

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Desenvolvimento de processo de reciclagem hidrometalúrgica de
pasta de bateria chumbo-ácido**

Development of lead-acid battery paste hydrometallurgical recycling process

Deise Menezes Santos

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2022**

Deise Menezes Santos

**Desenvolvimento de processo de reciclagem hidrometalúrgica de
pasta de bateria chumbo-ácido**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química do Centro de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Espírito Santo como
requisito parcial para obtenção do Título de Doutor
em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e caracterização de
materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo
de Freitas

**VITÓRIA
2022**

**Desenvolvimento de processo de reciclagem hidrometalúrgica de pasta de bateria
chumbo-ácido**

Deise Menezes Sant

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em 28/09/2022 por:

Prof.(a) Dr.(a) Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador (a)

Prof.(a) Dr.(a) Cleocir José Dalmaschio
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.(a) Dr.(a) Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.(a) Dr.(a) Denise Rocco Sena
IFES

Prof.(a) Dr.(a) Gilberto Augusto de Oliveira Brito

UFU





DEFESA DE TESE DEISE MENEZES

Data e Hora de Criação: 18/10/2022 às 14:37:20

Documentos que originaram esse envelope:

- ANEXO C DEFESA DE TESE_DEISE.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- ATA DEFESA DE TESE DEISE_CORRIGIDA.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- REGISTRO DE JULGAMENTO DE TESE_DEISE.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: ebf9b71d98d4b28f17a3d554cb4046f0dbfc4e5776a46086145d503cade7c53

[SHA512]: be07c8dac2bec06c5335972f625c4c4d6e010d638b6c10bff43b4fd4948edc70312ea8f38f35ca9a09c24652831c2327477f16bebebdcc803ea25b3fa1f7e0b9

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Marcos Benedito Jose Geraldo De Freitas (marcos.freitas@ufes.br)

Data/Hora: 18/10/2022 - 15:08:18, IP: 200.137.65.103, Geolocalização: [-20.275026, -40.302979]

[SHA256]: 13473741baeb13cc234be4f6e28bea0abf78fb85da838020b45b88cf05d90aa6



ASSINADO - Cleocir Jose Dalmaschio (cleocir.dalmaschio@ufes.br)

Data/Hora: 18/10/2022 - 15:26:20, IP: 200.137.65.102, Geolocalização: [-20.285315, -40.302331]

[SHA256]: 5487d61dfa25dd69e3bfa647fb0cbcc763f730e5c2d33369c746016ec1d4d3



ASSINADO - Josimar Ribeiro (josimar.ribeiro@ufes.br)

Data/Hora: 19/10/2022 - 06:43:44, IP: 200.137.65.107, Geolocalização: [-20.272146, -40.298641]

[SHA256]: 3903a27fff4fc05949cad78755b6435bce62f9ae84656a9e20f990fc6efc04

Josimar Ribeiro



ASSINADO - Denise Rocco de Sena (denisesena@ifes.edu.br)

Data/Hora: 19/10/2022 - 19:19:21, IP: 200.137.75.113

[SHA256]: a0a17e3514f1d3cec93e9beca3f6bea76ab948da6b463aa5bcf90cdc482a5521



ASSINADO - Gilberto Augusto O Brito (gaobrito@gmail.com)

Data/Hora: 20/10/2022 - 10:22:21, IP: 189.41.135.247, Geolocalização: [-18.979225, -49.463296]

[SHA256]: 9e7e37ddd0ca4078c6ee0a2da04e25802875f141f3ff56eddac6c17a35f0d1b3

Histórico de eventos registrados neste envelope

20/10/2022 10:22:21 - Envelope finalizado por gaobrito@gmail.com, IP 189.41.135.247

20/10/2022 10:22:21 - Assinatura realizada por gaobrito@gmail.com, IP 189.41.135.247

20/10/2022 10:21:53 - Envelope visualizado por gaobrito@gmail.com, IP 189.41.135.247

19/10/2022 19:19:21 - Assinatura realizada por denisesena@ifes.edu.br, IP 200.137.75.113

19/10/2022 06:43:44 - Assinatura realizada por josimar.ribeiro@ufes.br, IP 200.137.65.107

19/10/2022 06:43:37 - Envelope visualizado por josimar.ribeiro@ufes.br, IP 200.137.65.107

18/10/2022 15:26:20 - Assinatura realizada por cleocir.dalmaschio@ufes.br, IP 200.137.65.102

18/10/2022 15:25:38 - Envelope visualizado por cleocir.dalmaschio@ufes.br, IP 200.137.65.102

18/10/2022 15:08:18 - Assinatura realizada por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.103

18/10/2022 14:57:08 - Envelope registrado na Blockchain por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.103

18/10/2022 14:57:06 - Envelope encaminhado para assinaturas por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.103

18/10/2022 14:37:23 - Envelope criado por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.103

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

S237d Santos, Deise, 1992-
Desenvolvimento de processo de reciclagem
hidrometalúrgica de pasta de bateria chumbo-ácido / Deise
Santos. - 2022.
157 f. : il.

Orientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas .
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Baterias elétricas. 2. Acumuladores. 3. Chumbo. 4. Ácido
citríco. 5. Ácido acético. 6. Produtos reciclados. I. , Marcos
Benedito José Geraldo de Freitas. II. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Dedico a minha amiga Alexandra, aos meus irmãos Albérico e Fabrício, e a minha querida
mãe Joanita.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Marcos Benedito José Geraldo de Freitas pela orientação e contribuição para a minha formação acadêmica no Doutorado.

Aos Professores Doutores membros da banca de avaliação, Josimar Ribeiro, Denise Rocco de Sena, Gilberto Augusto de Oliveira Brito e Cleocir José Dalmaschio pela paciência e dedicação à docência e ao Professor Doutor Ramachandran Vasant Kumar pela orientação.

Ao Professor Doutor Marcelo Lucas Pereira Machado por ter confiado a mim a Coordenação do projeto de pesquisa NovoPb.

Aos estudantes que colaboraram com a execução dessa pesquisa, Emerson Gonçalves Coelho, Fernando Silva Betim, Francklin Jonas de Paula, Marcone Luiz Rodrigues e Silva, Matheus Silva Zampier Carvalho, Wanderson de Souza e Silva e Yandiará Larissa Neves de Barros.

Aos colegas de trabalho do Polo de Inovação do Ifes, que me acompanharam e me ajudaram durante toda a jornada de trabalho administrativo, técnico e criativo: Anderson Pereira Martins, Daiany Batista de Almeida, Estefano Aparecido Vieira, Paula Cisquini, Ricardo Salvador Boldrini, Thalita Gualberto Soares, Márcio Martins Calil e Victor Gianordoli.

Aos Doutores André Gustavo de Sousa Galdino e Ramon Alves Botelho pela contribuição na execução da pesquisa.

Ao Polo Embrapii IF-ES por promover esse projeto de pesquisa, desenvolvimento e Inovação em parceria com Tudor MG de Baterias, Antares Reciclagem LTDA, *Aurelius Environmental*, *University of Cambridge* e *Innovate UK*.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo da Ufes por prover estrutura para o desenvolvimento de pesquisas do grupo de eletroquímica.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, granulometria a laser, Energia Dispersiva de raios X, pelo custeio de minha participação no *Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition*, em 2018, no Rio de Janeiro, pelo custeio de materiais e equipamentos utilizados.

À *Aurelius Environmental* pelo custeio de minha participação no *Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition*, em Pafos, e no *Brazilian Innovation Showcase*, na embaixada brasileira em Londres, em 2019.

Agradeço em memória do Químico da empresa Tudor M.G. de Baterias, Sydney Eller, pela sabedoria e ensinamentos sobre a produção de baterias chumbo-ácido.

Per ardua surgo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Visão expandida esquemática de uma bateria chumbo-ácido.	23
Figura 2. Produção brasileira de concentrado de chumbo e de metal secundário em toneladas.	25
Figura 3. Ilustração do processo pirometalúrgico de reciclagem de baterias chumbo-ácido. .	25
Figura 4. Esquema de célula a combustível alcalina do tipo H_2 -PbO.	28
Figura 5. Mapa conceitual do processo hidrometalúrgico de reciclagem de baterias chumbo-ácido.	33
Figura 6. Sistema de trituração de baterias (<i>Battery braker</i>) da Baterias Tudor em Governador Valadares-MG.	36
Figura 7. Fluxograma do processo de reciclagem de pasta de chumbo em laboratório.	48
Figura 8. Alíquotas 1 a 10 das amostras lavadas, secas e peneiradas.	58
Figura 9. Processo manual de separação de pasta de chumbo das grades do polo negativo de baterias (cor cinza) na empresa Aurelius Environmental, em Tipton-Reino Unido.	59
Figura 10. Lavagem e filtração de pasta de chumbo n° 4 de separação manual do polo positivo de bateria (cor preta).	59
Figura 11. Distribuição granulométrica das amostras n° 1 a 10.	61
Figura 12. Pb/PbO das empresas, (A) Aurelius, (B) Baterax, (C) Júpiter, (D) Tudor e (E) Eletran.	62
Figura 13. Distribuição granulométrica do Pb/PbO da Tudor.	64
Figura 14. Distribuição granulométrica do Pb/PbO da Baterax.	64
Figura 15. Distribuição granulométrica do Pb/PbO da Eletran.	64
Figura 16. Distribuição granulométrica do Pb/PbO da Júpiter.	64
Figura 17. Distribuição granulométrica do PbO da Êxodo P.A.	65
Figura 18. Padrão de difração de raios X (a) $PbSO_4$ reagente PA, (b) resíduo da dessulfuração com Na_2CO_3 e (c) $BaSO_4$ precipitado.	72
Figura 19. Diagrama para interpretação dos resultados do planejamento fatorial 2^2 dos efeitos do excesso de $NaCO_3$ e tempo de cristalização na determinação de sulfato, os valores dos vértices do plano são as respostas médias dos teores percentuais de sulfato ($\%SO_4$).....	74
Figura 20. Composição das pastas de chumbo determinadas por titulação e gravimetria.	75
Figura 21. Padrão de DRX das pastas de chumbo 1 a 10 e das fases usadas como referência para a identificação e quantificação por análise Rietveld.	77

Figura 22. Fases presentes nas amostras de pastas de chumbo 1 a 10 e quantificadas pela análise Rietveld.....	78
Figura 23. Padrão de difração e fases identificadas na pasta de chumbo nº10.....	79
Figura 24. Padrão de DRX do Pb/PbO das empresas Aurelius, Baterax, Eletran, Júpiter, Tudor.	80
Figura 25. Quantificação das fases de Pb/PbO de empresas.....	80
Figura 26. Síntese de citrato de chumbo a partir de reagentes de pureza analítica e de pasta de chumbo	82
Figura 27. Padrão de DRX do produto da síntese de citrato de chumbo a partir de reagentes de pureza analítica, PbO, PbO ₂ e PbSO ₄ e a partir das amostras de pasta de chumbo nº 1, 2 e 3.....	85
Figura 28. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada da TGA (DTG) do produto da síntese de citrato de chumbo 3.7.	87
Figura 29. Padrão de DRX dos produtos da síntese de citratos de chumbo 3.1 a 3.7 calcinados a 350°C por 3 horas e padrão das fases usadas como referência.	88
Figura 30. Quantificação das fases dos produtos 3.1 a 3.7 calcinados.	89
Figura 31. Novas etapas da síntese de citrato de chumbo a partir de pasta de chumbo.....	89
Figura 32. Padrão de difração de raios X da pasta de chumbo dessulfurada (amostra nº 10) em função da relação estequiométrica 2NaOH:PbSO ₄ de 0,2 a 4,0.....	91
Figura 33. Padrão de DRX do produto da dessulfuração da pasta 10 na equivalência estequiométrica de 2NaOH:1PbSO ₄ (teste 1.0) e padrões de DRX das fases quantificadas. .	92
Figura 34. Quantificação das principais fases identificadas no produto da dessulfuração da pasta com NaOH.	93
Figura 35. Perda de massa percentual da pasta após dessulfuração e rendimento.....	93
Figura 36. Perda de massa das pastas após dessulfuração com NaOH 10 mol/L.	94
Figura 37. Teor das fases identificadas nas pastas 1 a 10 dessulfuradas com NaOH 10 mol/L.	96
Figura 38. Padrões de difração de raios X das amostras dessulfuradas, pastas 1 a 10.....	97
Figura 39. Padrões de difração de raios X da pasta 10 dessulfurada, experimentos de 10.1 a 10.20.....	98
Figura 40. Teor das fases quantificadas na pasta dessulfurada nº 10, experimentos de 10.1 a 10.20.....	99
Figura 41. Composição das pastas dessulfuradas 1 a 10 a partir da análise das imagens de MEV/EDS.....	100

