

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Redução do Impacto Ambiental da Escória de  
Obtenção de Chumbo por Via Secundária**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Gabriel Meneghetti Faé Gomes

**PORTO ALEGRE  
2006**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# **Redução do Impacto Ambiental da Escória de Obtenção de Chumbo por Via Secundária**

Gabriel Meneghetti Faé Gomes

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

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e  
Operações Unitárias

**Orientador:**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Talita Furlanetto Mendes**

**Co-orientador:**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Keiko Wada**

**PORTO ALEGRE  
2006**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Redução do Impacto Ambiental da Escória de Obtenção de Chumbo por Via Secundária*, elaborada por **Gabriel Meneghetti Faé Gomes** como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Isabel Cristina Tessaro

---

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

---

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Dedico este trabalho à memória de meu pai  
“Às vezes, a Providência separa os corações, temporariamente, para que aprendamos o amor  
divino”.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço às minhas orientadoras, Prof<sup>a</sup>. Dra. Talita Furlanetto Mendes e Prof<sup>a</sup>. Keiko Wada, pela orientação realizada e a sensibilidade demonstrada no momento em que foi preciso.

Agradeço ao Prof. Dr. Nestor Cezar Heck pelo auxílio e ensinamentos realizados.

Agradeço ao meu sogro, Prof. Dr. Leandro Dalla Zen, pelas valiosas instruções.

Agradeço ao Eng. Everton Andrade e ao Eng. Caio Sbruzzi, meu primo, por todo apoio dado.

Agradeço à minha mãe, meu irmão e minha irmã, pois: “A vida terrestre se equilibra no amor, sem que a maior parte dos homens se aperceba. Almas gêmeas, almas irmãs, almas afins, constituem pares e grupos numerosos. Unindo-se umas às outras, amparando-se mutuamente, conseguem equilíbrio no plano de redenção. Quando, porém, faltam companheiros, a criatura menos forte costuma sucumbir em meio da jornada”.

Agradeço ao amor da minha vida por se tornar a minha base de sustentação, ao apoio e amor incondicional, por me agüentar e, simplesmente, por fazer parte da minha vida.

Agradeço ao meu pai que, onde quer que esteja, certamente estará sempre ao meu lado.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço a Deus por me proporcionar mais uma oportunidade de realização e evolução.

## RESUMO

O processo de produção de chumbo, a partir da reciclagem de baterias ácido-chumbo, gera uma grande quantidade de resíduo sólido durante a etapa de fundição, quando, então, o chumbo é recuperado na sua forma metálica. As impurezas presentes nas matérias-primas, juntamente com outros materiais adicionados para promover as reações necessárias ao referido processo, formam a escória proveniente de fornos de fundição de chumbo. Essa escória é um resíduo de alta alcalinidade, sendo essencialmente constituída de ferro, e com concentrações menores de enxofre, sódio e chumbo. Outros metais, que estão como impurezas nas matérias-primas, também são encontrados em pequenas concentrações. Por ser o resíduo de maior geração na indústria de reciclagem de baterias, em torno de 15 a 30% em massa do material que entra no forno de redução forma a escória, ter um alto custo econômico e representar um grande passivo ambiental relacionado à sua geração e disposição final, a escória é estudada neste trabalho. O objetivo geral desta pesquisa é o estudo da possibilidade de minimização do impacto ambiental ocasionado pela geração desta escória, focando-se tanto na minimização da sua geração, quanto da sua periculosidade em relação à norma brasileira NBR 10004 para a classificação de resíduos sólidos. A primeira etapa do trabalho constituiu-se da caracterização do resíduo quanto à sua composição química, efeito ambiental, composição mineralógica e estrutural. A caracterização química do resíduo envolveu a sua análise por espectrometria de emissão atômica; a caracterização quanto ao efeito ambiental envolveu ensaios de lixiviação e solubilização e análise do pH; a caracterização mineralógica foi feita por meio da difração de raios X e a caracterização estrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Após, foram verificadas as condições operacionais do processo com o propósito de identificar possíveis modificações no mesmo. Paralelamente, partiu-se para a sua simulação no aplicativo FactSage versão 5.3.1, na qual foram modificadas as condições operacionais do processo para um melhor entendimento do mesmo e verificação do seu comportamento na busca dos dois objetivos principais do trabalho. Nesta etapa, observou-se que a adição de ferro poderia ser minimizada para gerar menos resíduo e as adições de carbonato de sódio e carbono sólido poderiam ser otimizadas para melhorar as características do extrato lixiviado do resíduo gerado. Finalmente, na etapa de melhoria do processo, buscou-se implementar novas condições operacionais nos fornos industriais e verificar o seu efeito nas características do resíduo gerado. Os resultados mostraram que é possível uma redução da geração de resíduo através da minimização da adição de ferro à carga do forno rotativo até um certo ponto, a partir do qual problemas operacionais começam a ocorrer. A minimização da periculosidade do resíduo também é possível pela otimização das adições de carbonato de sódio e carbono sólido à carga.

## ABSTRACT

The secondary lead refining process, through the lead-acid battery recycling, generates a big amount of solid waste during its foundry stage, when the lead is recovered in its metallic form. The impurities which are present in the raw material, together with other materials added to promote the reactions of the process, form the slag originated in lead foundry ovens. This slag is a waste of high alkalinity, being constituted essentially by iron, and, in small concentrations, by sulfur, sodium and lead. Other metals, which are found as impurities in the raw materials, are also found in the slag but in even less concentrations. Due to the fact that this is the waste of higher generation in the lead-acid battery recycling industry, it has a big economic cost and represent a big environmental passive related to its generation and final disposition, the slag is the subject of this research. The aim of this work is to study the possibility of minimization of the environmental impact caused by the slag generation, focused on its generation minimization and on its environmental risky minimization according to the Brazilian technical norm, ABNT NBR 10004, for solid waste classification. The first step of the research was the characterization of the slag according to its chemical composition, environmental effect, mineralogical and structural compositions. The waste chemical characterization was made by atomic emission spectrometry; the environmental effect analysis involved leaching and solubilization assays and pH determination; the mineralogical characterization involved the analysis by X ray diffraction, and the structural characterization involved scanning electron microscopy analysis with EDS coupled. After this, it was done the verification of process operational conditions to identify some possible modifications. In parallel, it has been done the process simulation using the FactSage version 5.3.1 software, making some modifications in the process operational conditions to get a better understanding and verify its behavior in the search of the two main objectives of this research. In this stage, it was observed that the iron addition could be minimized to generate less waste and sodium carbonate and solid carbon additions could be optimized to improve the waste characteristics in relation to the leaching tests. Finally, in the process optimization stage, it was implemented in the industrial rotary furnaces new operational conditions and its effects on the waste characteristics were verified. The results showed that it is possible a waste generation reduction by the iron used quantity minimization until a certain point, but the subsequent minimization after this point begins to cause operational problems. The waste periculosity minimization is also possible by optimization of the sodium carbonate and solid carbon additions to the feed.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 O CHUMBO .....	3
2.1.1 Compostos de chumbo .....	4
2.1.2 Aplicações do chumbo e seus compostos .....	4
2.1.3 A produção de chumbo secundário .....	6
2.1.4 Contaminação ambiental e humana .....	7
2.2 A BATERIA ÁCIDO-CHUMBO .....	8
2.2.1 Um breve histórico .....	10
2.2.2 Componentes da bateria ácido-chumbo .....	11
2.2.3 Classificação das baterias ácido-chumbo quanto à aplicação .....	14
2.3 METALURGIA DO CHUMBO SECUNDÁRIO .....	15
2.3.1 Processo pirometalúrgico .....	15
2.3.1.1 Redução carbotérmica com carbono sólido .....	16
2.3.1.2 Condições para promoção das reações .....	18
2.3.1.3 Adição de fundentes .....	18
2.3.2 Processo de produção de chumbo a partir de resíduos de baterias .....	18
2.3.2.1 Trituração das baterias e separação dos seus constituintes .....	20
2.3.2.2 Matérias-primas e materiais alimentados nos fornos de fundição .....	21
2.3.2.3 Tipos de fornos de fundição de chumbo .....	22
2.3.2.4 Fundição do chumbo em forno rotativo .....	25
2.3.2.5 Emissões gasosas e técnicas de tratamento .....	28
2.4 A ESCÓRIA GERADA NA PRODUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO .....	29
2.4.1 Escória .....	29
2.4.1.1 Estrutura das escórias .....	29
2.4.2 Resíduo sólido industrial .....	30
2.4.2.1 Classificação de resíduos sólidos .....	31
2.4.2.2 Ensaio de lixiviação .....	33
2.4.2.3 Disposição final .....	35
2.4.3 A escória gerada nos fornos de fundição de chumbo .....	36
2.4.3.1 A escória da fundição de chumbo secundário como um RSI .....	38
2.4.3.2 Estabilização/solidificação da escória gerada no forno de fundição de chumbo secundário .....	39
2.5 MODELOS TERMODINÂMICOS UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DO PROCESSO .....	39
2.5.1 Equilíbrio termodinâmico .....	40
2.5.2 Modelo termodinâmico de Redlich-Kister-Maggianu e de sub-redes .....	40
<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>43</b>
3.1 MATERIAIS .....	44
3.1.1 Matérias-primas dos fornos rotativos compostas por chumbo .....	44
3.1.2 Outros materiais adicionados nos fornos rotativos .....	45
3.1.3 Materiais utilizados para geração do calor necessário ao processo .....	46
3.1.4 Escórias provenientes dos fornos rotativos .....	48



3.1.5	Padrões e produtos químicos .....	48
3.1.6	Equipamentos empregados .....	48
3.2	MÉTODOS .....	50
3.2.1	Coleta das amostras .....	50
3.2.1.1	Matérias-primas compostas por chumbo .....	50
3.2.1.2	Escória .....	50
3.2.2	Caracterização química.....	52
3.2.3	Caracterização relativa ao impacto ambiental .....	52
3.2.4	Caracterização mineralógica.....	53
3.2.5	Caracterização estrutural .....	53
3.2.6	Simulação da operação do forno rotativo .....	54
3.2.6.1	Software utilizado .....	54
3.2.6.2	Banco de dados .....	54
3.2.6.3	Fases consideradas .....	55
3.2.6.4	Modelos termodinâmicos utilizados .....	56
3.2.6.5	Carga simulada .....	56
	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
4.1	RESULTADOS .....	58
4.1.1	Caracterização das matérias-primas contendo chumbo .....	58
4.1.2	Caracterização da escória .....	59
4.1.2.1	Caracterização química.....	59
4.1.2.2	Caracterização relativa à classificação do resíduo .....	61
4.1.2.3	Caracterização mineralógica.....	66
4.1.2.4	Caracterização estrutural .....	69
4.1.3	Verificação das condições operacionais .....	71
4.1.3.1	Adição de ferro .....	72
4.1.3.2	Adição de carbonato de sódio .....	73
4.1.3.3	Adição de carbono sólido .....	74
4.1.4	Simulação do processo e comparação com dados experimentais.....	76
4.1.4.1	Efeito da adição de ferro .....	77
4.1.4.2	Efeito da adição de carbonato de sódio .....	80
4.1.4.3	Efeito da adição de carbono sólido .....	83
4.1.5	Melhoria do processo.....	86
4.1.5.1	Minimização da geração de resíduo .....	86
4.1.5.2	Minimização da periculosidade do resíduo .....	88
4.2	AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DAS ESCÓRIAS E COMPARAÇÃO COM AS MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DAS CARGAS .....	91
4.2.1	Caracterização do resíduo quanto ao efeito ambiental .....	92
4.2.2	Influência das condições operacionais do processo no resíduo gerado .....	96
4.2.3	Influência das condições operacionais na formação das fases .....	98
4.2.4	Minimização da geração de resíduo .....	100
4.2.5	Avaliação da periculosidade do resíduo segundo a Norma ABNT NBR 10004 .....	101
4.2.6	Minimização da periculosidade do resíduo .....	103
	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>104</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>107</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>115</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Usos do chumbo .....	5
Figura 2: Taxa de reciclagem de alguns materiais em 1994.....	6
Figura 3: Elemento de uma bateria ácido-chumbo .....	8
Figura 4: Esquema de uma bateria ácido-chumbo.....	9
Figura 5: Grade fundida .....	11
Figura 6: Fluxograma do processo de produção de baterias ácido-chumbo.....	13
Figura 7: Representação das fases metal líquido e escória em um forno rotativo.....	16
Figura 8: Diagrama de Bourdouard .....	17
Figura 9: Fluxograma geral do processo de reciclagem de chumbo a partir de resíduos de baterias .....	19
Figura 10: Esquema do processamento de baterias ácido-chumbo .....	20
Figura 11: Esquema de um forno revérbero .....	23
Figura 12: Esquema de um forno vertical.....	24
Figura 13: Esquema de um forno rotativo .....	25
Figura 14: Diagrama de fases $\text{Na}_2\text{S}$ e $\text{FeS}$ .....	27
Figura 15: Esquema do processo de produção de chumbo secundário .....	28
Figura 16: Representação simplificada do mecanismo de lixiviação .....	34
Figura 17: Minimização da energia livre de Gibbs .....	40
Figura 18: Fluxograma das etapas do trabalho .....	44
Figura 19: Agitador rotativo utilizado para os ensaios de lixiviação .....	49
Figura 20: Forno rotativo com capacidade para 12 t .....	49
Figura 21: Local de armazenamento da escória .....	51

Figura 22: Escória após trituração .....	52
Figura 23: Diagrama de fases Fe-O .....	56
Figura 24: Efeito do envelhecimento no pH das escórias estudadas .....	63
Figura 25: Concentração de Pb no extrato lixiviado <i>versus</i> média do pH de cada tipo de escória após a geração e envelhecida.....	64
Figura 26: Concentração de Pb no extrato lixiviado <i>versus</i> pH do extrato lixiviado para cada amostra.....	65
Figura 27: Difratoograma de uma típica escória tipo G.....	67
Figura 28: Difratoograma de uma típica escória tipo PG .....	67
Figura 29: Difratoograma de uma típica escória tipo P .....	68
Figura 30: Aspecto da escória do tipo PG4 resfriada lentamente (aumento: 2500x) .....	70
Figura 31: Aspecto da escória do tipo P1 resfriada rapidamente (aumento: 2500x) .....	70
Figura 32: Ocorrência de chumbo na escória tipo PG4 como PbSO <sub>4</sub> (aumento: 3700x) ..	71
Figura 33: Ocorrência de chumbo na escória tipo P1 como PbO (aumento: 3700x).....	71
Figura 34: Razão molar Fe:S utilizada nas cargas tipo G, PG e P.....	72
Figura 35: Razão mássica Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Fe utilizada nas cargas tipo G, PG e P .....	73
Figura 36: Massa de carbono sólido requerido e utilizado nas cargas G.....	74
Figura 37: Massa de carbono sólido requerido e utilizado nas cargas PG .....	75
Figura 38: Massa de carbono sólido requerido e utilizado nas cargas P .....	75
Figura 39: Evolução das fases formadas <i>versus</i> razão molar Fe:S .....	77
Figura 40: Concentração de S na escória <i>versus</i> razão molar Fe:S .....	78
Figura 41: Concentração de Fe na escória <i>versus</i> razão molar Fe:S .....	78
Figura 42: Distribuição do enxofre nas fases formadas.....	79
Figura 43: Distribuição do ferro nas fases formadas .....	80
Figura 44: Evolução das fases formadas <i>versus</i> razão mássica Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Fe.....	81

Figura 45: Concentração de S na escória <i>versus</i> razão mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ .....	82
Figura 46: Concentração de Na na escória <i>versus</i> razão mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ .....	82
Figura 47: Distribuição do enxofre nas fases formadas em função da razão mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ .....	83
Figura 48: Distribuição do sódio nas fases formadas em função da razão mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ .....	83
Figura 49: Evolução das fases formadas <i>versus</i> massa de carbono sólido .....	84
Figura 50: Concentração de S na escória <i>versus</i> massa de carbono sólido .....	85
Figura 51: Concentração de Na na escória <i>versus</i> massa de carbono sólido .....	85
Figura 52: Distribuição do enxofre nas fases formadas <i>versus</i> massa de carbono sólido .....	86
Figura 53: Distribuição do sódio nas fases formadas <i>versus</i> massa de carbono sólido.....	86
Figura 54: Concentração de chumbo no extrato lixiviado para as escórias tipo PG anterior e otimizada.....	90
Figura 55: Comparação entre o pH logo após a geração das escórias tipo PG anterior e otimizada.....	90
Figura 56: Comparação entre o pH do extrato lixiviado das escórias tipo PG anterior e otimizada.....	91
Figura 57: Comportamento anfótero do chumbo.....	94
Figura 58: Aspecto das escórias envelhecidas .....	95
Figura 59: Razão Mássica L/S na escória <i>versus</i> Razão Mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ .....	100
Figura 60: Copos de escória solidificada após a etapa de vazamento .....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição típica aproximada da bateria ácido-chumbo .....	9
Tabela 2: Análise elementar de uma escória produzida em forno rotativo .....	37
Tabela 3: Composição de duas diferentes escórias provenientes da produção de chumbo secundário .....	38
Tabela 4: Caracterização de um separador típico .....	45
Tabela 5: Composição elementar das cinzas geradas pelo separador.....	45
Tabela 6: Caracterização do coque verde de petróleo .....	46
Tabela 7: Composição do gás natural.....	47
Tabela 8: Caracterização do óleo petroquímico .....	47
Tabela 9: Possíveis fases formadas na simulação da operação do forno rotativo .....	55
Tabela 10: Composição mássica em base seca da pasta descarregada, grade triturada e material particulado (MP).....	59
Tabela 11: Caracterização química das escórias estudadas .....	60
Tabela 12: Análise do extrato lixiviado dos três tipos de escória envelhecida .....	62
Tabela 13: Análise do extrato solubilizado de algumas amostras .....	66
Tabela 14: Resultados das análises por difração de raios X das escórias.....	68
Tabela 15: Principais compostos da carga PG.....	76
Tabela 16: Minimização da geração de escória nas cargas tipo G e PG .....	88
Tabela 17: Análise do extrato lixiviado das escórias PG otimizadas .....	89
Tabela 18: Concentração de chumbo no resíduo e no extrato lixiviado para cada tipo de escória .....	92
Tabela 19: Influência da razão mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ no pH da escória .....	96
Tabela 20: Influência da percentagem de carbono sólido adicionado requerido em relação à lixiviação de Pb.....	97

Tabela A.1: Composição de uma carga PG .....	117
Tabela A.2: Concentração de Pb e S em base seca na matéria-prima .....	117
Tabela A.3: Concentração de Pb e S em base úmida na matéria-prima .....	117
Tabela A.4: Concentração de PbSO <sub>4</sub> e PbO <sub>2</sub> na pasta descarregada .....	117
Tabela A.5: Concentração de PbSO <sub>4</sub> e PbO <sub>2</sub> na grade triturada.....	118
Tabela A.6: Concentração de PbS e PbO na grade triturada .....	118
Tabela C.1: Composição elementar de cada escória estudada .....	127
Tabela C.2: Variação do pH das escórias estudadas com o tempo.....	128
Tabela C.3: Composição das escórias provenientes da variação das adições de ferro ....	129
Tabela C.4: Composição das escórias provenientes da variação das adições de carbonato de sódio .....	129
Tabela C.5: Composição das escórias provenientes da variação das adições de carbono sólido .....	130

## LISTA DE SÍMBOLOS E PARÂMETROS

### *Símbolos*

AES: Atomic Emission Spectrometry

df: derivada de uma função f

EDS: Electron Diffraction Spectrometry

ICP: Inductive Coupled Plasma

RSI: Resíduo Sólido Industrial

SLI: Starting, Lightning and Ignition

USEPA: United States Environmental Protection Agency

VMP: Valor Máximo Permitido

WHO: World Health Organization

### *Parâmetros*

G: energia livre de Gibbs

$G_i$ : energia livre de Gibbs do componente i

$G_m$ : energia livre de Gibbs da mistura

${}^E G_i$ : energia livre de Gibbs de excesso do componente i

P: pressão de um elemento em um determinado estado

Q: calor

R: constante dos gases

S: entropia

$S_m^{\text{ideal}}$ : entropia da mistura no estado ideal

T: temperatura

$T^M$ : temperatura da mistura

$x_i$ : fração molar do componente i

$x_i^0$ : fração molar do componente i no estado padrão



## Capítulo 1

### INTRODUÇÃO

Uma elevada quantidade de resíduos decorrentes das atividades industriais vem sendo gerada a uma taxa crescente no mundo. Preocupações na tentativa de aliar desenvolvimento e meio ambiente que atendam ao apelo de *desenvolvimento sustentável* surgem no contexto mundial. Como a consciência ambiental da sociedade tem aumentado, novas leis e normas têm surgido, refletindo o pensamento das pessoas e propiciando a criação de legislações ambientais cada vez mais exigentes.

O Decreto Estadual N.º 38356 de 1998, que aprova a Lei N.º 9921 de 1993, a qual dispõe sobre a gestão dos resíduos sólidos no Estado de Rio Grande do Sul, tem já inserida no seu artigo 1º uma prática mundial em relação à problemática da geração de resíduos, afirmando que “a gestão dos resíduos sólidos é responsabilidade de toda a sociedade e deverá ter como meta prioritária a sua não-geração, devendo o sistema de gerenciamento destes resíduos buscar sua minimização, reutilização, reciclagem, tratamento ou destinação adequada”.

Com isso, atua-se de acordo com os princípios da tecnologia limpa, prevenindo os problemas ambientais, através do controle às suas causas, visando antecipar e prevenir o problema previamente, diferentemente do que ocorre com a tecnologia de fim-de-tubo (*end-of-pipe technology*), na qual há a preocupação em tratar a emissão dos resíduos, limitando o seu impacto no ambiente (MURPHY e GOULDSON, 2000).

