura dos materiais da carga (USEPA, 1998). É o tipo de forno para o processo pirometalúrgico do Pb de utilização mais recente em relação aos fornos vertical e revérbero. As plantas mais novas para reciclagem de chumbo têm utilizado preferencialmente o forno rotativo pela sua flexibilidade da operação.

O forno consiste de um tambor revestido de refratários e disposto sobre rolos com velocidade de rotação variável, conforme mostrado na Figura 12. A combustão entre oxigênio e gás natural ou óleo combustível aquece o material da carga e o refratário. O encontro entre combustível e comburente está localizado em uma extremidade do forno. Na outra extremidade, uma porta corrediça permite a entrada do material da carga. O chumbo e a escória são

vazados no final do tempo de operação. Cada batelada pode durar de 5 a 12 horas, dependendo da capacidade do forno rotativo, e a operação ocorre à pressão levemente negativa (GOMES, 2006).

A combustão é realizada em uma extremidade do forno enquanto que o vazamento e o carregamento são feitos na outra para que os gases produzidos percorram a extensão do forno duas vezes, maximizando a transferência de calor. Esse arranjo também permite o carregamento do forno com a chama em operação (FORREST e WILSON, 1990).

Figura 12 – Esquema de um forno rotativo



Fonte: Machado, 2002

3.4.5 Refino de chumbo bica

O chumbo de bica é produzido em diferentes composições. Ele pode ser requerido pela indústria na forma pura ou elementar e também na forma de ligas. Para que o chumbo recuperado (produzido na usina ou proveniente de terceiros) atinja as especificações que os processos industriais necessitam, este é submetido a um processo de refino. O processo de refino envolve calor e reações químicas. O chumbo recuperado é transportado para um recipiente chamado panela de refino. O chumbo é aquecido e mantido à temperatura entre

400 e 500 °C. A escolha dos compostos químicos a serem adicionados no processo depende do elemento químico que se pretende manipular. Duas operações são realizadas durante o refino: a extração e a adição de elementos (ANDRADE, 2011).

A extração consiste em colocar um composto no chumbo impuro que reaja com o elemento a ser retirado. Essa reação pode ser a de formação de gás, escória, etc. O processo de extração é utilizado na produção de chumbo puro e de ligas de chumbo.

Já a adição consiste em acrescentar ao chumbo metálico um elemento igual ao contaminante existente, corrigindo o teor do mesmo. O processo de adição é usado apenas para a produção de ligas (GOMES, 2006).

3.4.6 Resíduos

3.4.6.1 Efluente ácido – borra de cal

O ácido sulfúrico residual proveniente da moagem das baterias é enviado até a estação de tratamento de efluentes, ETE, para ser neutralizado.

O ácido é colocado em um tanque dotado de agitadores para homogeneizar a mistura.

Logo após o ácido ser neutralizado com uma mistura de leite de cal (2 partes de água para 1 parte de cal), o pH da solução é medido e deve atingir valores entre 6,5 e 8,5. Uma vez isso pronto, a mistura é bombeada até os filtros-prensa para que a água seja separada da cal. Após a separação, a água é enviada para as lagoas de decantação e reuso.

A borra de cal é secada através de ar comprimido e depois é enviada para aterro de resíduos industriais perigosos – ARIP (MACHADO, 2002).

3.4.6.2 Água residual – Estação de Tratamento de Águas Residuais

As águas pluviométricas da ETE e da lavagem dos pátios e caminhões são direcionadas para as lagoas de decantação. Após essas utilizações as águas são bombeadas para tanques de tratamento. Nesses tanques de tratamento, a água recebe sulfato de alumínio através de ar

comprimido e fica em decantação por cerca de 4 horas; após esse tempo dela é retirada uma amostra que deve ser levada ao controle de qualidade para que seja feito uma análise do teor de chumbo.

O teor de chumbo precisa estar abaixo de 0,5 ppm para que a água possa ser descartada ou reutilizada para a lavagem de pátio. Se o teor de chumbo estiver acima de 0,5 ppm, será preciso fazer novamente o tratamento para baixar o seu teor de Pb dissolvido (USEPA, 1998).

3.4.6.3 Emissões gasosas e pó dos filtros

Durante a redução do chumbo alguns gases são formados dentro do forno. Quando esses gases deixam o forno, arrastam com eles material particulado. O objetivo do tratamento do efluente gasoso é diminuir a emissão de poluentes na forma de gás ou de material particulado para o ar ambiente. Para isso, o efluente passa por conjunto de equipamentos projetados para tal finalidade (MACHADO, 2002).

Os momentos de maior emissão de material particulado ocorrem durante o carregamento e o vazamento do forno. O material particulado gerado contém chumbo e a sua emissão para o meio-ambiente vai depender tanto do tipo de tratamento utilizado quanto da sua capacidade.

Os equipamentos de controle podem incluir câmaras de pós-combustão e trocadores de calor para os gases de combustão e câmaras de sedimentação e sistemas de filtração para o material particulado (USEPA, 1998).

Um sistema típico de tratamento para o efluente gasoso gerado em um forno rotativo baseia-se no resfriamento dos gases e na coleta de material particulado. Os gases deixam o forno pela extremidade oposta à de alimentação e passam por uma câmara de pós-combustão para perder um pouco de velocidade e precipitar material particulado. Após, são resfriados em um trocador de calor e entram em um sistema de filtração para coleta de material particulado, enquanto os gases são liberados para a atmosfera. A filtração normalmente é feita com filtros de manga e a poeira retorna novamente para os fornos (LAMM, 1998).

3.4.6.4 Escória

O processo de recuperação de chumbo a partir de resíduos de bateria ácido-chumbo em fornos rotativos gera uma quantidade de escória que pode variar entre 15 e 30% em peso total de materiais que entram no forno, a depender do tipo de carga utilizada. Essa escória normalmente é rica em ferro, na maioria das vezes na forma de óxidos, porém, sua composição pode sofrer variações de acordo com o processo e com o tipo de matéria-prima e ligas que estão sendo produzidas (GOMES, 2006).

A escória (contendo ferro, carbono não utilizado, teores baixos de outros metais, mais chumbo não convertido) é remetida para aterro industrial. A escória, além de liberar o sulfato de ferro (FeSO_4) e o óxido de chumbo não convertido, retém ainda todo tipo de impureza que tenha sido introduzida no forno juntamente com o material a ser reciclado e seus aditivos. A escória se solidifica em cadinhos à temperatura ambiente; parte dela retorna ao processo e parte é destinada para aterros de resíduos industriais perigosos - ARIP (USEPA, 1998).

Logo após a sua geração, a escória possui uma coloração preta, caracterizada pela presença de wustita (FeO), e é altamente básica. Após um período de armazenamento (algumas semanas), ela passa a ter uma coloração marrom devido à oxidação do ferro e sua basicidade diminui (COYA *et al.*, 2000).

As decisões técnicas e econômicas tomadas em todas as fases do tratamento de resíduos sólidos industriais, incluindo manuseio, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte e destinação final devem sempre estar fundamentados na sua classificação (CETESB, 1992).

A classificação envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem (NBR 10.004 (ABNT, 2004).

Ressalta-se que se deve buscar alguma aplicação prática e ambientalmente aceitável para a escória, uma vez que o custo de envio para

aterros industriais não é barato e ainda a empresa estará exposta a qualquer infortúnio que venha ocorrer com o material disposto, podendo gerar passivo ambiental em caso de contaminação.

4 METODOLOGIA

4.1 INTRODUÇÃO

O pacote de computador FactSage consiste em uma série de *módulos*, dentre eles, de informação, cálculo e de manipulação que permitem o acesso à bases de dados de compostos e de solução. Com os vários módulos pode-se realizar uma ampla variedade de cálculos termoquímicos e gerar tabelas, gráficos e figuras de interesse para os metalúrgicos, químicos e físicos, engenheiros químicos, engenheiros de corrosão, químicos inorgânicos, geoquímicos, ceramistas, eletroquímicos, ambientalistas, etc.

Para a realização da análise termodinâmica do processo de reciclagem do chumbo das baterias chumbo-ácido foram usadas bases de dados contendo as fases da matéria pertinentes; nas simulações das etapas da reciclagem das baterias chumbo-ácido as empregadas foram:

- FactPS;
- FToxid; e,
- FTmisc,

todas do grupo canadense Thermfact (que atende também por FACT e CRCT).

Algumas limitações da simulação termodinâmica, contudo, existiram, motivadas basicamente por deficiências nos modelos matemáticos das fases (constantes nas bases de dados utilizadas no trabalho). Elas serão comentadas nas considerações finais.

O FactSage iniciou em 1976 como FACT – Instalação para a Análise da Termodinâmica Química – um projeto de pesquisa conjunta entre a Universidade McGill e École Polytechnique de Montréal (Université de Montréal Campus). Em 1984, o CRCT – Centro de Investigação em Computational Termoquímica / Centro de Recherche en Calcul thermochimique – foi fundado na École Polytechnique de Montréal. A atividade principal do CRCT foi, e continua a ser, a promoção e desenvolvimento do FACT incluindo o software e as bases de dados (ERIKSSON *et al.*, 1990).

Durante a década de 1990 o FACT migra para computadores

peçoais que o executam em um ambiente Windows. Em 2001, há a fusão entre FACT-Win e o ChemSage (do grupo alemão GTT) resultando no FactSage. Desde então o FactSage expandiu-se em um pacote de software e banco de dados termoquímicos totalmente integrado que é usado em todo o mundo, em mais de 800 locais, em universidades, laboratórios governamentais e não-governamentais de investigação e também na indústria (BALE *et al.*, 2016).