Figura 42. Images de MEV/EDS das pastas dessulfuradas 1 a 6.....	101
Figura 43. Images de MEV/EDS das pastas dessulfuradas 7 a 10.....	102
Figura 44. Experimentos de lixiviação das pastas de chumbo dessulfuradas em solução de ácido acético e água oxigenada e lixívia das pastas 1 a 9, da direita para esquerda na imagem inferior.....	103
Figura 45. Percentual de resíduos sólidos retidos na membrana de filtração das lixívias. ...	105
Figura 46. Teor das fases identificadas nos resíduos da lixiviação das pastas 1 a 10.	105
Figura 47. Padrões de DRX dos resíduos sólidos da lixiviação das pastas dessulfuradas 1 a 10.....	106
Figura 48. Resíduos sólidos retidos na membrana de filtração das lixívias de 1 a 10.	107
Figura 49. Composição dos resíduos de lixiviação 1 a 10 determinada por MEV/EDS.	107
Figura 50. Imagem de MEV/EDS dos resíduos da lixiviação, 1 e 2, da direita para a esquerda.	107
Figura 51. Imagem de MEV/EDS dos resíduos da lixiviação 3 a 8.	108
Figura 52. Imagem de MEV/EDS dos resíduos da lixiviação 9 e 10, da direita para esquerda.	109
Figura 53. Experimentos e produtos da síntese de citrato de chumbo dos testes 1 a 10.	109
Figura 54. Aumento de massa em relação à pasta lixiviada após a síntese de citrato de chumbo.	110
Figura 55. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo teste 10.7 com ácido cítrico Tate&Lyle 50%, relação sólido:líquido 1:50, aumento de 150 e 1000 vezes.	113
Figura 56. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 1, aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	113
Figura 57. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 2, aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	113
Figura 58. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 3, aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	113
Figura 59. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 4, aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	114
Figura 60. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 5, aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	114
Figura 61. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 6, aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	114

Figura 62. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 7, com aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	114
Figura 63. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 8, com aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	115
Figura 64. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 9, com aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	115
Figura 65. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo da pasta 10, com aumento de 150, 500 e 1000 vezes.....	115
Figura 66. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo teste 10.15, com aumento de 150 e 500 vezes.....	115
Figura 67. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo teste 10.17, com aumento de 150 e 500 vezes.....	116
Figura 68. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo teste 10.18, com aumento de 150 e 500 vezes.....	116
Figura 69. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo teste 10.19, com aumento de 150 e 500 vezes.....	116
Figura 70. Imagens de MEV do produto da síntese de citrato de chumbo teste 10.20, com aumento de 150 e 500 vezes.....	117
Figura 71. Padrões de difração de raios X dos produtos da síntese de citrato de chumbo e de citrato de chumbo utilizado como referência ao topo do gráfico.	118
Figura 72. Análise termogravimétrica (TGA) do produto da síntese de citrato de chumbo 1 a 10 em cadinho de alumina no equipamento Netzsch STA 449F3, de 25° até 800°C com velocidade de aquecimento de 5°C/min e atmosfera de gás argônio com fluxo de 60cm ³ /min.	121
Figura 73. Produtos da calcinação de 1 g citrato de chumbo 10 em forno tubular a 350°C por 1 hora, aquecimento de 10°C/min, em 50cm ³ /min de gás N ₂ para a imagem à esquerda e O ₂ para a direita.	122
Figura 74. Exemplos de amostras de Pb/PbO calcinadas e peneiradas a 325 mesh.....	123
Figura 75. Perda de massa do citrato de chumbo após calcinação entre 350 e 400°C em ar.	124
Figura 76. Imagens de MEV do Pb/PbO 1, aumento de 150 e 500 vezes.	125
Figura 77. Imagens de MEV do Pb/PbO 2, aumento de 150 e 500 vezes.	126
Figura 78. Imagens de MEV do Pb/PbO 3, aumento de 150, 500 e 6000 vezes.	126
Figura 79. Imagens de MEV do Pb/PbO 5, aumento de 150 e 500 vezes.	126

Figura 80. Imagens de MEV do Pb/PbO 6, aumento de 150 e 500 vezes.	127
Figura 81. Imagens de MEV do Pb/PbO 7, aumento de 150 e 500 vezes.	127
Figura 82. Imagens de MEV do Pb/PbO 8, aumento de 150 e 500 vezes.	127
Figura 83. Imagens de MEV do Pb/PbO 9, aumento de 150 e 500 vezes	128
Figura 84. Imagens de MEV do Pb/PbO 10, aumento de 150 e 500 vezes.	128
Figura 85. Imagem de MEV e análise de EDS do Pb/PbO reciclado da pasta de chumbo nº10, aumento de 10000 vezes.....	129
Figura 86. Imagem de MEV e análise de EDS do Pb/PbO da Baterax, aumento de 2000 vezes.	129
Figura 87. Imagem de MEV e análise de EDS do Pb/PbO da Júpiter, aumento de 2000 vezes.	129
Figura 88. Imagem de MEV e análise de EDS do Pb/PbO da Eletran, aumento de 2000 vezes.	130
Figura 89. Imagem de MEV e análise de EDS do Pb/PbO da Eletran, aumento de 10000 vezes.	130
Figura 90. Imagem de MEV e análise de EDS do Pb/PbO da Aurelius, aumento de 15000 vezes.	130
Figura 91. Padrões de DRX dos produtos da calcinação de citrato de chumbo (Pb/PbO<325 mesh) e de Pb/PbO das empresas Aurelius e Tudor para comparação ao topo do gráfico. .	132
Figura 92. Teor das fases identificadas em Pb/PbO reciclados das pastas 1 a 10 e testes 10.1.2 a 10.20, <325 mesh.	133
Figura 93. Padrões de DRX dos produtos da calcinação de citrato de chumbo (Pb/PbO>325 mesh).....	134
Figura 94. Teor das fases identificadas em Pb/PbO reciclados das pastas 1 a 10 e testes 10.1.2 a 10.20, >325 mesh.	135
Figura 95. Teor de chumbo total determinado por titulação com sal dissódico de EDTA.	137
Figura 96. Absorção de ácido de Pb/PbO, em mgH ₂ SO ₄ /gPb-PbO.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre os produtos de dois processos de oxidação e cominuição de chumbo metálico.....	26
Tabela 2. Abertura de malha da série de peneiras NBR 248/2003.	38
Tabela 3. Valores do logaritmo da constante de estabilidade dos complexos com EDTA.	40
Tabela 4. Faixa de pH apropriada para a determinação de complexos metal-EDTA.	40
Tabela 5. Relação das amostras de baterias quebradas contendo pasta de chumbo.	58
Tabela 6. Dimensão máxima característica das amostras nº 1 a 10 peneiradas.	62
Tabela 7. Relação de amostras de Pb/PbO recebidas para análise.	63
Tabela 8. Diâmetro médio de partícula, por granulometria laser, de óxido de chumbo de empresas.	63
Tabela 9. Resultados de área superficial, absorção de ácido e de teor de chumbo metálico em amostras de Pb/PbO de diferentes empresas.	65
Tabela 10. Composição química pela análise FRX semiquantitativa de metais nas amostras de pasta de chumbo 1 a 10 e dos Pb/PbO das empresas.	67
Tabela 11. Solubilidade/reatividade de compostos da pasta de chumbo em nítrico, ácido acético e acetato de sódio.	68
Tabela 12. Dados experimentais da determinação de teor de chumbo total em pasta de chumbo por titulação complexométrica com EDTA.	69
Tabela 13. Dados experimentais da determinação de teor de dióxido chumbo total em pasta de chumbo por titulação iodométrica.	70
Tabela 14. Experimentos de determinação de sulfato em PbSO ₄ P.A. 99,9%.	73
Tabela 15. Efeitos do planejamento fatorial 2 ² na determinação de sulfato.	74
Tabela 16. Determinação de teor de sulfato de chumbo total em pasta de chumbo por gravimetria.	76
Tabela 17. Fases identificadas e quantificadas nas amostras de pasta de chumbo.	78
Tabela 18. Fases identificadas e quantificadas nas amostras de óxido de chumbo das empresas.	79
Tabela 19. Testes de produção de citrato de chumbo a partir de reagentes de pureza analítica.	83
Tabela 20. Testes de produção de citrato de chumbo a partir de pasta de chumbo em etapa única.	83

Tabela 21. Dados cristalográficos utilizados para identificação do citrato de chumbo.	84
Tabela 22. Otimização da dessulfuração de 10 g pasta de chumbo n° 10 com NaOH.	90
Tabela 23. Dados experimentais da dessulfuração de pastas de chumbo.....	95
Tabela 24. Dados experimentais da lixiviação das pastas de chumbo dessulfuradas 1 a 10 com ácido acético 98% e água oxigenada 34%, sob agitação por 2 horas, relação sólido/líquido 1:5.	104
Tabela 25. Dados experimentais da precipitação de citrato de chumbo a partir da reação entre soluções de ácido cítrico e de acetato de chumbo.	111
Tabela 26. Massa do produto de síntese de citrato de chumbo antes e depois da calcinação.	124
Tabela 27. Massa percentual de óxido de chumbo reciclado retido na peneira de 325 mesh.	125
Tabela 28. Área superficial específica BET de Pb/PbO, em m ² /g.	138
Tabela 29. Concentração de elementos determinados por ICP-OES em Pb/PbO das empresas brasileiras e nos Pb/PbO reciclados 1 a 5.....	155
Tabela 30. Concentração de elementos determinados por ICP-OES em Pb/PbO em Pb/PbO reciclados.....	156
Tabela 31. Concentração de elementos determinados por ICP-OES em Pb/PbO em Pb/PbO reciclados.....	157

RESUMO

Cerca de 9 milhões de toneladas de chumbo, mais de 80% do consumo mundial, são destinadas anualmente à fabricação de baterias chumbo-ácido. No Brasil, 98% das baterias são recicladas após o uso por indústrias pirometalúrgicas. Apesar do Plano Nacional de Resíduos Sólidos, a principal motivação para o reprocessamento de baterias é econômica. A pirometalurgia do chumbo é responsável pela emissão de mais de 84600 toneladas de CO_2 e mais de 156 toneladas de resíduos tóxicos por ano no Brasil. Em países de primeiro mundo, o desenvolvimento de processos alternativos à pirometalurgia está além de trabalhos acadêmicos. Empresas como *Aqua Metals* e *Engitec* são conhecidas pelos processos hidrometalúrgicos e eletrolíticos de menor impacto ambiental, mas de alto consumo de energia e de reagentes perigosos. Esta tese descreve o desenvolvimento de um novo processo de reciclagem hidrometalúrgica de pasta de baterias chumbo-ácido (PbSO_4 , PbO , PbO_2 e Pb) com uso de ácidos orgânicos como o cítrico e o acético, em temperatura moderada, visando o escalonamento de produção para planta piloto de 1 tonelada de capacidade em Governador Valadares-MG. Inicialmente, o objetivo era escalonar o processo patenteado pela Universidade de Cambridge, pela calcinação de citrato de chumbo a partir da reação da pasta com solução aquosa de ácido cítrico, hidróxido de sódio e água oxigenada em única etapa. Contudo, após 10 testes de reciclagem em laboratório, o produto não se adequou aos parâmetros de pureza, dimensão característica máxima, teor de chumbo livre, absorção de ácido, teor de chumbo total e morfologia. Então, o processo alterado pela inserção de uma etapa de lixiviação com ácido acético reduziu o teor de impurezas no produto, de 12 para 0,01%. A influência da atmosfera de calcinação do citrato de chumbo revelou um resultado impressionante, foi possível obter chumbo metálico como produto principal em atmosfera de gás oxigênio a 350°C . Foram coletadas 10 amostras de baterias destinadas a reciclagem e 5 de óxidos de chumbo de indústrias. Foram realizados 19 testes de reciclagem da pasta que resultaram em 2,5 kg de citrato de chumbo (intermediário) e 1,45 kg de óxido de chumbo (Pb/PbO , produto). Técnicas como difração de raios X (DRX), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram constatar a reprodutibilidade da síntese de citrato de chumbo e de sua morfologia. Os critérios de pureza, teor de chumbo livre, absorção de ácido e teor de chumbo total do Pb/PbO reciclado foram satisfatórios, mas moagem é necessária para ajuste à dimensão característica máxima. A morfologia é distinta daquela preferida pela indústria de montagem de baterias, o produto é composto majoritariamente de óxido de chumbo amarelo

(β -PbO, ortorrômbico), em vez de óxido de chumbo vermelho (α -PbO, tetragonal). Ainda assim, o processo desenvolvido pode reduzir em 95% a geração de resíduos sólidos e fornecer chumbo metálico de alta pureza para o mercado, uma *commodity*, inclusive para as tradicionais indústrias montadoras de baterias.