As mudanças relacionadas com tecnologias mais limpas incluem: otimização do processo, uso mais eficiente de matérias-primas e energia, minimização de custos e administração de desperdícios. Assim, tecnologias mais limpas podem reduzir problemas ambientais enquanto elevam a produtividade econômica. Porém, alguns obstáculos na adoção do processo de tecnologias limpas podem ser citados, entre eles, vantagens relativas da tecnologia de fim-de-tubo, cuja solução normalmente está relacionada com despesas reduzidas a curto prazo. Investimentos inovadores, como no caso de tecnologias limpas, costumam estar relacionados com longo prazo de retorno financeiro e falta de conhecimento

dessas tecnologias, além das empresas ignorarem, freqüentemente, os benefícios derivados da redução no custo de poluição (HOOPER e JENKINS, 1995).

A reciclagem de chumbo, a partir de resíduos de baterias ácido-chumbo, gera elevadas quantidades de resíduo durante a etapa de fusão e redução, na qual o chumbo é recuperado na sua forma metálica e as impurezas presentes na matéria-prima, juntamente com outros materiais adicionados para promoverem as reações necessárias para o processo, formam a escória. Não é disponível o valor preciso da quantidade de escória gerada, mas uma estimativa indica a produção de mais ou menos 3 milhões de toneladas de escória por ano em todo o mundo, proveniente de metalúrgicas primárias (produção de chumbo a partir do seu minério) ou secundárias (aquelas que usam material secundário – reciclagem) de chumbo (RODRIGUEZ-LÓPEZ, 1999).

No Brasil, a produção de chumbo é toda oriunda de reciclagem (PAOLIELLO e CHASIN, 2001), principalmente dos resíduos de baterias ácido-chumbo, sendo a escória resultante classificada como resíduo perigoso, segundo a norma brasileira NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT). Na falta de opções mais adequadas, tem-se como destino final a disposição da escória em aterros para resíduos industriais perigosos.

O objetivo deste trabalho foi, em um primeiro momento, a caracterização da escória proveniente do processo de reciclagem de chumbo. Pela caracterização do resíduo, pôde-se fazer uma melhor análise do processo, proporcionando um maior entendimento do mesmo. Com isso, foi possível, a partir da análise das suas condições operacionais, realizar uma melhoria com o propósito de minimizar o impacto ambiental relacionado à geração de escória. Essa minimização do impacto ambiental constituiu a segunda etapa do trabalho, onde se buscou tanto a minimização da geração de resíduo sólido, quanto à minimização da sua periculosidade ambiental.

Foram estudadas as escórias provenientes de dois diferentes fornos industriais, de distintas capacidades, localizados em duas unidades industriais diferentes. No primeiro forno, com capacidade de 12 t, foram estudadas as escórias provenientes de dois tipos de cargas, e no segundo forno, com capacidade de 20 t, foi estudada uma escória proveniente de um tipo de carga. Com a distinção da escória de acordo com o tipo de carga que a gera, foi possível associar as suas características às condições de operação.

## Capítulo 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, é feita uma revisão bibliográfica sobre o chumbo e suas aplicações e características e uma breve apresentação da bateria ácido-chumbo. Após, são apresentados alguns princípios e definições do processo pirometalúrgico de produção de chumbo secundário e, finalmente, foi feita uma revisão bibliográfica sobre escórias, definição e características, e sobre a escória gerada no processo de obtenção de chumbo secundário.

#### 2.1 O CHUMBO

O chumbo é um metal cinza-azulado, de alta resistência à corrosão, denso, dúctil e maleável, que vem sendo utilizado por pelo menos há 5000 anos. Castelos e catedrais antigas da Europa contêm quantidades consideráveis de chumbo aplicadas em peças decorativas, à exemplo de tetos, tubulações e janelas (SMITH, 1998). Utilizações recentes do chumbo incluem materiais de construção, aditivo em pigmentos para materiais cerâmicos e dutos para transporte de água. Todavia, é nas baterias ácido-chumbo que se concentra a maior utilização do chumbo, essa impulsionada pelo constante crescimento da indústria automobilística.

O chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20  $\text{mg.kg}^{-1}$  de solo. As maiores fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas (WHO, 1995).

Em águas superficiais, a concentração natural de chumbo é estimada em cerca de 0,02  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Já em oceanos, os níveis de chumbo são desprezíveis, não sendo afetados por fontes significativas de emissão do metal. O chumbo também pode ocorrer naturalmente na flora, resultando de processos de captação e incorporação (WHO, 1995).

### 2.1.1 Compostos de chumbo

O chumbo pertence ao grupo IVA da Tabela Periódica dos Elementos Químicos, apresentando os estados de oxidação +2 e +4 em seus compostos inorgânicos. Raramente ocorre em sua forma elementar ou pura.

Na forma de compostos, é utilizado em processos de manufatura classificados em quatro categorias gerais (EPA, 1998):

- compostos orgânicos de chumbo;
- óxidos de chumbo;
- sulfetos de chumbo;
- sais de chumbo.

Entre os compostos orgânicos de chumbo, apenas dois têm aplicação comercial de maior escala: chumbotetrametila e chumbotetraetila, basicamente como aditivos em gasolinas automotivas.

Os óxidos de chumbo, tais como: monóxido de chumbo,  $PbO$ ; dióxido de chumbo,  $PbO_2$ , e tetraóxido de chumbo ou “chumbo vermelho”,  $Pb_3O_4$ , possuem aplicações mais amplas.

O sulfeto de chumbo ou galena é o mineral do chumbo mais comum, sendo a principal matéria-prima em processos que produzem chumbo primário para diversas aplicações.

Entre os sais de chumbo, os mais utilizados são o carbonato de chumbo,  $PbCO_3$ , em tintas, e o sulfato de chumbo,  $PbSO_4$ , nas baterias ácido-chumbo.

### 2.1.2 Aplicações do chumbo e seus compostos

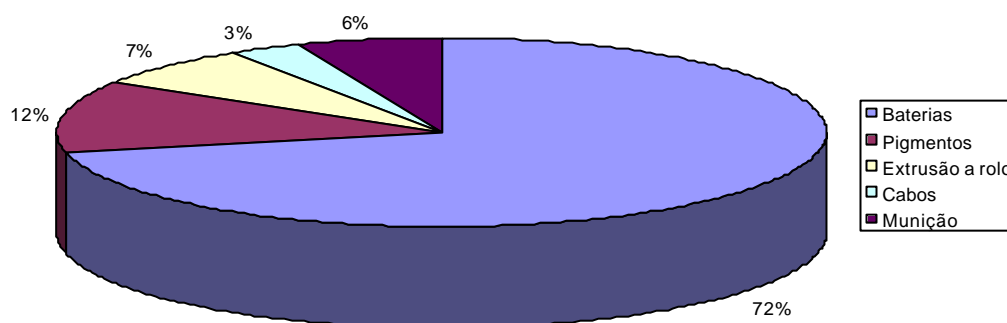
Algumas propriedades do chumbo determinam a sua importância comercial, tais como: excepcional maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade, alta opacidade aos raios X e gama, reação eletroquímica com ácido sulfúrico e estabilidade química no ar, solo e água (PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

O chumbo metálico é utilizado na forma de lâminas ou tubulações, uma vez que flexibilidade e resistência à corrosão são características requeridas em indústrias de construção. É utilizado também para revestimentos de cabos, como um ingrediente na solda, e em material de revestimento na indústria automotiva. Os óxidos de chumbo são utilizados nas placas de baterias elétricas e em acumuladores como agentes componentes na manufatura da borracha, como ingredientes nas tintas e como constituintes de vitrificados, esmaltes e vidros. Os sais de chumbo formam a base de muitas tintas e pigmentos. Carbonato e sulfato de

chumbo fornecem pigmentos amarelos, laranjas, vermelhos e verdes. Porém, em função da periculosidade associada, muitos países têm restringido o seu uso (PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

A aplicação de compostos orgânicos de chumbo como aditivo na gasolina automotiva também teve um declínio acentuado devido às restrições impostas pelos órgãos ambientais, como no caso do Brasil, devido a preocupações relacionadas à sua emissão pelos veículos.

A grande maioria da produção de chumbo é destinada para a aplicação em baterias ácido-chumbo, como pode ser visto na Figura 1, que apresenta um gráfico das suas diversas aplicações.



**Figura 1:** Usos do chumbo

Fonte: Paoliello e Chasin, 2001

A utilização do chumbo tem sido reduzida pela sua substituição por plásticos na construção, cobertura de cabos elétricos, canos e contêineres. Alumínio e ferro substituem o chumbo em outras coberturas protetoras e de embalagens, e o estanho tem substituído-o em soldas (PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

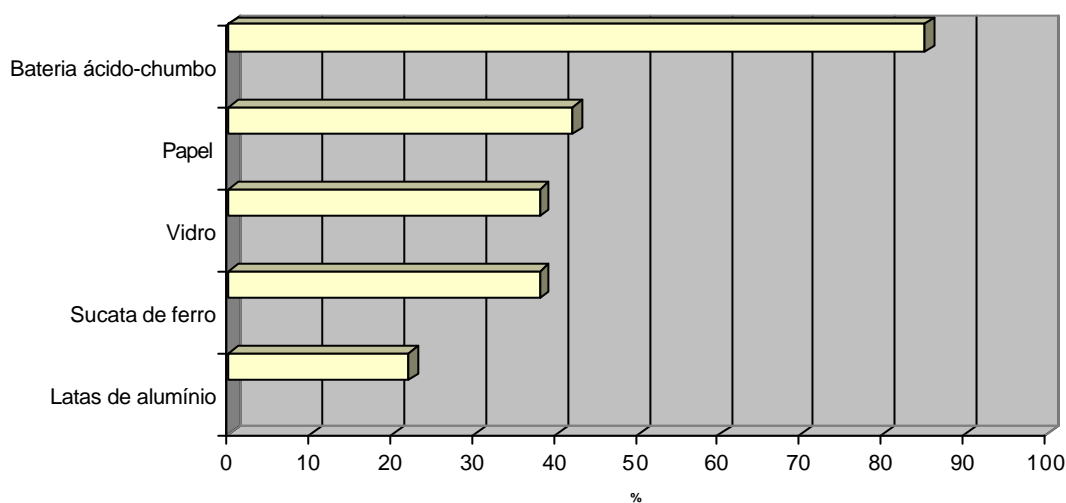
O aumento da quantidade e percentagem de chumbo produzido mundialmente, destinado à produção de baterias automotivas, teve um rápido crescimento em meados dos anos 80 e, nos anos 90, continuou crescendo. A demanda de chumbo em baterias para aplicações não-automotivas também cresceu. Essas aplicações incluem fontes de energia para equipamentos terrestres de locomoção em aeroportos, carregadeiras industriais, equipamentos para mineração, isto é, uma variedade de veículos de utilização industrial e comercial, bem

como fontes estacionárias de energia em sistemas de energia elétrica ininterruptas para redes de computadores, telecomunicações e hospitais (SMITH, 1998).

### 2.1.3 A produção de chumbo secundário

Se o aumento contínuo da exploração das reservas naturais de chumbo tivesse continuado como em décadas passadas, elas já teriam chegado ao seu esgotamento há bastante tempo. Para evitar isso, a demanda, basicamente formada por metais não-ferrosos, tem sido atendida em todo o mundo, na sua grande maioria, pela utilização de matéria-prima secundária, ou seja, através da reciclagem (MORACHEVSKII, 1996). A reciclagem de materiais se tornou um aspecto de extrema importância não apenas pela quantidade finita de matéria-prima e energia, mas também pelo aumento da poluição no ambiente, que forçou as instituições a reverem as suas operações (KIRCHER, 1989).

No caso do chumbo, a demanda é satisfeita pelas produções primárias e secundárias, sendo que a produção de chumbo secundário ultrapassou a produção de chumbo primário a partir de 1989 (SMITH, 1998), o que fez com que o chumbo fosse considerado o metal com maior capacidade de reciclagem. Comparada a outros importantes produtos reciclados, em 1994, a bateria ácido-chumbo já possuía a maior taxa de reciclagem, como mostra a Figura 2.



**Figura 2:** Taxa de reciclagem de alguns materiais em 1994

Fonte: Jolly e Rhin, 1994

O elevado crescimento da produção de chumbo secundário pode ser atribuído a alguns fatores (SUBRAMANIAM, 1997), listados a seguir:

- natureza indestrutível do chumbo;
- escassez de recursos das reservas naturais;
- busca de um desenvolvimento sustentável;

- d. crescente demanda por chumbo;
- e. fácil e rápida disponibilidade de resíduos de chumbo;
- f. processo de reciclagem fácil e maduro;
- g. propriedades do metal inalteradas mesmo com reciclagens repetidas;
- h. menor custo do processo em relação à produção primária;
- i. reciclagem de resíduos contendo chumbo ajuda a diminuir o impacto ambiental gerado.

A percentagem de produtos reciclados formulados a partir de chumbo era de 75% em 1996, enquanto hoje a expectativa é de que essa percentagem esteja próxima a 85%, principalmente devido à contínua expansão do mercado de baterias. Por conseguinte, a utilização de chumbo em aplicações que não sejam em baterias fica inalterada ou tende a decair ao longo do tempo. Além disso, a utilização de veículos elétricos no futuro tende a intensificar essas necessidades (AHMED, 1996).

#### **2.1.4 Contaminação ambiental e humana**

As fontes naturais de chumbo contribuem muito pouco com as concentrações do metal encontradas no ar, em alimentos, na água e na poeira. A maior parte do chumbo encontrada nesses meios é proveniente de emissões veiculares (em locais onde o metal ainda é usado na gasolina) e de fontes industriais (PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

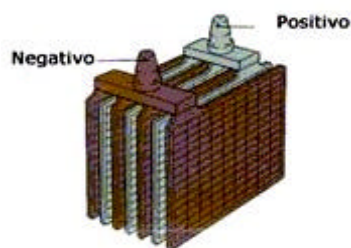
Em adultos e crianças mais velhas, a maioria do chumbo ingerido provém da água e dos alimentos, enquanto que, nas crianças mais novas, a poeira, o solo e os alimentos contribuem de maneira mais significativa. Vários estudos demonstram que em áreas próximas a fundições, a ingestão oral de chumbo, através de solo e da poeira contaminados, constitui uma via importante de ingestão para crianças. A sua absorção depende de sua forma química, tipo de solo e tamanho da partícula, os quais interferem na sua biodisponibilidade. Nos pulmões, o metal é absorvido em função do tamanho da partícula e deposição pulmonar. Partículas pequenas ( $< 0,5 \mu\text{m}$  de diâmetro), características do ar ambiente, serão depositadas profundamente, com taxas de absorção de 90%. Partículas maiores, como aquelas encontradas em exposições ocupacionais, ficam retidas nas porções superiores dos pulmões. A absorção dessas partículas se dá em função da dissolução no pulmão e da remoção da partícula para o trato gastrointestinal (WHO, 1995).

As medidas restritivas em relação ao uso do chumbo na gasolina em alguns países, a partir da década de 90, diminuíram bastante a sua concentração na atmosfera. Embora, em alguns países, a combustão da gasolina ainda seja uma importante fonte de liberação do metal na atmosfera, liberações industriais no solo provenientes de fundições de metais, fábricas de baterias e indústrias químicas, são hoje os maiores contribuintes para o total de chumbo liberado no meio ambiente (PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

## 2.2 A BATERIA ÁCIDO-CHUMBO

Baterias de ácido-chumbo são conjuntos de acumuladores elétricos recarregáveis, interligados convenientemente, construídos e utilizados para receber, armazenar e liberar energia elétrica por meio de reações químicas envolvendo chumbo e ácido sulfúrico (ABNT, 1987).

Um acumulador elétrico nada mais é que uma célula galvânica, ou seja, um conjunto de eletrodos de carga oposta e uma solução carregadora de íons, o eletrólito, que, a partir de uma reação química, produz trabalho elétrico. Na bateria ácido-chumbo, os eletrodos são arranjados um ao lado do outro, sendo alternados entre o positivo e o negativo e separados por um material isolante que evita o contato entre eles e permite a passagem dos íons da solução. O eletrodo é chamado de placa e formado por uma grade metálica que suporta uma pasta, o material ativo. Este último é o material que fornece o trabalho elétrico por meio de suas reações químicas. As placas positivas estão ligadas em série uma à outra e conectadas ao pólo positivo, e as placas negativas também estão dispostas da mesma maneira e conectadas ao pólo negativo. Um conjunto de placas positivas e negativas alternadas e conectadas aos seus respectivos pólos é chamado de elemento, como mostra a Figura 3.

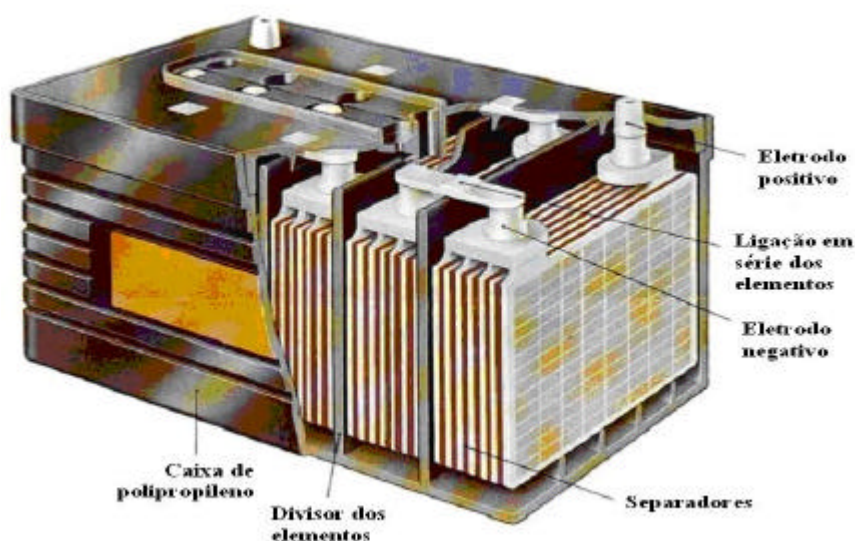


**Figura 3:** Elemento de uma bateria ácido-chumbo

Fonte: Costa ([http://www.oficinaecia.com.br/bibliadocarro/capa\\_biblia.asp](http://www.oficinaecia.com.br/bibliadocarro/capa_biblia.asp))

Os elementos são dispostos em diferentes compartimentos de uma caixa feita com material isolante, normalmente de polipropileno, ficando isolados um do outro, conforme mostra a Figura 4. Eles estão ligados em série através de conectores de chumbo e estão submetidos a uma diferença de potencial de aproximadamente 2,0 volts.





**Figura 4:** Esquema de uma bateria ácido-chumbo

Fonte: Costa ([http://www.oficinaecia.com.br/bibliadocarro/capa\\_biblia.asp](http://www.oficinaecia.com.br/bibliadocarro/capa_biblia.asp))

O material ativo, isto é, o material que proporciona as reações químicas para a geração de energia, é o dióxido de chumbo,  $PbO_2$ , na placa positiva, e chumbo metálico na placa negativa. As grades e conexões também são constituídas de chumbo metálico. O eletrólito é constituído de uma solução de ácido sulfúrico, os separadores são de polietileno, borracha e outros materiais e as caixas são de polipropileno. Na bateria, ao ser descarregada, há uma transformação do material ativo a  $PbSO_4$ . A composição aproximada de uma bateria ácido-chumbo é dada na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição típica aproximada da bateria ácido-chumbo

<i>Constituinte</i>	<i>Material</i>	<i>% em massa</i>
<b>Material ativo</b>	$PbO_2$ , Pb	33,7
<b>Grade</b>	Pb	24,3
<b>Conexões e terminais</b>	Pb	5,9
<b>Separadores</b>	Polietileno	2,5
<b>Caixa</b>	Polipropileno	5,7
<b>Eletrólito</b>	$H_2SO_4$	27,9

Fonte: Morachevskii (1996)

Dependendo da utilização e do tipo da bateria, a média do seu ciclo de vida pode variar de 3 a 10 anos. Essas baterias, quando inutilizadas ou descarregadas, tornam-se um resíduo perigoso e necessitam ser coletadas para posterior reciclagem. A Resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) N°. 257/99 no Art.1º estabelece que “as baterias industriais constituídas de chumbo, cádmio e seus compostos, destinados a telecomunicações, usinas elétricas, sistemas ininterruptos de fornecimento de energia, alarme, segurança, movimentação de cargas ou pessoas, partidas de motores diesel e uso geral industrial, após seu esgotamento energético, deverão ser entregues pelo usuário ao fabricante, ao importador ou ao distribuidor da bateria, observando o mesmo sistema químico, para os procedimentos referidos no caput deste artigo”.

Nas empresas responsáveis pela sua reciclagem, o processo inicia pela trituração da bateria, a partir da qual os diversos constituintes são separados, cada um seguindo para uma destinação específica: a solução eletrolítica para neutralização, o polipropileno para reciclagem e o chumbo e seus compostos para o processo metalúrgico de produção de chumbo secundário. Considerando que no Brasil o chumbo utilizado é proveniente de reciclagem, tal procedimento deve ser aplicado na sua máxima extensão possível.

### 2.2.1 Um breve histórico

O italiano Alessandro Volta, em 1800, fez os primeiros relatos em relação ao sistema eletroquímico com o descobrimento da pilha galvânica. A partir deste fato, começaram a ser realizados estudos com diferentes metais visando a obtenção da interconversão entre energia química e energia elétrica de forma reversível (SANTOS, 1989). Uma corrente contrária à direção da carga foi observada por Gautherot, em 1802, quando ele estudava a decomposição da água com fios de platina. Essa carga oposta à direção caracteriza uma corrente secundária, ou seja, um sistema reversível onde se tem uma reação de carga e outra de descarga. Em 1803, Ritter estende o estudo e publica resultados para placas de diferentes metais, intercaladas com tecidos umedecidos (KUCERA, 2003).