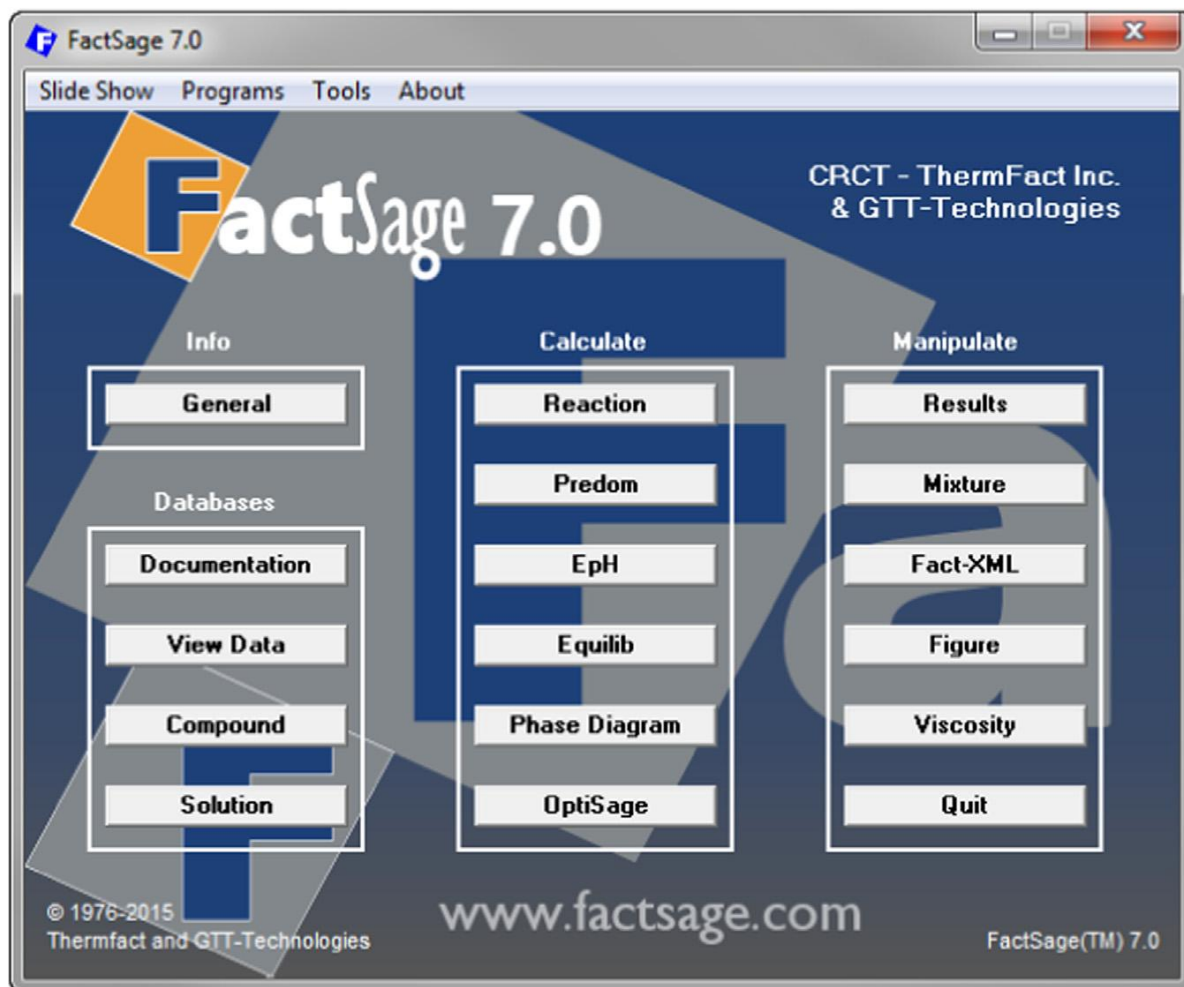
4.2 DESCRIÇÃO DO SOFTWARE

O pacote FACT original foi concebido para simular a termoquímica de processos pirometalúrgicos e traçar diagramas de fase binários clássicos e ternários. Hoje, as aplicações do FactSage incluem hidrometalurgia, eletrometalurgia, a corrosão, a tecnologia de vidro, de combustão, cerâmica, geologia, estudos ambientais, etc., e ele pode calcular e traçar diagramas de fase binários, ternários e multicomponentes com uma ampla variedade de eixos. Quarenta anos atrás, o tempo de resposta usando um computador mainframe para calcular e imprimir resultados termoquímicos era medido em horas. Hoje, usando computadores pessoais, pode-se calcular e(ou) traçar diagramas de fase em questão de segundos. Embora uma compreensão da termodinâmica química seja útil para executar os módulos, não é essencial, para se tornar um usuário, ser um especialista em termodinâmica (BALE *et al.*, 2002).

Com prática e a assistência de extensa documentação, pode-se adquirir uma compreensão prática dos princípios da termoquímica, especialmente como estes se relacionam com equilíbrio de fases complexas. Os artigos 'FactSage Thermochemical Software e Banco de Dados' (2002) e 'FactSage Thermochemical Software e Banco de Dados - Desenvolvimentos recentes' (2009) foram publicados no Jornal CALPHAD (BALE *et al.*, 2009). O leitor que não está familiarizado com o FactSage é encorajado a consultar estas publicações originais para ganhar uma visão mais profundada.

O menu principal do FactSage 7.0 (Figura 13) oferece acesso aos diversos módulos do pacote. Os módulos são agrupados em quatro categorias: 1. Informações, 2. Bases de dados, 3. Calcular e 4. Manipular (resultados) (ERIKSSON *et al.*, 1990).

Figura 13 – FactSage 7.0 - Janela principal (menu inicial)



Fonte: Bale *et al.*, 2016

O módulo 'Geral' dá ao usuário acesso às últimas 'apresentações' de slides (manual), documentação sobre FactSage, Processamento Macro, FactSageTeach, o que há de novo no FactSage 7.0, FAQ – Perguntas frequentes, informações, lista de referências, família FactSage de produtos e serviços, etc. Estes tópicos são atualizados a cada lançamento de FactSage (BALE *et al.*, 2016).

4.3 INFORMAÇÕES SOBRE BASES DE DADOS

Mais importante, o FactSage fornece o acesso às bases de dados de *soluções* (misturas) e bases de dados de *compostos* ou 'substâncias

puras'. As primeiras contêm os valores dos parâmetros otimizados para as fases tipo solução (ou seja, para os seus modelos matemáticos) enquanto que as últimas contêm as propriedades dos compostos estequiométricos obtidos experimentalmente ou de otimizações de diagramas. Elas formam o maior conjunto de dados termodinâmicos para sistemas inorgânicos do mundo.

Durante os últimos anos, a maioria dos bancos de dados foram revisados e atualizados e também foram adicionados alguns novos. Essas modificações de bases de dados serão descritas abaixo.

4.3.1 Bases de dados FACT - FactPS, FToxid, FTsalt, FTmisc

As bases de dados FACT (FT) são o resultado de avaliações / otimizações efetuadas pelos grupos FACT / CRCT em Montreal, Canadá.

FactPS - contém dados de 4777 substâncias puras ou compostos (eram 4538 em 2009). Ela contém dados de compilações padrão, bem como a maior parte dos dados para os compostos que foram avaliados / otimizados para ser termodinamicamente consistentes com as bases de dados de soluções do FACT: FToxid, FTsalt, etc. (BALE *et al.*, 2016).

FToxid - é a base de dados de óxidos FACT para escórias, vidros, minerais, cerâmicas, refractários, etc. Tem sido extensivamente atualizada e contém atualmente dados para 374 óxidos estequiométricos (eram 264) e 87 soluções de óxidos (eram 46). Os dados valem para todos os óxidos puros e soluções de óxido (sólidas e líquidas) formadas entre Al_2O_3 , CaO , FeO , Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 e inclui várias combinações dos óxidos acima com As_2O_3 , B_2O_3 , BaO , CoO , CrO , Cr_2O_3 , Cu_2O , GeO_2 , K_2O , Na_2O , MnO , Mn_2O_3 , NiO , P_2O_5 , PbO , SnO , TiO_2 , Ti_2O_3 , ZnO e ZrO_2 . O banco de dados também inclui dados para o sistema Al_2O_3 - Re_2O_3 , onde $\text{Re} = \text{La}$, Ce , Pr , Nd , Pm , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb e Lu . A fase solução líquido / vidro é chamada FToxid-Slag e inclui soluções diluídas de S, SO_4 , $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}$, CO_3 , F, Cl e I (BALE *et al.*, 2016).

Para sistemas contendo Ca, Mn, Fe, Mg, Al e Si a fase FToxid-Slag cobre toda a extensão do 'óxido-sulfeto', desde o óxido puro até o sulfeto puro. Um desses é o sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaS} (-\text{Al}_2\text{S}_3)$, que é um sistema básico de inclusões em um aço acalmado ao Al seguido por injeção de Ca.

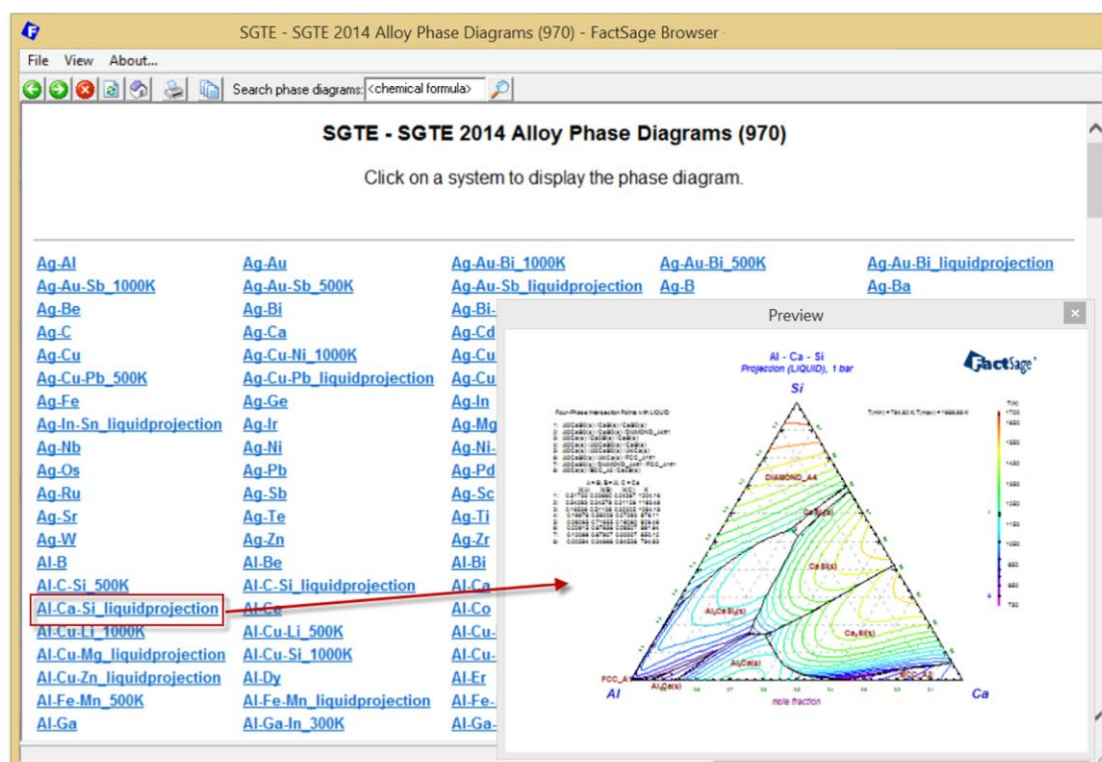
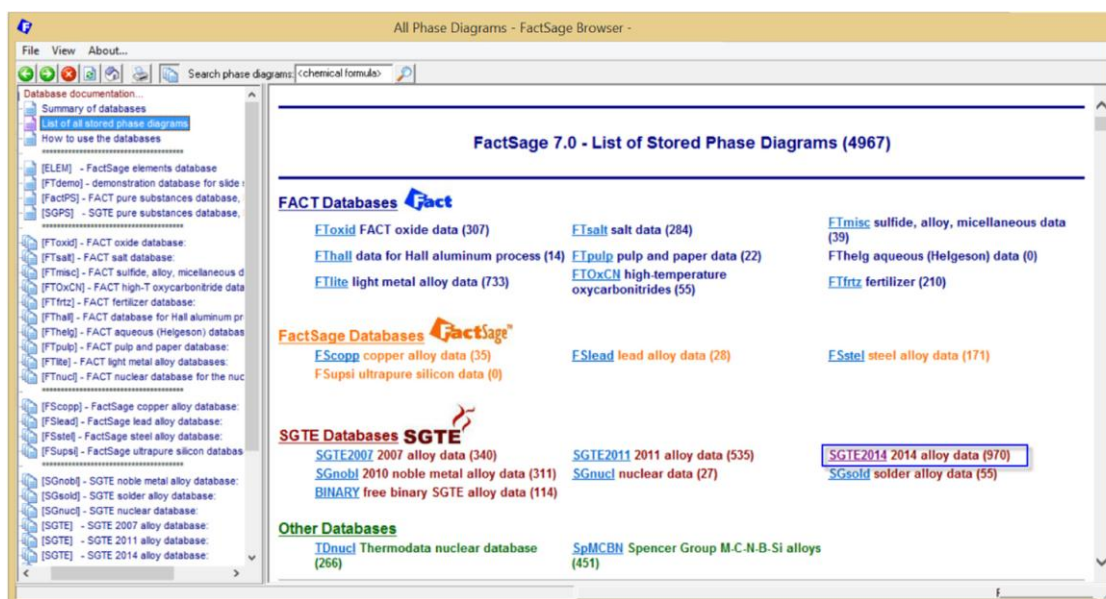
FTmisc - é o banco de dados 'miscelâneo' do FACT para ligas,