Palavras-chave: Acetato de chumbo. Óxido de chumbo. Citrato de chumbo.

ABSTRACT

Over 9 million tonnes of lead, more than 80% of global lead consumption, goes into lead-acid batteries production yearly. In Brazil, the smelting industry recycles 98% of batteries. Despite the National Solid Waste Policy, economics is the primary motive for recycling batteries. Pyrometallurgy emits over 84600 tonnes of CO₂ and up to 156 tonnes of toxic waste per year in Brazil. In developed countries, alternative processes to pyrometallurgy are exceeding academic research. Companies such as Aqua Metals and Engitec are known for their hydrometallurgical and electrolytic processes with less environmental impact but high energy consumption and hazardous reagents usage. This thesis describes a new hydrometallurgical recycling process development for lead-acid battery paste (PbSO₄, PbO, PbO₂, and Pb) using organic acids such as citric and acetic at a moderate temperature, aiming at the production scaling for a 1-ton capacity pilot plant in Governador Valadares-MG. Initially, the goal was to scale up the process patented by the University of Cambridge by calcining lead citrate from the reaction between the lead paste and aqueous solution of citric acid, sodium hydroxide, and hydrogen peroxide in a single step. However, after ten laboratory recycling tests, the product did not meet the parameters of purity, maximum characteristic dimension, free lead content, acid absorption, total lead content, and morphology. Then, leaching the paste with acetic acid reduced impurities content in the product from 12 to 0.01%. The influence of lead citrate calcination atmosphere revealed an impressive result, metallic lead as the main product within an oxygen gas atmosphere at 350°C. Lead factories donated ten lead pastes samples and five leady oxides for this research; therefore, nineteen lead pastes recycling tests were performed, which resulted in 2.5 kg of lead citrate (intermediate) and 1.45 kg of leady oxide (Pb/PbO, product). Techniques such as x-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and scanning electronic microscopy allowed verifying lead citrate synthesis and its morphology repeatability. The recycled Pb/PbO meets the purity, acid absorption, free and total lead content criteria, but grinding must fit the maximum characteristic dimension. The recycled leady oxide morphology differs from the battery assembly industry; the product is mainly yellow lead oxide (β-PbO, orthorhombic) instead of red lead oxide (α-PbO, tetragonal). The developed process can reduce solid waste generation by 95% and provide high purity metallic lead to the market (a commodity), including the regular battery assembling industries.

Keywords: Lead acetate. Leady oxide. Lead citrate.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1. A bateria chumbo-ácido	22
1.2. Reciclagem pirometalúrgica	24
1.3. Processo eletrolítico	27
1.4. Processo hidrometalúrgico.....	29
1.5. Procedimento de amostragem utilizado na pesquisa.....	36
1.6. Técnicas de análise utilizadas na pesquisa	37
1.6.1. Análise granulométrica	37
1.6.2. Análise de especiação	38
1.6.3. Complexometria com EDTA para determinação de Pb^{+2}	39
1.6.4. Iodometria para determinação de PbO_2	40
1.6.5. Gravimetria para determinação de sulfato	41
1.6.6. Difração e fluorescência de raios X	42
1.6.7. Microscopia eletrônica de varredura	44
1.6.8. Análise Termogravimétrica.....	45
2. OBJETIVO GERAL	47
2.1. Objetivos específicos	47
2.1.1. Caracterizar pasta de chumbo industrial.....	47
2.1.2. Caracterizar óxido de chumbo das empresas recicladoras de chumbo.....	47
2.1.3. Sintetizar e caracterizar citrato de chumbo.....	47
3. METODOLOGIA	48
3.1. Caracterização	49
3.1.1. Amostragem da pasta de chumbo e do óxido de chumbo das empresas	49
3.1.2. Análise granulométrica	49
3.1.3. Análise de composição e de estrutura cristalina	50
3.1.4. Determinação de chumbo total em pasta de chumbo e em óxido de chumbo.....	50
3.1.5. Determinação de teor de óxido de chumbo IV em pasta de chumbo	51
3.1.6. Determinação de teor de sulfato de chumbo em pasta de chumbo.....	51
3.1.7. Granulometria a <i>laser</i> em óxido de chumbo	52
3.1.8. Absorção de ácido em óxido de chumbo	52
3.1.9. Determinação de chumbo livre em óxido de chumbo	52

3.1.10.	Microscopia eletrônica de varredura.....	53
3.1.11.	Análise Termogravimétrica.....	53
3.1.12.	Área superficial específica Brunauer-Emmett-Teller.....	53
3.1.13.	Análise de Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado 53	
3.2.	Processo de reciclagem.....	54
3.2.1.	Síntese de citrato de chumbo em única etapa.....	54
3.2.2.	Síntese de citrato de chumbo em três etapas.....	55
3.2.2.1.	Dessulfuração.....	55
3.2.2.1.1.	Otimização da dessulfuração da pasta de chumbo com NaOH.....	55
3.2.2.2.	Dessulfuração da pasta de chumbo com NaOH.....	55
3.2.2.3.	Lixiviação.....	56
3.2.2.4.	Precipitação de citrato de chumbo	56
3.2.3.	Calcinação de citrato de chumbo.....	57
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1.	Caracterização da pasta de chumbo e de Pb/PbO industrial.....	58
4.1.1.	Amostragem de pasta de chumbo	58
4.1.2.	Análise granulométrica de pasta de chumbo	60
4.1.3.	Amostragem de óxido de chumbo (Pb/PbO)	62
4.1.4.	Análise granulométrica de Pb/PbO.....	63
4.1.5.	Absorção de ácido e determinação de chumbo livre em Pb/PbO.....	65
4.1.6.	Análise de composição e de estrutura cristalina.....	66
4.1.7.	Análises titulométrica e gravimétrica de pasta de chumbo	67
4.1.8.	Determinação de teor de sulfato de chumbo	71
4.1.9.	Difração de raios X	77
4.2.	Síntese e caracterização de citrato de chumbo em única etapa.....	81
4.3.	Síntese de citrato de chumbo em três etapas.....	90
4.3.1.	Dessulfuração.....	90
4.3.2.	Lixiviação	102
4.3.3.	Precipitação e caracterização de citrato de chumbo	109
4.3.3.1.	Difração de raios X de citrato de chumbo.....	117
4.3.3.2.	Análise termogravimétrica de citrato de chumbo.....	119
4.4.	Calcinação de citrato de chumbo	122
4.5.	Caracterização Pb/PbO reciclado	125

4.5.1.	Difração de raios X de Pb/PbO reciclados.....	130
4.5.2.	Determinação de impurezas e chumbo total.....	136
4.5.3.	Determinação da reatividade	137
5.	CONCLUSÃO	140
6.	REFERÊNCIAS	142
	ANEXO	155

1. INTRODUÇÃO

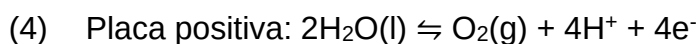
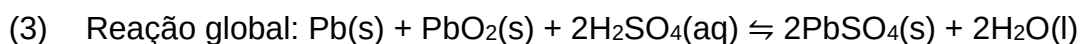
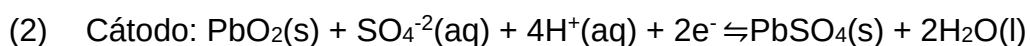
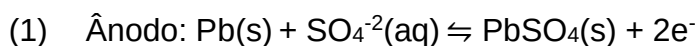
1.1. A bateria chumbo-ácido

O chumbo é um metal que por suas características específicas tem sido largamente utilizado pela humanidade há mais de 9000 anos. Funde-se com facilidade a 327,4°C, é altamente maleável e dúctil, porém tóxico e bioacumulativo. Cerca de 9 milhões de toneladas de chumbo, mais de 80% do consumo mundial, são destinadas anualmente à fabricação de baterias chumbo-ácido¹.

Em 1859, o físico francês Raymond-Louis Gaston Planté estudou a polarização de eletrodos metálicos idênticos (Pb, Ag, Cu, Au, Pt e Al) em ácido sulfúrico². Hoje, Planté é considerado o inventor da bateria chumbo-ácido, apesar dessa bateria diferir significativamente da configuração atual.

Em 1881, Fauré cobriu placas de chumbo com uma mistura de tetróxido de chumbo (Pb₃O₄, zarcão ou óxido de chumbo II, IV) e solução aquosa de ácido sulfúrico para formar uma massa precursora dos eletrodos, semelhante às baterias atuais. O processo conhecido como formação consiste na carga dos eletrodos revestidos com a massa precursora em meio ácido para a obtenção dos materiais ativos porosos: óxido de chumbo IV (PbO₂) no eletrodo positivo e chumbo metálico no eletrodo negativo.

Em 1882, Gladstone e Tribe propuseram a teoria do duplo sulfato². Durante a descarga, Pb e PbO₂ reagem com ácido sulfúrico do eletrólito para formar PbSO₄ em ambos os eletrodos (reações 1 e 2), conforme sentido direto da reação global (3). Na recarga, PbSO₄ é transformado em Pb e PbO₂ no sentido inverso da reação, juntamente com o desprendimento de gás oxigênio (reação 4) e a formação do gás hidrogênio (reação 5):



Em 1886, a bateria chumbo-ácido teve sua produção em escala industrial difundida pelo engenheiro luxemburguês Henri Tudor². É comercializada há mais de um século devido às inúmeras aplicações na indústria automobilística e de telecomunicações; e representam o

sucesso comercial mais longo da história das baterias³. Além do nível avançado de maturidade tecnológica, uma vantagem da bateria chumbo-ácido está na reciclagem, que é o processo de transformação das baterias usadas ou inservíveis, envolvendo a alteração de suas propriedades físico-químicas, com vistas a transformação em insumos destinados à produção de novas pilhas e baterias ou de novos produtos. O chumbo é componente majoritário da bateria e pode ser reciclado inúmeras vezes, com altíssima remoção das impurezas e manutenção das propriedades físico-químicas⁴.

Diferente de outros tipos de baterias, a bateria chumbo-ácido tem somente um metal em sua composição principal, tanto nas grades quanto no material ativo⁵. Os componentes básicos são: grades de ligas de chumbo com Sb, Sn ou Ca; chumbo poroso nas placas negativas; óxido de chumbo IV poroso nas placas positivas; separadores de materiais isolantes entre os eletrodos; solução eletrolítica de ácido sulfúrico; polos de contato elétrico; válvula ou tampa; caixa plástica e aditivos⁶, conforme **Figura 1**.

Figura 1. Visão expandida esquemática de uma bateria chumbo-ácido.



Fonte: Autor, adaptado⁷.

Baterias são classificadas em duas categorias, as primárias que são essencialmente não recarregáveis e as secundárias, que podem ser recarregadas e reutilizadas diversas vezes. A bateria chumbo-ácido é secundária, subclassificada em de arranque, tracionária ou

estacionária⁸. Baterias de arranque são aquelas utilizadas para dar partida a veículos automotivos à combustão, enquanto as tracionárias são para tração de veículos elétricos e as estacionárias são fonte de armazenamento no caso de falha da principal fonte de energia. Baterias chumbo-ácido ainda podem ser classificadas quanto ao *design*: de placas planas ou tubulares; de eletrólito inundado (ventiladas) ou de eletrólito imobilizado (seladas do tipo VRLA- *Valve regulated lead-acid*); e, ainda quanto à liga da grade, de chumbo-antimônio ou de chumbo-cálcio⁹.

Baterias estão sujeitas à falha de funcionamento por causas grosseiras, como defeitos de produção e uso inadequado ou por processos que ocorrem naturalmente até o fim da sua vida útil, quando a capacidade de acúmulo de carga é menor que 20% da capacidade nominal. Os modos de falha dependem das condições de uso e são causados principalmente por perda de água; superaquecimento; presença de contaminantes; corrosão das grades; degradação do material ativo e dos separadores; efeito livre de antimônio e sulfatação da placa⁹.