Relatos em relação ao sistema chumbo-ácido sulfúrico foram feitos por De La Rive, entre 1836 e 1843, quando ele investigou o dióxido de chumbo como eletrodo positivo em células primárias. Em 1854, Sinstedden verificou que o sistema chumbo-ácido sulfúrico fornecia grandes correntes secundárias.

Em 1860, o francês Gaston Planté, utilizando correntes bastante elevadas em relação às células galvânicas existentes na época, armazenou energia elétrica durante a carga e liberou durante a descarga em uma bateria secundária desenvolvida por ele mesmo. Esta consistia de lâminas de chumbo enroladas e separadas por tiras de borracha em forma de espiral, mergulhadas em ácido sulfúrico diluído. A capacidade da bateria foi obtida através de vários ciclos de carga, descarga e repouso, por meio dos quais era incrementada a corrosão do substrato de chumbo, aumentando a área superficial e a quantidade de material ativo. No eletrodo positivo era produzido dióxido de chumbo e, no negativo, sulfato de chumbo. O inconveniente do modelo de Planté era a exigência de um tempo muito elevado para a etapa de formação dos eletrodos.

Em continuidade ao modelo de Plante, Fauré, em 1881, obteve uma diminuição no tempo de formação dos eletrodos, desenvolvendo um processo de empastamento das lâminas de chumbo com tetraóxido de chumbo,  $Pb_3O_4$ , e com isso também obteve baterias com maior capacidade de armazenamento de carga.

A partir de 1900, baterias portáteis e compactas começaram a ser desenvolvidas para aplicações estacionárias, propulsão de veículos e partida de motores (KUCERA 2003). Durante a segunda guerra mundial, cresceu a demanda em relação a baterias menores, leves e de maior rendimento em aplicações mais severas. Certos materiais começaram a ficar escassos, impulsionando o desenvolvimento de novos tipos de separadores e aditivos orgânicos que melhoraram as características das placas negativas.

A década de 60 trouxe a automação das plantas industriais e as primeiras baterias com eletrólito imobilizado, nas quais não há possibilidade de haver gradiente de concentração no mesmo (SANTOS, 1989). Iniciaram também aplicações de novas ligas metálicas, separadores mais sofisticados, grades expandidas, entre outros, proporcionados pelos avanços no conhecimento dos mecanismos de funcionamento das baterias ácido-chumbo.

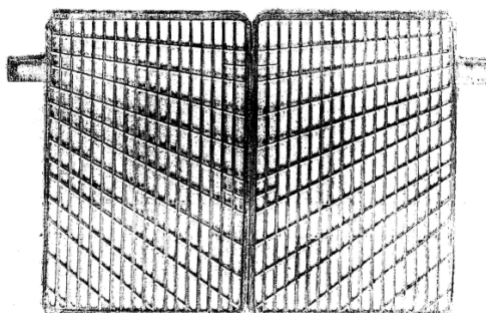
## 2.2.2 Componentes da bateria ácido-chumbo

A seguir, são descritos os diferentes componentes da bateria ácido-chumbo:

### *Grade*

A grade é a estrutura física da placa, responsável pela sustentação mecânica do material ativo e por conduzir a corrente elétrica da placa entre os pólos. As principais características que a grade necessita são: boas propriedades mecânicas, alta condutividade e resistência à corrosão.

Para que sejam obtidas as propriedades desejadas, alguns elementos são adicionados na formação da liga de chumbo, pois o chumbo puro forneceria uma grelha sem a resistência mecânica adequada. O processo mais usual de fabricação das grelhas é através de moldagem na forma desejada em prensas a partir do chumbo no estado líquido, obtendo-se um formato como o mostrado na Figura 5.



**Figura 5:** Grade fundida

Uma liga de alta utilização é a chumbo-antimônio, Pb-Sb, que produz grades que seguram muito bem o material ativo e possuem elevado tempo de vida para baterias acionadas a altas temperaturas. A quantidade de antimônio na grade pode ir até 12%. As principais razões para a utilização do antimônio na liga são: aumento da fluidez quando fundida (alguns fabricantes também especificam uma pequena quantidade de estanho para esta função), menos suscetibilidade à formação eletroquímica, possibilidade de sustentação da pasta sem a perda da sua resistência estrutural.

Outra liga de grande utilização é a chumbo-cálcio, Pb-Ca. As baterias compostas por este tipo de liga apresentam pouca perda por gaseificação, o que pode ser traduzido em pequena perda de água por evaporação, resultando em baixa manutenção. Ao contrário das baterias com grelhas de Pb-Sb, as baterias com Pb-Ca têm um tempo reduzido de vida quando operadas a altas temperaturas. Nessas ligas, o teor máximo de cálcio é 0,10%.

### ***Material ativo***

Denominam-se materiais ativos os compostos cujas reações eletroquímicas fornecem o trabalho elétrico (KUCERA, 2003). O dióxido de chumbo é o material ativo na placa positiva e chumbo metálico é o material ativo na placa negativa.

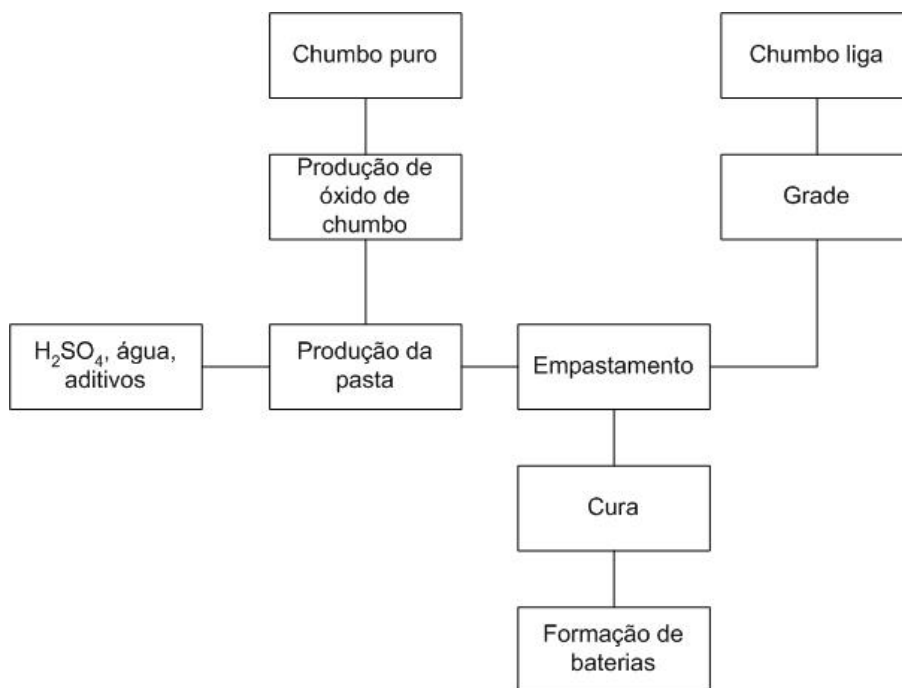
A formulação do material ativo parte da produção do pó de partida, que consiste de um pó de chumbo, formado a partir de chumbo puro que é oxidado, com uma composição aproximada de 30% Pb e 70% PbO. Existem dois métodos para a produção do pó de chumbo: método da moagem e método de Barton. O método da moagem utiliza cones de chumbo puro em moinho de bolas, que, pelo atrito, produzem óxido de chumbo pulverizado e deixam o chumbo metálico descoberto. O método de Barton inclui a dispersão de chumbo na forma líquida em uma câmara quente e a sua subsequente oxidação (SANTOS, 1989).

A etapa seguinte é a produção da pasta que dá origem ao material ativo. A pasta é obtida pela mistura do pó de chumbo parcialmente oxidado com água e solução de ácido sulfúrico. Alguns aditivos complementares são adicionados à pasta que dá origem às placas. Na placa negativa, são adicionados aditivos orgânicos, conhecidos como expansores (agentes ativadores da superfície de reação), sulfato de bário (nucleante dos cristais de sulfato de chumbo) e negro-de-fumo (aumenta a condutividade elétrica da placa). Na placa positiva, são adicionadas fibras de vidro e fibras de polímeros orgânicos, visando o aumento da sua resistência mecânica.

Após a preparação da pasta em misturadores, tem-se a etapa do seu empastamento na grelha, originando a placa, a partir da qual inicia-se a etapa de cura, com as placas colocadas em estufas para a oxidação do chumbo metálico, secagem e recristalização dos sulfatos básicos de chumbo.

A última etapa é a formação das placas em tanques, onde as placas positivas e negativas são ordenadas alternadamente, contendo uma solução de ácido sulfúrico, com as de mesma polaridade conectadas em série e com uma corrente elétrica constante aplicada ao

longo das múltiplas placas. A formação também pode ser obtida a partir de blocos, com as placas positivas e negativas juntamente com os separadores formando o elemento e, nessa mesma disposição, podem ser formadas na bateria já montada. Na etapa de formação, pela aplicação da corrente, são formados o Pb metálico na placa negativa e o PbO<sub>2</sub> na placa positiva. A Figura 6 mostra um fluxograma do processo até a formação em baterias.



**Figura 6:** Fluxograma do processo de produção de baterias ácido-chumbo

### *Placa*

A placa é o eletrodo da bateria, sendo constituída pelo material ativo sustentado pela grelha. Em cada elemento da bateria, há um número constante de placas negativas e positivas que são conectadas na sua parte superior pelo borne de ligação, normalmente também composto de chumbo.

### *Separadores*

O separador é um material poroso e isolante que separa as placas positivas e negativas, evitando o contato entre elas e o conseqüente curto circuito, mas permitindo a passagem do eletrólito e dos íons.

O separador exerce uma dupla função. Ao mesmo tempo em que previne o fluxo de corrente entre os eletrodos de polaridade oposta, permite o fluxo de íons. Devido a este fato, apenas um material não-condutor e poroso pode solucionar essa duplicidade de uso (BÖHNSTEDT, 1996).

O material que forma o separador deve ser resistente ao ácido sulfúrico diluído, à evolução de oxigênio que ocorre ao longo da operação, à oxidação durante o período de

estocagem e, ainda, suportar temperaturas entre  $-40$  e  $100^{\circ}\text{C}$ . Os poros devem ser do menor tamanho possível e de distribuição uniforme, de preferência com diâmetro menor que  $1\mu\text{m}$  para barrar a migração de partículas de chumbo.

Os materiais comumente utilizados são: polietileno, PVC, borracha, celulose e resinas fenólicas impregnadas com celulose ou fibra de vidro.

### ***Eletrólito***

O eletrólito é o meio condutor pelo qual a corrente elétrica passa carregando os íons que participam das reações químicas. Na bateria ácido-chumbo, o eletrólito é uma solução diluída de ácido sulfúrico. A concentração da solução de ácido sulfúrico depende de alguns fatores, como a resistividade da solução, a temperatura e as exigências de operação. Estas últimas estão relacionadas com o tipo da bateria.

Na maioria das baterias com eletrólito líquido, são necessárias adições periódicas de água. Essas adições devem ser realizadas com água destilada ou desmineralizada, a fim de evitar a contaminação da bateria por impurezas que prejudicariam o seu desempenho.

## **2.2.3 Classificação das baterias ácido-chumbo quanto à aplicação**

### ***Baterias SLI***

As baterias ácido-chumbo mais utilizadas são as baterias SLI (*starting, lightning and ignition*) ou baterias de arranque, que são usadas para dar partida em motores à combustão interna e fornecer energia ao sistema elétrico do veículo. Essas baterias costumam ser de 6 V ou 12 V, com três ou seis elementos em série (SANTOS, 1989).

As baterias SLI possuem as placas muito finas, fator que aumenta a área da superfície ativa da placa e, conseqüentemente, o número de placas por célula, permitindo a aplicação de grandes correntes por curtos períodos de tempo e atendendo o objetivo de funcionamento de grandes potências, como as solicitadas no arranque do motor.

### ***Baterias tracionárias***

São baterias utilizadas em sistemas elétricos onde é requerida potência, energia e longa vida cíclica. A sua utilização ocorre em condições bastante severas em sistemas elétricos. Possuem menor número de placas por célula em relação às baterias SLI, pois as placas são mais grossas e as grades mais robustas.

### ***Baterias estacionárias***

A sua utilização se dá nas fontes de alimentação ininterruptas para servirem como fontes de reserva de energia e potência. Podem ser empregadas em centrais telefônicas, centros de computação, centrais elétricas, subestações elétricas, entre outros. Elas fornecem

energia em caso de interrupção da energia elétrica, acionam sistemas de segurança e fornecem iluminação. Por isso, são mantidas à plena carga, são de longa vida útil e baixa manutenção (SANTOS, 1989).

## 2.3 METALURGIA DO CHUMBO SECUNDÁRIO

A indústria de produção de chumbo secundário tem como principal matéria-prima os resíduos provenientes de produtos que contêm este metal em sua formulação. Devido ao fato de que grande parte da produção de chumbo é destinada à fabricação de baterias ácido-chumbo, o próprio resíduo gerado no final do ciclo das mesmas é também a principal matéria-prima para reciclagem, sendo que, em uma planta típica de fundição de chumbo secundário, representam cerca de 90% da matéria-prima utilizada (USEPA, 1998).

Considerando-se que o chumbo é um dos materiais mais reciclados no mundo e que o dano ambiental gerado pelo mau gerenciamento dos resíduos provenientes dos produtos contendo este metal é de alto impacto, a indústria do chumbo secundário possui um papel extremamente importante na reciclagem do mesmo, pois é uma alternativa para a diminuição da taxa de esgotamento de recursos naturais ao não utilizar o minério de chumbo como matéria-prima.

A recuperação do chumbo é usualmente realizada através de um processo pirometalúrgico, o qual é baseado na aplicação de altas temperaturas para que ocorram reações de oxirredução que transformam o metal da sua forma de óxidos, sulfeto ou sulfato à sua forma metálica.

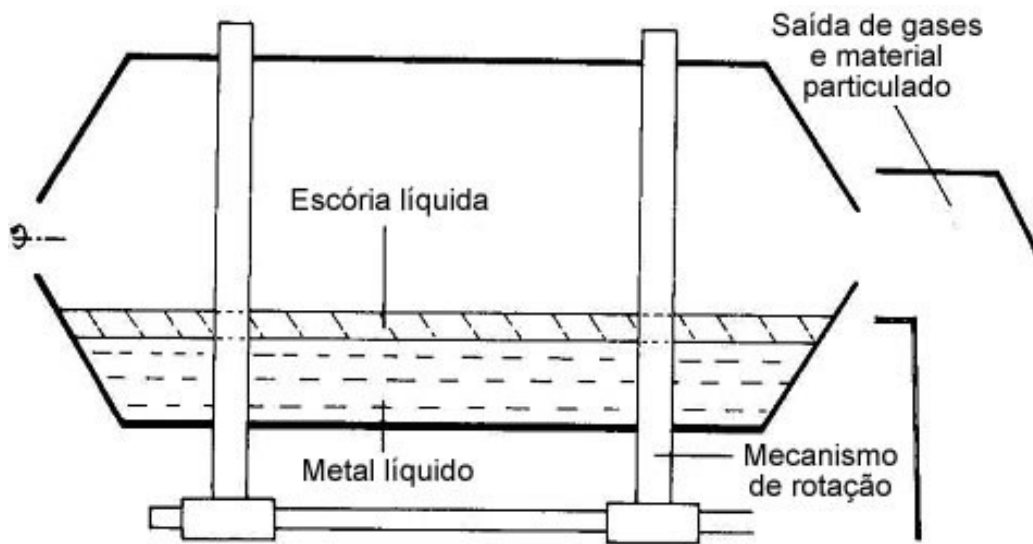
### 2.3.1 Processo pirometalúrgico

A pirometalurgia tem como objetivo promover reações químicas a altas temperaturas para a fusão/redução de metais. Para que haja uma maior ocorrência dessas reações, podem ser adicionados outros materiais e, entre esses, os que mais se destacam são o carbono em estado sólido, e os gases gerados na combustão entre o combustível, o gás natural por exemplo, e o oxigênio, sendo o carbono mais utilizado em função do seu baixo custo e facilidade de obtenção (BODSWORTH, 1994).

O processo pirometalúrgico para fundição/redução dos resíduos de chumbo é realizado em um forno rotativo, onde o calor necessário para as reações é obtido através da combustão de um combustível. Após a fusão dos resíduos, ocorre a formação de duas camadas perfeitamente identificadas em função da diferença de densidade entre as mesmas: uma camada inferior formada pelo chumbo e uma camada superior formada pela escória, como pode ser visto no desenho esquemático do forno apresentado na Figura 7.

Em função da presença de sulfetos metálicos, eventualmente pode surgir uma terceira camada, intermediária entre o chumbo líquido e a escória, denominada de *matte* (QUENEAU et al., 1989).

Pode-se resumir o processo como sendo uma operação de separação controlada entre dois materiais em estado líquido, com o objetivo de retirar as impurezas da matéria-prima para a obtenção do chumbo com o maior grau de pureza possível. Alguns materiais podem ser adicionados para auxiliar na separação, influenciando diretamente na basicidade e na fluidez da escória (MOORE, 1981).



**Figura 7:** Representação das fases metal líquido e escória em um forno rotativo

Fonte: Moore, 1981

### 2.3.1.1 Redução carbotérmica com carbono sólido

Idealmente, um agente redutor deve ser facilmente disponível, com baixo custo e máximo de pureza, devendo ser capaz de reduzir o metal em temperaturas de fácil obtenção. Tanto o agente redutor quanto seus produtos devem ser separados rapidamente sem se dissolverem no metal. Entre os agentes redutores que podem ser utilizados, o carbono praticamente atende a todos os requisitos anteriormente citados (BODSWORTH, 1994).

A reação de redução ocorre pela ação da fase gasosa gerada nas condições do processo. Se carbono sólido estiver presente na mistura de reação, duas reações ocorrem simultaneamente:



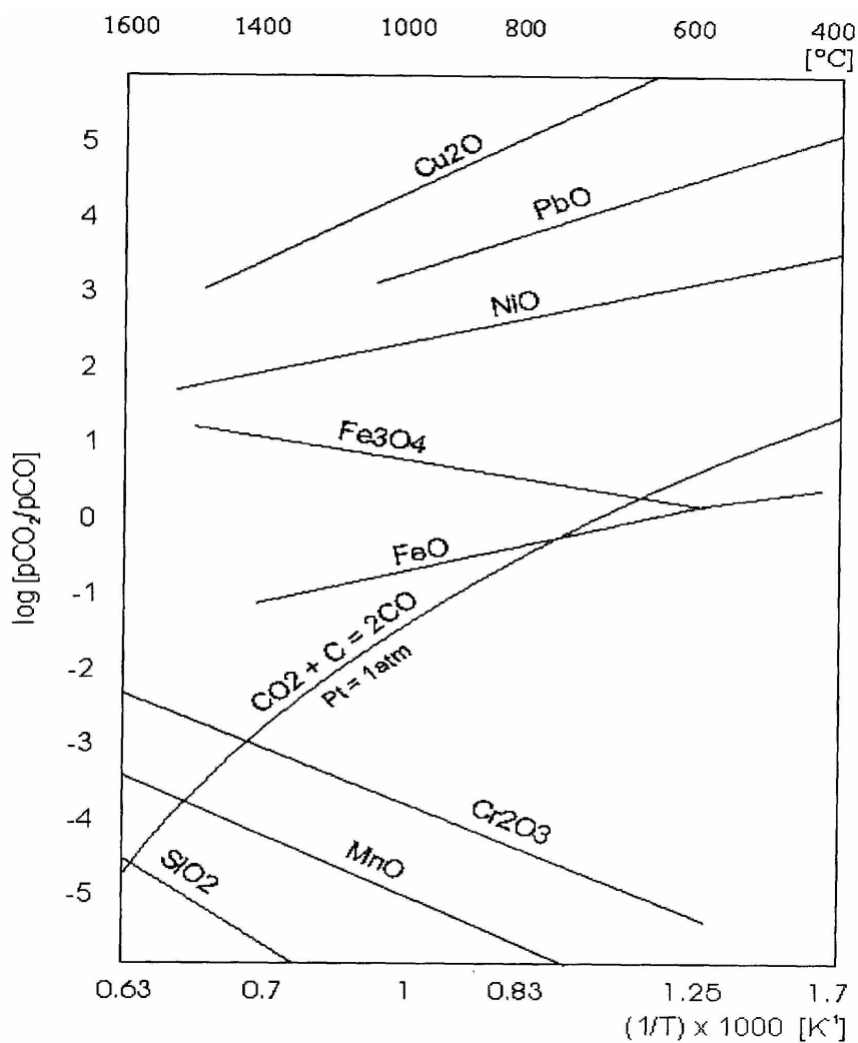
sendo que Me se refere ao metal que está sendo reduzido.

A Figura 8 mostra as correspondentes curvas para a razão das pressões parciais  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  relacionadas à reação 2.2 para alguns metais. Enquanto a estabilidade da maioria dos óxidos metálicos decresce com o aumento da temperatura, o CO se torna mais estável com o aumento da mesma. Sendo assim, o carbono reduz o óxido de qualquer metal se uma



temperatura suficiente for atingida. Também na Figura 8 é mostrada a razão das pressões parciais  $p_{CO_2}/p_{CO}$  para a reação 2.1, chamada de reação de Bourdouard. Nesse caso, a razão entre os gases é  $p_{CO_2}/p_{CO} = p_{CO}/K$ , onde  $K$  é uma constante de equilíbrio, e essa razão é função de  $p_{CO}$  e conseqüentemente da pressão total do sistema. A razão  $p_{CO_2}/p_{CO}$  está plotada para uma pressão total  $p_{CO} + p_{CO_2} = 1$  atm. Um equilíbrio simultâneo é estabelecido entre  $MeO$ ,  $Me$  e  $C$  e ocorre na temperatura onde as curvas das duas reações se interceptam (ROSENQVIST, 1974).