etc. Todos os compostos e as soluções da ex-subseção 'metais leves' do FTmisc foram removidos e algumas pequenas alterações foram realizadas. A base de dados inclui as seguintes sistemas: S - Cu - Fe - Mn - Ni - Co - Cr; o sistema de fundição de mate S - Cu - Fe - Mn - Ni - Co - Pb - Zn - As; Fe líquido com solutos diluídos Al, B, Bi, C, Ca, Ce, Co, Cr, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, P, Pb, S, Sb, Si, Te, Ti, V, W, Zn e Zr; Sn líquido com solutos diluídos Al, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, H, Mg, Mo, Na, Ni, O, P, S, Se, Si e Ti; Pb líquido com solutos diluídos Ag, As, Au, Bi, Cu, Fe, Na, S, O, Sb, Sn, Zn; o sistema Hg - Cd - Zn - Te; soluções limitadas: ZnLQ, - CdLQ, - TeLQ, - SbLQ, - SeLQ, etc. (BALE *et al.*, 2016).

4.3.2 Documentação dos bancos de dados

A Documentação abre o navegador FactSage e permite uma manipulação de informações da base de dados, afim de exibir as pré-visualizações de diagrama de fases. A Lista de diagramas de fase armazenados postadas no FactSage foi atualizada e, como exemplo, a Figura 14 lista os diagramas de fase calculados no banco de dados SGTE 2014 e mostra a projecção da superfície liquidus calculada para o sistema: Al - Ca - Si (BALE *et al.*, 2016).

Figura 14 – FactSage 7.0 – Módulo do navegador - lista de diagramas de fase



Fonte: Bale et al., 2016

4.4 USO E INTERAÇÃO

O FactSage oferece uma variedade de métodos que podem interagir com os módulos *durante* os cálculos (processamento de macro), e *após*

os cálculos feitos, através de pós-processamento das tabelas e gráficos resultados dos cálculos de equilíbrio complexos em 'Equilib' e 'Diagrama de Fase' (streams, módulo resultados, Fact-XML).

4.5 CÁLCULO DE DIAGRAMAS DE FASE

Os diagramas são calculadas no módulo 'Diagrama de Fase' e os limites das fases são marcado automaticamente (pode-se adicionar *tie-lines* manualmente – recurso muito usado nesta dissertação). Em alguns casos, o texto pode ser editado e adicionar símbolos usando as características de edição do módulo 'Figura' também é possível.

Tratando-se agora especificamente do caso do chumbo e do seu processo de reciclagem a partir das baterias chumbo-ácido, pode-se dizer que ele apresenta dificuldades intrínsecas, pois o processo se dá por batelada e num forno rotativo. Portanto, (i) não se pode associar uma determinada etapa do processo com um determinado *local* do reator (como seria o caso de um reator contínuo como o alto-forno, onde as reações químicas se dão em pontos conhecidos no forno), e (ii) o tempo também é uma variável. Mesmo assim, a grosso modo, existem regiões onde certas etapas podem ser localizadas – como, por exemplo, a oxidação dos sulfetos se dá na parte superior da carga e a redução dos óxidos na parte inferior. Assim, as figuras da dissertação representam apropriadamente os processos químicos, mantendo uma certa independência das regiões onde eles ocorrem.

Relembrando, a carga do forno se constitui basicamente de chumbo metálico, óxidos e sulfato de chumbo. Adiciona-se à matéria-prima um redutor sólido (carvão antracítico ou coque de petróleo) e ferro metálico (sucata de aço, tipicamente na forma de cavacos). O sódio é adicionado na forma de carbonato de sódio por razões químicas (para se minimizar a geração de SO_2) e de custo.

Os resultados obtidos no presente trabalho serão analisados segundo as etapas já mencionadas no item 3.4.4).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA DE USTULAÇÃO

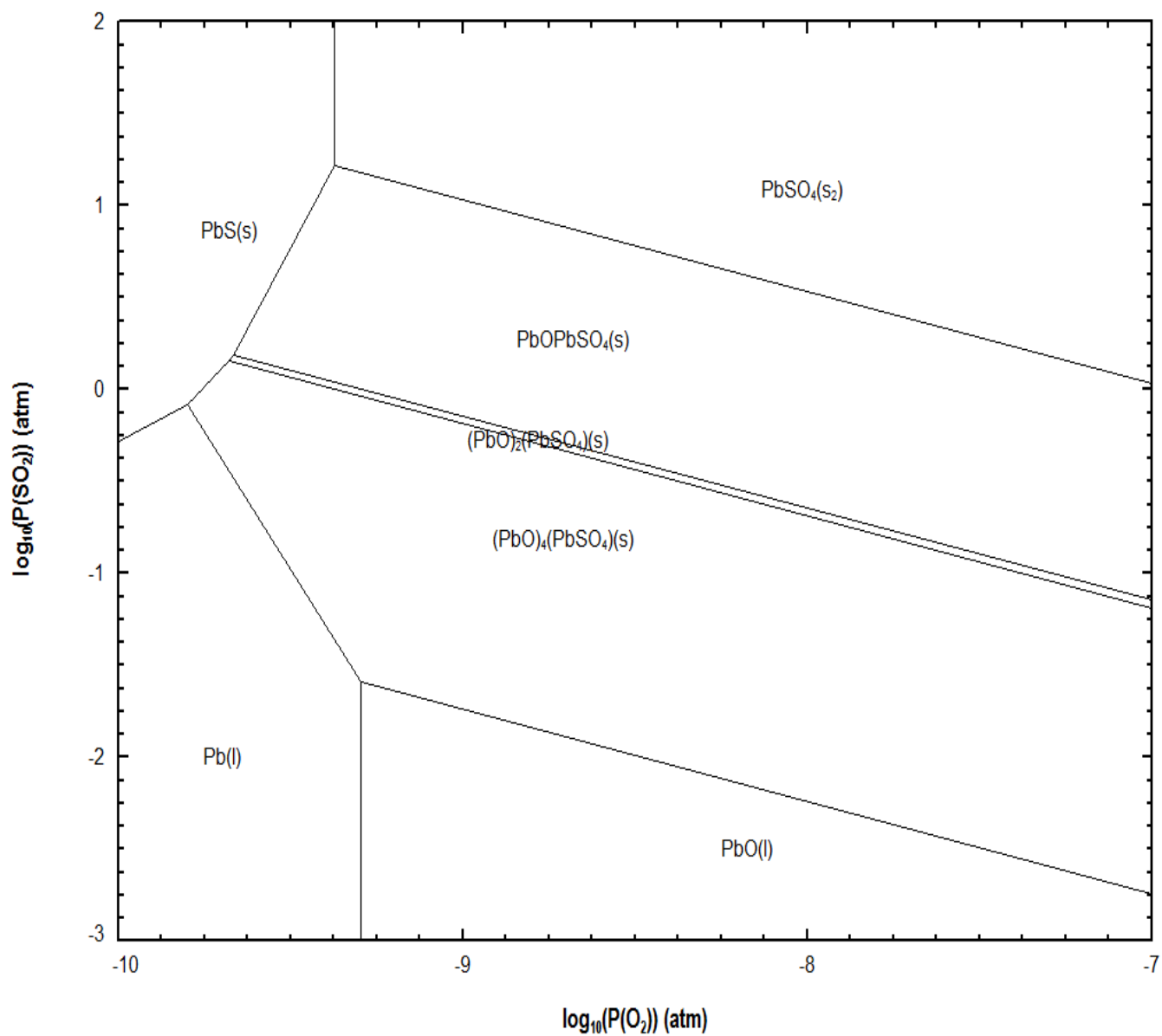
A etapa de ustulação foi descrita de forma simplificada na revisão da literatura com o uso de um diagrama genérico, onde a temperatura não estava definida. Para uma melhor compreensão desta etapa foram calculadas três novas versões daquele diagrama.

O primeiro dos gráficos produzidos com o FactSage mostra a situação do diagrama de áreas de predominância (diagrama de Kellogg) para a temperatura de 890°C. Ela corresponde aproximadamente à figura apresentada no diagrama genérico. A mesma lógica é encontrada aqui; pode-se ver que o sulfato proveniente da bateria sucateada, ao perder gradualmente o enxofre (pela oferta de oxigênio, ou seja, pela ustulação), torna-se gradativamente um óxido. O processo pode ser acompanhado no diagrama como um composto $(\text{PbO})_x(\text{PbSO}_4)$, no qual a proporção de PbO para PbSO_4 , representada pela letra x, aumenta significativamente em direção ao PbO.

Pode-se ver também que é possível reduzir o PbO a chumbo pela eliminação do oxigênio (processo de redução do óxido).