A sulfatação decorre de muitos ciclos de carga e descarga, em que grandes cristais de PbSO_4 bloqueiam os microporos dos eletrodos, inibindo a difusão do eletrólito e impedindo a formação reversível de Pb e PbO_2 ¹⁰. Com a sobrecarga, ocorrem a corrosão da grade de chumbo e evolução de oxigênio no eletrodo positivo que causam o desprendimento de material ativo do eletrodo e perda de água. A presença de contaminantes no eletrólito como Sb, Co, Ni, Te, Mn, Mo, Bi, V, Al, Ce, Cu, Li, Ba, Zn, Sn, Hg, P, Cd, Cl, Ag aumentam a taxa de eletrólise da água, que conseqüentemente aumenta a concentração do eletrólito e a sulfatação das placas².

Quando a bateria se torna exaurida e não é mais capaz de sustentar uma corrente de descarga, deve ser corretamente destinada a uma unidade de recuperação e reciclagem, de acordo com o sistema de logística reversa de pilhas e baterias instituído pela Resolução CONAMA nº 401/2008.

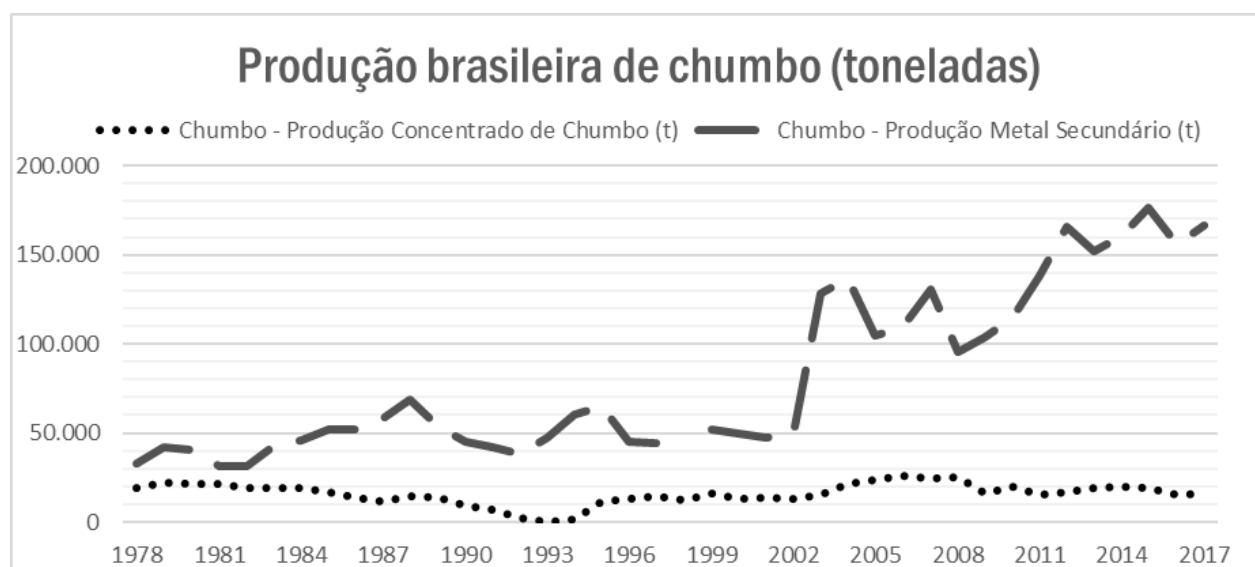
1.2. Reciclagem pirometalúrgica

A reserva brasileira de chumbo (595 kt) alcança apenas 0,7% da reserva global. Toda a produção do concentrado de chumbo é exportada, pois o país não tem a etapa de refino do chumbo primário, por causa do impacto ambiental causado pela etapa de metalurgia e do baixo teor de chumbo no minério concentrado. No Brasil, ou o chumbo é metal secundário oriundo da reciclagem de materiais usados, ou é importado já refinado¹¹.

Cerca de 98% das baterias chumbo-ácido são recicladas pelo processo pirometalúrgico no Brasil, o que causa aumento da demanda tanto pelo chumbo refinado quanto pela sucata^{3,12}.

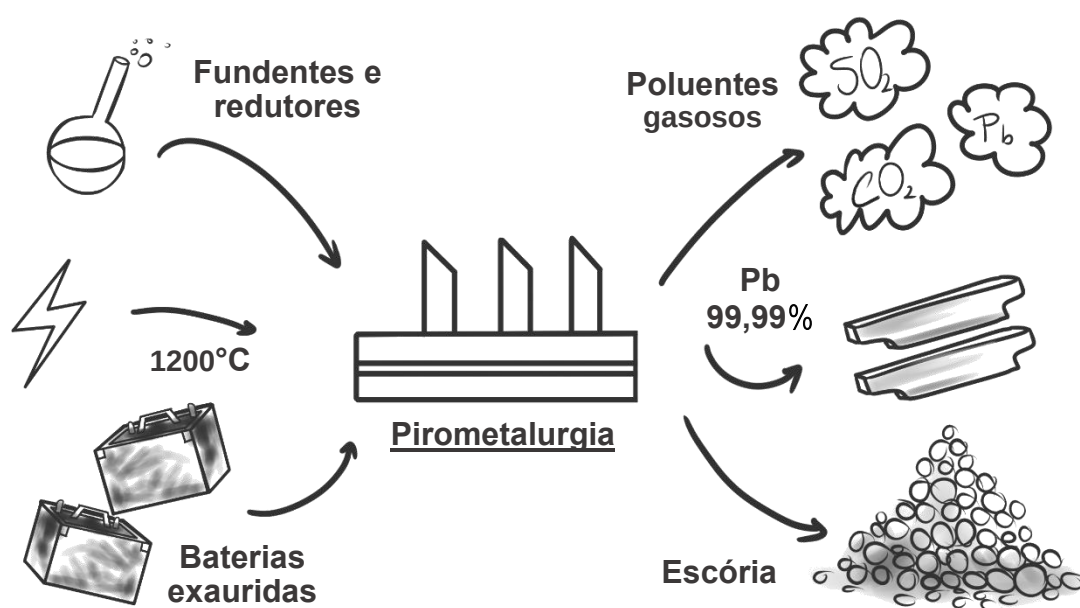
Baterias novas podem ser importadas e exportadas, mas a importação de baterias usadas para reciclagem foi vedada pela Convenção de Basileia para o controle dos movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e sua disposição¹³. A produção de chumbo secundário brasileiro (**Figura 2**), pelo processo pirometalúrgico (**Figura 3**), chegou a ocupar 92% da produção no ano de 2016, praticamente toda a capacidade industrial instalada, que corresponde a 170 mil toneladas¹⁴.

Figura 2. Produção brasileira de concentrado de chumbo e de metal secundário em toneladas.



Fonte: Autor, com as informações de Mineral data, Centro de Tecnologia Mineral^{15,16}.

Figura 3. Ilustração do processo pirometalúrgico de reciclagem de baterias chumbo-ácido.



Fonte: Autor.

O processo pirometalúrgico de reciclagem de baterias chumbo-ácido é poluente e de alto consumo de energia¹⁷. Conforme ilustra a **Figura 3**, nas indústrias recicladoras de chumbo, o lingote de chumbo metálico de alta pureza (>99,9%) é obtido após o aquecimento de uma mistura de baterias quebradas com fundentes e agentes redutores a 1200°C, mediante separação prévia do eletrólito e plásticos. Nesse processo, gases tóxicos são emitidos para a atmosfera e resíduos sólidos são gerados¹⁸.

As indústrias montadoras de baterias, por sua vez, utilizam o chumbo puro para a fabricação das ligas das grades e promovem a oxidação do lingote de chumbo pelos tradicionais processos Barton ou Shimadzu (moinho de bolas) para obtenção do precursor do material ativo da bateria reciclada. O processo Barton envolve o bombeamento e pulverização de chumbo fundido para oxidação pelo ar e umidade em um reator rotatório a 470°C. O Pb/PbO (pó de chumbo) resultante desta etapa adequadamente classificado por tamanho médio de partícula entre 2 e 3 mm é uma mistura sólida fina entre 12-28% de chumbo metálico e polimorfos do óxido de chumbo II, α -PbO e β -PbO, óxido de chumbo tetragonal e ortorrômbico, respectivamente, em proporção de 96-4%¹⁹. No processo Shimadzu ou moinho de bolas, o chumbo metálico é a própria bola do moinho, que ao rotacionar causa um processo mecanoquímico de oxidação parcial do chumbo (65-75%) pelo atrito entre as bolas metálicas e as paredes do moinho. Além da cominuição do produto (Pb/PbO) em tamanho entre 3 e 4 mm, a oxidação exotérmica do chumbo a 180°C é preferencial para a formação da fase tetragonal de óxido de chumbo II, α -PbO, de cor vermelha alaranjada².

O pó de chumbo é misturado com ácido sulfúrico, água e aditivos para empastamento das grades, posterior cura e formação do material ativo, PbO₂ e Pb porosos. A etapa de empastamento é influenciada pela origem do óxido, cujas características dos produtos obtidos pelos processos Barton e Shimadzu² são comparadas na **Tabela 1**:

Tabela 1. Comparação entre os produtos de dois processos de oxidação e cominuição de chumbo metálico.

Características	Barton	Shimadzu
Diâmetro médio (mm)	3-4	2-3
Chumbo livre	12-28	15-30
Absorção de ácido (mg H ₂ SO ₄ /g)	130-210	180-240
Consumo de energia (kWh t ⁻¹)	<100	100-300

No Brasil, o consumo de energia devido a reciclagem de chumbo aproxima-se de 140 GWh/ano, equivalente à capacidade energética de 46687 aerogeradores de 3 MW. Cerca de 84600 toneladas de CO₂ e 156 toneladas de poluentes tóxicos são emitidos a cada ano pelo

processamento de baterias chumbo-ácido no país²⁰. Apesar do processo pirometalúrgico ser eficaz na produção de metal de alta pureza e estar adequado à norma ambiental estabelecida, o chumbo é apontado como uma das piores fontes de poluição em países em desenvolvimento¹⁷. Diversos estudos revelaram altos níveis de contaminação por chumbo no Brasil, especialmente de solos próximos às indústrias pirometalúrgicas recicladoras de baterias em Porto Alegre, Santo Amaro, Salvador e São Paulo^{21,22}. Os efeitos relatados pela contaminação por chumbo em humanos foram danos graves ao sistema nervoso, à pele e ao sistema respiratório, sobretudo em crianças, que são as mais vulneráveis a este tipo de poluição, pois as consequências ao desenvolvimento físico e neurológico podem ser permanentes^{23,24}.

Diante deste cenário, as instalações de novas unidades de processamento de baterias chumbo-ácido foram restringidas no país, e hoje a reciclagem sustentável é objeto de diversas pesquisas no país e no mundo, tanto para a melhoria do processo atual²⁵ quanto o estudo de novas rotas¹⁸. Na tentativa de reduzir a emissão de óxidos de enxofre em planta pirometalúrgica, resíduos contendo ferro ou zinco foram adicionados como agentes fixantes de enxofre à pasta de chumbo, que é o material ativo de baterias inservíveis destinadas à reciclagem^{26,27}. Em testes de bancada, a recuperação máxima de chumbo metálico e enxofre alcançou 93,5 e 97,7%, respectivamente. A adição de ferro à pasta reduziu o PbSO_4 à PbS , que em seguida fixou o enxofre como FeS na escória. Apesar da considerável redução de emissão de poluentes gasosos no teste de bancada, o processo ainda geraria escória contendo chumbo.

A predição da rede neural artificial de Li e colaboradores²⁸ revelou que mesmo em condições otimizadas de temperatura, quantidade de dessulfurantes, fluxantes e agentes redutores (ferro, carbonato de sódio, óxido de cálcio e coque), a emissão de poluentes gasosos e geração de resíduos sólidos não podem ser completamente eliminados na pirometalurgia do chumbo, o que torna a sustentabilidade na indústria de reciclagem um árduo desafio técnico e econômico.