Metais preciosos como  $Cu$ ,  $Ni$  e  $Pb$  podem ser reduzidos com uma baixa conversão do carbono a  $CO$ . Óxidos com estabilidade igual ou maior ao  $ZnO$  são reduzidos com carbono apenas se o gás majoritário é o  $CO$ , porém, a mínima temperatura de reação aumenta rapidamente e se torna mais difícil de ser atingida à medida que a estabilidade do óxido aumenta (BODSWORTH, 1994).



**Figura 8:** Diagrama de Bourdouard

Fonte: Rosenqvist, 1974

### 2.3.1.2 Condições para promoção das reações

O calor a ser fornecido para a ocorrência das reações desejadas é obtido através da combustão de um combustível sólido, líquido ou gasoso. Em função da disponibilidade e adequabilidade, os principais combustíveis utilizados são o gás natural e o óleo combustível. O gás natural é considerado, em função de um adequado poder calorífico e facilidade de combustão, como ideal para a utilização em fornos de redução/oxidação.

Importante fator nas condições de combustão é a possibilidade de obtenção de atmosferas redutoras ou oxidantes. Em função da relação ar/combustível maior do que a estequiométrica, atmosferas oxidantes são formadas devido à presença de oxigênio, e relações ar/combustível menores que a estequiométrica formam atmosferas redutoras. Se o propósito da combustão é apenas fornecer calor, a relação ar/combustível deve ser a mais próxima possível da estequiométrica, sendo função do tipo de combustível e processo de combustão utilizado (GARCIA, 2002).

Para que muitas reações de redução de alguns metais ocorram, é necessária a obtenção de temperaturas acima de 1000°C. Algumas alternativas para que se obtenha uma boa conversão são: pré-aquecimento do ar ou utilização de ar enriquecido com a adição de oxigênio puro (ROSENQVIST, 1974).

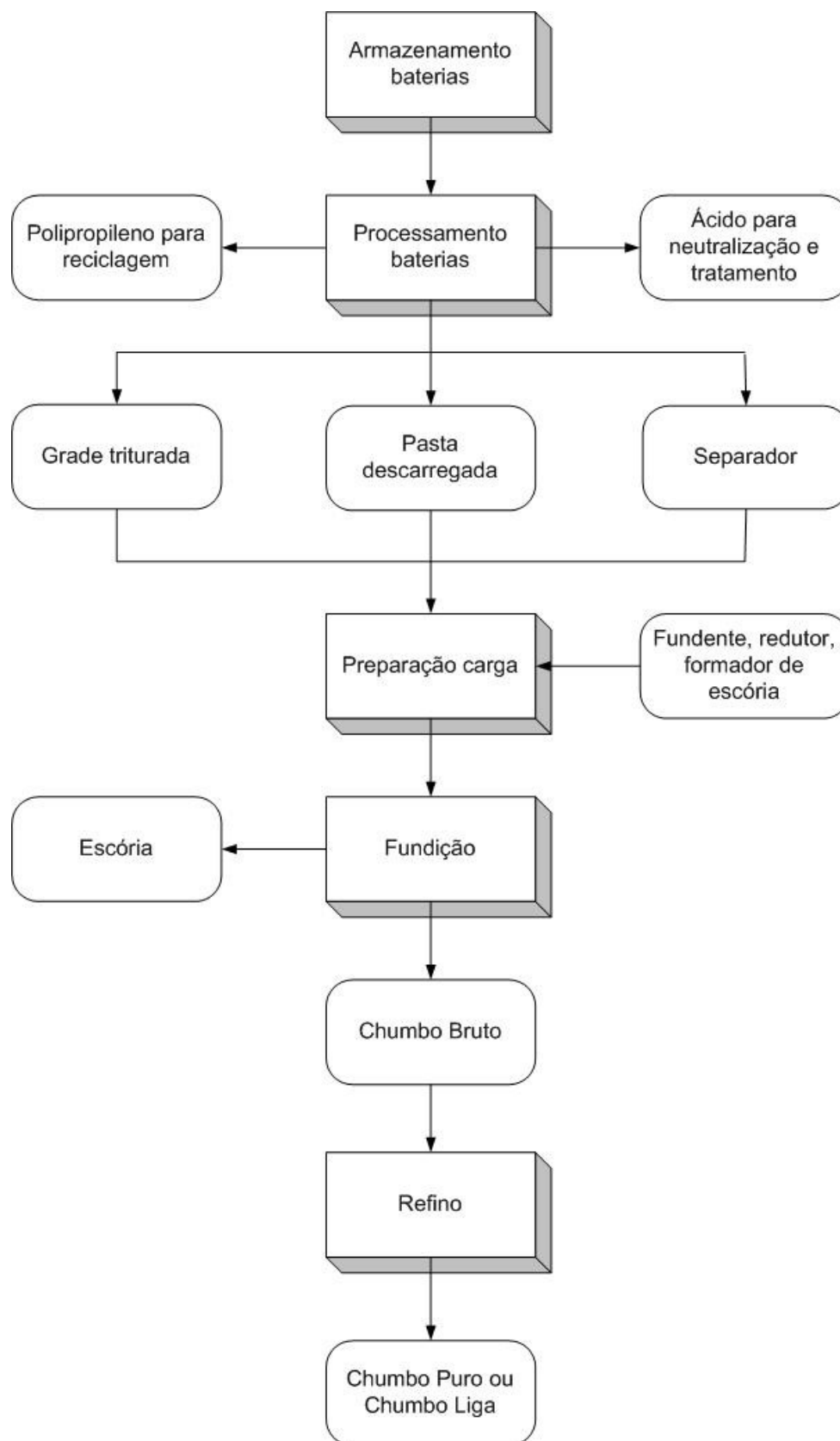
### 2.3.1.3 Adição de fundentes

A operação a temperaturas elevadas é necessária para a promoção da separação da matéria-prima em dois líquidos imiscíveis, o metal e a escória. Alguns materiais, chamados de fundentes, podem ser adicionados com o propósito de diminuir a temperatura de fusão e a viscosidade da escória, e, por conseguinte, facilitar a separação metal-escória.

Esses materiais também podem atuar nas reações e contribuir para a redução do metal, formando compostos que venham a fazer parte da composição da escória. Um fundente só pode ser adicionado se dissolver as impurezas formadas na superfície do metal fundido e promover uma proteção ou isolamento (MOORE, 1981).

## 2.3.2 Processo de produção de chumbo a partir de resíduos de baterias

O processo de produção de chumbo a partir de resíduos de baterias pode ser descrito como uma sucessão de etapas, conforme apresentado no fluxograma da Figura 9.

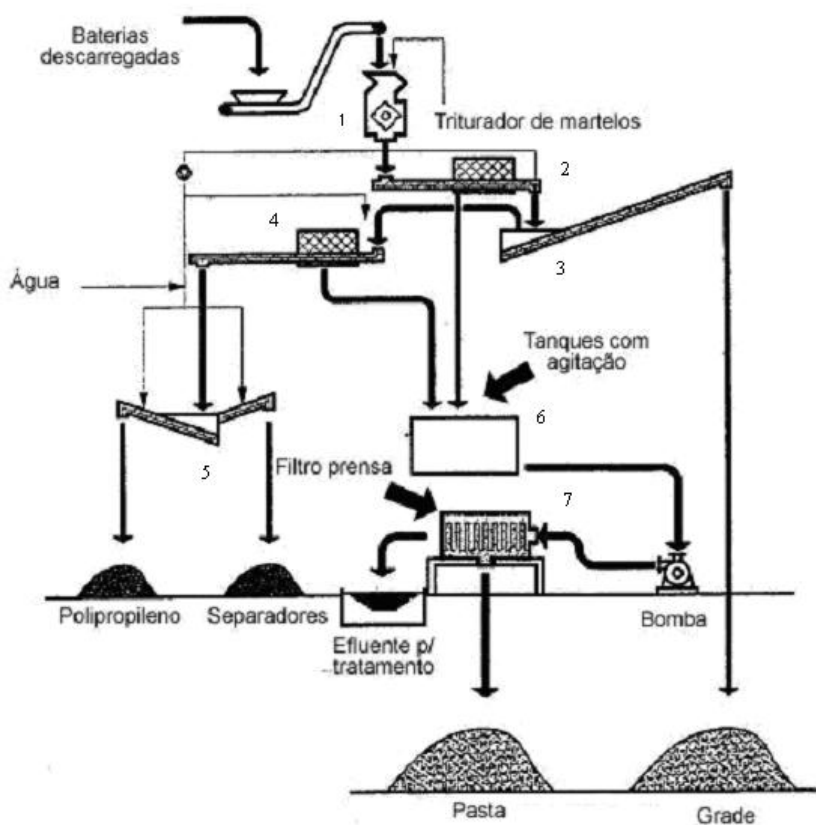


**Figura 9:** Fluxograma geral do processo de reciclagem de chumbo a partir de resíduos de baterias

### 2.3.2.1 Trituração das baterias e separação dos seus constituintes

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 10, inicia com a trituração das baterias, a qual é feita, primeiramente, 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 seqüência, a grade triturada é separada do material plástico devido à 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 descarregada que não foi separada na primeira peneira. Após, em um segundo separador hidráulico (5), é obtido 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.



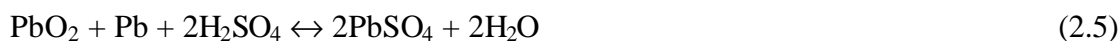
**Figura 10:** Esquema do processamento de baterias ácido-chumbo

Fonte: Phillips e Lim, 1998

### 2.3.2.2 *Matérias-primas e materiais alimentados nos fornos de fundição*

#### ***Materiais provenientes da reciclagem de baterias***

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,  $\text{PbSO}_4$ , porém quantidades significantes de dióxido de chumbo,  $\text{PbO}_2$ , e óxido de chumbo,  $\text{PbO}$ , além de alguma fração chumbo metálico estão presentes. As reações a seguir ilustram a produção de  $\text{PbSO}_4$  na descarga das placas negativas e positivas juntamente com a reação global, sendo que as reações inversas caracterizam o processo de carregamento.



Chen et al. (1996) caracterizaram a pasta descarregada quanto à sua composição e estrutura. A análise por difração de raios X revelou quantidades em maior escala de  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO}_2$  juntamente com menores quantidades de sulfato básico de chumbo,  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ , e chumbo metálico. Foram detectadas duas formas cristalinas de  $\text{PbO}_2$ , tetragonal e ortorrômbica.  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  em nenhum momento foram detectados. O material consistiu de partículas variando de pequenas a várias centenas de microns. A maioria das partículas formava uma compacta matriz de  $\text{PbSO}_4$  contendo pequenas inclusões de Pb metálico ou  $\text{PbO}_2$ . Em torno de 75% da área da pasta corresponde a  $\text{PbSO}_4$  e 0,5-1% a Pb metálico, sendo que a maior ocorrência deste último é como inclusões no  $\text{PbSO}_4$ . A maior ocorrência do  $\text{PbO}_2$  acontece em interstícios e corresponde à 15% da área estudada. Os referidos autores observaram que a ocorrência de chumbo metálico não pareceu ser ocasionada pelo material residual da grade das baterias. A sua morfologia sugere que o metal é formado pela redução eletroquímica do  $\text{PbSO}_4$ .

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 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 alimentado nos fornos de fundição. Embora contenha alguma quantidade de chumbo em suas cinzas, chumbo 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.

### ***Redutor***

Normalmente é utilizado carbono sólido como redutor carbotérmico. O carvão tem a função de reduzir o chumbo presente na forma de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$  e  $\text{PbO}$  a  $\text{Pb}$  metálico.

### ***Formador de escória***

O material adicionado que proporciona a formação da escória é o ferro. Ele age como coletor do enxofre, fixando-o e formando sulfeto de ferro,  $\text{FeS}$ , além de servir como um receptor das impurezas presentes nas matérias-primas.

### ***Fundente***

O material mais comumente utilizado como fundente é o carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 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.

#### ***2.3.2.3 Tipos de fornos de fundição de chumbo***

Os fornos de fundição de chumbo são 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 e WILSON, 1990).

### ***Fornos revérberos***

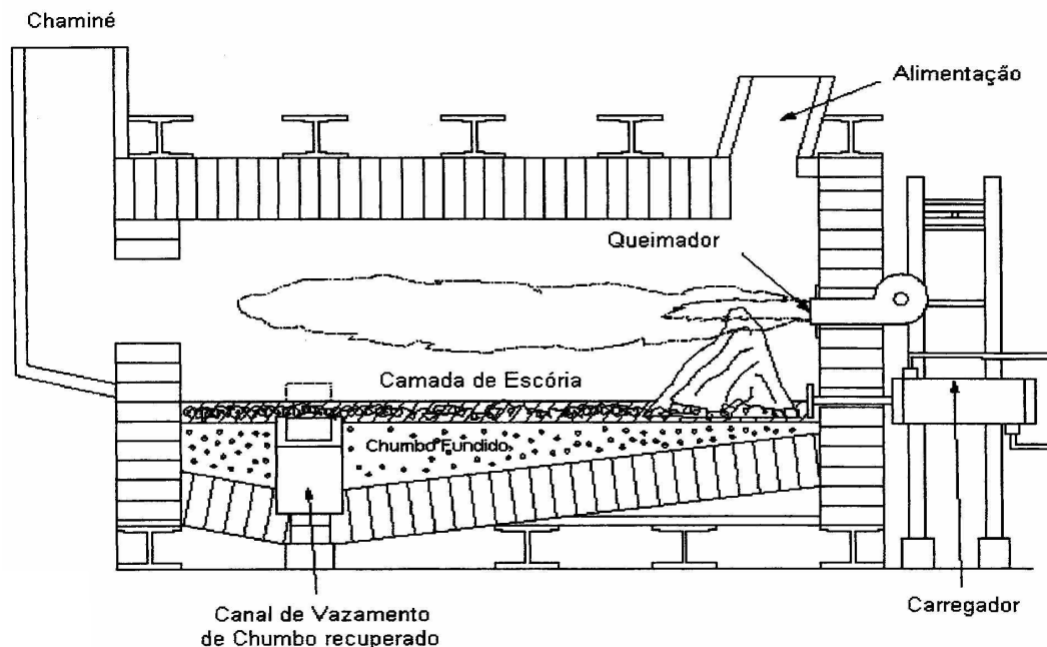
Os fornos revérberos consistem de fornos retangulares com refratários dispostos alinhadamente e operam de modo contínuo, sendo esquematizados na Figura 11. Gás natural ou óleo combustível podem ser utilizados para o aquecimento do forno e do material da carga a uma temperatura de operação entre 1200 e 1260°C (USEPA, 1998).

Primeiramente, a carga é seca a 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:



O  $\text{PbSO}_4$  e o  $\text{PbO}$  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 seqüência em um forno vertical ou mesmo retornada para o forno revérbero (USEPA, 1998).



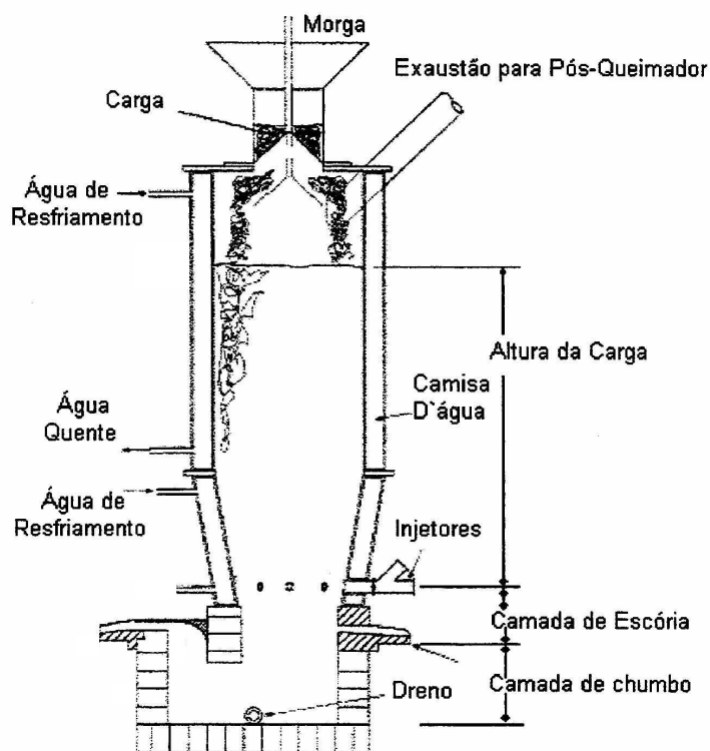
**Figura 11:** Esquema de um forno revérbero

Fonte: Machado, 2002

### *Fornos verticais*

Os fornos verticais consistem de cadinhos revestidos de refratário com um cilindro vertical de aço encamisado por água, como mostrado na Figura 12. 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.

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 (USEPA, 1998).



**Figura 12:** Esquema de um forno vertical

Fonte: Machado, 2002

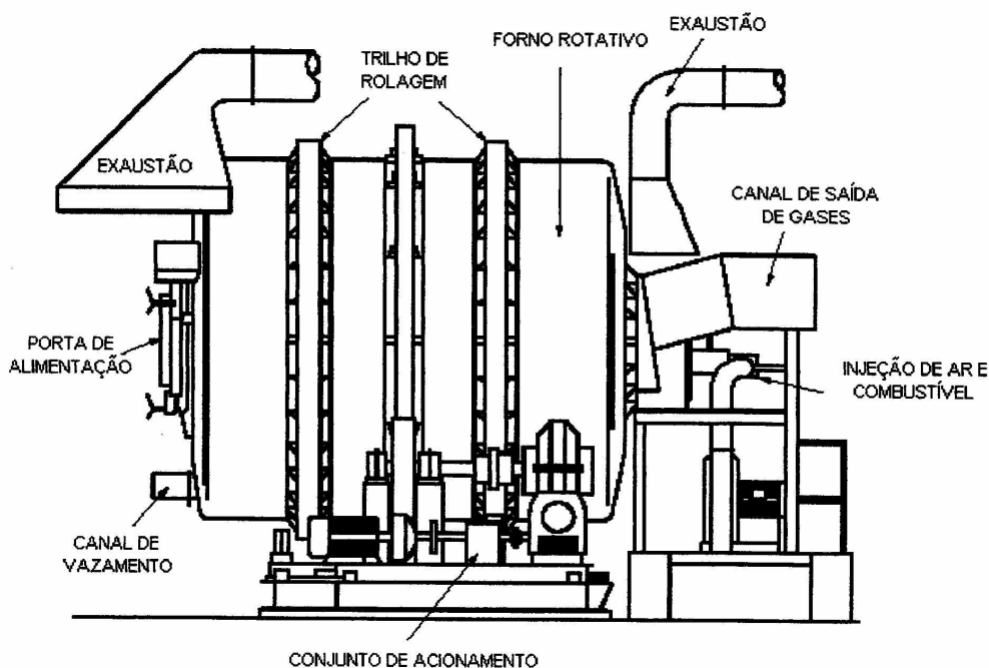
### ***Forno Rotativo***

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 um tipo de forno para o processo pirometalúrgico 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 13. 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 (USEPA, 1998).

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 13:** Esquema de um forno rotativo

Fonte: Machado, 2002

#### 2.3.2.4 Fundição do chumbo em forno rotativo

Na etapa de preparação de carga, normalmente cada matéria-prima é pesada e misturada antes de entrar no forno de fundição. Diferentes combinações de carga podem ser feitas variando a quantidade das matérias-primas com chumbo. A grade triturada, por exemplo, é um material que proporciona uma elevação do rendimento de uma corrida em relação à pasta descarregada, pelo fato de ser constituída principalmente por chumbo metálico. O fundente, o formador de escória e o redutor são adicionados à carga de acordo com a quantidade necessária para que aconteçam as reações de redução do chumbo.

A chama, que fornece o calor para o processo, é formada pela queima de gás natural ou óleo combustível. A quantidade de calor adicionado ao forno rotativo pode ser diferente em distintas etapas da corrida.

Diferentes autores tentaram descrever algumas das reações que ocorrem ao longo da redução do chumbo. Queneau et al. (1989) mostraram a reação dos compostos de chumbo de acordo com diferentes relações com os fundentes e a distribuição dos diferentes produtos obtidos. Estes autores dividiram a carga fundida e reagida em 3 regiões. O chumbo bruto é a primeira região e consiste do chumbo na sua forma líquida. Logo acima é a região do *matte*, que consiste de diferentes sulfetos metálicos. Na camada superior do material fundido se encontra a escória propriamente dita, onde estão alojados os diferentes óxidos. A reação mostrada a seguir descreve a formação do chumbo metálico a partir do  $PbSO_4$ .



O ferro e o carbonato de sódio capturam pelo menos 98% do enxofre presente na carga e formam o *matte*, isto é, sulfetos de ferro e sódio. O chumbo pode reagir com o  $\text{PbSO}_4$  e gerar  $\text{PbO}$  e  $\text{SO}_2$ . Esse  $\text{SO}_2$ , por sua vez, pode se reduzir a um sulfeto ou reagir com  $\text{PbO}$  e formar novamente  $\text{PbSO}_4$ , ou ainda sair do sistema em forma de material particulado. Também há a formação de  $\text{PbS}$  como produto intermediário, o qual reage com ferro para formar  $\text{FeS}$  e  $\text{Pb}$ . Apesar dos muitos mecanismos possíveis de reação, o que se espera é que o enxofre acabe em uma forma reduzida associada ao sódio e ao ferro.