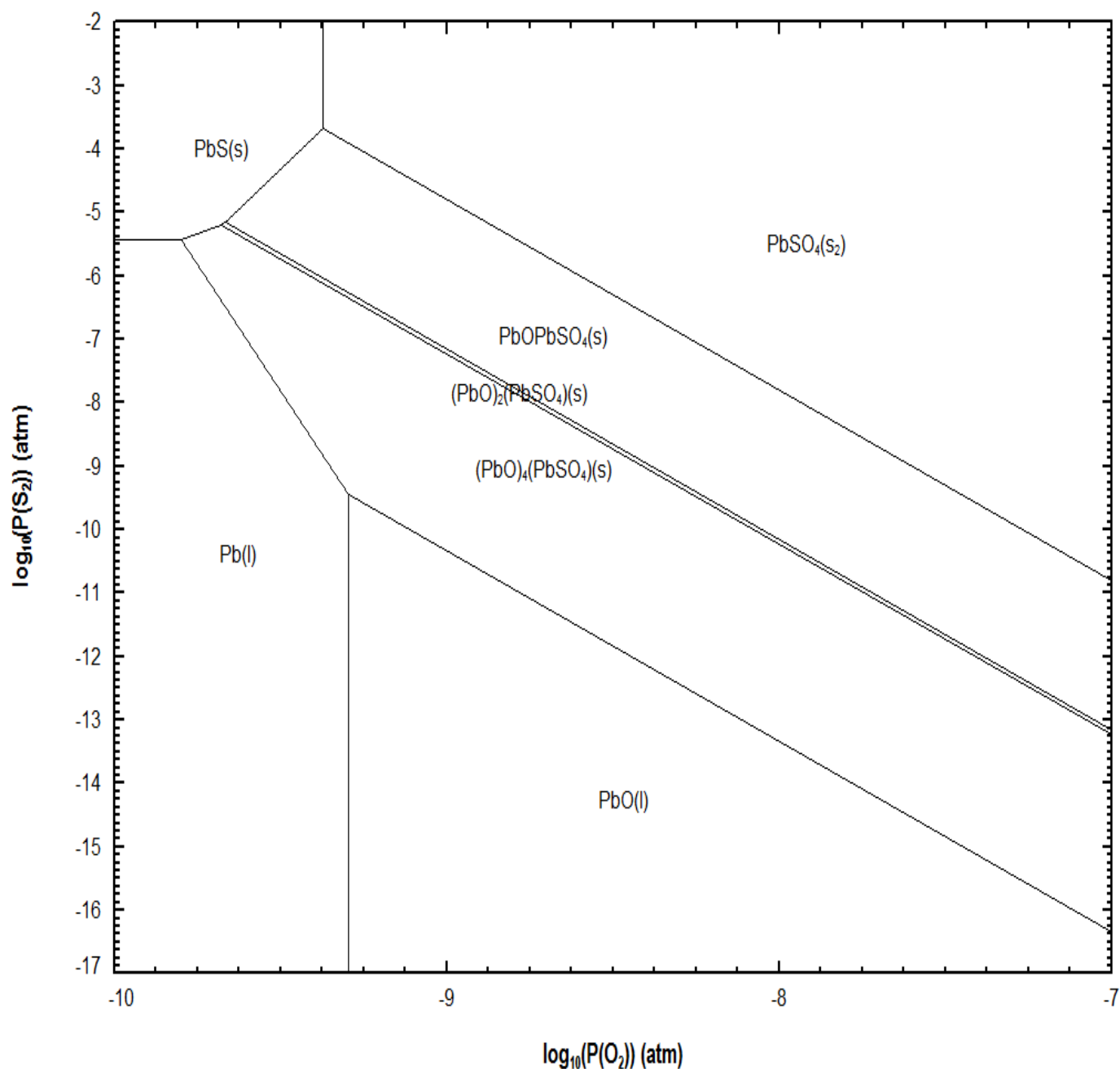
A ustulação se dá numa atmosfera que teoricamente contém os gases O_2 , SO_2 , SO_3 e S_2 . O acompanhamento do processo, no caso da Figura 15, foi feito de modo tradicional, usando-se as pressões parciais de SO_2 e O_2 . Mas também pode-se usar as pressões parciais dos gases S_2 e O_2 . Neste caso, onde o oxigênio se reduz à apenas um dos eixos, Figura 16, fica mais fácil acompanhar a questão de eliminação do enxofre e do oxigênio. As fases no diagrama são as mesmas, pois trata-se apenas de uma representação em função de novos eixos.

Figura 15 – Diagrama de áreas de predominância, sistema Pb-O-S, em função das pressões parciais de SO_2 e O_2 , 890 °C



Fonte: O autor, 2019

Figura 16 – Diagrama de áreas de predominância, sistema Pb-O-S, em função das pressões parciais de S₂ e O₂, 890 °C

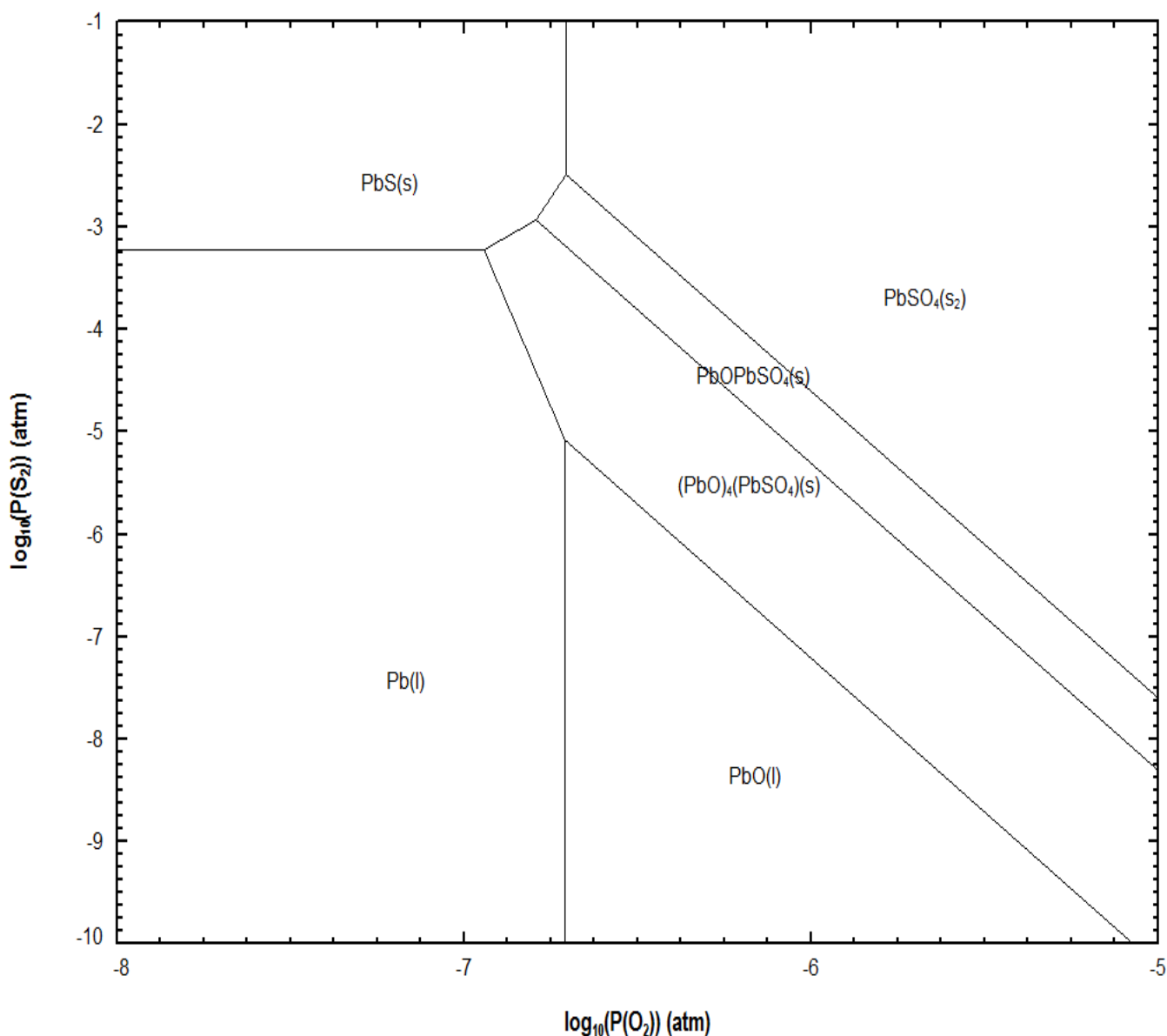


Fonte: O autor, 2019

Como a ustulação (dentro do forno rotativo) se dá em temperaturas mais elevadas, um terceiro diagrama descrevendo o processo foi feito, desta vez na temperatura de 1100 °C, Figura 17. Observa-se que a situação geral é basicamente a mesma. Em comparação com o caso da temperatura à

890 °C, as pressões parciais de enxofre e de oxigênio são um pouco mais elevadas para a estabilização da fase óxido de chumbo líquido (PbO(l)), o que indica um aspecto positivo, pois a manutenção de um nível de oxigênio muito baixo não é tão fácil e também a remoção profunda do enxofre no gás (de modo a dar atmosferas com pressões muito baixas de enxofre) não é necessária. Uma vez o óxido formado, pode-se iniciar a etapa de redução.

Figura 17 – Diagrama de áreas de predominância, sistema Pb-O-S, em função das pressões parciais de S₂ e O₂, 1100 °C



Fonte: O autor, 2019

5.2 ETAPA DE REDUÇÃO

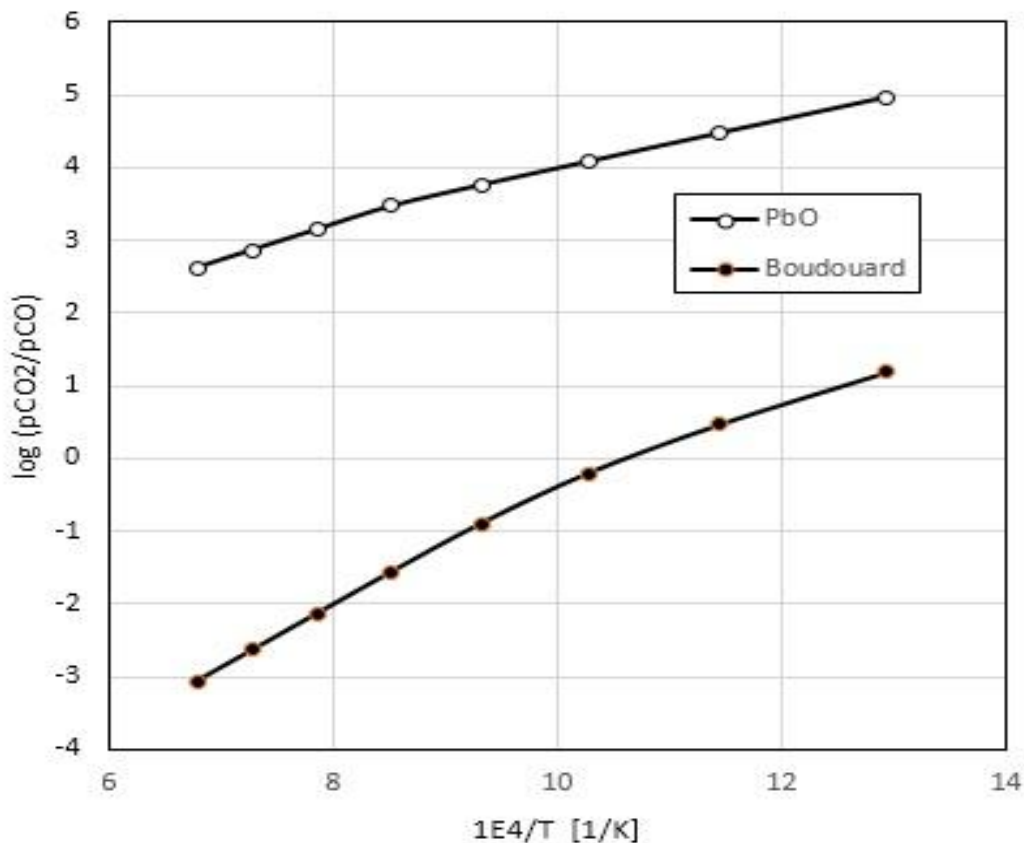
A redução dos óxidos na metalurgia é comumente feita utilizando-se o carbono sólido; a este tipo de redução dá-se o nome de redução carbotérmica. A ideia básica, conforme citado anteriormente, é gerar o gás redutor CO a partir do carbono sólido (presente dentro do forno) e CO₂ por meio da reação de Boudouard (o gás CO₂ provém da combustão do mesmo carbono).