1.3. Processo eletrolítico

Os processos hidrometalúrgico^{29–31} e eletrolítico³² emergiram como uma alternativa ao processo pirometalúrgico^{4,33}. O processo eletrolítico geralmente consiste na dissolução do chumbo por ácidos inorgânicos fortes, tais como ácido clorídrico (HCl), hidrogenotetrafluoroborato (H_2BF_4) e ácido hexafluorosilísico (H_2SiF_6), para recuperação do

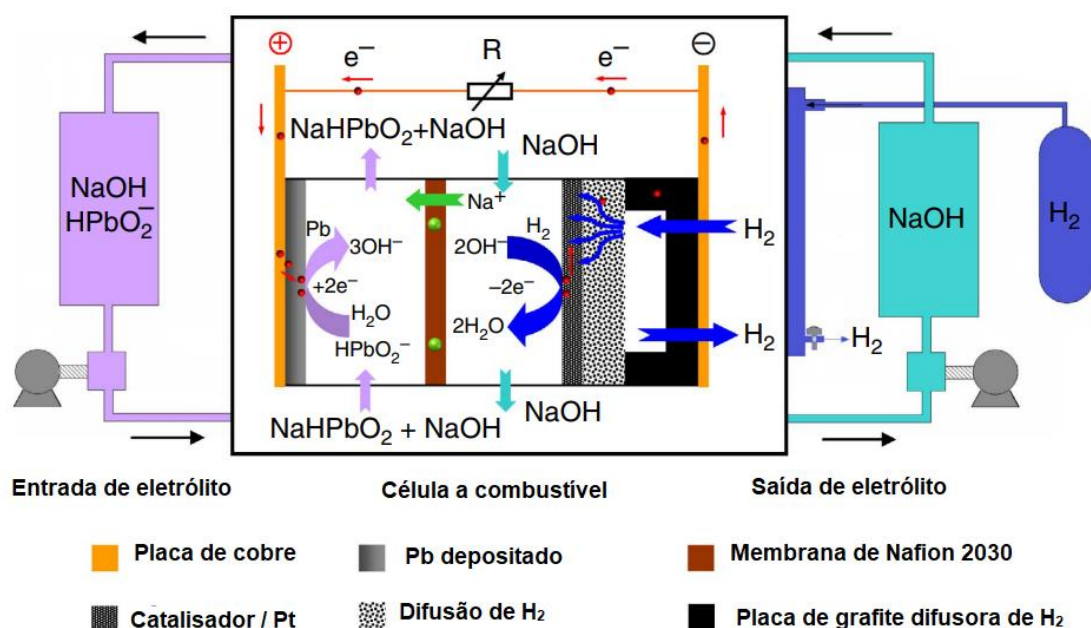
metal por eletrodeposição em células galvanostáticas³².

O chumbo eletrolítico é de altíssima pureza (>99,999%), mas requer tratamento, ou pelo tradicional processo de Barton ou por moinhos de bolas (processo Shimadzu), para produção de pó de chumbo precursor do material ativo (Pb/PbO), tal qual na pirometalurgia⁴. Ademais, consome muita energia (2-12 kWh por kg de chumbo) e gera poluentes. Independente dos reagentes envolvidos, certas condições são indispensáveis à reciclagem: dessulfuração do PbSO₄, redução de PbO₂, remoção das impurezas e adequação do produto à aplicação em novas baterias.

A Célula a combustível do tipo H₂-PbO (**Figura 4**) com membrana de nafion 2030 íon seletivas para água e íon sódio, impermeável à passagem de hidroxila e plumbito (HPbO₂⁻), é uma proposta da rota eletrolítica para a reciclagem de baterias³⁴. O funcionamento da célula depende da completa transformação dos compostos de chumbo da bateria em plumbitos solúveis em meio alcalino, conforme reações:

- (6) Ânodo: $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$
- (7) Dissolução: $\text{PbO}(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HPbO}_2^-(\text{aq})$
- (8) Cátodo: $\text{HPbO}_2^- + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$
- (9) Reação global: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{PbO}(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

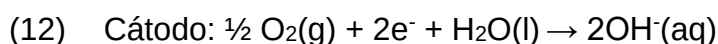
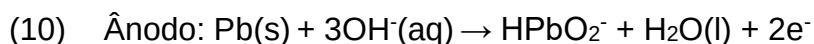
Figura 4. Esquema de célula a combustível alcalina do tipo H₂-PbO.



Fonte: Autor, adaptado de Junqing Pan e colaboradores³⁴.

Conforme **Figura 4**, nenhum poluente gasoso foi emitido. A dissolução alcalina total da pasta de chumbo (material ativo da bateria usada) foi realizada após a dessulfuração do PbSO_4 com NaOH 10% em massa; a redução do PbO_2 por NaSbO_3 e a remoção das impurezas pela recristalização do PbO em meio alcalino. O chumbo obtido foi de altíssima pureza, 99,9992%.

A Célula a combustível do tipo Pb-O_2^{35} , por sua vez, obtém PbO como produto:



Apesar de ambas as células solucionarem a problemática da poluição gasosa na reciclagem, o alto custo da membrana e do catalisador são empecilhos para a comercialização massiva de células a combustível em geral. Ademais, o PbO advindo da célula a combustível não tem teor de chumbo metálico livre e precisa ser misturado com o pó de chumbo reciclado pelo processo tradicional (moinho de bolas), ou seja, não está prontamente adequado à atual produção de baterias.

1.4. Processo hidrometalúrgico

A hidrometalurgia é a parte da metalurgia cuja principal etapa de extração do metal ocorre em meio aquoso por meio da lixiviação³⁶, ou seja, pela dissolução seletiva do metal ou metais de interesse do sólido em contato com uma fase aquosa. São fatores decisivos para a escolha do lixiviante: custo e disponibilidade, ação corrosiva, seletividade, facilidade de regeneração, toxicidade e purificação da lixívia³⁶.

Entende-se como sustentabilidade a capacidade de garantir as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazer suas próprias necessidades³⁷. Na busca pela sustentabilidade, regulamentações mais restritivas de alguns países desenvolvidos forçaram a indústria reduzir a emissão de gases poluentes pela reciclagem de baterias chumbo-ácido. A principal estratégia industrial adotada foi a dessulfuração ou lixiviação da pasta de chumbo em alguma etapa anterior à fundição³⁸. Contudo, a eliminação dessa etapa de alto consumo energético e a industrialização de um processo inteiramente hidrometalúrgico, sobretudo sustentável, ainda não é factível.

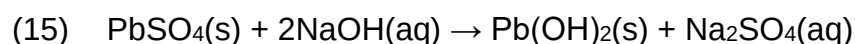
Em 1929, a patente US1738081³⁹ divulgou um processo hidrometalúrgico de

tratamento da pasta de chumbo de baterias e de minérios de chumbo, que consiste em solubilizar os compostos de chumbo, PbSO_4 ou PbCl_2 em solução alcalina de NH_4OH , seguido da precipitação de PbCO_3 pela adição de CO_2 gasoso à solução. Os compostos sólidos de chumbo são então filtrados e separados das impurezas solúveis e calcinados em alta temperatura para obtenção de chumbo metálico. Há recuperação do sulfato como um produto de alto valor agregado, na forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mas não há economia de energia uma vez que a calcinação não ocorre em baixa temperatura.

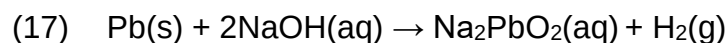
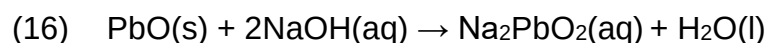
Em 1972, a patente US3689253⁴⁰ propôs uma rota alternativa para dessulfuração da pasta de bateria pela imersão da bateria em solução alcalina por diversos dias, após lavagem com água quente para remoção do eletrólito. Nesse documento, é prevista a trituração e separação dos componentes pelo aparato descrito em US3300043⁴¹, para então dessulfurar a pasta com hidróxido de sódio e bórax e destinar os compostos de chumbo à fundição.

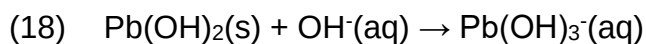
A patente US4118219⁴², de 1977, propõe um processo hidrometalúrgico da reciclagem da pasta de chumbo e tratamento do eletrólito. A pasta é parcialmente solubilizada em solução aquosa de $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, onde ocorre a dessulfuração do PbSO_4 para formar $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e PbO , e neutralizar o ácido sulfúrico. Agentes redutores, como formaldeído ou peróxido de hidrogênio, são utilizados para converter PbO_2 em PbO solúvel na amônia, que em seguida é adicionado algum agente precipitante de PbCO_3 , tais como, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ou CO_2 . Contudo, permanece a etapa de calcinação em alta temperatura e a dessulfuração não é completa, alcança no máximo 90% de rendimento.

Na presença de dessulfurantes como Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Li_2CO_3 , LiHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , NaOH , KOH ou LiOH , as reações com a pasta de chumbo são descritas na patente US4269810⁴³, de 1981:

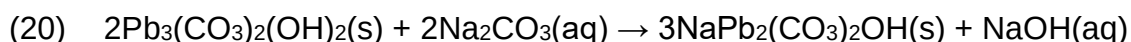
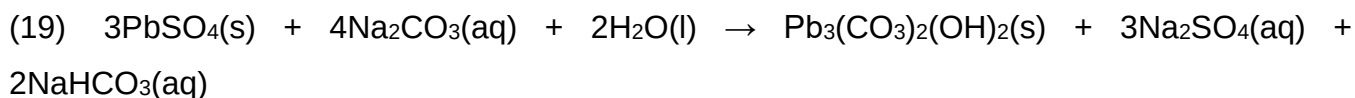


Onde o sal de Glauber em solução (sulfato de sódio) é um subproduto separado por centrifugação ou filtração e os demais compostos de chumbo insolúveis são tratados em alta temperatura para gerar chumbo metálico. Porém, em meio alcalino, a lixiviação da pasta forma plumbitos solúveis que reduzem o rendimento do processo e contaminam o sal de Glauber⁴⁴:





A precipitação de carbonatos de chumbo pelo Na_2CO_3 incorre na incorporação do sódio como impureza para a etapa de fundição⁴⁵:

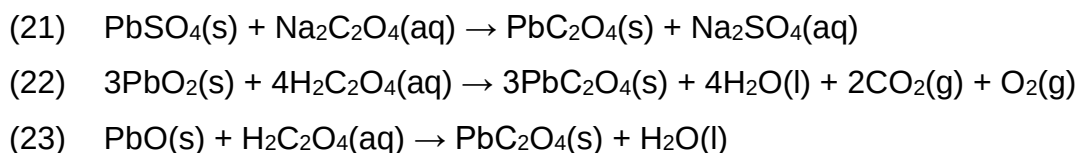


Em 1975, a patente US38883348⁴⁶ propôs um processo contínuo de reaproveitamento de reagentes para dessulfuração da pasta de chumbo das baterias. O processo converte PbSO_4 em PbCO_3 pela adição de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, da mesma forma descrita na patente US4269810⁴³, porém, reaproveita o gás CO_2 liberado do aquecimento do PbCO_3 para regenerar o reagente $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ que realimenta o sistema. A dessulfuração não se mostrou capaz de evitar a retenção de quantidade substancial de enxofre e o problema da emissão de SO_2 não foi completamente resolvido. A recuperação do chumbo ainda é baixa e a etapa de fundição não foi eliminada, ou seja, a dessulfuração, por si só, não torna sustentável a reciclagem.

Nos últimos anos, ácidos como málico, ascórbico, oxálico, tartárico, acético e cítrico tem sido investigados para aplicação em processos hidrometalúrgicos de diversos metais^{5,47,56–60,48–55}, em que o uso de materiais oriundos de biomassa na reciclagem ou extração mineral está em consonância com a vertente da química verde quanto ao uso de fontes renováveis de matéria-prima⁶¹.

Em 2016, Wu e colaboradores⁶² estudaram o efeito do pH na dessulfuração da pasta de chumbo via novo processo hidrometalúrgico. Verificou-se que a influência do pH é notável na eliminação de importantes impurezas como Fe, Ba, Sb, Cu, Zn e Al em meio ácido. Porém, somente em meio básico a eficiência na dessulfuração foi alta (99%), em pH controlado com hidróxido de amônio. Artigos publicados^{18,63–66} evidenciaram a promissora aplicação de nanomateriais em baterias chumbo-ácido, mas até o momento nenhuma rota hidrometalúrgica alcançou alta eficiência na recuperação do chumbo, eliminação da escória e remoção das impurezas.

Em 2016, Chen e colaboradores⁴⁹ lixivaram pasta de chumbo com uma solução tampão de ácido oxálico e oxalato de sódio, este último foi o agente dessulfurante do componente majoritário da pasta (PbSO_4). O ácido oxálico também foi o agente redutor do PbO_2 e prontamente reagiu com o PbO , para precipitar o oxalato de chumbo, conforme reações:



O oxalato de chumbo foi separado do sulfato de sódio por filtração e em seguida foi calcinado em ar durante 1 hora, a 450, 500, 550 e 600°C. A medida em que aumenta a temperatura, aumenta a relação entre β -PbO e α -PbO no produto da calcinação, uma vez que a transição da fase α -PbO para a fase β -PbO ocorre a 488,5°C⁴⁹. O material reciclado foi avaliado pelo autor como adequado à fabricação de novas baterias após testes como absorção ácida, absorção de água e capacidade de descarga, mas nenhuma informação sobre a pureza do material foi mencionada. O rendimento satisfatório na recuperação do chumbo foi atingido com um excesso de três vezes da quantidade estequiométrica necessária do íon oxalato.