O'Connell et al. (1989) sugerem que a reação preferencial que ocorre com o  $\text{PbSO}_4$  é:



Conseqüentemente, o ferro deve agir como coletor do enxofre:



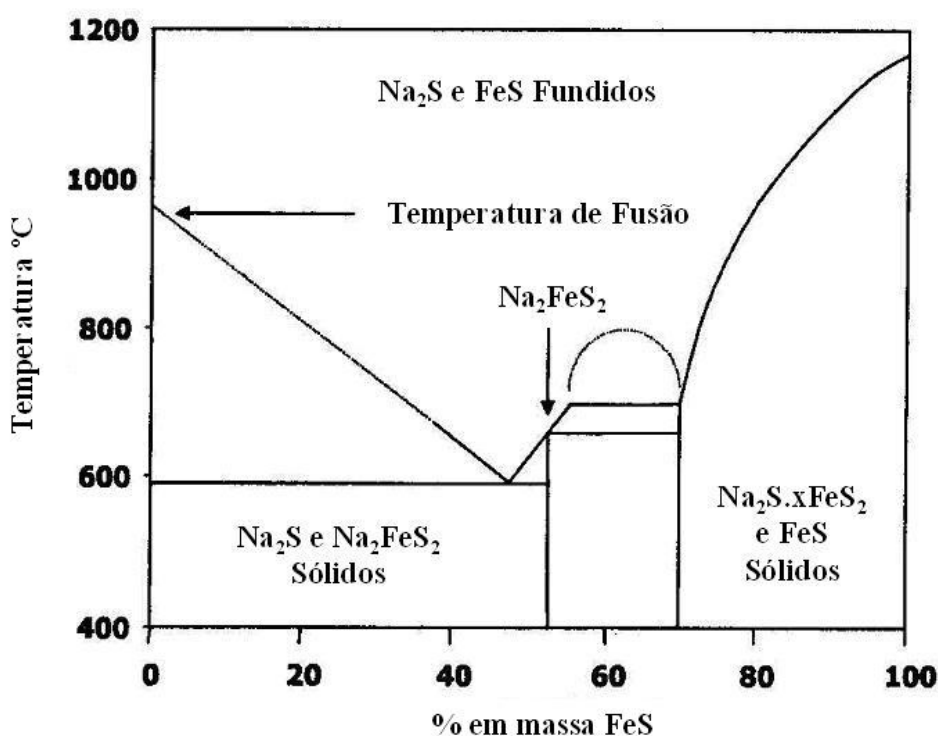
Comparando os mecanismos propostos por Queneau et al. (1989) e O'Connell et al. (1989), a razão molar Fe:S das quantidades dos mesmos presentes na carga para o primeiro mecanismo é 0,5:1, enquanto que para o segundo mecanismo a razão sobe para 1:1.

Forrest e Wilson (1990), ao descreverem a operação de um forno rotativo, também tentaram explicar como se dá o processo de redução do chumbo com carvão e ferro. O dióxido de enxofre gerado e o enxofre residual da escória são aprisionados pela adição de carbonato de sódio. As reações de redução do chumbo são:



As reações para a recuperação do chumbo propostas por diferentes autores se assemelham em relação à função do redutor e formador de escória que compõem a carga. O redutor comumente utilizado é o carvão, que resulta na evolução de gases como monóxido e dióxido de carbono e enxofre. O ferro é utilizado como um formador de escória e reage com o sulfeto de chumbo para aprisionar o enxofre. O carbonato de sódio também aprisiona qualquer enxofre residual e o sódio sai na forma de sulfeto na escória.

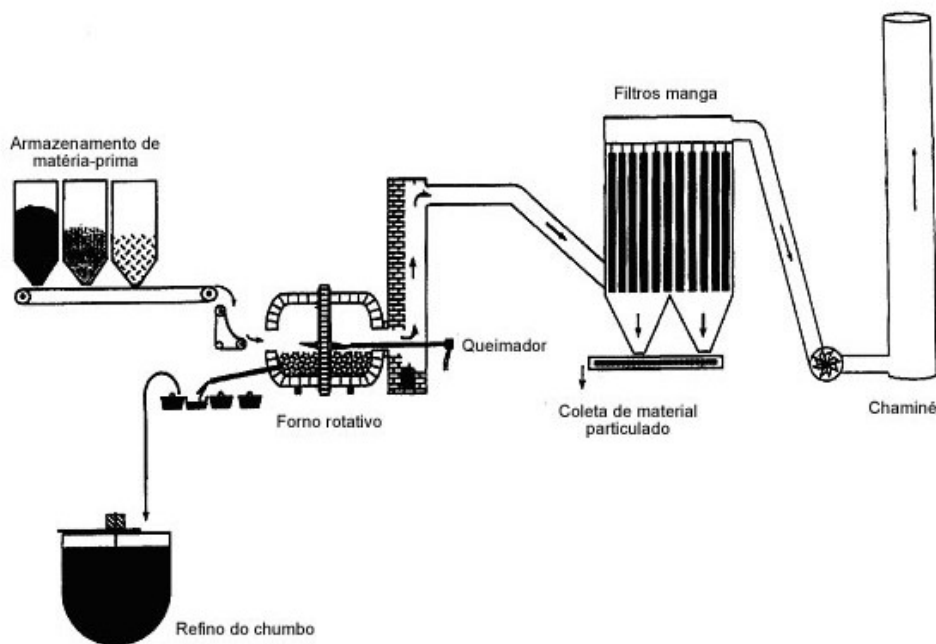
De acordo com o diagrama de fases  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{FeS}$ , mostrado na Figura 14, altos níveis de ferro necessitam altas temperaturas de operação. Por exemplo, utilizando 80% em massa de  $\text{FeS}$ , a temperatura necessária para ocorrer a fusão é de pelo menos  $975^\circ\text{C}$  para o complexo  $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{FeS}_2$  e o  $\text{FeS}$  formados. Se a temperatura de operação não é suficientemente elevada, um composto complexo formado por  $\text{Na-S-Fe}$  começa a solidificar, aumentando a viscosidade da escória. Por outro lado, a 53% em massa de  $\text{FeS}$ , o complexo sólido  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$  funde a apenas  $650^\circ\text{C}$ . Com isso, pode-se obter uma escória menos viscosa, diminuindo possíveis problemas de operação, obtendo-se um menor tempo de vazamento, e facilitando a separação entre chumbo líquido e escória, o que, conseqüentemente, proporciona uma menor perda do metal (LEWIS e BEAUTEUMENT, 2002).



**Figura 14:** Diagrama de fases  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{FeS}$

Fonte: Lewis e Beautement, 2002

A Figura 15 apresenta uma ilustração simplificada do processo de produção de chumbo secundário em fornos rotativos. Após completada a reação, com o chumbo reduzido à sua forma metálica, tem-se a etapa de vazamento. Normalmente, o chumbo líquido é vazado em um primeiro momento e a escória logo após. O chumbo líquido é direcionado para a etapa de refino, onde são produzidos chumbo puro e ligas de chumbo.



**Figura 15:** Esquema do processo de produção de chumbo secundário

Fonte: Jolly e Rhin, 1994

#### 2.3.2.5 Emissões gasosas e técnicas de tratamento

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).

As maiores fontes de emissão, principalmente de material particulado, ocorrem durante o carregamento e vazamento do forno. O material particulado gerado contém chumbo, e a sua emissão para o ambiente é dependente do tipo de tratamento utilizado bem como 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).

Lamm e Melin (1989) descrevem um exemplo típico de um sistema de tratamento para o efluente gasoso gerado em um forno rotativo, o qual baseia-se no resfriamento dos gases e na coleta de material particulado. Os gases deixam o forno pela sua extremidade oposta à 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.

## 2.4 A ESCÓRIA GERADA NA PRODUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO

### 2.4.1 Escória

Ao longo da etapa de fundição de um metal, é gerada uma outra fase fundida que, quando resfriada, solidifica. Essa fase é chamada de escória.

As escórias podem exercer uma série de funções. Nas operações de fundição, elas servem primeiramente como um meio de remoção das impurezas não desejáveis, de óxidos não reduzidos e de cinzas geradas na combustão do combustível sólido. A escória também isola o metal do contato com a atmosfera logo acima do banho metálico e, deste modo, previne ou retarda a transferência de espécies gasosas. Uma vez que um óxido fundido tem a sua condutividade térmica muito menor do que o metal líquido, a escória age como uma barreira térmica que diminui a perda de calor na superfície do metal. Entretanto, a escória também retarda a transferência de calor para o metal quando o calor é fornecido pela combustão que ocorre logo acima do banho (BODSWORTH, 1994).

As escórias devem possuir certas propriedades fundamentais para o desempenho das funções desejadas (MOORE, 1981):

- a. menor ponto de fusão que o metal líquido para a manutenção de uma escória líquida de alta fluidez, cobrindo a superfície metálica por completo e permitindo um bom contato com o metal;
- b. menor densidade e imiscibilidade em relação ao metal líquido, ficando logo acima do fundido como uma camada líquida distinta e, conseqüentemente, podendo aceitar impurezas que são geralmente mais leves que o metal;
- c. uma composição correta para poder aceitar e reagir com as impurezas e ficar imiscível em relação ao metal. Esta propriedade está diretamente relacionada com a adição de fundentes e materiais formadores de escória na carga.

As escórias são constituídas, normalmente, de uma solução formada por diferentes óxidos e silicatos e são geradas por meio de reações endotérmicas. Sendo assim, quanto maior o volume de escória, maior a quantidade de calor adicionado e maior o custo em relação aos combustíveis. Aumentando o volume de escória, aumenta o risco de isolamento do metal, reduzindo o rendimento de metal formado e a taxa de transferência de calor do forno para o fundido. A área da interface metal-escória é importante em relação à velocidade da reação, uma vez que a taxa de formação de produtos está relacionada com a difusão de espécies do metal para a interface e a transferência de suas espécies através de interface. Devido a isso, a viscosidade e a energia interfacial entre escória e metal se tornam parâmetros de grande importância (MOORE, 1981).

#### 2.4.1.1 Estrutura das escórias

Alguns compostos presentes na escória líquida são iônicos, geralmente estão na forma de óxidos e, quando fundidos, estão presentes como cátions e ânions.

Em líquidos contendo óxidos fundidos, elementos como Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb e Zn podem se ionizar, e funcionam como bases pela transferência de elétrons ao oxigênio ou outros ânions (BODSWORTH, 1994). As escórias podem ser básicas, ácidas ou neutras. Pelo fato de possuírem na maior parte da sua composição óxidos básicos, as escórias normalmente possuem um excesso de íons  $O^{2-}$ , pois o metal que forma o óxido se ioniza e doa o oxigênio à escória. Já as escórias ácidas contêm um excesso de óxidos ácidos, como  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  ou  $Al_2O_3$ , os quais normalmente produzem cátions complexos pela reação com ânions de oxigênio.

A escória também pode ser oxidante ou redutora em relação ao metal fundido. Uma escória oxidante transfere oxigênio atômico ao fundido, promovendo uma oxidação preferencial. Para isso, podem ser adicionados óxidos metálicos que se dissociam na interface metal-escória e liberam átomos de oxigênio ao fundido. Já para a escória redutora não se dá essa transferência de oxigênio. A condição redutora é satisfeita pela adição de carbono que age como um agente redutor. Uma importante variável de controle do processo envolvendo reações metal-escória é o controle sobre a composição da escória gerada que, por sua vez, é governada por uma série de fatores, como fundentes adicionados, redutor utilizado, gases de combustão e ainda outros. Partindo do princípio de que a função da escória é aceitar os componentes não-desejáveis e deixar o metal fundido em seu estado mais puro, a atividade desses componentes tratados como impurezas deve ser a menor possível, o que os torna melhor aceito pela fase escória, evitando que a reação ocorra no sentido inverso (MOORE, 1981).

A escória proveniente da obtenção de chumbo por via secundária possui, normalmente, uma alta concentração de enxofre. Esse enxofre presente pode se dissolver em escórias fundidas tanto como um íon sulfeto quanto um sulfato. Sob condições redutoras, a forma dominante é o sulfeto, enquanto que o sulfato possui mais chances de ser formado em condições oxidantes. A capacidade de uma escória de formar sulfetos aumenta consideravelmente com a quantidade de óxidos básicos e é normalmente alta em escórias ferrosas (ROSENQVIST, 1994).

#### **2.4.2 Resíduo sólido industrial**

Segundo definição na norma brasileira de classificação de resíduos sólidos NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT), resíduos sólidos são “resíduos nos estados sólido e semi-sólido que resultam da atividade da comunidade de origem industrial, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição”.

A indústria de produção de chumbo secundário gera uma grande quantidade de escória na sua etapa de fundição. Essa escória é um resíduo sólido industrial e necessita ter uma gestão adequada, a qual deve possuir um planejamento, com a adoção e implementação de medidas que tenham como objetivo a incorporação de soluções de geração e redução de volume, bem como a escolha e uso de matérias-primas e processos de fabricação que proporcionam a geração de um resíduo o menos danoso possível ao meio ambiente, juntamente com um correto gerenciamento.

#### 2.4.2.1 *Classificação de resíduos sólidos*

As decisões técnicas e econômicas tomadas em todas as fases do trato dos resíduos sólidos industriais (manuseio, acondicionamento, armazenagem, coleta, transporte e destinação final) devem estar fundamentadas na classificação dos mesmos (CETESB, 1996).

A classificação de resíduos sólidos industriais, RSI, 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 (ABNT NBR 10004, 2004).

No Brasil, a classificação dos resíduos sólidos industriais é feita com base na norma técnica ABNT NBR 10004, segundo a qual se dividem os resíduos em duas classes, sendo que uma apresenta duas subclasses:

- resíduos classe I – Perigosos;
- resíduos classe II – Não-perigosos;
  - resíduos classe II A – Não-inertes
  - resíduos classe II B – Inertes

Um resíduo é perigoso quando apresentar uma ou mais características que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, tenham (ABNT, 2004):

- risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices;
- risco ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

O resíduo também é perigoso se apresentar uma das características descritas a seguir:

- inflamabilidade: resíduos que podem inflamar-se sob certas condições ou que são espontaneamente inflamáveis;
- corrosividade: resíduos corrosivos são ácidos ou bases que são capazes de corroer metais;
- reatividade: resíduos reativos são instáveis sob condições “normais”. Eles podem causar explosões, fumaças tóxicas, gases ou vapores quando misturados com água;
- toxicidade: resíduos tóxicos são prejudiciais ou fatais quando ingeridos ou absorvidos. Quando resíduos tóxicos são dispostos no solo, pode ocorrer lixiviação e

poluir o lençol freático. A toxicidade é definida através de ensaios em laboratório conforme a norma ABNT NBR 10005 de Lixiviação de Resíduos. A partir dos ensaios, são identificadas as concentrações máximas dos contaminantes no lixiviado, acima das quais o mesmo passa a ser prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente. Um resíduo também pode ser considerado tóxico se possuir uma ou mais substâncias constantes no anexo C da norma ABNT NBR 10004, juntamente com avaliação de alguns fatores (ABNT, 2004):

- natureza da toxicidade apresentada pelo resíduo;
  - concentração do constituinte no resíduo;
  - potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para migrar do resíduo para o ambiente, sob condições impróprias de manuseio;
  - persistência do constituinte ou qualquer produto tóxico de sua degradação;
  - potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para degradar-se em constituintes não-perigosos, considerando a velocidade em que ocorre a degradação;
  - extensão em que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, é capaz de bioacumulação nos ecossistemas;
  - efeito nocivo pela presença de agente teratogênico, mutagênico, carcinogênico ou ecotóxico, associados a substâncias isoladamente ou decorrentes do sinergismo entre as substâncias constituintes do resíduo;
- patogenicidade: resíduos patogênicos contêm substâncias ou microorganismos que causam doenças em homens, animais ou vegetais.

Um resíduo sólido ainda pode ser perigoso se constar nos anexos A ou B da ABNT NBR 10004. Entretanto, existe a possibilidade de o gerador do resíduo demonstrar que o mesmo não apresenta as características de periculosidade descritas acima.

Os resíduos classe II A, não-inertes, são aqueles que não se enquadram como resíduo classe I nem como classe II B e podem possuir certas propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Esses resíduos possuem concentrações no extrato lixiviado da norma ABNT NBR 10005 inferiores aos limites estabelecidos no anexo F da ABNT NBR 10004 e concentrações no extrato solubilizado da norma ABNT NBR 10006 superiores aos limites do anexo G da ABNT NBR 10004.



Os resíduos classe II B, inertes, são aqueles que não possuem os seus constituintes solubilizados em concentrações superiores ao estabelecido no anexo G da ABNT NBR 10004, de acordo com os padrões de potabilidade da água, com exceção de aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

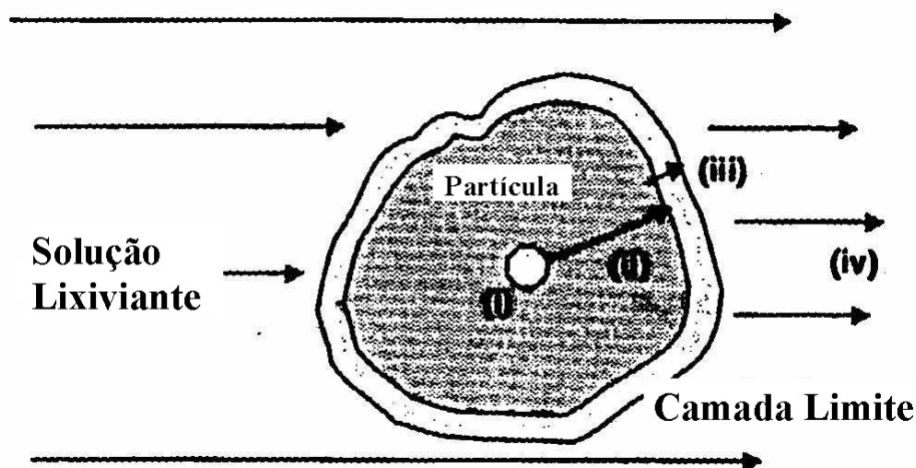
#### 2.4.2.2 Ensaio de lixiviação

Ensaio de lixiviação simulam a situação de um resíduo quando disposto no solo sob a ação do tempo. Através desse tipo de ensaio, é determinada a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas que constituem o resíduo. Essa transferência se dá pela sua dissolução em um meio extrator. O ensaio consiste, então, do contato do resíduo com uma solução lixiviante, até que se atinja uma condição de equilíbrio, simulando a condição na qual o mesmo se encontraria se acondicionado em células de resíduos. Após um certo tempo de contato entre o resíduo e a solução lixiviante, a solução formada é filtrada e o líquido obtido é analisado. Esse líquido obtido é chamado de extrato lixiviado.

Ao ser exposto ao contato por um certo período de tempo com o líquido lixiviante, certos constituintes do resíduo naturalmente se dissolvem. O ensaio de lixiviação simula essa dissolução dos contaminantes que estão presentes no resíduo. Pela determinação da concentração dos contaminantes que passam para o extrato lixiviado, é possível determinar o grau de periculosidade do resíduo ao meio ambiente e ao organismo humano.

A remoção de metais ou outras espécies de um sólido envolve a combinação de processos de reação na interface sólido-líquido e o subsequente transporte na fase líquida e para fora do sólido. A Figura 16 apresenta uma representação simplificada do processo de lixiviação e cada etapa é discutida a seguir (LEWIS, 1999):

- I. reação: refere-se aos processos físico-químicos que ocasionam a remoção de soluto da fase sólida para a fase líquida. Esses processos incluem a dissolução de sais altamente solúveis, solubilização das fases sólidas minerais controladas pelo equilíbrio e o pH, desprendimento da fase sólida por meio de reações químicas ou de complexação com um reagente dissolvido, dessorção das espécies adsorvidas na superfície sólida, entre outros.
- II. difusão no interior da partícula: transporte ocasionado pela fase líquida das espécies metálicas solubilizadas do lugar onde está contido, através dos poros, até a superfície do sólido.
- III. transferência de massa externa: transporte da superfície sólida para o meio líquido.
- IV. transporte na solução: movimento do soluto na solução líquida, podendo ser por difusão, no caso de um fluido estacionário, ou advectivo, no caso de um fluido em movimento.



**Figura 16:** Representação simplificada do mecanismo de lixiviação

Fonte: Lewis, 1999

O *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, TCLP, da USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) é o procedimento internacional de maior utilização para a classificação de resíduos como perigosos ou não-perigosos. Ele foi antecedido pelo EP (*Extraction Procedure*) também do USEPA. O TCLP foi desenvolvido devido à inadequação do EP para a caracterização de certos componentes orgânicos tóxicos e a percepção de que o ambiente de lixiviação criado no EP era insuficientemente agressivo.

O objetivo do procedimento é a classificação do resíduo baseada em um teste de laboratório simples, reprodutível, rápido e de baixo custo. As piores condições possíveis são criadas para assegurar que o resíduo seja classificado adequadamente, de acordo com os seguintes parâmetros (LEWIS, 1999):

- solução ácida lixivante: com a utilização de uma solução ácida lixivante, presume-se que a solubilidade das fases minerais contidas no resíduo é aumentada (particularmente óxidos metálicos e carbonatos), e que há liberação das espécies catiônicas sorvidas, quebra de matrizes químicas e físicas;
- agitação: promoção de um contato efetivo entre o sólido e o líquido e, deste modo, minimizando a resistência à transferência de massa externa entre a superfície da partícula e a solução lixivante;
- razão sólido/líquido: está relacionada com a manutenção de uma dissolução do lixiviado que não atinja uma concentração de saturação da solução e, conseqüentemente, aumente a resistência à transferência de massa;
- granulometria do sólido: esse parâmetro se relaciona com o contato suficiente entre o resíduo e a solução lixivante em termos de área superficial exposta;
- tempo de ensaio: a escolha do tempo em que o resíduo é exposto ao mecanismo de lixiviação deve ser suficiente para acontecer a reação ou para que se atinja um estado de equilíbrio.