Na indústria da reciclagem do chumbo, o carbono sólido utilizado apresenta-se sob a forma de antracito, coque de petróleo ou até carvão vegetal.

Redutores muito reativos (como o carvão vegetal) são consumidos rapidamente e não resistem o suficiente para alcançar as regiões mais profundas do forno, onde são necessários para a reação de redução. Por isso, na indústria, a preferência é por redutores de baixa reatividade. Por ser mais caro, o antracito pode ser trocado pelo coque de petróleo.

Para esta análise termodinâmica foram determinados os quocientes CO₂/CO em função do inverso da temperatura para a reação de Boudouard, linha com pontos negros, Figura 18.

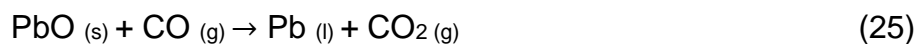
Figura 18 – Logaritmo do quociente $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ na atmosfera, em equilíbrio com o chumbo e o seu óxido; mesmo quociente, em equilíbrio com o redutor sólido, em função da temperatura recíproca



Fonte: O autor, 2019

Pode-se observar, assim, que a composição da atmosfera se enriquece em CO na medida em que a temperatura aumenta (a *temperatura recíproca* diminui).

Quanto ao chumbo, sabe-se que o seu óxido é reduzido pelo CO para chumbo metálico e CO_2 .



verifica-se que a constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K = (p\text{CO}_2 / p\text{CO}) \quad (02)$$

Desse modo, a linha dos quocientes CO_2/CO para o estado de

equilíbrio, em função do inverso da temperatura (para a reação de redução carbotérmica do PbO), pode ser calculada e foi representada na Figura 18. Analisando-se cientificamente esta linha pode-se verificar que acima dela o óxido (além dos gases) é estável, abaixo o chumbo (e gases) é estável. Por fim, *sobre* a linha as três fases: chumbo, óxido e gases são estáveis. Portanto, as atmosferas que são geradas pela reação de Boudouard (em última análise, pelo carbono sólido) são todas redutoras para o óxido de chumbo. Isso se deve ao fato que o chumbo é um metal relativamente 'nobre', facilmente redutível.

A equação de Van't Hoff

$$\frac{d \ln(K)}{d^{1}/T} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \quad (03)$$

também pode ser lida nesse gráfico (para a redução do PbO), pois ele mostra o logaritmo da constante de equilíbrio K , em função da temperatura recíproca (uma pequena diferença entre os logaritmos *decimal* e *neperiano* existe e será negligenciada aqui). A aplicação desta equação nos diz que a inclinação positiva da linha (de equilíbrio CO₂/CO na redução do óxido de chumbo) implica numa variação de entalpia negativa; resumindo, a reação de redução do PbO, além de ser muito favorecida pela nobreza do chumbo, também é *exotérmica* e contribui para o aquecimento da carga, em última análise, para a redução de combustível.

5.3 ETAPA DE SEPARAÇÃO CHUMBO/MATTE

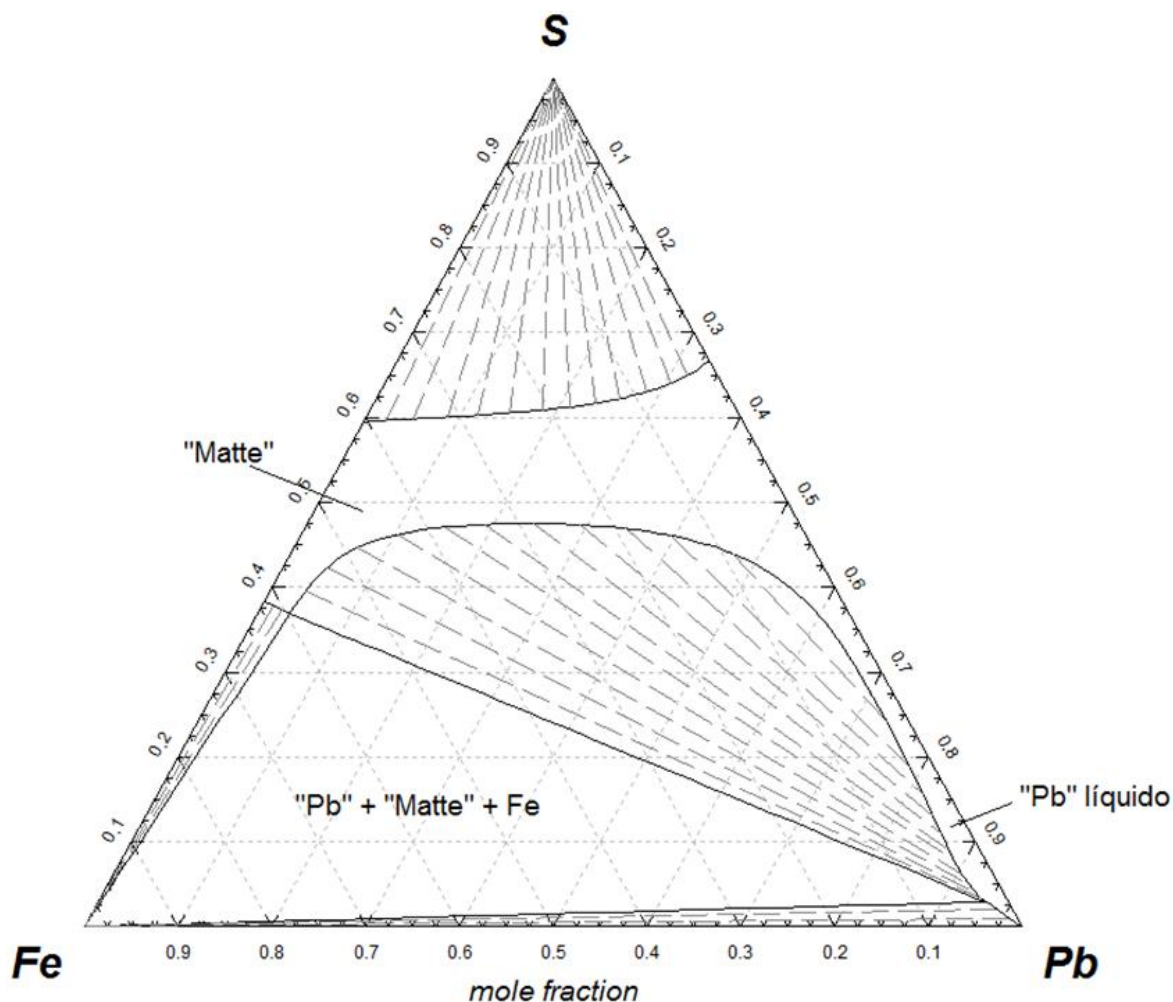
O material proveniente da etapa de redução – pelas condições reinantes na parte inferior do forno rotativo – se constitui basicamente de chumbo líquido (alta densidade) contendo dissolvido enxofre num teor elevado.

A eliminação do enxofre contido no metal se deve à existência de uma 'lacuna de miscibilidade' (*miscibility gap*) no diagrama ternário Pb-S-Fe. A existência desta lacuna, embora fortuita, é muito oportuna, pois sem ela a metalurgia extrativa do chumbo secundário teria que buscar outra forma de eliminação do S. Na metalurgia primária é utilizado um cadinho de fundo resfriado para a descarga do material fundido.

Para se analisar a lacuna de miscibilidade foi traçado o diagrama

isotérmico de fases (corte no sistema Fe-Pb-S) à temperatura de 1200 °C, Figura 19.

Figura 19 – Diagrama de fases $Pb - S - Fe$, canto rico em Pb, 1200°C; tie-lines, conectam as “duas” fases líquidas em equilíbrio (chumbo líquido e matte).



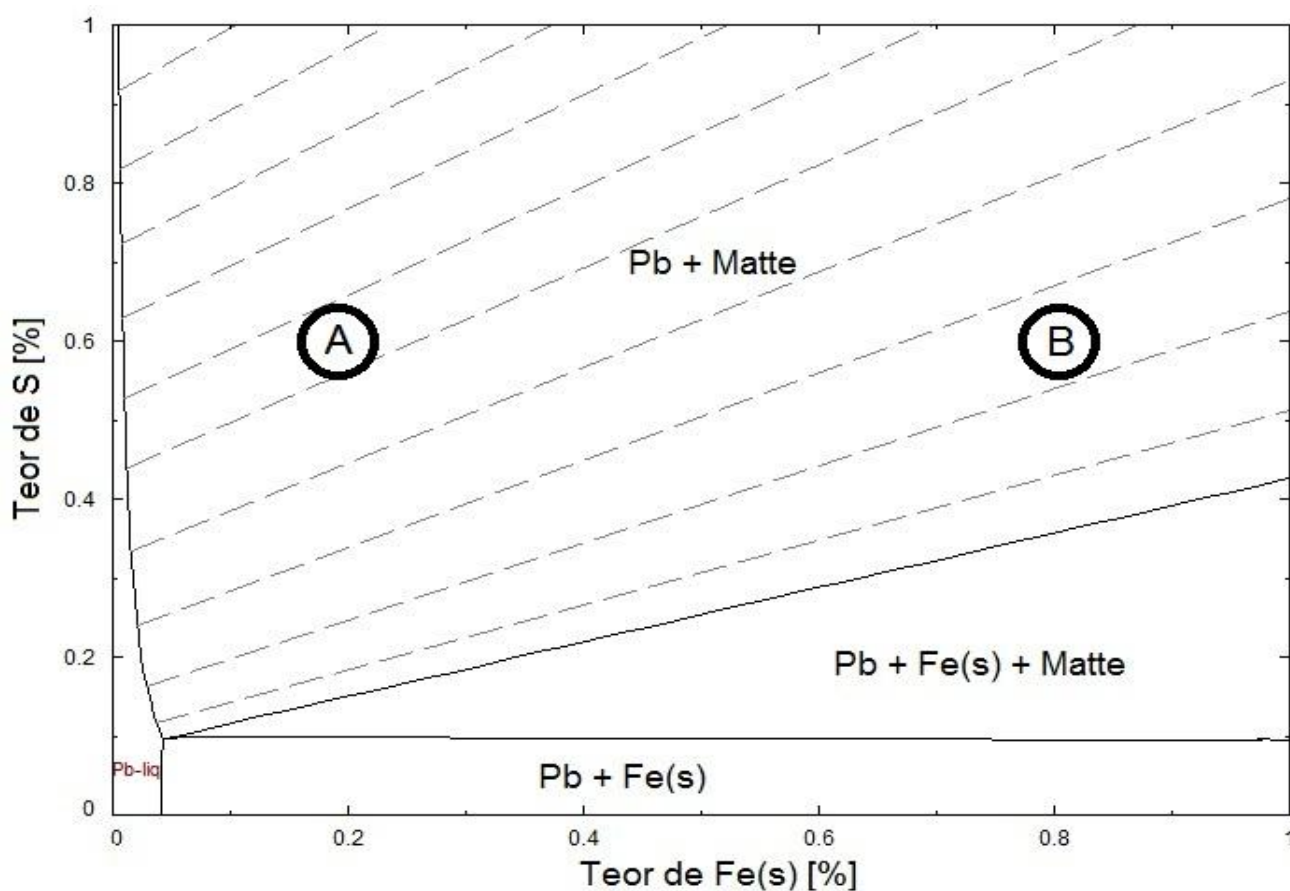
Fonte: O autor, 2019

A partir dessa figura pode-se verificar que a adição de um pouco de ferro (proveniente da sucata) ao sistema Pb-S produz uma *liga* tríplice líquida Pb-S-Fe, porém, se mais ferro for adicionado ao sistema ele provoca uma separação da fase líquida original em outras duas, isto é: um dos líquidos se constitui no ‘chumbo’ (na verdade é uma solução muito rica em chumbo) com baixos teores de S e Fe, que o impurificam, enquanto que o outro coleta estes

elementos, e é chamado de *matte*. Apesar dos nomes, trata-se termodinamicamente da *mesma* fase líquida, porém, com composições distintas. As linhas tracejadas que conectam as composições dos dois líquidos em equilíbrio (linhas de conexão, ou *tie-lines*) são muito importantes neste caso.