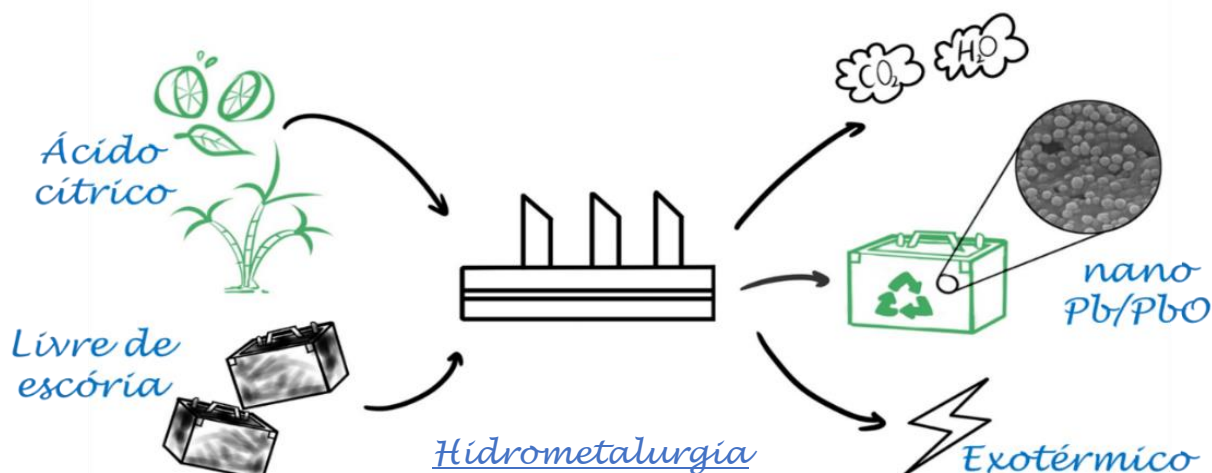
Na mesma abordagem de Chen, ácido tartárico e tartarato de sódio foram utilizados para a reciclagem da pasta de chumbo, utilizando H₂O₂ como agente redutor de PbO₂. O produto da lixiviação, o tartarato de chumbo, foi calcinado em ar e em argônio. Uma mistura de α e β -PbO (tetragonal e ortorrômbico) com chumbo metálico foi obtida em ambos os testes. Entretanto, não foi avaliada a aplicação em baterias⁵².

A patente WO2008056125³³ do Professor Dr. Ramachandran Vasant Kumar e colaboradores do grupo de pesquisa em Ciência dos Materiais da Universidade de Cambridge é pioneira na proposta de um processo sustentável de reciclagem da pasta de bateria utilizando um insumo renovável, o ácido cítrico, que é um ácido orgânico sólido branco e cristalino, de odor adocicado, atóxico e oriundo de biomassa⁶⁷. O novo processo hidrometalúrgico de reciclagem³³ é baseado na conversão de pasta de baterias esgotadas (Pb, PbO, PbO₂, PbSO₄ e impurezas) em óxido de chumbo utilizando o ácido cítrico como principal reagente, de acordo com as etapas:

- a) separação da pasta de chumbo a partir de baterias chumbo-ácido esgotadas;
- b) reação da pasta de chumbo com ácido cítrico e citrato de sódio para a obtenção de citrato de chumbo em solução aquosa;
- c) separação do citrato de chumbo sólido da solução e das impurezas solúveis;
- d) obtenção do Pb/PbO pela calcinação do citrato de chumbo ao ar em 350°C;
- e) incorporação direta do Pb/PbO (pó de chumbo nanoparticulado) no processo de empastamento de nova bateria.

O Pb/PbO é o precursor do material ativo cujas características influenciam a qualidade da bateria chumbo-ácido ⁶⁸. O esquema deste processo é ilustrado na Figura 5.

Figura 5. Mapa conceitual do processo hidrometalúrgico de reciclagem de baterias chumbo-ácido.



Fonte: Autor.

Em 2009, Kumar e Sonmez determinaram, no artigo parte 1⁶⁹, as condições ótimas para reação entre o ácido cítrico e dois componentes da pasta de chumbo, PbO e PbO₂. Análises de difração de raios X, de microscopia eletrônica de varredura e de espectroscopia de transmitância no infravermelho foram usadas para investigar o produto da síntese, o citrato de chumbo: Pb(C₆H₆O₇)·H₂O.

A dessulfuração do principal componente da pasta de chumbo, o PbSO₄, foi abordada no artigo parte 2⁷⁰. A reação do PbSO₄ somente com ácido cítrico foi ineficaz na dessulfuração e na síntese de citrato de chumbo. Contudo, ao reagir com uma mistura apropriada de ácido cítrico e citrato de sódio, houve efetiva síntese de citrato de chumbo e remoção de enxofre na forma de Na₂SO₄, com uma eficiência de 99% na recuperação do chumbo em condições experimentais otimizadas de tempo, temperatura, estequiometria dos reagentes e relação sólido/líquido.

No ano 2000 foi publicada a primeira ocorrência de citrato de chumbo na natureza⁷¹, cuja estrutura do Pb(C₆H₆O₇)·H₂O foi elucidada por Kourgiantakis⁷². A fórmula química do citrato de chumbo resultante da reação de dupla troca entre citrato de sódio e sulfato de chumbo, [3Pb.2(C₆H₆O₇)]·3H₂O⁷⁰, é diferente do obtido por Kourgiantakis, o que representa uma “economia” de 33% (1/3) de íon citrato no produto.

O citrato de chumbo II tribásico trihidratado desse novo processo é um sal de fórmula Pb₃H₁₂C₁₂O₁₅ e peso molecular de 1053,85 g/mol registrado sob o n° CAS 6107-83-1. Diferente do ácido cítrico, que não representa risco à saúde humana, o citrato de chumbo é nocivo e de toxicidade aguda por via oral ou por inalação.

De acordo com a Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos (FIPSQ), deve-se manuseá-lo seguindo boas práticas industriais de higiene e segurança. Nas palavras de Kourgiantakis⁷²:

“Dada a alta toxicidade do Pb^{2+} no meio ambiente e para a saúde humana, a síntese e o isolamento desta espécie de citrato de Pb relatada pela primeira vez confirma a capacidade do citrato como bioligante em coordenar e subsequentemente solubilizar esse íon metálico em baixos valores de pH. Além disso, a complexação fornece a porta de entrada para novas espécies, que emergem solúveis em valores de pH fisiológicos, portanto, possivelmente aumentando a absorção de Pb^{2+} pelos tecidos biológicos e são muito prováveis de conferir um papel nos efeitos tóxicos desse metal para macromoléculas biológicas.”

O método Pechini é conhecido pela simplicidade na síntese de nanopartículas metálicas e de óxidos. Em 2011, Kumar⁷³ obteve nanopartículas de PbO após a calcinação da resina de chumbo sintetizada pelo método Pechini modificado. O sal precursor, o $PbSO_4$, foi adicionado ao citrato de sódio e etilenoglicol para a síntese da resina.

Em 2014, Yang e colaboradores⁶³ obtiveram dois polimorfos de óxido de chumbo nanocristalinos pela calcinação, a $375^{\circ}C$, do citrato de chumbo $[3Pb.2(C_6H_6O_7)] \cdot 3H_2O$, um intermediário do processo hidrometalúrgico de reciclagem da pasta de chumbo pela lixiviação da pasta com ácido cítrico e citrato de sódio. O nanomaterial⁶³ é composto por PbO (α , tetragonal e β , ortorrômbico) com alguma quantidade de Pb, de estrutura porosa, baixa densidade aparente e menor absorção de ácido que um PbO produzido pelo processo pirometalúrgico, entretanto, a remoção de impurezas como sulfato de bário, carbono e fibras não foi eficaz.

A reciclagem de pasta de chumbo da bateria não reflete a reação individual com reagentes de alta pureza conforme descrito no artigo partes 1 e 2, uma vez que a composição da pasta é variável e contém impurezas. Destarte, ainda no artigo parte 2, Kumar e Sonmez afirmam que foi possível recuperar 98% de chumbo na forma de cristais isolados de 99,9% de citrato de chumbo a partir de 10 g de uma pasta composta por 68,4% $PbSO_4$, 11,3% PbO, 11% PbO_2 , 7,8%Pb e 1,5% de impurezas.

Bário e Ferro são impurezas preocupantes por causa da alta concentração na pasta de baterias esgotadas e por diminuírem a capacidade de descarga da bateria reciclada. Ferro está presente nos conectores da bateria, já o Bário advém do $BaSO_4$ adicionado à placa negativa como expansor e suporte para o chumbo⁷⁴. A presença de bário na placa positiva diminui a resistência mecânica do PbO_2 no eletrodo, causando o descolamento do material ativo da grade. O efeito negativo de certas impurezas na bateria chumbo-ácido é amplamente discutido

na literatura. Foram estudados efeitos de 17 metais na performance da bateria, pelo menos 13 metais apresentam efeito deletério por que causam aumento da taxa de evolução de gases hidrogênio e oxigênio na bateria⁷⁵.

Em 2016, Yu e colaboradores⁶² estudaram o efeito do pH na eliminação de importantes impurezas como Fe, Na, Ba, Sb, Cu, Zn e Al pela dessulfuração da pasta com NaOH e NaCO₃, seguida de lixiviação com HNO₃ e H₂O₂ para separação das impurezas por filtração. O efeito do pH controlado pela adição de NH₃.H₂O e NH₄CO₃ na lixiviação mostrou que quanto menor o pH (entre 0,46-3,48) maior a remoção das impurezas (99,8%), com exceção de Sb, que foi mais solúvel em solução fortemente alcalina.

Kumar e colaboradores⁴⁸ conseguiram obter PbO de alta pureza (99,99%) utilizando ácido acético. Primeiramente, a pasta de chumbo foi dessulfurada com NaOH, impurezas como o BaSO₄, carbono e fibras permaneceram no sólido filtrado após a lavagem do Na₂SO₄. Em seguida, foi adicionado ácido acético e água oxigenada em excesso para solubilizar os compostos de chumbo da pasta dessulfurada e promover a redução do PbO₂, acetato de chumbo foi formado na solução. A filtração da solução de acetato de chumbo removeu as impurezas insolúveis também em meio ácido (BaSO₄, fibras e carbono).

O acetato de chumbo foi cristalizado, calcinado em ar a 400°C, caracterizado por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. O produto da calcinação, o Pb/PbO, foi avaliado como adequado para a aplicação em baterias por análises como voltametria cíclica em ácido sulfúrico e teste de capacidade de descarga do eletrodo. A cristalização do sal conferiu baixa recuperação do chumbo no processo, em contrapartida, a pureza do Pb/PbO foi maior que aquela da rota do ácido cítrico e citrato de sódio.

A estratégia de remoção de impurezas utilizada por Kumar é como uma tela em branco: solução de acetato de chumbo livre de impurezas. São diversas possibilidades: precipitação de PbO com NaOH^{76,77}; precipitação de PbSO₄ com Na₂SO₄⁷⁸; a eletrodeposição de chumbo^{34,35}; a síntese de nanoPbO com aminas⁷⁹, contudo, processos de reciclagem com ácidos orgânicos geralmente são mais complexos e caros que processos pirometalúrgicos⁸⁰.