A norma brasileira que padroniza o ensaio de lixiviação é a ABNT NBR 10005. Os valores máximos permitidos dos inorgânicos no extrato lixiviado para classificar o resíduo como perigoso ou não-perigoso estão no anexo F da ABNT NBR 10004. O ensaio para resíduo com teor de sólidos 100% parte de uma amostra de 100g do material, com tamanho de partícula menor que 9,5 mm, a fim de promover uma boa área superficial para extração. Dependendo do pH do resíduo em água, duas possíveis soluções de extração podem ser utilizadas. Na primeira, adiciona-se hidróxido de sódio a uma solução de ácido acético glacial, que possui o pH em torno de 4,93, enquanto que a segunda utiliza apenas uma solução de ácido acético com pH em torno de 2,88. Essas soluções simulam o ambiente que normalmente é encontrado em aterros. Tem-se proporção 1:20 entre sólido e líquido suficiente para que se evite a saturação da solução. A solução e o resíduo são deixados sob agitação por um tempo de mais ou menos 18 horas. A agitação promove um bom contato entre o resíduo e a solução, e o tempo pré-determinado é suficiente para se alcançar uma condição de equilíbrio na extração.

#### *2.4.2.3 Disposição final*

Soluções consolidadas de utilização ou reciclagem da escória produzida nos fornos de fundição de chumbo ainda inexistem. Os poucos estudos disponíveis na literatura não apresentam alternativas concretas e viáveis. Sendo assim, a destinação final desse tipo de resíduo no Brasil tem sido a disposição em aterros para resíduos industriais perigosos, que é o caso da empresa de que trata este trabalho.

#### ***Disposição em aterros de resíduos industriais perigosos***

Consiste de uma técnica de disposição de resíduos industriais perigosos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos industriais perigosos a menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores se necessário (ABNT, 1983).

Se um resíduo é disposto indiscriminadamente no solo, pode ocasionar a poluição do ar, pela exalação de odores, fumaça, gases tóxicos, ou material particulado; poluição das águas superficiais pelo escoamento de líquidos percolados ou carreamento de resíduos pela ação das águas de chuva e poluição do solo e das águas subterrâneas pela infiltração de líquidos percolados (CETESB, 1996).

Cabe salientar que não são todos os tipos de resíduos passíveis de disposição no solo. Os poluentes contidos devem sofrer alguma forma de atenuação quando dispostos em aterros, como a sua degradação, ou processos de retenção, como filtração, adsorção ou troca iônica. Resíduos que não devem ser dispostos em aterros são os inflamáveis, reativos, oleosos, orgânico-persistentes, ou que contenham líquidos livres.

### 2.4.3 A escória gerada nos fornos de fundição de chumbo

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 do total de material que entra no forno, dependendo 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 empregada. A Tabela 2 apresenta dados de análise elementar de uma escória produzida em um forno rotativo de produção de chumbo secundário.

Como foi mencionado anteriormente, dependendo do processo, a composição da escória pode sofrer altas variações. Ettlér et al. (2004) relataram uma concentração de chumbo de 1,12% em massa e 22,91% de FeO, mas apenas 1,11% de S, o que é um valor pequeno para o enxofre, tratando-se de escórias de processos de chumbo secundário. Já De Angelis et al. (2004) apresentaram uma concentração de 16,7% de Pb, 40,8% de Fe e 11,2% de S para a escória estudada, enquanto que Rodríguez-López (1999) estudou uma escória com concentração de Pb de 14,6%, 6,48% de S, 17,6% de Na<sub>2</sub>S e apenas 7,48% de FeO. Já outra amostra, de outra unidade industrial de chumbo secundário, mas ainda do mesmo trabalho, apresentou 9,84% de Pb, 0,73% de S, 48,1% de Na<sub>2</sub>O e 19,3% de FeO.

**Tabela 2: Análise elementar de uma escória produzida em forno rotativo**

<i>Elemento</i>	<i>Média aritmética (% em massa)</i>	<i>Faixa (% em massa)</i>
S	16,82	13,3 – 19,7
Na	22,39	16,5 – 25,7
Fe	19,96	16,8 – 25,7
Pb	2,55	0,66 – 7,53
Zn	0,64	0,01 – 1,22
Cd	0,05	0,01 – 0,08
Cu	0,70	0,37 – 1,06
Ni	0,03	0,01 – 0,10
Mn	0,16	0,14 – 0,24
Ca	1,20	0,78 – 1,67
Mg	0,15	0,05 – 0,25
Al	0,35	0,16 – 0,58
Sn	0,78	0,44 – 1,08
P	0,35	0,30 – 0,39
As	0,26	0,10 – 0,50
Sb	0,24	0,05 – 0,70
Si	2,41	1,89 – 3,02
Cl	1,5	-
Total	70,54	65,28 – 74,46

Fonte: Barnes (1996)

Coya et al. (2000) e Barnes (1995) relataram a composição aproximada de escórias geradas em processos de produção de chumbo secundário, de acordo com os compostos formados, como mostra a Tabela 3.

**Tabela 3: Composição de duas diferentes escórias provenientes da produção de chumbo secundário**

	<i>Coya et al. (2000)</i>	<i>Barnes (1995)</i>
<b>Composto/Elemento</b>	<b>Faixa (% em massa)</b>	<b>Faixa (% em massa)</b>
<b>FeS</b>	40 – 50	26,30 – 40,30
<b>Na<sub>2</sub>S</b>	-	7,03 – 18,41
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	21,40 – 45,94	20 – 30
<b>Pb</b>	1 – 2,3	0,66 – 7,53
<b>PbS</b>	-	1
<b>C</b>	10 – 20	-
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1,77 – 4,80	4

Fonte: Coya et al. (2000) e Barnes (1995)

#### 2.4.3.1 A escória da fundição de chumbo secundário como um RSI

Rodriguez-López (1999), no trabalho anteriormente mencionado, pesquisou o comportamento de 5 escórias diferentes provenientes de processos de obtenção de chumbo primário e secundário. Analisando a influência de parâmetros como pH, tamanho de partículas, e duração do teste, as escórias foram lixiviadas. Os resultados mostraram que as escórias estudadas devem ser consideradas como resíduos perigosos, especialmente aquelas provenientes de processos utilizados na reciclagem de chumbo, de acordo com a Norma DIN 38414 S4 alemã para ensaios de lixiviação.

Coya et al. (2000) avaliaram a toxicidade do extrato lixiviado da escória. As amostras foram coletadas no local onde o resíduo fica depositado, sendo adquiridas três amostras com tempo de armazenamento de 6 meses, 1 amostra com tempo de 5 meses e 1 amostra recém-depositada. O ensaio de lixiviação foi efetuado de acordo com o descrito pelo método na TCLP. A toxicidade do extrato lixiviado foi determinada pelo ensaio de bioluminescência com a bactéria *Photobacterium phosphoreum*, o qual considera um resíduo tóxico se a sua concentração média efetiva, EC<sub>50</sub>, é menor ou igual a 3000 mg.L<sup>-1</sup>. O parâmetro EC<sub>50</sub> é estimado pela concentração da substância na água que causa o decréscimo de 50% da luz emitida pela bactéria exposta. A grandeza TU (*Toxicity Units*) é calculada pelo inverso do EC<sub>50</sub> e é expressa em percentagem. Os resultados mostraram que os resíduos dispostos por um período de 6 meses poderiam ser classificados como não-tóxicos. As amostras dispostas por 5 meses tiveram variações pouco acima do valor limite de toxicidade, enquanto que a amostra que tinha sido recém-disposta foi classificada como tóxica. A relação do pH com a toxicidade também foi verificada e foi observado que altos valores de pH, acima de 12,0, estão

relacionados com altos valores de TU. Para o resíduo ser classificado como não-tóxico, um período mínimo de armazenamento é necessário, no qual os componentes solúveis são perdidos, o valor do pH decresce e o ferro na forma  $Fe^{2+}$  é oxidado a  $Fe^{3+}$ .

#### *2.4.3.2 Estabilização/solidificação da escória gerada no forno de fundição de chumbo secundário*

Uma vez gerada a escória, ela se torna um RSI e deve ter um correto gerenciamento a fim de não causar danos ao meio ambiente. A performance da estabilização/solidificação da escória, proveniente da reciclagem de baterias ácido-chumbo em matrizes de cimento e concreto, tem sido avaliada por alguns pesquisadores na tentativa da obtenção de um resíduo não-perigoso e de um material que possa ser reutilizado, acarretando em ganhos econômicos e ambientais, de acordo com os princípios das tecnologias ambientais.

Atzeni et al. (1996) avaliaram a possibilidade de utilização de escória na total e parcial substituição de areia em massa e volume em concretos e argamassa. As propriedades mecânicas dos materiais obtidos foram verificadas. Os resultados para a substituição da areia em massa foram satisfatórios em relação à tensão aplicada no material obtido, se comparado aos blocos com apenas areia como agregado. Entretanto, quando esses materiais são dispostos após demolições, tornam-se um resíduo perigoso, uma vez que quantidades significativas de chumbo foram liberadas no extrato lixiviado quando submetidos aos ensaios de lixiviação.

Os parâmetros relacionados ao processo de cementação foram avaliados por De Angelis et al. (2002), juntamente com testes mecânicos e ensaios de lixiviação. A quantidade de chumbo presente na escória (16,7% em massa) teve uma grande influência nas propriedades mecânicas do material obtido. A consequência mais direta foi o retardo do tempo de endurecimento do cimento. Além disso, prova velmente devido à alta alcalinidade do cimento Portland, a concentração de chumbo lixiviado nos materiais obtidos foi muito maior do que a sua concentração no ensaio de lixiviação apenas com a escória.

Penpolcharoen (2005) relata a obtenção de uma mistura com um valor da tensão de compressão de 259% em relação ao material padrão sem escória. Essa mistura tinha 20% de escória como substituinte do cimento e 100% como substituinte de agregado. Os ensaios de lixiviação também revelaram excelente performance dos materiais obtidos; os resultados para a lixiviação de chumbo ficaram em torno de 0,06 ppm contra 5 ppm de valor limite.

## **2.5 MODELOS TERMODINÂMICOS UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DO PROCESSO**

Neste trabalho, a operação do forno rotativo foi simulada através do aplicativo FactSage versão 5.3.1, e a mesma foi considerada como um estágio de equilíbrio. O aplicativo utilizado se baseia na minimização da energia livre de Gibbs para calcular o equilíbrio de um sistema.

A seguir, é feita uma breve revisão sobre o equilíbrio termodinâmico e, após, são apresentados os modelos termodinâmicos utilizados pelo aplicativo.

### 2.5.1 Equilíbrio termodinâmico

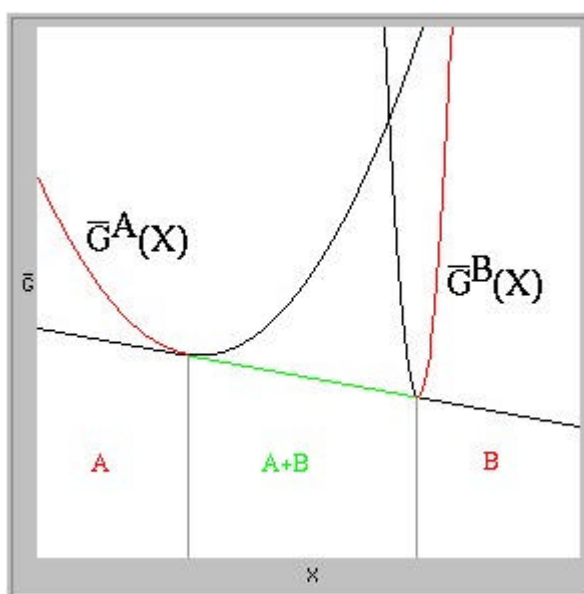
Diz-se que um sistema está em equilíbrio termodinâmico se estiver isolado de suas vizinhanças e não houver variações observáveis macroscopicamente. Um requisito importante para o equilíbrio é que a temperatura seja uniforme em todo o sistema em contato térmico. Se essa condição não for atendida, poderá ocorrer transferência de calor espontânea de um local para outro quando o sistema estiver isolado (MORAN e SHAPIRO, 2002).

O estado de equilíbrio é aquele que tem o valor mínimo da função de Gibbs:

$$\left(dG^t\right)_{T,P} = 0 \quad (2.16)$$

onde  $G^t$  é a função de Gibbs de um sistema a T e P constantes.

Este critério pode ser aplicado em problemas que envolvem equilíbrio de fases, de reações químicas ou de fases e reações químicas combinadas. No equilíbrio multifásico, como mostra a Figura 17, numa determinada composição, na região A + B, o valor da função de Gibbs é mínimo quando o sistema é bifásico e consiste na média ponderada entre os valores de X correspondentes à curva tangente que passa pelas duas fases.



**Figura 17:** Minimização da energia livre de Gibbs

Fonte: Asimow (<http://expet.gps.caltech.edu/~asimow/tutorial1.html>)

$G^A(X)$  e  $G^B(X)$  representam a variação da energia de Gibbs molar das fases A e B, respectivamente.

### 2.5.2 Modelo termodinâmico de Redlich-Kister-Maggianu e de sub-redes

Como o aplicativo utilizado emprega os modelos de Redlich-Kister-Maggianu e de sub-redes para representar o comportamento termodinâmico das fases geradas, são apresentados a seguir, de forma simplificada, tais modelos.



Conforme Hillert (1998), a primeira aproximação para a representação de  $G$  molar de uma solução binária é aquela da média ponderada dos valores dos seus componentes A e B.

$$G_m = x_A^0 G_A + x_B^0 G_B \quad \text{ou} \quad G_m = \sum x_i^0 G_i \quad (2.17)$$

onde  $x_i^0$  representa fração molar do componente  $i$  no estado padrão,  $G_i$  é a energia livre de Gibbs do componente  $i$  e  $G_m$  é a energia livre de Gibbs da mistura

Isso pode ser entendido como  $G$  para a formação de uma mistura mecânica entre A e B. A transformação de mistura em “solução” – em que pesa a manutenção do nome mistura – é baseada na hipótese da mistura randômica, sem nenhuma interação especial entre os seus constituintes. No caso de soluções sólidas, é lembrado o conceito da solução substitucional:

$$G_m = \sum x_i^0 G_i - T \cdot S_m^{ideal} \quad (2.18)$$

sendo que  $T^M$  representa a temperatura da mistura e  $S_M^{ideal}$  a entropia da mistura no estado ideal.

Para a mistura ideal, tem-se a entropia da mistura definida por:

$$S_m^{ideal} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (2.19)$$

Por causa do cancelamento que se dá quando a fração molar é zero, ele confere ao gráfico de  $G$  a imagem característica de uma corda pendurada entre dois pontos. A equação completa do modelo ideal é a seguinte:

$$G_m = \sum x_i^0 G_i + RT \cdot \sum x_i \ln x_i \quad (2.20)$$

As soluções reais se desviam do modelo ideal e induzem ao uso de outras quantidades, que representam esse desvio em relação à solução ideal, que são denominadas quantidades de excesso ( ${}^E G_m$ ),

$$G_m = \sum x_i^0 G_i + RT \cdot \sum x_i \ln x_i + {}^E G_m \quad (2.21)$$

Para uma solução substitucional, o excesso deve ser nulo em cada um dos extremos da composição, portanto, a energia livre de excesso deve ter essa forma geral:

$${}^E G_m = x_A x_B \cdot I \quad (2.22)$$

Uma aproximação empírica para  $I$ , representada por uma série de potências, sugerida por Redlich e Kister e assim denominada, é capaz de representar essa quantidade adequadamente:

$$I = {}^0 L + {}^1 L(x_A - x_B) + \dots \quad \text{ou} \quad I = \sum_{k=0}^n {}^k L(x_A - x_B)^k \quad (2.23)$$

onde  $L$  são os coeficientes de interação binários (ou de segunda ordem), mas não necessariamente de uma solução binária. Frequentemente, trabalha-se apenas com o primeiro termo (caso da solução regular), mas admite-se a sua dependência com a temperatura, normalmente segundo uma dependência linear.

Coefficientes que levam em consideração interações ternárias (necessariamente em soluções ternárias ou de mais alta ordem) fazem parte de um formalismo matemático conhecido pelo nome de Maggianu, em homenagem ao seu autor (COSTA e SILVA, 1999).

Costa e Silva (1999) apresentaram os termos da equação genérica da energia livre de excesso de uma solução ternária modelada segundo o modelo Redlich-Kister utilizando o formalismo de Maggianu:

$${}^E G_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j \sum_{k=0}^n L(x_i - x_j)^k + x_1 x_2 x_3 \sum_{i=1}^3 L_i x_i \quad (2.24)$$

A descrição acima pode ser aplicada para a fase gasosa, para líquidos e sólidos simples (soluções substitucionais). O FactSage ainda utiliza o modelo denominado de sub-redes para a representação de fases sólidas complexas e líquidos e sólidos iônicos, o qual admite que a mistura se dá somente entre os componentes de cada sub-rede, ao invés de permitir a completa mistura entre todos os componentes, e é proveniente da teoria CEF (*Compound Energy Formalism*). Entretanto, ele não será descrito devido à sua extrema complexidade. Sua descrição iria além do objetivo desta seção, que é o de apenas apresentar, de modo simplificado, os modelos e princípios termodinâmicos utilizados pelo aplicativo na descrição do equilíbrio termodinâmico.

## Capítulo 3

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A escória gerada no forno rotativo do processo de reciclagem de chumbo é considerada o resíduo mais crítico da indústria de chumbo secundário. O início deste trabalho se deu a partir da caracterização das escórias geradas em duas unidades industriais de reciclagem de chumbo, localizadas nos municípios de Cachoeirinha/RS e Arroio dos Ratos/RS, através da sua caracterização química, ambiental, mineralógica e estrutural. Essas caracterizações, aliadas à simulação computacional e análise das condições operacionais, proporcionaram melhor entendimento do processo, facilitando a definição de mudanças nas condições de operação, com o intuito de minimizar o impacto ambiental relacionado à geração da escória. Buscou-se basicamente, com atuação direta no processo, a redução da quantidade de escória gerada e a diminuição da sua periculosidade. Um fluxograma das etapas do trabalho pode ser visto na Figura 18.

Foram caracterizadas escórias provenientes de três distintas composições de cargas alimentadas nos fornos rotativos:

- Carga G: composta pela grade triturada da bateria ácido-chumbo;
- Carga PG: composta pela proporção entre a pasta descarregada e a grade triturada normalmente encontrada nas baterias ácido-chumbo;
- Carga P: composta pela pasta descarregada.

Todas as cargas têm adicionados o separador, proveniente da trituração das baterias, e o material particulado coletado nos filtros de mangas. As cargas G e PG são provenientes do forno rotativo de 12 t, localizado na unidade industrial de Cachoeirinha, e a carga P é proveniente do forno rotativo de 20 t, localizado na unidade industrial de Arroio dos Ratos.

O tempo de uma batelada para o forno rotativo de 12 t varia entre 4 e 6 horas, dependendo do tipo de carga, e para o forno rotativo de 20 t chega a 8 horas.



**Figura 18:** Fluxograma das etapas do trabalho

### 3.1 MATERIAIS

A seguir, são descritos os diferentes materiais utilizados: matérias-primas dos fornos rotativos compostas por chumbo, outros materiais adicionados nos fornos rotativos, as escórias e as soluções utilizadas.

#### 3.1.1 Matérias-primas dos fornos rotativos compostas por chumbo

Foram utilizadas as seguintes matérias-primas compostas por chumbo:

- pasta descarregada: consiste do material ativo, a pasta, do resíduo da bateria ácido-chumbo que foi descarregada após o seu ciclo de vida. Neste material, o chumbo está como óxido e sulfato (O'CONNELL et al., 1989).

- grade triturada: material obtido a partir da grade, que sustenta o material ativo, triturada e separada dos resíduos de bateria, constituída de chumbo metálico.

- material particulado: material na forma de pó gerado na operação do forno rotativo e coletado nos filtros de manga. O chumbo encontra-se como sulfeto e óxido (LEWIS e BEAUTEUMENT, 2002).

A partir do processamento das baterias, é obtido o separador. A Tabela 4 apresenta uma análise imediata deste material e a Tabela 5 uma análise de suas cinzas.

**Tabela 4: Caracterização de um separador típico usado**

<i>Análise</i>	<i>%</i>
Materiais voláteis, b.s.	4,24
Carbono fixo, b.s.	48,81
Cinzas, b.s.	46,95
Umidade, b.s.	1,91

Fonte: Machado (2002)

**Tabela 5: Composição elementar das cinzas do separador**

<i>Elemento</i>	<i>Concentração( mg.kg<sup>-1</sup>)</i>
Fe	907
Pb	26500
Si	84

Fonte: Machado (2002)

### 3.1.2 Outros materiais adicionados nos fornos rotativos

A seguir, tem-se uma descrição dos materiais adicionados no forno rotativo juntamente com a matéria-prima com chumbo:

- coque verde de petróleo calcinado: é o material que contém carbono sólido para promoção da redução carbotérmica. A Tabela 6 mostra a sua caracterização.

**Tabela 6: Caracterização do coque verde de petróleo**

<i>Análise</i>	<i>Valor</i>
Granulometria	3 – 6 mm
Carbono fixo	97%
Cinzas	0,4%
Materiais voláteis	0,5%
Enxofre	0,4% máximo

Fonte: Indústria Carbonífera Rio Deserto LTDA

- ferro: na forma cavaco de ferro proveniente de processos de moldagem e usinagem. Considera-se que o mesmo é composto por 96% de ferro.

- carbonato de sódio: utilizado como fundente, composto por 99% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### 3.1.3 Materiais utilizados para geração do calor necessário ao processo

A temperatura necessária para que ocorra a redução do chumbo no forno rotativo é atingida mediante a geração de calor pela combustão de um combustível e um comburente ( $\text{O}_2$ ). Para o forno de 12t, o combustível utilizado é o gás natural e, para o forno de 20t, o combustível utilizado é o óleo petroquímico. A Tabela 7 mostra a composição do gás natural e a Tabela 8 uma caracterização do óleo petroquímico.

A razão combustível/comburente utilizada em todas as cargas é a mais próxima possível da razão estequiométrica, uma vez que o objetivo da combustão é gerar o calor necessário para que a carga adicionada ao forno rotativo atinja a temperatura necessária para que ocorram as reações, que é de  $1200^\circ\text{C}$ .