Pela sua relevância, esta situação foi recalculada para o ‘canto do Pb’, na mesma temperatura de 1200 °C, Figura 20.

Figura 20 – Diagrama de fases Pb-S-Fe, canto do Pb, 1200 °C, mostrando as linhas de conexão (*tie-lines*) que conectam os dois líquidos em equilíbrio (chumbo líquido e matte) para diferentes composições; para explicações dos pontos **A** e **B** ver texto



Fonte: O autor, 2019

Para se verificar o efeito do teor e do *aumento* do teor do reagente Fe no sistema, mantendo-se um teor de S *constante*, foram feitas simulações termodinâmicas considerando-se duas composições globais: ‘caso **A**’: 0,2% Fe, 0,6% S; ‘Caso **B**’: 0,8% Fe, 0,6% S, restante Pb, ver Figura 22.

Os resultados dessas duas simulações podem ser vistos na Tabela 02.

Tabela 02 – Composições das fases em equilíbrio: chumbo líquido e matte, sistema Pb-S-Fe

Casos	Fase	%Fe	%S	%Pb
Caso A	Chumbo líquido	0,01	0,5	99,5
	Matte	31,0	21,0	48,1
Caso B	Chumbo líquido	0,02	0,2	99,8
	Matte	45,0	24,0	31,4

Fonte: O autor, 2019

Constata-se com a simulação o efeito benéfico de Fe no sistema. Conforme os resultados, a presença desse metal tem a capacidade de abaixar o teor de S presente no chumbo bruto, de 0,6% (*sem* Fe) para 0,5% (com 0,2% de Fe no sistema, ponto **A**). Aumentando-se o teor de ferro, de 0,2% para 0,8% de Fe (ponto **B**), o teor de enxofre cai de 0,5% para 0,2% (uma diminuição de mais da metade no teor de S inicial).

O teor de Fe dissolvido no chumbo líquido, por outro lado, aumenta em 100%, de 0,01% para 0,02%, contudo, os valores absolutos desse elemento dissolvido no Pb líquido são ínfimos, tornando esse fato menos preocupante.

No processo, a matte será descartada (veja etapa da formação da escória). No caso **A** da Figura 20, embora o teor de Pb na matte seja alto, de aproximadamente 50% (grande desperdício de Pb), a proporção desse líquido para o Pb líquido (conforme se pode verificar pela composição do ponto), é pequena (ou seja, a *regra da alavanca*, aplicada na *tie-line* específica, mostra que a massa de matte é diminuta, ou desprezível). Para o ponto B aumenta um pouco a proporção de matte, em compensação, o teor de Pb ‘perdido’ diminui para aproximadamente 30%.

O menor teor de S é obtido com a saturação do banho em Fe. Nesse caso o sistema encontra-se no campo trifásico contendo Fe sólido, matte e chumbo líquido.

5.4 ETAPA DE FORMAÇÃO DA ESCÓRIA

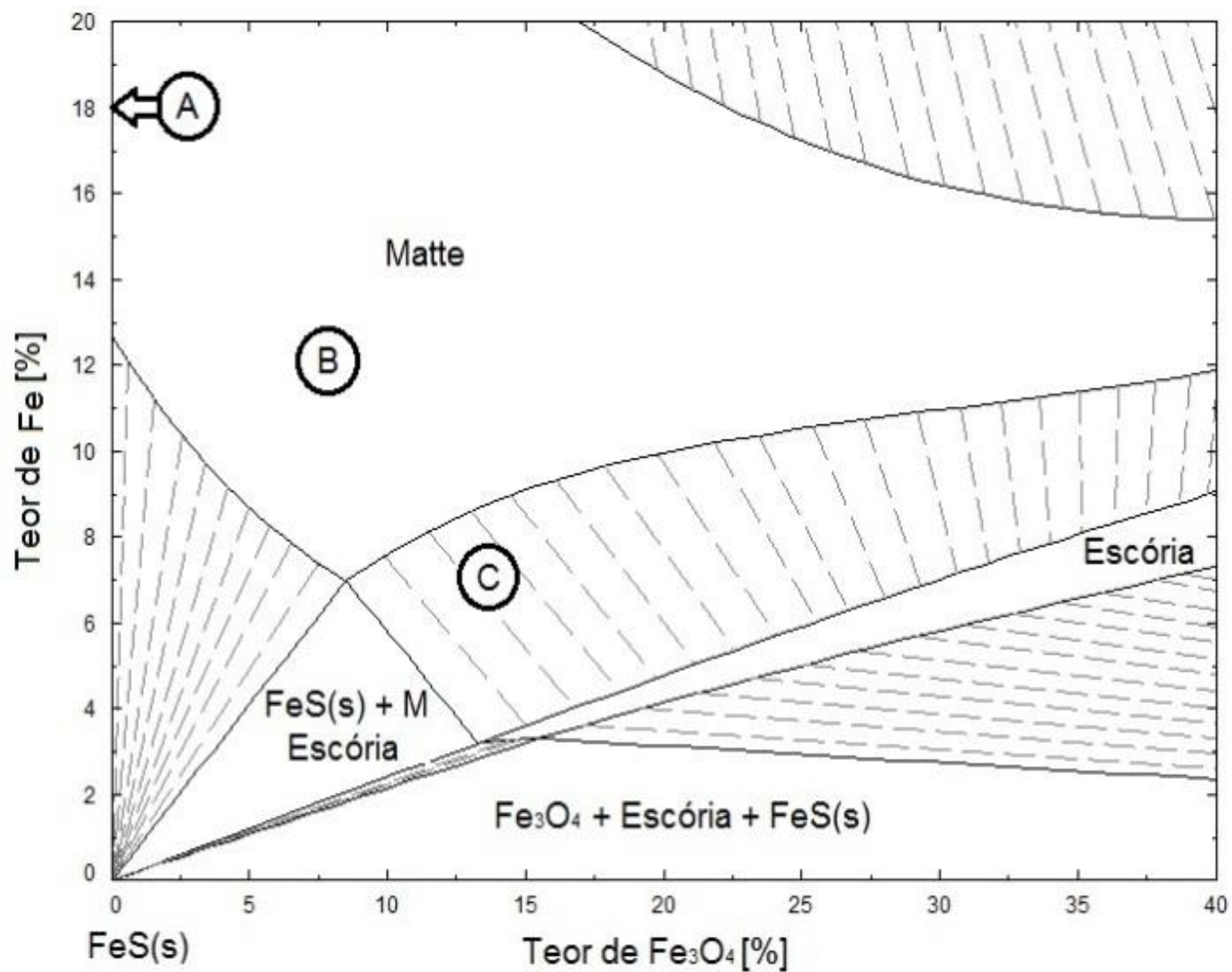
A matte recém-formada na etapa anterior, por causa da elevada densidade do chumbo líquido, flutua sobre ele. Nesta posição, com o movimento rotativo do forno, aumenta a possibilidade dela ficar exposta e entrar em contato com o oxigênio, que será absorvido, vindo a constituir uma parcela importante da sua composição.

À medida que mais oxigênio é ofertado ao sistema atinge-se a saturação de oxigênio na matte e uma nova fase passa a existir no sistema – a escória. As duas fases, portanto, a depender do teor de oxigênio, podem *coexistir*. Com a passagem do tempo, com o consumo do redutor sólido (que deixa de ser fornecido ao sistema) as condições dentro do forno vão se tornando oxidantes. No caso limite, sob condições muito oxidantes, a fase matte desaparece, deixando em seu lugar apenas a fase escória.

O processo de oxidação da matte, com a sua transformação em escória, foi objeto de uma simulação termodinâmica e os resultados podem ser acompanhados no gráfico apresentado na Figura 21 (calculada para temperatura de 1200 °C). Para facilitar o seu entendimento, esta figura apresenta o sistema pseudoternário FeS-Fe-Fe₃O₄, (canto do FeS) localizado dentro do sistema (verdadeiramente) ternário S-Fe-O, Figura 22.