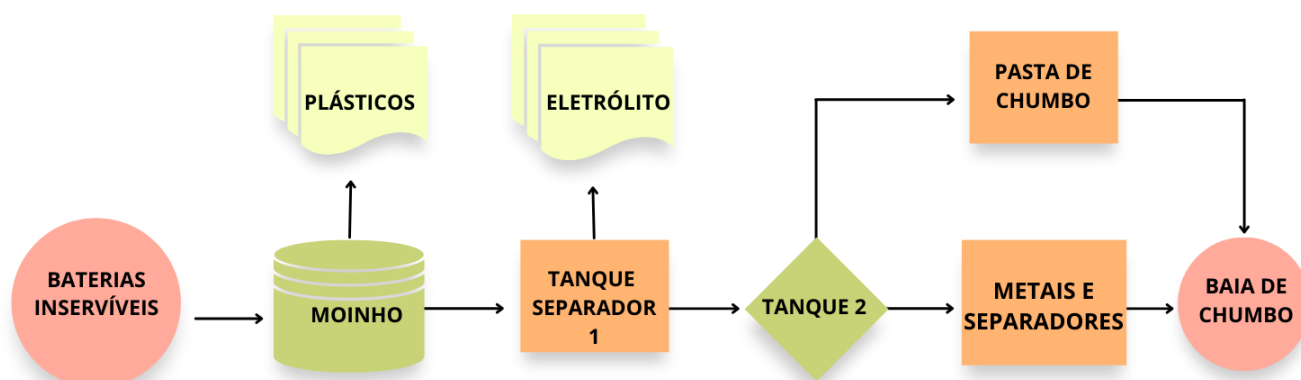
Para que um novo processo de reciclagem se estabeleça industrialmente, é preciso ser, além de sustentável, economicamente viável e capaz de produzir material de qualidade igual ou superior ao existente no mercado, já que, apesar da poluição, o processo pirometalúrgico de reciclagem está em conformidade com a legislação e fornece material de qualidade adequada ao fim que se destina.

1.5. Procedimento de amostragem utilizado na pesquisa

A caracterização dos resíduos perigosos, como as baterias chumbo-ácido, é de fundamental importância quando se pretende implantar um novo processo de reciclagem industrial. As informações da amostragem se fazem necessárias ao dimensionamento de todas as etapas do processo, desde a definição do ponto de coleta da amostra no sistema industrial de desmantelamento de baterias para as análises químicas até o quantitativo de insumos da planta piloto.

Na empresa Tudor, qualquer bateria chumbo-ácido destinada à reciclagem ingressa ao processo pela esteira de alimentação, passa pelo moinho triturador e tem suas frações segregadas a partir da rosca de saída de material bruto para o Tanque Separador 1. A primeira fração separada para a reciclagem é o plástico da caixa da bateria, as demais frações como chumbo metálico, conectores, separadores plásticos e pasta de chumbo são inicialmente separadas em dois tanques, mas se unem novamente em um único helicóide que despeja uma mistura pastosa, ácida e heterogênea na forma de um monte no *box* de recebimento de sucata triturada (Baia de Chumbo ou *Lead container*), conforme **Figura 6**:

Figura 6. Sistema de trituração de baterias (*Battery braker*) da Baterias Tudor em Governador Valadares-MG.



A grande problemática no processo de caracterização é indubitavelmente a obtenção de amostras que sejam representativas da totalidade produzida. A amostragem é o ato, processo ou técnica de escolha e seleção de membros de uma população ou de um universo estatístico que possam constituir uma amostra⁸¹. Quando se trata de um líquido homogêneo, a amostragem apresenta poucos problemas; mas como o material em questão é uma mistura sólida é necessário combinar várias porções a fim de se garantir que uma amostra representativa, seja, finalmente, selecionada para análise. Nesta pesquisa, a amostra é a pasta

de chumbo e o universo são as baterias chumbo-ácido destinadas à reciclagem no processo de trituração da empresa Tudor.

Não há registros na literatura de plano de amostragem para um processo industrial tão específico quanto o acima descrito. A Norma Brasileira NBR 10.007/2004 fixa os requisitos exigíveis para amostragem de resíduos sólidos e determina que o plano de amostragem deve ser estabelecido antes de coletar qualquer amostra, ser consistente com o objetivo da amostragem e com a pré-caracterização do resíduo, e deve incluir: avaliação do local, forma de armazenamento, pontos de amostragem, tipos de amostradores, número de amostras a serem coletadas, seus volumes, seus tipos (simples ou compostos), número e tipo dos frascos de coleta, métodos de preservação e tempo de armazenagem, assim como os tipos de equipamentos de proteção a serem utilizados durante a coleta.

1.6. Técnicas de análise utilizadas na pesquisa

1.6.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica determina o tamanho das partículas que constituem as amostras representativas da população⁸². Nesta pesquisa, o método de classificação de partículas sólidas da pasta de chumbo, se torna bastante importante, pois o tamanho das partículas interfere na cinética e rendimento das reações.

A NBR 248/2003⁸² prescreve o método a seco para a determinação da composição granulométrica de agregados através da passagem em um conjunto de peneiras sucessivas (**Tabela 2**) com abertura de malhas metálicas de 75 mm a 150 μm e define que a dimensão máxima característica do agregado corresponde à abertura nominal da malha da peneira, em milímetros, na qual o agregado apresenta uma porcentagem retida igual ou menor a 5% em massa (P_{95}).

A análise granulométrica do pó de chumbo (Pb/PbO) é parâmetro de controle de qualidade na empresa Tudor. Para que um óxido seja aprovado na empresa, a dimensão máxima característica do Pb/PbO é 325 mesh (45 μm). Nessa ordem de grandeza, além da análise por peneiramento, a granulometria de difração a *laser* pode ser aplicada para determinação da distribuição de tamanho de partículas entre 0,01 e 3500 μm , por medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que o feixe de *laser* interage com as partículas dispersas da amostra, a seco ou em solução⁸³.

Da granulometria de difração a *laser* é possível estimar a área superficial do óxido pelo diâmetro aparente das partículas opacas de até 100 nm. Todavia, para partículas ainda

menores, a área BET (dos pesquisadores, Brunauer, Emmett, Teller) é um importante técnica de medição de área superficial específica (m^2/g), descrita pela Teoria de Adsorção Multimolecular de um gás sobre uma superfície sólida⁸⁴.

A análise granulométrica por peneira é uma técnica rápida (menos de 1 hora por amostra), de precisão razoável (1-5%) e de custo moderado, devido à necessidade de troca frequente das peneiras quando há deformação ou furo da malha. Por outro lado, a granulometria *laser* e área BET são técnicas dispendiosas e lentas, de precisão razoável, equipamentos sofisticados e de mão de obra especializada.

Tabela 2. Abertura de malha da série de peneiras NBR 248/2003.

Abertura da malha da peneira (mm)															
75	63	50	37,5	31,5	25	19	12,5	9,5	6,3	4,75	2,36	1,18	0,6	0,3	0,15

1.6.2. Análise de especiação

A especiação química analisa a distribuição das diferentes espécies de um dado elemento químico numa amostra, considerando as espécies complexadas e não complexadas e a distinção entre os diferentes estados de oxidação⁸⁵.

Na hidrometalurgia, a especiação dos elementos, tanto nos sólidos quanto nas soluções geradas pela lixiviação, é crucial para a eficiência ou viabilidade dos processos, que ocorrem geralmente em meio aquoso e envolvem diversos íons metálicos com diferentes estados de oxidação, que reagem com ácidos, bases, formam complexos etc. A análise de especiação é a identificação e quantificação dessas espécies químicas da amostra, geralmente requer grande esforço e uso de sofisticadas técnicas analíticas⁸⁵.

A pasta de chumbo da bateria, apresenta o chumbo em três estados de oxidação diferentes, Pb(II) no PbSO_4 e PbO , Pb(IV) no PbO_2 , e Pb(0) no Pb. Neste caso, uma única análise química do teor total de chumbo na pasta de bateria não permite diferenciar as espécies de chumbo e a análise de especiação se faz necessária.

Dispondo de uma amostra representativa de uma população, é fundamental a escolha do processo mais eficaz para a análise em vista, considerando questões como precisão, exatidão, tempo, custo de análise e condições em que o método é confiável.

Os diferentes tipos de análise podem ser classificados⁸⁶: quanto ao tamanho da amostra, macro ($> 0,1 \text{ g}$) ou micro ($< 100 \text{ mg}$), onde o constituinte principal representa mais de 1% da amostra, o microconstituente entre 0,01 e 1% e o constituinte traço, menos que 0,01%;

quanto à exatidão, elevada (< 1%), razoável entre 1 e 5%, baixa (> 5%); quanto à duração, rápida (< 1 hora) ou lenta (> 1 hora); quanto ao custo, módico ou dispendioso; e quanto ao âmbito:

- Análise aproximada, na qual a quantidade de cada elemento na amostra é determinada sem preocupação com os compostos realmente presentes. Exemplo: Energia Dispersiva de Raios X.
- Análise parcial de um determinado elemento ou substância da amostra ou de componente traço. Exemplos: Complexometria, Iodimetria, Gravimetria, Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado.
- Análise completa de todos os componentes da amostra, geralmente requer a associação de mais de uma técnica analítica.

1.6.3. Complexometria com EDTA para determinação de Pb^{+2}

A reação de complexação envolve a substituição de uma ou mais moléculas do solvente coordenadas com o cátion por um grupo nucleofílico. O sal etilenodiaminotetra-acetato dissódico “EDTA” ou Na_2H_2Y ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$), é o mais importante agente complexante para a determinação de íons metálicos em solução aquosa, devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade comercial, reação rápida e de fácil detecção de ponto final, que pode ser executada em menos de 1 hora por amostra, de custo módico por não utilizar equipamentos sofisticados e apresenta alta precisão.

Em solução aquosa, o íon EDTA (H_2Y^{-2}) reage com todos os cátions (M^{+2}), inclusive o chumbo, na proporção de 1:1, em que a reação é governada pelo pH da solução. Quanto mais estável é o complexo, mais baixo é o pH em que se pode fazer a titulação do cátion com EDTA, cuja estabilidade é caracterizada pela constante de formação K, pois quanto maior o valor de K mais estável o complexo, conforme equação 1.



Desconsiderando o efeito do pH e de outros agentes complexantes em meio aquoso com baixa força iônica, as constantes de estabilidade⁸⁷ dos complexos são apresentadas na **Tabela 3**, cuja determinação seletiva de determinado íon depende da escolha do pH.

Tabela 3. Valores do logaritmo da constante de estabilidade dos complexos com EDTA.

Cátion	Estabilidade, pK	Cátion	Estabilidade, pK	Cátion	Estabilidade, pK
Fe ⁺³	25,1	Ni ⁺²	18,6	Fe ⁺²	14,3
In ⁺³	24,9	Y ⁺³	18,2	Mn ⁺²	13,8
Cr ⁺³	24,0	Pb⁺²	18,0	Ca ⁺²	10,7
Th ⁺⁴	23,2	Zn ⁺²	16,7	Mg ⁺²	8,7
Sc ⁺³	23,1	Cd ⁺²	16,6	Sr ⁺²	8,6
Hg ⁺²	21,9	Co ⁺²	16,3	Ba ⁺²	7,8
Ga ⁺³	20,5	Al ⁺³	16,3	Ag ⁺	7,3
Lu ⁺³	20,0	Ce ⁺³	15,9	Li ⁺	2,8
Cu ⁺²	18,8	La ⁺³	15,7	Na ⁺	1,7

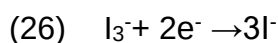
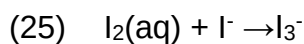
De acordo com a **Tabela 4**, a determinação seletiva de chumbo por EDTA não é possível para uma amostra com pelo menos um dos metais que também formam complexos na faixa de pH entre 4-6, entretanto, o sucesso da titulação depende também escolha do indicador visual que complexa com o cátion para a determinação precisa do ponto final. O alaranjado de xilenol exibe as propriedades de indicador em soluções ácidas de pH entre 3 e 5, que apresenta cor amarelo-limão quando livre e vermelho intenso quando complexado com o cátion Pb⁺², contudo reage também com Cd⁺², Co⁺², Zn⁺², Sn⁺², e Hg⁺², ou seja, são metais interferentes da determinação do chumbo.

Tabela 4. Faixa de pH apropriada para a determinação de complexos metal-EDTA.

pH	Cátion
1-3	Fe ⁺³ , Bi ⁺³ , Th ⁺⁴
4-6	Pb⁺² , Cu ⁺² , Hg ⁺² , Zn ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺² , Fe ⁺² , Al ⁺³ , Cd ⁺² , Sn ⁺²
8-10	Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺² , Mg ⁺²

1.6.4. Iodometria para determinação de PbO₂

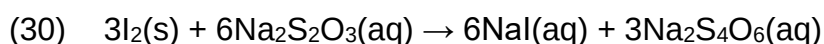
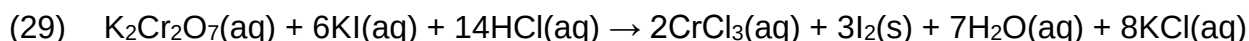
Iodometria é a titulação indireta do iodo liberado em uma reação de oxirredução, cujo potencial de redução do iodo (I₂ sólido) para o íon iodeto (I⁻) é 0,5345 volt. Em meio aquoso com excesso de íon iodeto há formação do íon triiodeto, que por sua vez pode ser reduzido ao íon iodeto (E°=0,5355 V).