**Tabela 7: Composição do gás natural**

<i>Composição</i>	<i>Volume (%)</i>
Metano	91,80
Etano	5,58
Propano	0,97
Isobutano	0,03
n-Butano	0,02
Pentano	0,10
Nitrogênio	1,42
Dióxido de carbono	0,08

Fonte: Sulgás

**Tabela 8: Caracterização do óleo petroquímico**

<i>Análise</i>	<i>Valor</i>
Densidade a 20/4°C	1,009
Enxofre	0,8 % em massa
Ponto de Fulgor	108 °C
Vanádio	44 mg.kg <sup>-1</sup>
Viscosidade Cinemática	588 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
Água e Sedimentos	0,1 % em volume

Fonte: Petrobrás

### 3.1.4 Escórias provenientes dos fornos rotativos

Foram caracterizadas 10 amostras de escórias provenientes de um forno rotativo de 12t, de dois diferentes tipos de carga, e 5 amostras de um forno rotativo de 20t, de um tipo de carga. As escórias desses fornos provêm de diferentes unidades industriais e possuem distintos processos de resfriamento. A escória proveniente do forno de 12t é resfriada lentamente, sob ação natural do ar ambiente, enquanto que a escória do forno de 20t é resfriada de modo rápido, através de um fluxo de água sob uma bacia de resfriamento.

### 3.1.5 Padrões e produtos químicos

Os padrões para os elementos analisados por espectrometria de emissão atômica foram da marca Merck.

Os ensaios de lixiviação foram realizados com solução de ácido acético 0,5 N, sendo a água utilizada previamente destilada e deionizada. Utilizou-se ácido acético p.a., marca Nuclear, para o preparo dessa solução.

### 3.1.6 Equipamentos empregados

Os equipamentos utilizados para a coleta, preparo e análise dos resíduos e dos ensaios realizados são listados a seguir:

- a. Espectrômetro de Emissão Atômica SPECTROFLAME MODULA marca Spectro, do Laboratório Químico da Sulina de Metais S.A.
- b. Difratorômetro de Raio-X D5000 marca Siemens, do Laboratório de Difração de Raio-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- c. Microscópio Eletrônico de Varredura marca JEOL com EDS acoplado modelo JSM 5800, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- d. pHmetro portátil Digimed, do Laboratório Químico da Sulina de Metais S.A.
- e. Estufa Biomatic, do Laboratório Químico da Sulina de Metais S.A.
- f. Balança Eletrônica de Precisão AS 1000 marca Marte, do Laboratório Químico da Sulina de Metais S.A.
- g. Bomba de vácuo Primatec, do Laboratório Químico da Sulina de Metais S.A.
- h. Agitador rotativo, do Laboratório Químico da Sulina de Metais S.A.
- i. Gral e pistilo, do Laboratório Químico da Sulina de Metais S.A.

O equipamento utilizado para os ensaios de lixiviação, mostrado na Figura 19, consiste de um agitador mecânico, com velocidade de rotação de 32 rpm, e capacidade para 8 frascos, conforme descrito na Norma ABNT NBR 10005. Estes últimos têm capacidade para 2,5 litros de solução e são feitos de polipropileno.



Os fornos rotativos onde o chumbo é recuperado e é gerada a escória fazem parte de duas unidades industriais distintas de produção de chumbo secundário. A Figura 20 mostra o forno rotativo com capacidade de 12 t.



**Figura 19:** Agitador rotativo utilizado para os ensaios de lixiviação



**Figura 20:** Forno rotativo com capacidade para 12 t

## 3.2 MÉTODOS

A metodologia utilizada foi dividida em coleta de amostras, métodos de caracterização e simulação computacional.

### 3.2.1 Coleta das amostras

A metodologia para coleta das amostras a serem submetidas aos ensaios e análises é descrita a seguir.

#### 3.2.1.1 *Matérias-primas compostas por chumbo*

Durante o armazenamento das matérias-primas compostas por chumbo, normalmente diferentes tipos de materiais são estocados em conjunto. Logo, optou-se pela coleta do material nos seus pontos de geração.

Assim, os materiais provenientes dos resíduos da bateria foram coletados nos seus respectivos pontos de geração ao longo do sistema de trituração e separação dos componentes da bateria ácido-chumbo, conforme indicado na Figura 10.

O material particulado foi igualmente coletado no local onde o mesmo é gerado, ou seja, no sistema de filtração, mais especificamente na área de coleta dos filtros de manga.

A metodologia de coleta está de acordo com o descrito na norma NBR ABNT 10007 item 4.2.6 – Amostragem em montes ou pilhas de resíduos, sendo os pontos de amostragem determinados conforme Tabela A.4 da mesma norma.

#### 3.2.1.2 *Escória*

As amostras de escória também foram coletadas no momento de sua geração. Após serem solidificadas, as escórias são enviadas para o seu local de armazenamento, mostrado na Figura 21, onde são quebradas em pedaços menores e ficam dispostas até o envio para aterro de resíduos sólidos industriais Classe I. Como escórias de diferentes grupos de cargas são armazenadas no mesmo local, a amostragem do material neste ponto não permitiria o posterior relacionamento da sua caracterização com o respectivo tipo de carga.

Sendo assim, a coleta da escória foi realizada no momento do vazamento do forno, estando ela ainda no estado líquido. Para isso, barras de ferro, com comprimento de aproximadamente 50 cm e 5,0 cm de diâmetro, são mergulhadas e retiradas rapidamente da escória líquida. Quando a escória ainda está na sua forma líquida, a mesma se adere à barra e solidifica, constituindo uma amostra. Após solidificação, o material é retirado e triturado, até passar por uma peneira de 28 *mesh* Tyler, usando gral e pistilo.



**Figura 21:** Local de armazenamento da escória

As escórias provenientes das cargas do tipo G e PG, ou simplesmente, as escórias tipo G e PG, são resfriadas lentamente após o vazamento, sendo vazadas em sucessivos copos, que podem variar entre 4 e 7 dependendo do tipo de carga, e deixadas resfriar ao ar até sua solidificação. A coleta da escória através da barra de ferro se dá em cada copo, com exceção do último, pois este representa a fração de escória em contato com o chumbo bruto. A escória solidificada aderida às barras de ferro de cada copo é triturada, misturada em quantidade equivalente, aproximadamente 300 g por copo, e são feitas sucessivas etapas de quarteamento até a obtenção da quantidade necessária para realização dos ensaios.

A escória do tipo P é gerada em outra unidade industrial de reciclagem de chumbo e é resfriada de modo rápido. Ela é vazada totalmente em uma grande bacia, onde água de resfriamento escoar na sua parte inferior. A sua coleta também é realizada através de barras de ferro que são mergulhadas em diferentes pontos quando ela ainda está na forma líquida.

A forma em que se encontra a escória após trituração para ser submetida às análises pode ser vista na Figura 22. Constitui-se de um pó preto de baixa granulometria e denso.



**Figura 22:** Escória após trituração

### 3.2.2 Caracterização química

As amostras sólidas submetidas à análise elementar em via úmida por espectrometria de emissão atômica em um Espectrômetro de Emissão Atômica (ICP-AES) sofreram uma digestão ácida, de acordo com o método SW 846 3050B publicado pelo USEPA (1996).

Nesse método, descrito de forma sucinta, uma amostra representativa de 1 g (amostra seca) é digerida com adições sucessivas de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Após, ácido clorídrico ainda é adicionado ao digerido, o qual é submetido a um aquecimento com refluxo por 15 min. A solução é resfriada e filtrada. O líquido filtrado é analisado.

### 3.2.3 Caracterização relativa ao impacto ambiental

#### *Ensaio de lixiviação*

Os ensaios de lixiviação para determinação da toxicidade das escórias foram realizados conforme descrito na norma brasileira ABNT NBR 10005.

Foi submetido ao ensaio material triturado com granulometria abaixo de 0,595 mm (28 *mesh* Tyler). Segundo a norma, uma granulometria de 9,5 mm já seria suficiente, porém o resíduo, após a trituração, já fica naturalmente na granulometria utilizada. A escória foi pesada em três alíquotas de 100 g, colocadas em 2 L da solução lixiviante previamente preparada. O preparo dessa solução consistiu da adição de 5,7 mL de ácido acético p.a. em água destilada e deionizada, avolumada para 1 L, com pH entre  $2,88 \pm 0,05$ .

A solução lixiviante com a amostra sólida é agitada a  $30 \pm 2$  rpm em agitador rotativo, mostrado na Figura 19, durante  $18 \pm 2$  horas. Após esse período, a solução foi filtrada com filtros de porosidade de  $8 \mu\text{m}$ , embora pela norma seja requerido um filtro com porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$ . Este procedimento foi utilizado porque a filtração com o filtro definido na norma

demandaria um tempo extremamente longo. A solução filtrada constitui o extrato lixiviado e foi analisada por espectrometria de emissão atômica em ICP-AES.

Os resultados das análises foram comparados com os limites de concentração para o extrato lixiviado encontrados no Anexo F da norma ABNT NBR 10004.

#### ***Determinação do pH***

O pH das escórias é determinado na solução obtida após a mistura do resíduo e água destilada e deionizada na proporção 1:1 em massa, conforme item 4.2.1.2 da ABNT NBR 10004.

#### ***Ensaio de solubilização***

Neste ensaio, também é utilizado material com granulometria abaixo de 0,595 mm. A escória foi pesada em duas alíquotas de 250 g, colocada em frascos de 1500 mL onde foram adicionados 1000 mL de água destilada e deionizada. A solução é agitada em baixa velocidade de rotação durante 5 minutos. Após, os frascos são cobertos com filme de PVC e deixados em repouso por 7 dias.

Passado o período de repouso, a solução é filtrada com filtros de porosidade de 8  $\mu\text{m}$ . A solução filtrada constitui o extrato solubilizado e foi analisada por espectrometria de emissão atômica em ICP-AES.

Os resultados das análises foram comparados com os limites de concentração para o extrato solubilizado encontrado no Anexo G da norma ABNT NBR 10004.

### **3.2.4 Caracterização mineralógica**

Uma parte da escória triturada para a caracterização química e relativa ao impacto ambiental passa para uma segunda etapa de trituração com gral e pistilo. O material que passa por uma peneira de 250 *mesh* Tyler (abertura de 0,063 mm) é destinado para as análises de difração de Raios X para sua caracterização mineralógica, sendo identificados compostos na forma de sulfetos, sulfatos e óxidos associados ao chumbo, ferro e sódio.

### **3.2.5 Caracterização estrutural**

As amostras de escória foram previamente preparadas para análise em microscopia eletrônica de varredura. Na face superior de um pequeno cilindro maciço de alumínio foi passada uma cola de carbono para fixação do resíduo triturado. Após a secagem da cola e a fixação do resíduo, é feita uma cobertura de carbono para análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) com *Electron Diffraction Spectrometry* (EDS) acoplado.

### 3.2.6 Simulação da operação do forno rotativo

O processo foi analisado através da simulação de um estágio de equilíbrio de um sistema que, no caso, consistiu das condições operacionais do forno rotativo. Observa-se, aqui, que os fornos rotativos de fundição de chumbo empregados processam bateladas de carga, e a rotação dos fornos propicia um melhor contato entre os reagentes e transferência de calor. Ao final da operação, escória e metal fundidos são separados.

#### 3.2.6.1 Software utilizado

A simulação do processo foi realizada através do aplicativo FactSage versão 5.3.1, do Departamento de Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, desenvolvido pelos grupos Fact (CRCT - Centre de Recherche en Calcul Thermochimique, Canadá) e ChemSage (GTT - Technologies GmbH, R.F. da Alemanha) em plataforma Windows.

A partir da leitura de uma série de informações definidas pelo usuário, utilizando os bancos de dados disponíveis e as diferentes opções de módulos, o aplicativo permite o acesso e manipulações de espécies químicas puras e na forma de soluções. Com as opções de 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, foi utilizado o módulo de equilíbrio termodinâmico, baseado na minimização da energia livre de Gibbs. Uma vez especificadas as espécies químicas de um sistema que reagem até alcançar um estado de equilíbrio químico, ele determina quais são as fases presentes (e em que quantidade) e calcula a concentração dos constituintes nas fases do tipo solução (Eriksson et al., 2002).

O usuário necessita de três passos:

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

As condições de equilíbrio geradas satisfazem o balanço de massa com respeito aos componentes do sistema e correspondem à menor energia livre de Gibbs possível para a seleção de possíveis produtos.

#### 3.2.6.2 Banco de dados

No estudo e previsão do comportamento de sistemas e processos através da termodinâmica, é necessário conhecer as propriedades dos materiais envolvidos e como elas estão relacionadas. Para tanto, é de extrema importância a experimentação para que, a partir da observação, seja construído um banco de dados capaz de fornecer as propriedades desejadas para a descrição de sistemas e processos de acordo com os princípios da

termodinâmica. Devido à necessidade de um trabalho empírico, a aquisição dos bancos de dados tem um custo associado.

Os banco de dados disponibilizados para o cálculo do equilíbrio termodinâmico se dividem em compostos e soluções. O banco de dados para os compostos utilizados foi o FactSage 5.0 Compound Database FS50BASE.CDB de março de 2001, com 4429 compostos e íons disponíveis. O banco de dados para soluções foi o FactSage 5.0 Solution Database FS50SOLN.DAS de março de 2001.

### 3.2.6.3 Fases consideradas

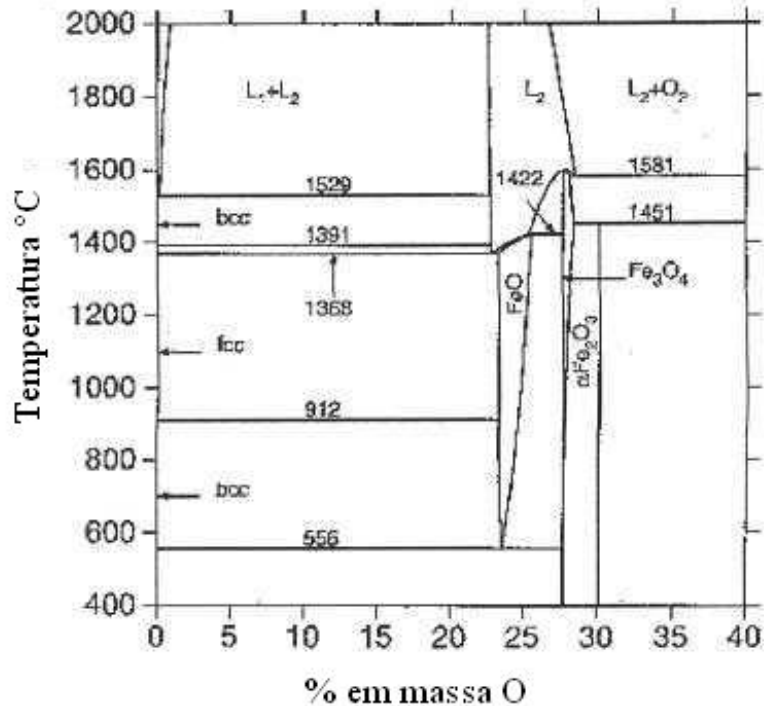
As possíveis fases selecionadas que podem ser geradas no processo são apresentados na Tabela 9. Pelo fato de que a possibilidade de formação de sólidos é muito vasta, nesta tabela só foram descritos os compostos sólidos que efetivamente se formaram sob condições operacionais pertinentes. Todos os compostos sólidos possíveis de serem gerados estão descritos no Apêndice B.

**Tabela 9: Possíveis fases formadas na simulação da operação do forno rotativo**

<i>Fase</i>	<i>Constituintes</i>
<b>Gás</b>	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Pb, PbO, PbS, SO, SO <sub>2</sub>
<b>FeS líquido</b>	Fe, FeS, Na <sub>2</sub> S, FeO
<b>Sal líquido</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Espinélio</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>1-</sup> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>1+</sup> , FeO <sub>4</sub> <sup>5-</sup> , FeO <sub>4</sub> <sup>6-</sup>
<b>Monóxido</b>	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Escória</b>	FeO, Na <sub>2</sub> O, FeS, Na <sub>2</sub> S, Fe(OH) <sub>3</sub> , NaOH
<i>Matte</i>	Pb, S (30-60% em mol), Na, Fe
<b>Pb líquido</b>	Pb, S, Fe, Na
<b>Sólidos</b>	Fe, Fe <sub>3</sub> C, C

As fases Espinélio e Monóxido são consideradas como estando no estado sólido, como mostra o diagrama de fases dos componentes Fe-O na Figura 23, no qual temperatura em que foi realizada a simulação, 1200°C, mostra que as espécies químicas FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> possuem uma temperatura de fusão acima da temperatura do processo.

Deve-se salientar que na fase Sólidos da Tabela 9, foram agrupadas as fases sólidas isoladas daqueles compostos.



**Figura 23:** Diagrama de fases Fe-O

Fonte: SGTE Binary Phase Diagram Collection (<http://web.met.kth.se/dct/pd>)

#### 3.2.6.4 Modelos termodinâmicos utilizados

Neste estudo, utilizou-se o modelo de Redlich-Kister-Maggianu para a representação da fase gasosa, de líquidos e de sólidos simples e o modelo de sub-redes para fases sólidas complexas e líquidos e sólidos iônicos, conforme descrito na seção 2.5.

#### 3.2.6.5 Carga simulada

A simulação da operação do forno rotativo como um estágio de equilíbrio foi realizada em uma carga do tipo PG, pois esta foi a que apresentou pior desempenho na caracterização quanto ao efeito ambiental. A partir da composição desta última em relação aos compostos presentes na matéria-prima composta por chumbo, foram simuladas condições distintas das adições de ferro, carbonato de sódio e carbono sólido.

Primeiramente, foram simuladas distintas condições da adição de ferro de acordo com a razão molar Fe:S. Partindo-se da razão usualmente utilizada, foi-se diminuindo gradativamente a mesma até uma razão 1:1. Uma vez determinada a melhor razão molar Fe:S, foi variada a adição de carbonato de sódio de acordo com a razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ , com o objetivo de avaliar a sua influência no comportamento das fases estudadas. Finalmente, utilizando-se uma razão molar Fe:S e uma razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  otimizadas, foi variada a adição de carbono sólido a partir da quantidade utilizada usualmente na prática industrial.



A seguir, são descritas as razões e quantidades utilizadas nas cargas simuladas. Para cada condição, foram feitos experimentos nos quais foi avaliada a composição da escória gerada, comparando a mesma com os resultados simulados. Cada experimento foi realizado em duplicata e o ponto experimental formou a média dos experimentos.

- *Adição de ferro*

- Razão molar Fe:S: 1:1, 1,25:1, 1,45:1, 1,84:1

- *Adição de carbonato de sódio*

- Razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ : 0, 0,16, 0,32

- *Adição de carbono sólido*

- Massa de C (kg): 220, 270, 320, 420

## **Capítulo 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo, são apresentados, primeiramente, os resultados relativos à caracterização química das diferentes matérias-primas compostas por chumbo. Após, é apresentada a caracterização da escória, envolvendo a determinação da sua composição química, a sua classificação ambiental e determinação da sua composição mineralógica e estrutural. Na seqüência, é feita uma verificação das condições operacionais das cargas estudadas, uma simulação da operação do forno rotativo em relação à carga PG e uma melhoria da mesma carga, a fim de verificar os efeitos de algumas modificações ocorridas no processo.

Então, parte-se para uma discussão dos resultados apresentados para analisar as características do resíduo gerado e os efeitos da otimização do processo.

#### **4.1 RESULTADOS**

Os resultados apresentados a seguir têm o objetivo de vincular a caracterização dos materiais utilizados, principalmente da escória, objeto de análise deste trabalho, com a operação do forno rotativo e determinar a influência da mesma no resíduo gerado com o intuito de otimizar o processo.

##### **4.1.1 Caracterização das matérias-primas contendo chumbo**

A Tabela 10 mostra a composição das matérias-primas dos fornos rotativos compostas por chumbo. De cada um desses três materiais foram coletadas 5 amostras, que foram submetidas à análise elementar. A diferença para fechar 100 % é provavelmente devida à presença de oxigênio.

Pode-se observar que o enxofre é o elemento mais encontrado na matéria-prima, após o chumbo. Uma série de outros metais, que constituem impurezas das matérias-primas, ou metais de liga, são encontrados em concentrações menores. A baixa concentração de chumbo

e alta concentração de enxofre na grade são provenientes da pasta descarregada, que não foi devidamente separada.

**Tabela 10: Composição mássica em base seca da pasta descarregada, grade triturada e material particulado (MP)**

<i>Elemento</i>	<i>Pasta (%)</i>	<i>Desv. Pad.</i>	<i>Grade (%)</i>	<i>Desv. Pad.</i>	<i>MP (%)</i>	<i>Desv. Pad.</i>
Pb	73,2	6,7	82,0	16,3	62,6	5,0
Sb	0,3	0,1	0,7	0,6	1,2	0,8
Sn	0,1	0,03	0,1	0,08	0,8	0,2
As	0,02	0,005	0,03	0,04	0,08	0,1
Cu	0,006	0,002	0,01	0,01	0,05	0,04
Cd	0,001	0,002	0,0009	0,002	0,03	0,03
Zn	0,003	0,0002	0,003	0,0008	0,8	0,01
S	9,3	1,5	5,2	1,6	8,4	1,0
Fe	0,05	0,02	0,02	0,01	0,8	0,5

#### 4.1.2 Caracterização da escória

##### 4.1.2.1 Caracterização química

A composição da escória proveniente dos dois fornos rotativos é apresentada na Tabela 11. As escórias G e PG foram geradas no forno rotativo com capacidade para 12 t, enquanto que a escória do tipo P foi gerada no forno rotativo com capacidade para 20 t de material. Os resultados a seguir apresentados para a caracterização química do resíduo são a média e o desvio padrão de 5 amostras estudadas para cada tipo de escória, e foram analisadas conforme descrito na seção 3.2.2.