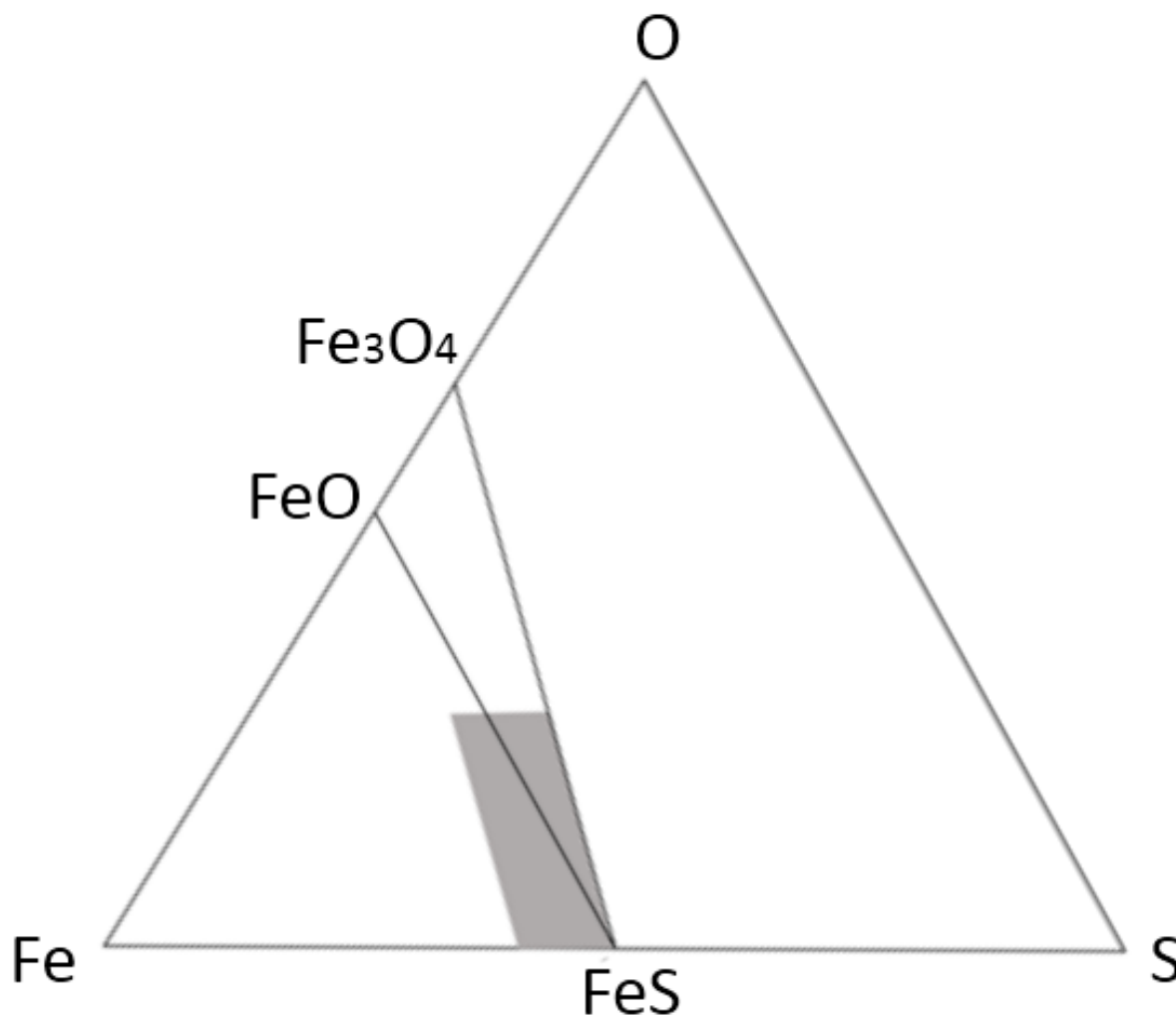
O ponto inicial do processo foi escolhido como sendo a composição ternária 70,1 %Fe, 29,9 %S e 0 % de oxigênio – que corresponde à 18 %Fe e 0 %Fe₃O₄ (ponto A na Figura 21). Adicionando-se um pouco de oxigênio ao sistema, até o nível de 2,15% (Fe e S recuam aos níveis de 68,6 % e 29,3 % respectivamente), atinge-se o ponto B (12 %Fe e 7,8 %Fe₃O₄) – totalmente dentro do campo da fase matte. Continuando-se o processo, até o nível de 3,94 %O, chega-se ao ponto C (7,0 %Fe e 14,3 % Fe₃O₄). Esse ponto localiza-se sobre uma região binária do diagrama de fases, ou seja, mostra a transformação de parte da matte em escória. Há um equilíbrio entre as fases matte e escória; as composições de cada uma delas são definidas pelas tie-lines mostradas na Figura 22.

O final do processo pode se dar nesse ponto, onde a matte e a escória se encontram em equilíbrio. Se este material for descartado como contendo uma ou duas fases não será tão importante tecnicamente.

Figura 21 – Diagrama ternário FeS-Fe-Fe₃O₄, canto rico em FeS, 1200 °C

Fonte: O autor, 2019

Figura 22 – Diagrama esquemático do ternário Fe-S-O mostrando a localização da região mostrada no diagrama da Figura 21



Fonte: O autor, 2019

5.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O CHUMBO E O SÓDIO NA SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

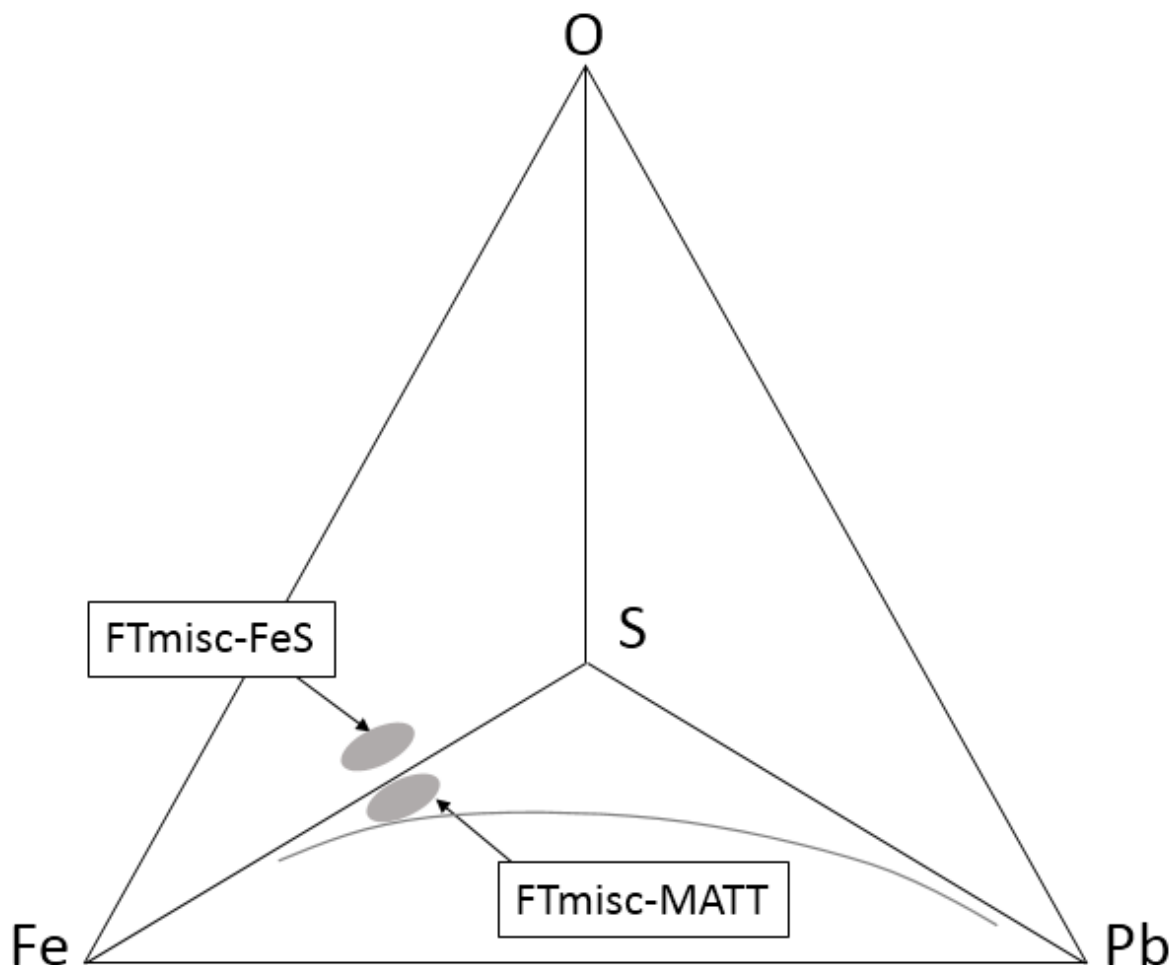
Na simulação do processo de produção de reciclagem do Pb de baterias chumbo-ácido, a maior deficiência termodinâmica encontra-se na descrição da fase matte, que, no mundo físico, possui quatro elementos, Fe-Pb-S-O, na sua composição.

Nas bases de dados disponíveis no FactSage, contudo, não há fases no sistema quaternário Fe-Pb-S-O mas apenas nos ternários Fe-S-Pb e S-

Fe-O, ver Figura 23. Assim, a ‘verdadeira’ fase matte localiza-se no ‘interior’ do sistema quaternário (interior do tetraedro) – e não apenas sobre as suas paredes (sistemas ternários), como se vê na Figura 23: FTmisc-MATT e FTmisc-FeS (nomes técnicos usados no FactSage). Os sistemas ternários usados no seu lugar impõem algumas restrições, como será visto a seguir.

No primeiro sistema ternário, Fe-S-Pb, a matte, representada pela fase MATT dentro da base de dados FTmisc (portanto FTmisc-MATT), não contempla a presença do elemento oxigênio, esse desvio, em parte, pode ser classificado como de menor intensidade, uma vez que as condições reinantes no reator tendem a ser fortemente redutoras durante a separação da fase líquida (Pb-S) em dois líquidos: Pb líquido e matte. Já para o chumbo líquido, a falta do elemento oxigênio provavelmente nunca será um grande problema; para a liga que coleta o Fe e o S (matte), contudo a situação é outra, uma vez que, conforme já foi visto, com a passagem do tempo ela passa a absorver oxigênio provindo da parte superior do forno, resultando na sua transformação em escória.

Figura 23 – Os dois sistemas ternários usados na simulação e a posição das fases representativas da matte



Fonte: O autor, 2019

Para superar essa dificuldade (de oxidação), passou-se para o sistema S-Fe-O. Nesse sistema, a fase matte passa a ser representada pela fase, FeS, da base de dados FTmisc (FTmisc-FeS). Este sistema ternário, por sua vez, também apresenta uma limitação importante: não contém o Pb. Perde-se deste modo a preciosa oportunidade de acompanhar o destino do chumbo que estava contido na matte 'anterior' (FTmisc-MATT). O Pb, ao longo do processo, termina por acompanhar a escória (na transformação da matte em escória) dando-lhe o caráter de resíduo perigoso. Afora esse aspecto, a questão fundamental – que é a dissolução do oxigênio necessário para a transformação

– está plenamente contemplada e foi apresentada na respectiva etapa.

Voltando ao chumbo que estaria contido na matte, pode-se dizer que, com a oxidação da matte no interior e com o posterior resfriamento fora do forno, é presumível supor que parte desse elemento passe à forma química de óxido. Também é possível que ele ainda possa ser encontrado na escória na forma metálica – pela estabilidade assegurada pela elevada nobreza do metal (já salientada anteriormente). Nesse caso, a sua presença na escória seria devida à questões meramente mecânicas: ele pode ficar entranhado na escória, ou na matte que lhe deu origem, pela questão do movimento do forno rotativo.

Muito interessante é a possibilidade de se usar uma das fases ‘escória’ (FToxid-SlagA) do banco de dados FToxid para representar a matte com um grau baixo de oxidação; isto é possível tendo-se em vista que o seu modelamento admite uma boa quantidade de enxofre – além do chumbo, ferro, oxigênio, e, também, do sódio. A importância disso será vista a seguir.

O importante papel que o sódio representa na eliminação do enxofre ficou à margem na parte inicial deste trabalho por causa das limitações impostas pelos sistemas ternários; com base nas disposições recém apresentadas, contudo, este papel poderá ser analisado a seguir.