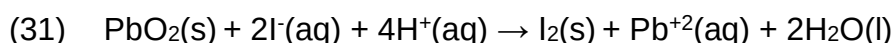
Na maioria das titulações com iodo são utilizados agentes redutores fortes como o tiosulfato, que reage rapidamente com o iodo e com o triiodeto mesmo em pH baixo:



A solução titulante de tiosulfato de sódio pode ser padronizada com um agente oxidante forte, o padrão primário dicromato de potássio em meio ácido. Nessa titulação, o amido, que tem baixíssimo custo, é usado como indicador ao formar um complexo azul intenso que esmaece no ponto final da titulação.



O óxido de chumbo IV, PbO_2 , é um agente oxidante muito forte ($E^\circ = 1,69 \text{ V}$) e pode ser seletivamente titulado por iodometria, em meio ácido, na presença dos outros constituintes da pasta de chumbo, PbO , PbSO_4 e Pb . Em que o iodo liberado é titulado com a solução padronizada de tiosulfato.

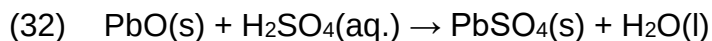


A iodometria, assim como a complexometria, é uma técnica rápida, de precisão alta e de baixo custo. Ambas as técnicas têm o âmbito de análise do constituinte principal, >1% de concentração na amostra em escala macro, >0,1 g.

1.6.5. Gravimetria para determinação de sulfato

Na etapa de empastamento de baterias, o pó de chumbo (mistura fina de Pb e PbO) reage com ácido sulfúrico para formar o sulfato de chumbo e sulfatos básicos de chumbo ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 1\text{BS}$, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{BS}$ e $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 4\text{BS}$)² numa reação exotérmica, cujo avanço é evidenciado pelo aumento do pH e mudança da coloração amarela ou laranja do

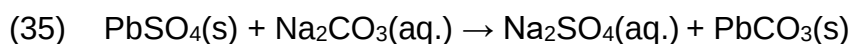
óxido para a cor branca do PbSO_4 . A medida de absorção de ácido⁸⁸ pelo óxido de chumbo é um indicativo da reatividade do produto, que pode ser representado de maneira simplificada pela reação:



A presença de impurezas no Pb/PbO pode ocasionar reações paralelas que influem na qualidade do material. O bário, por exemplo, é um aditivo comum às placas negativas, que precipita na forma de sulfato de bário, formando um composto de solubilidade ainda menor que o sulfato de chumbo, $K_{ps}\text{BaSO}_4 < K_{ps}\text{PbSO}_4$ ⁸⁷.



A dessulfuração da pasta de chumbo com barrilha é um processo industrial que visa diminuir a emissão de óxidos de enxofre para a atmosfera na etapa de fundição. Teoricamente, a reação se descreve:



Dessa reação, os produtos podem ser separados por filtração simples e o sulfato em solução aquosa pode ser determinado de diversas formas. A gravimetria pela precipitação do sulfato de bário é uma alternativa de baixo custo, porém de precisão razoável e demorada, pois demanda tempo de crescimento dos cristais, que são de difícil filtração.

1.6.6. Difração e fluorescência de raios X

A difração é um fenômeno que ocorre quando ondas eletromagnéticas ou elétrons passam por um orifício ou contornam um obstáculo cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza de seu comprimento de onda. Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento da ordem de $1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m), cujo valor está na mesma ordem de grandeza dos raios atômicos, sendo portanto, aplicado ao estudo das propriedades de sólidos cristalinos, onde átomos estão organizados de maneira sistemática e atuam como uma rede de difração⁸⁹.

Além do fenômeno da difração, quando uma amostra é irradiada por raios X também

ocorre um fenômeno de emissão de raios X característicos de cada elemento químico, conhecido como fluorescência, com intensidade em função da sua concentração na amostra, sendo esta cristalina ou amorfa⁸⁹.

O método de ensaio de análise química por Fluorescência de Raios X (FRX ou *X-Ray Fluorescence*, XRF) consiste em se bombardear a amostra com raios X de pequeno comprimento de onda e, portanto, elevada energia. Essa radiação tem a capacidade de ionizar os átomos do material, fazendo com que haja transição de banda eletrônica e, como consequência, emissão de fótons característicos das transições e dos elementos presentes no produto. A técnica de FRX apresenta as vantagens de não destruir a amostra durante o ensaio, de preparação de amostra bem simples, consistindo somente de polimento mecânico, e é capaz de detectar elementos em partes por milhão (ppm).

A identificação de compostos cristalinos é uma das principais aplicações da técnica de difração de raios X (DRX ou *X-Ray Diffraction*, XRD), pois os padrões de difração são específicos para cada estrutura cristalina⁹⁰. Dessa forma, é possível identificar as fases em uma amostra desconhecida ao comparar o seu perfil de difração com um outro de um banco de dados (*PDF-Powder Diffraction File*). Exemplos de banco de dados pagos são *ICDD* (*International Center for Diffraction Data*) com sede nos Estados Unidos e o *CCDC* (*Cambridge Crystallographic Data Centre*) com sede no Reino Unido. Somente no *CCDC* há mais de um milhão de perfis cristalográficos catalogados em fichas, sendo possível existir mais de uma ficha para uma mesma substância, pois o padrão de difração é influenciado por vários fatores como os parâmetros de rede, o comprimento de onda de raios X incidente, o processamento da amostra, a temperatura de ensaio e a composição química.

Além da identificação da substância, ainda é possível quantificar as diferentes fases cristalinas presentes por meio de um tratamento matemático do perfil de difração. A análise ou refinamento *Rietveld* aplica uma regressão não linear para minimizar as diferenças observadas entre o padrão de difração experimental e o modelo de difratograma calculado a partir de um único cristal. Geralmente, é considerado bom um ajuste do modelo *Rietveld* com erro (GOF - *Goodness of fit*) menor que 5⁹¹. Dessa forma, a análise de difração de raios X, aliada à técnica de fluorescência de raios X e refinamento *Rietveld* formam tríplice aliança na determinação da composição química e da estrutura cristalina de uma substância sólida com granulometria conhecida. Apesar de serem técnicas rápidas e de precisão razoável, utiliza equipamentos sofisticados e caros, assim como mão de obra especializada.

1.6.7. Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de fornecer imagem muitíssimo ampliada da amostra, desde 10 até 500.000 vezes, sob o mesmo princípio de funcionamento das obsoletas televisões (TV) de tubo de raios catódico, em que um filamento é superaquecido sob vácuo para liberar elétrons por emissão termoiônica. Diferentemente da TV de tubo, em que a imagem é formada pela fotoluminescência dos elétrons disparados sobre a tela, no MEV as imagens são formadas pela conversão do sinal amplificado da detecção dos elétrons secundários e retroespalhados resultantes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra⁹².

De modo simplificado, o MEV é composto por coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem. O canhão de elétrons produz feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. A fonte termoiônica mais utilizada é a de filamento de tungstênio, é também comum a fonte de LaB₆, que possui maior corrente no filamento e tempo de vida que a fonte de tungstênio, porém maior custo. A fonte de emissão eletrostática (*FEG-Field emission gun*) é um monocristal de tungstênio na forma de um fio com uma ponta muitíssimo fina, cerca de 100 nm, que por conta da forma, aumenta significativamente a densidade de corrente para 10⁵ A/cm², quando comparada com a do filamento de tungstênio que é de 3 A/cm². Consequentemente, o MEV *FEG* alcança incríveis resoluções de 1 a 2 nm, entretanto com altíssimo custo e menor estabilidade do feixe de elétrons⁹².

É usual combinar o MEV com detectores apropriados para prover informações de composição química e estrutural da amostra. A adaptação na câmara da amostra com detectores de raios X, por exemplo, permite a determinação da composição química pela análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície da amostra⁹³. Dois tipos de detectores que captam raios X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão do comprimento de ondas (WDS). O EDS é capaz de analisar simultaneamente a energia dos fótons que chegam ao detector semicondutor de estado sólido e converter em sinal elétrico proporcional ao raio X emitido, como resultado é traçado um histograma (espectro) com a abscissa sendo a energia de fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens) em período definido pelo operador em determinada área ou ponto da amostra. O WDS, por sua vez, conta com um cristal para a difração dos raios X antes do detector, que limita

a análise por faixas determinadas de comprimento de onda. Dessa forma, aumenta-se o poder de resolução em até 15 vezes e permite a detecção de elementos de menor número atômico, como C, N, O e F⁹³.

A quantificação elementar da amostra é resultado da deconvolução do espectro EDS previamente identificado por uma curva matemática tendo em conta as diferentes interações físicas advindas do material para cálculo da porcentagem de cada elemento com o uso de correções e padrão apropriado, contudo, diante das dificuldades de ajuste de parâmetros como absorção de raios X pela própria amostra, geometria da superfície analisada (já que os programas de cálculo geralmente são desenvolvidos para superfícies lisas e planas) e fluorescência secundária, a maioria das análises se reduz a comparação das intensidades observadas na ausência de padrão, neste caso, a análise é denominada semiquantitativa⁹³.

1.6.8. Análise Termogravimétrica

A análise térmica abrange um grupo de técnicas em que uma propriedade da amostra é monitorada em função do tempo ou da temperatura ao mesmo tempo em que a amostra é aquecida ou resfriada em uma atmosfera programada. A análise termogravimétrica (TGA) (*TGA*, do inglês *Thermogravimetric analysis*) é um tipo de análise térmica cuja única propriedade monitorada é a massa da amostra, dessa forma, possibilita a observação de reações químicas em que há variação de massa, como decomposição, desidratação e oxidação⁸⁶.

Um equipamento de análise térmica possui um cadinho como porta amostra, em contato com um sensor para a medição da propriedade de interesse. No caso da TGA, o instrumento de medição é uma balança de massa. Há também, um sensor de temperatura próximo da amostra no forno onde a taxa de variação de temperatura é definida previamente pelo analista através de um software em um computador. A taxa variação de temperatura pode aumentar ou diminuir e até mesmo permanecer constante por determinado tempo de acordo com objetivo do experimento, é imprescindível a escolha adequada, para cada amostra, dos parâmetros experimentais como: massa da amostra, condutividade térmica, pureza, granulometria e estado físico; taxa de aquecimento/resfriamento; material do cadinho e atmosfera⁹⁴.

Propriedades físicas da amostra como tamanho de cristais, densidade e granulometria podem influenciar as medidas da TGA, se a massa da amostra for muito pequena (<1 µg), o sinal medido pode ser pequeno e em certos casos, cada cristal pode reagir em tempos diferentes, gerando picos múltiplos. Por outro lado, amostras com massa elevada podem

resultar em picos não resolvidos. Resultados satisfatórios são obtidos quando a variação de massa resultantes de reações químicas é superior a 1% da massa⁹⁴.

É importante a escolha do cadinho com forma e composição adequados, enquanto cadinhos abertos permitem a difusão dos gases consumidos e produzidos, cadinhos semiabertos podem restringir a difusão de produtos gasosos. De certo, a composição do cadinho deve ser aquela com a menor influência possível, de modo a evitar a corrosão do material ou a catálise de reações. São comuns os cadinhos abertos de platina, sílica e alumina, com uso específico para cada tipo de amostra⁹⁴.

A taxa de aquecimento pode ser alterada conforme a necessidade do experimento, taxas nulas são de experimentos em condições isotérmicas, taxas muito altas como 100 K/min são utilizadas para a simulação de combustão de materiais. Geralmente, em TGA os experimentos ocorrem a uma taxa de aquecimento ou resfriamento entre 1 e 10 K/min⁹⁴.

Outro parâmetro vital é a atmosfera do forno da TGA, uma vez a taxa de transferência de calor da amostra para a sua vizinhança dependerá da condutividade térmica e da velocidade do gás de arraste utilizado. Em ordem crescente de condutividade estão CO₂, ar, N₂ e He⁹⁴. Certamente, a composição do gás deve ser considerada quando se deseja promover ou suprimir uma reação como a de combustão, por exemplo.

Como resultado da medida da variação da massa da amostra, obtém-se uma curva termogravimétrica com resolução próxima a 1%, que permite inferir sobre processos que incorrem de reações químicas. A confirmação da composição dos produtos obtidos envolvidos nos processos observados não é possível por meio desta técnica de análise térmica, que pode ser utilizada em conjunto com outras técnicas, como a difração de raios X ou análise elementar, para resultados mais acurados⁹⁵.