Conforme foi visto, durante a etapa de redução do óxido de chumbo, o enxofre acaba por se dissolver no metal líquido (tanto o recém formado quanto o decorrente da fusão do metal já presente na sucata) impurificando-o. A presença de Fe provoca, conforme também já visto, a separação do banho líquido em matte e chumbo bruto. A maior parte do enxofre tende a se concentrar na matte, deixando, contudo, um teor não-desprezível de S no chumbo líquido.

Usando-se a fase FToxid-SlagA para representar a matte com composição mais complexa pode-se verificar a influência do Na no processo.

A simulação termodinâmica feita para analisar este caso mostra que, partindo-se de uma quantidade estabelecida de substâncias representativa da carga de um forno rotativo (500 kg Pb, 150 kg PbO₂, 350 kg PbSO₄, 50 kg Fe e 60 kg de C) – ainda sem a presença do sódio – à temperatura de 950 °C, restam no Pb líquido, após a simulação das reações, aproximadamente 6 % do S presente no sistema (o que dá um teor de 0,3 % S no Pb líquido).

O papel do sódio fica claro quando os resultados após a adição

de (50 kg) Na_2CO_3 ao sistema são analisados.

Verifica-se, por meio da simulação, que, dentre outros fatores positivos, o teor de enxofre no chumbo cai para um valor de apenas 0,04 % (Tabela 03). Resta portanto constatado, pela simulação, o efeito (positivo) já aguardado da eliminação do enxofre no chumbo bruto pelo sódio.

Tabela 03 – Ação do sódio na reciclagem do chumbo de baterias tendo em vista a distribuição do S nas diferentes fases: matte, Pb e atmosfera e seu teor na matte e Pb

Enxofre	Fase	Sem Na	Com Na
Distribuição do enxofre no sistema [%]	Gás	1,3	0,2
	Matte	92,2	99,0
	Chumbo	6,5	0,8
Teor de enxofre [%]	No Pb líquido	0,3	0,04
	Na matte	27,0	30,5

Fonte: Presente trabalho

Outro fator interessante é constatar que a fração de S contida na fase gasosa é *reduzida*, de 1,3 a 0,2 % – o que significa que o enxofre presente originalmente no FeSO_4 foi transferido para a matte e *não* para a atmosfera do forno.

6 CONCLUSÕES

Analisando-se o presente trabalho pode-se concluir que:

As questões fundamentais da simulação termodinâmica do processo de produção de chumbo secundário pela reciclagem de baterias chumbo-ácido propostas nesta análise – sem paralelo na literatura – foram resolvidas com sucesso.

O uso de diferentes etapas tornou possível a simulação de cada uma delas levando-se em conta as suas condições e particularidades como, por exemplo, o papel do ferro na eliminação primária do enxofre no chumbo líquido.

Pela simulação foi possível salientar, também, o importante papel do sódio na reciclagem do chumbo das baterias: para o caso simulado no presente trabalho, este metal não só foi capaz de reduzir o teor de enxofre no chumbo líquido à cerca de 1/10 do seu teor inicial, como também proporcionou a sua transferência para a fase matte – ao invés de eliminá-lo como SO_2 . Isto é um fator muito importante quando se analisa o processo da reciclagem do chumbo das baterias, não só sob o ponto da metalurgia extrativa, mas também sob o ponto de vista da proteção do meio ambiente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Refazer simulações do processo usando bancos de dados do sistema quaternário Pb-Fe-O-S;
- Refazer simulações usando um programa de simulação capaz de encadear as distintas *etapas* do processo de reciclagem como por exemplo: SimuSage;
- Realizar simulações com a finalidade de estudar a etapa final de refino do chumbo de bica.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 10004 – Resíduos sólidos - classificação**, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 10005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 10007 – Amostragem de resíduos sólidos**, Rio de Janeiro, 2004.

ANDRADE, Micheli Barbosa de. **Caracterização das escórias provenientes da reciclagem de baterias de chumbo-ácido**. Curitiba: UFPR, 2011. 111 p. (Dissertação de Mestrado). 2011.

ARMAND, M.; TARASCON, J.-M. Building better batteries. **Nature**, n. 451, 652 p. 2008.

ARNOUT, S.; NAGENS, E.; BLANPAIN, B. **Thermodynamics of lead recycling. Proceedings**, European Metallurgical Conference, EMC2011; 2: 363-372.

BALE, C.W.; BELISE, E.; CHARTRAND, P.; DECTEROV, S.A. ERIKSSON, B.; GHERIBI, A.E.; CORTE, B. JUNG, I.H.; KANG, Y.B.; MELANCON, J.; PELTON, A.D.; PETERSON, B.; ROBELIN, C.; SANGSTER, J.; SPENCER, P.; VAN ENDLE, M.A. FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**. V. 54, p. 35-53, 2016.

BALE, C.W.; ERIKSSON, G.; PELTON, A.D. Interpretation and calculation of first-melting projections of phase diagrams. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. V. 67, p. 63-73, 2013.

BALE, C.W.; CHARTRAND, P.; DECTEROV, S.A. ERIKSSON, B.; HACK, K.; MELANCON, J.; PELTON, A.D.; PETERSEN, S. FactSage Thermochemical Software and Databases. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**. V. 26, p. 189-228, 2002.

BALE, C.W.; BELISE, E.; CHARTRAND, P.; DECTEROV, S.A. ERIKSSON, B.; HACK, K.; JUNG, I.H.; KANG, Y.B.; MELANCON, J.; PELTON, A.D.; PETERSON, B.; ROBELIN, C. FactSage thermochemical software and databases, recente developments. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**. V. 33, p. 295-311, 2009.

BASEL CONVENTION. **Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Waste Lead-acid Batteries**. Basel Convention series/SBC No. 2003/9.

BEHRET, H.; BINDER, H.; H. BODE: **Lead-Acid Batteries**, New York: John Wiley & Sons, 1977.

BOCCHI, Nerilso; FERRACIN, Luiz Carlos; BIAGGIO, Sonia Regina. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, [s. l.], v. 11, p. 3–9, 2000.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods and Applications**. Canada: Oxford University Press, 1993.

BROWN, L.; Holme, T. **Química Geral Aplicada à Engenharia**. São Paulo Cengage Learning, 2010.

CARNEIRO, R. L.; MOLINA, J. H. A.; ANTONIASSI, B.; MAGDALENA, A. G.; PINTO, E. M. **Revista Virtual Química**, V. 9, n. 3, p. 889-911, 2017. Data de publicação na Web: 7 de junho de 2017.

CEMPRE. Compromisso empresarial para a reciclagem. **Bateria de chumbo ácido**, 2019. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_bateria_chumbo_acido.php> Acesso em: 06 de jul. 2019.

CETESB. **Resíduos Sólidos Industriais**. São Paulo: ASCETESB, , 1992. 182p.

CHACÓN-SANHUEZ, A. E. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual Paulista, 2007.

CHEN, T. T.; DUTRIZAC, J. E. The mineralogical characterization of lead-acid battery paste. **Hydrometallurgy**, v.40, n.1, p.223-245, 1996.

COMMONS, W. **Pb predom diagram**. 2007 <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pb-predom-diagram.svg>> Acesso em: 20 jul. 2019

COYA, B; MARAÑÓN, E.; SASTRE, B. Ecotoxicity assesment of slag generated in the process of recycling lead from waste batteries. **Resources, Conservation and Recycling**, v.29, n.4, p.291-300, 2000.

DIAS, Diogo Lopes. **Baterias**. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.manualdaquimica.com/fisico-quimica/baterias.htm>>. Acesso em: 06 de jul. 2019.

ERIKSSON, G.; HACK, K.; ChemSage – A computer program for the calculation of complex chemical equilibria. **Metallurgical Transactions B**. V. 21, p. 1013 - 1023, 1990.

ERIKSSON, G.; HACK, K.; PETERSEN, S; ChemApp – A programmable thermodynamic calculation interface, in Werkstoffwoche 96, Symposium 8 Simulation, Modellierung. Ed. J. Hirsch, **DGM Informationsgesellschaft mbH, Hamburger Allee D-60486**. Frankfurt, Germany V. 26, p, 47, 1997.

FORREST, H.; WILSON, J. D. Lead recycling utilizing short rotary furnaces. In: LEAD- ZINC'90. **Minerals, Metals and Materials Soc.** Warrendale, Pennsylvania: T.S. Mackey e R.D. Prengaman (Editores), 1990, p.971-978.

GOMES, G. F. **Redução do Impacto Ambiental da Escória de Obtenção de Chumbo por Via Secundária**, 2006. 146 f. Dissertação de Mestrado - UFRGS, Porto Alegre, 2006.

JOLLY, R.; RHIN, C. The recycling of lead-acid batteries: production of lead and polypropilene. **Resources, Conservation & Recycling**, v.10, n.1, p.137-143, 1994.

KARDEN, E.; SHINN, P.; BOSTOCK, P.; CUNNINGHAM, J.; SCHOULTZ, E.; KOK, D.; Requirements for future automotive, **Revista Virtual Química**. V. 9, n. 3, p. 889-911, 2017.

LAMM, K., Secondary Lead. **Erzmetall**, v. 51, p.438 – 455, 1998.

LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells**. New York: McGraw-Hill Book Co, 1984.

MACHADO, I. P., **Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem de Chumbo**. 2002. 144 f. Dissertação (Mestrado de Engenharia Mecânica) - Unicamp, São Paulo, 2002.

MOSELEY, P. T.; GARCHE, J.; PARKER, C. D.; RAND, D. A. J.; **Valve-regulated lead-acid batteries**. 1a. Ed. New York: Elsevier Science, 2004.

PANTAROTO, Hermano Luis. **Uma análise da utilização do chumbo na produção de baterias e suas implicações ambientais**. 2008. p. 168. Dissertação de Mestrado – INIMEP, Santa Bárbara D'Oeste, 2008.

PAVLOV, D. **Lead-acid batteries: science and technology**. New York: Elsevier Science, 2011.

PINTO, E. M.; **Novos materiais nanoestruturados para aplicações eletroquímicas**. 2010 p. 223. Tese de Doutorado, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2010.

POP, V.; BERGVELD, H. J.; NOTTEN, P. H. L.; REGTIEN, P. P. L. State-of-the-art of battery state-of-charge determination. **Measurement Science and Technology**, 2005.

REGER, D. L.; GOODE, S. R.; BALL, D. W. **Chemistry: principles and practice**. USA: Cengage Learning, 2009.

ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. Academic Press: Tapir, 2004 - 506 p.

SUTTIE, A. B., **Lead Recycling Via Rotary Furnaces**. In: International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1995, edited by P.B. Queneau and R.D. Peterson: The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 329 – 336, 1995.

TICIANELLI, E. A.; **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, São Paulo: EDUSP, 2005.

USEPA. Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Lead and Compounds.EPA-454/R-98-006, 1998.

YANG, D.; Liu, J.; WANG, Q.; YUAN, X.; ZHU, X.; Li, L.; ZHANG, W.; Hu, Y.; SUN, X.; KUMAR, R. V.; Yang, J. A novel ultrafine leady oxide prepared from spent lead pastes for application as cathode of lead acid battery. **Journal of Power Sources**. V. 27, p. 257, 2014.