Conforme os dados da Tabela 11, o elemento majoritário é o ferro, cujo valor médio das cargas estudadas está entre 40 e 60% em massa das amostras estudadas. O enxofre e o sódio também estão presentes com concentrações bastante consideráveis no resíduo. As médias no caso do enxofre ficaram em torno de 7,0% e para o sódio tiveram uma variação entre 5,0 e 10,0%. A média do chumbo para as cargas G e PG ficaram consideravelmente abaixo da média obtida para a carga P. As análises referentes a cada amostra das cargas estudadas podem ser vistas no Apêndice C. As concentrações de chumbo encontradas podem estar relacionadas tanto a algum composto não reduzido quanto a uma certa quantidade de chumbo metálico que ficou na escória mecanicamente entranhado. Ainda foi encontrada uma série de metais na composição do resíduo que foram analisados por fazerem parte da composição dos constituintes da bateria ácido-chumbo e do material refratário do forno rotativo. A grande parte da diferença para fechar os 100 % se deve, possivelmente, à presença de oxigênio.

**Tabela 11: Caracterização química das escórias estudadas**

<i>Carga</i>	<i>G</i>		<i>PG</i>		<i>P</i>	
<i>Elemento</i>	<i>% mássica</i>	<i>Desv. Pad.</i>	<i>% mássica</i>	<i>Desv. Pad.</i>	<i>% mássica</i>	<i>Desv. Pad.</i>
Pb	1,3	0,4	1,7	0,7	3,1	2,7
Fe	57,8	3,2	50,8	5,4	42,4	3,0
S	7,1	1,0	6,9	0,3	7,6	2,1
Na	8,6	1,6	5,0	1,0	10,4	3,1
Si	2,8	0,8	1,8	0,7	10,6	6,1
Sb	0,1	0,04	0,093	0,03	0,2	0,2
Sn	0,1	0,05	0,2	0,04	0,8	0,1
Cu	0,1	0,03	0,2	0,03	0,2	0,05
Zn	0,07	0,03	0,08	0,03	0,3	0,03
Cd	0,0007	0,0003	0,001	0,001	0,003	0,002
As	0,02	0,02	0,2	0,08	0,03	0,07
Al	0,6	0,1	0,3	0,02	0,2	0,2
Cr	0,1	0,06	0,1	0,09	0,04	0,01
Ag	0,0003	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,001
Mg	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1
Se	0,03	0,001	0,05	0,08	0,06	0,03
Ca	0,5	0,08	0,3	0,1	1,6	0,7
Ba	0,2	0,04	0,1	0,01	0,1	0,01

Segundo dados da literatura, os elementos principais na composição da escória proveniente de processos de produção de chumbo secundário são, também, o ferro, o enxofre e o sódio. Normalmente, porém, a concentração de ferro é menor e a concentração de sódio é maior, a exemplo dos resultados obtidos por Coxa et al. (2000), Barnes (1996), conforme Tabela 2, Lewis e Hugo (2000) e Rodriguez-López (1999). Penpolcharoen (2005) e De Angelis (2002) encontraram resultados similares à concentração de ferro, mas em contrapartida a concentração do sódio foi muito baixa.

A concentração de silício, em teores bastante consideráveis, está relacionada, provavelmente, à presença de impurezas nas matérias-primas.

#### 4.1.2.2 Caracterização relativa à classificação do resíduo

A caracterização relativa à classificação do resíduo envolveu ensaios de lixiviação, determinação do pH e ensaios de solubilização. Também foram verificadas algumas relações entre o pH do resíduo e do extrato lixiviado com a capacidade de lixiviação de chumbo.

##### *Ensaio de lixiviação*

Os resultados dos ensaios de lixiviação das amostras de escória provenientes dos três tipos de cargas estão na Tabela 12, juntamente com os valores máximos permitidos (VMP) encontrados no anexo F da Norma ABNT NBR 10004 e o pH do extrato lixiviado. As 5 amostras estudadas para cada tipo de escória foram submetidas separadamente aos ensaios de lixiviação e os resultados são apresentados em separado.

Quando a concentração determinada no extrato lixiviado de algum elemento se encontra acima do VMP, o resíduo é classificado como Classe I – perigoso, caso contrário, ele é classificado como Classe II – não perigoso. Outro parâmetro importante na classificação do resíduo quanto a sua periculosidade é o pH; um valor acima de 12,5 classifica o resíduo como corrosivo e, conseqüentemente, como perigoso.

Pela Tabela 12, observa-se que em todas as amostras a concentração de todos os elementos, exceto o chumbo, está abaixo dos limites estabelecidos na norma. Para este último, foram obtidas amostras com variados comportamentos, principalmente para as escórias tipo PG; algumas amostras se enquadraram abaixo do VMP, outras ficaram próximas do limite, e outras muito acima do limite, sendo destacado em vermelho na tabela quando excedem o VMP. O chumbo vem a ser o único elemento crítico que define a classificação do resíduo como perigoso. Embora alguns valores da sua concentração no extrato lixiviado se enquadrem com tranquilidade abaixo do VMP, deve-se buscar a minimização das grandes variações verificadas nos ensaios.

O melhor desempenho em relação ao chumbo nos ensaios de lixiviação foi encontrado como sendo das escórias tipo P, embora as mesmas tenham apresentado uma concentração de chumbo muito maior do que as escórias tipo G e PG na caracterização química.

Deve-se salientar os altos valores encontrados para escórias G1 e PG2, principalmente esta última. Coxa et al. (2000) também encontraram uma alta variação semelhante em uma amostra analisada, a qual foi justificada devido à heterogeneidade da amostra, uma vez que o resultado ocorreu em apenas um ensaio de três para uma mesma amostra. Entretanto, essa justificativa não se aplica às amostras G1 e PG2, uma vez que o resultado apresentado forma a média de três ensaios de uma mesma amostra.

O elemento Hg e o íon F<sup>-</sup>, que estão no Anexo F da norma NBR ABNT 10004, não foram analisados, pois não foi considerada a possibilidade de estarem presentes no resíduo.

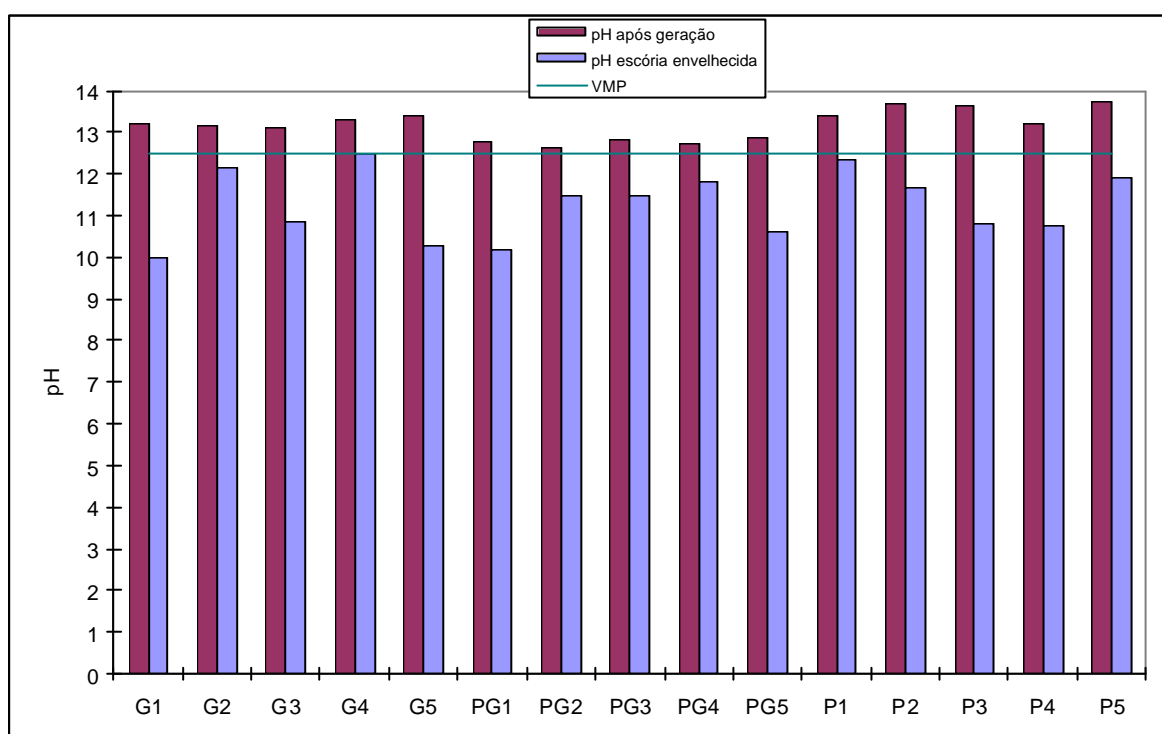
Tabela 12: Análise do extrato lixiviado dos três tipos de escória envelhecida

Amostra	Concentração em mg.L <sup>-1</sup>							
	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Se	pH ext. lix.
<b>G1</b>	0,02	0,05	29,5	0,03	0,4	9,1	n.d.	5,3
<b>G2</b>	0,01	0,03	0,4	0,02	0,6	0,2	n.d.	6,0
<b>G3</b>	0,01	0,03	22,6	0,01	0,1	0,6	n.d.	5,9
<b>G4</b>	n.d.	n.d.	11,8	n.d.	0,5	0,8	n.d.	5,5
<b>G5</b>	n.d.	0,02	9,3	0,006	0,08	0,02	0,06	6,9
<b>PG1</b>	0,01	0,03	2,8	0,03	0,4	1,1	n.d.	5,5
<b>PG2</b>	0,02	0,04	32,8	0,04	0,3	166,6	n.d.	4,4
<b>PG3</b>	0,02	0,04	11,6	0,02	0,4	1,1	n.d.	5,8
<b>PG4</b>	0,02	0,05	3,7	0,04	0,09	0,05	n.d.	6,5
<b>PG5</b>	0,02	0,04	1,0	0,02	0,08	0,09	n.d.	5,5
<b>P1</b>	n.d.	0,05	0,9	0,04	0,08	0,2	0,07	7,1
<b>P2</b>	n.d.	n.d.	1,2	0,005	0,02	0,09	0,2	7,6
<b>P3</b>	n.d.	n.d.	5,0	0,008	0,09	0,2	0,3	6,3
<b>P4</b>	0,04	n.d.	0,1	0,008	0,3	0,2	0,2	6,4
<b>P5</b>	0,01	n.d.	1,8	0,006	0,05	0,08	0,2	7,1
<b>VMP</b>	5,0	1,0	70,0	0,5	5,0	1,0	1,0	-

\* n.d.: não-detectado

### Determinação do pH

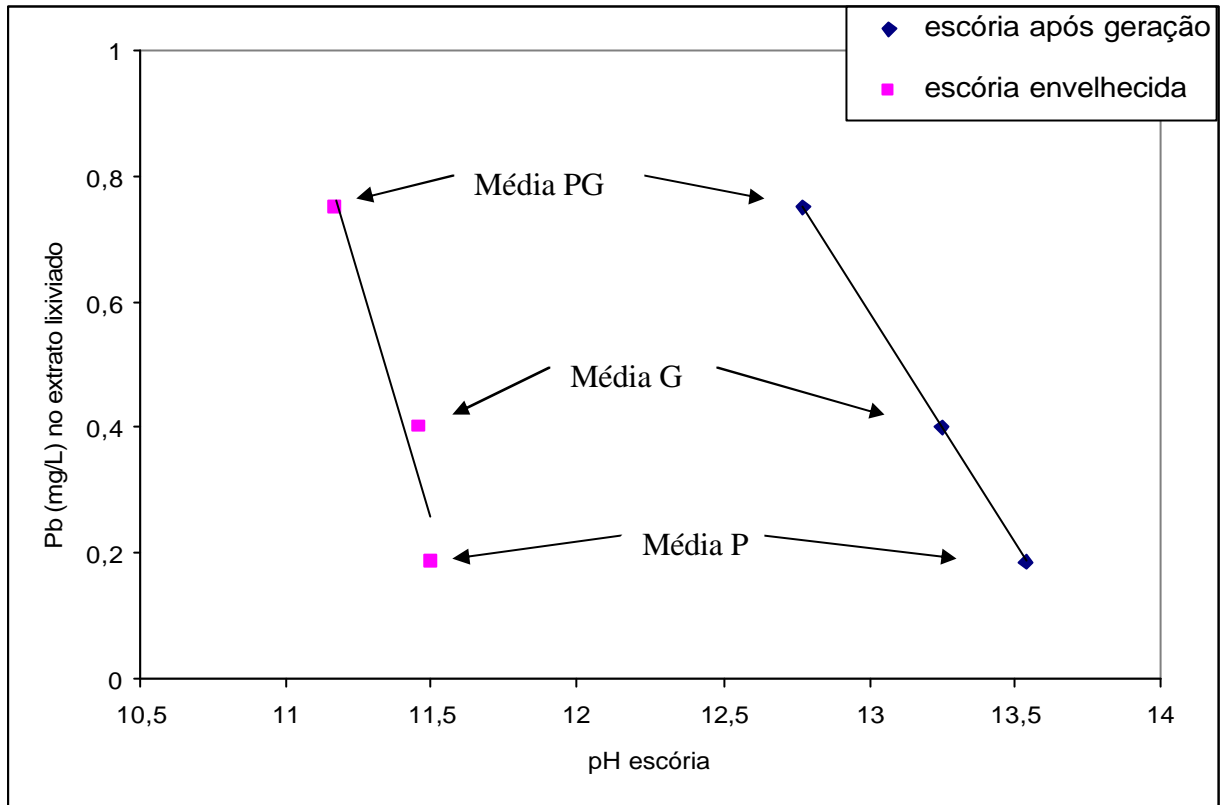
A Figura 24 mostra o valor do pH das amostras após sua geração e após um tempo de envelhecimento entre 42 e 60 dias. Isto porque se observou que o valor do pH, passado um determinado período de armazenamento do resíduo, decaiu em relação aos valores medidos até alguns dias após a geração. O pH das escórias, determinado logo após a sua geração no processo, as classificaria como corrosivas, entretanto, deixando-as em contato com a atmosfera por, no mínimo, 6 semanas, é possível obter valores abaixo de 12,5. Ao decair o pH, o resíduo tende a mudar a sua coloração, do preto para o marrom. Segundo Coya et al. (2000), essa mudança de coloração se deve à oxidação do ferro presente no resíduo. As escórias tipo G e P apresentam sempre um pH após a geração maior que 13,0, enquanto que as escórias tipo PG apresentaram pH após a geração entre 12,5 e 13,0.



**Figura 24:** Efeito do envelhecimento no pH das escórias estudadas

Pelo fato de o chumbo ser o metal limitante na classificação das escórias como resíduo não-perigoso e ser o principal elemento que confere toxicidade às mesmas, as análises a seguir limitam-se ao comportamento deste metal. Algumas relações entre a concentração de chumbo no extrato lixiviado e o efeito do pH podem ser obtidas. Observa-se que quanto maior o pH das escórias após a geração e das respectivas amostras envelhecidas, menor é a tendência de extração de chumbo nos ensaios de lixiviação, sendo que para as escórias após a geração esta tendência é mais forte do que para as escórias envelhecidas. A Figura 25 mostra, em cada ponto, a média do valor do pH das escórias após a geração e envelhecidas com a média, para cada tipo de escória, da concentração de chumbo no extrato lixiviado. Os dados das escórias G1 e PG2 foram suprimidas do cálculo da média do pH e da concentração de chumbo no extrato lixiviado. Isto foi feito porque a concentração de chumbo no extrato lixiviado dessas escórias se desviou muito do comportamento das outras amostras e

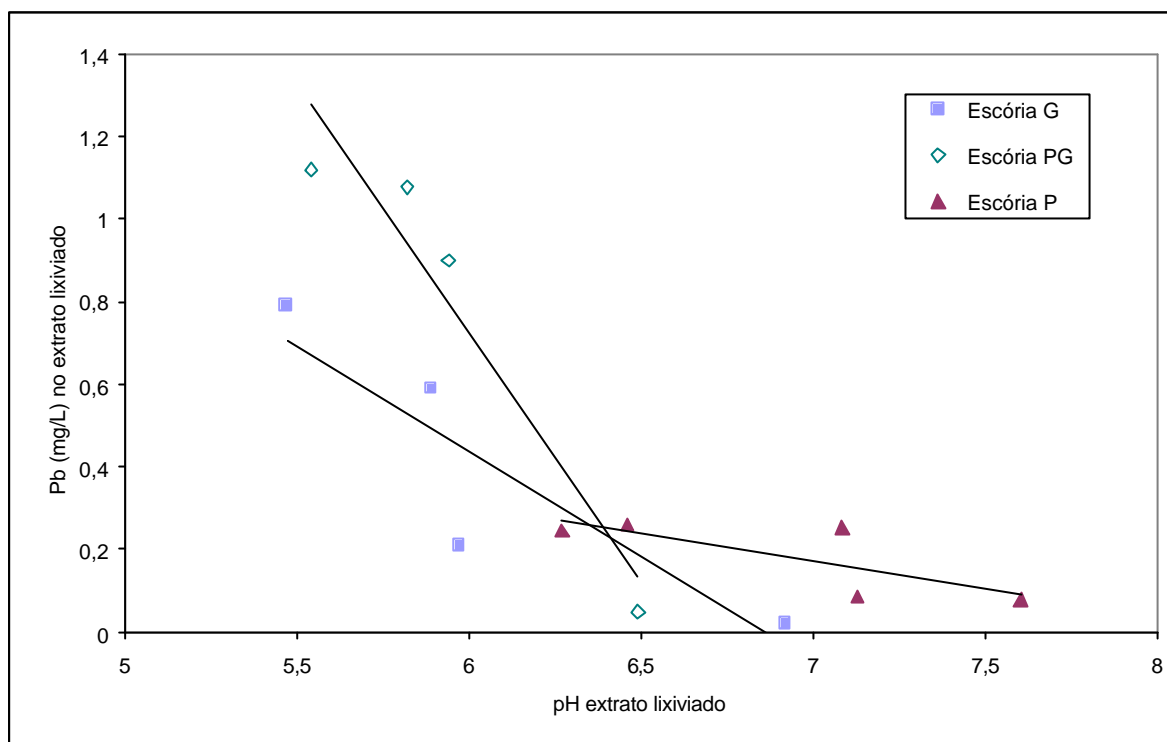
comprometeriam a análise das relações obtidas. Pode-se notar que existe uma relação linear inversa entre o valor do pH da escória medido após a geração no forno rotativo e a capacidade de extração de chumbo no ensaio de lixiviação. Também existe uma tendência de uma relação linear inversa entre o valor do pH da escória envelhecida e a capacidade de extração de chumbo no extrato lixiviado.



**Figura 25:** Concentração de Pb no extrato lixiviado *versus* média do pH de cada tipo de escória após a geração e envelhecida

Os valores do pH dos extratos lixiviados também mostraram uma relação com a concentração de chumbo no mesmo. A Figura 26 mostra a concentração de chumbo no extrato lixiviado de cada escória estudada para os seus respectivos valores do pH também no extrato lixiviado. As escórias G1 e PG2 também foram suprimidas, pois dificultaria a visualização das relações mostradas. Pode-se notar uma tendência de uma relação linear inversa entre a concentração de chumbo no extrato lixiviado e o pH do mesmo.





**Figura 26:** Concentração de Pb no extrato lixiviado *versus* pH do extrato lixiviado para cada amostra

### *Ensaio de solubilização*

As amostras G2, PG4 e P1 obtiveram resultados abaixo dos valores estabelecidos no Anexo F da Norma NBR ABNT 10004 nos ensaios de lixiviação.

Essas amostras foram submetidas ao ensaio de solubilização conforme a Norma NBR ABNT 10006. Alguns resultados obtidos ficaram acima dos valores máximos estabelecidos no Anexo G da Norma NBR ABNT 10004, conforme pode-se verificar na Tabela 13, onde estão assinalados em vermelho.

**Tabela 13: Análise do extrato solubilizado de algumas amostras**

<i>Amostra</i>	<i>Concentração em mg.L<sup>-1</sup></i>			
	<i>G2</i>	<i>PG4</i>	<i>P1</i>	<i>VMP</i>
<b>Ag</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,05
<b>Al</b>	4,9	3,7	n.d.	0,20
<b>As</b>	0,4	0,4	0,1	0,01
<b>Ba</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,70
<b>Cd</b>	0,02	0,02	0,01	0,005
<b>Cianeto</b>	0,001	n.d.	n.d.	0,07
<b>Cl<sup>-</sup></b>	340	2,3	6,6	250
<b>Cu</b>	0,02	4,3	0,01	2,0
<b>Cr</b>	0,04	n.d.	n.d.	0,05
<b>Fenol</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,01
<b>Fe</b>	3,3	0,4	0,1	0,30
<b>F<sup>-</sup></b>	n.d.	n.d.	n.d.	1,50
<b>Hg</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,001
<b>Na</b>	2,6	5,0	930,4	200
<b>Mn</b>	n.d.	n.d.	0,04	0,10
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,5	0,07	0,04	10,0
<b>Pb</b>	0,6	0,1	0,4	0,01
<b>Se</b>	0,04	n.d.	n.d.	0,01
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	3,9	4,7	2,9	250
<b>Surfactantes</b>	n.d.	n.d.	0,2	0,50
<b>Zn</b>	0,02	0,07	0,1	5,0

\* n.d.: não-detectado

#### 4.1.2.3 Caracterização mineralógica

Duas amostras provenientes de cada tipo das escórias estudadas (G2 e G3; PG4 e PG 5; P1 e P2) foram submetidas à análise por difração de raios X para identificação dos compostos presentes e para avaliação das possíveis diferenças em relação ao tipo de carga ou mesmo ao de resfriamento. Houve a repetição dos resultados para um mesmo tipo de escória, porém com amostras diferentes. A Figura 27 se refere a uma escória tipo G, a Figura 28 a uma escória tipo PG e a Figura 29 a uma escória tipo P.

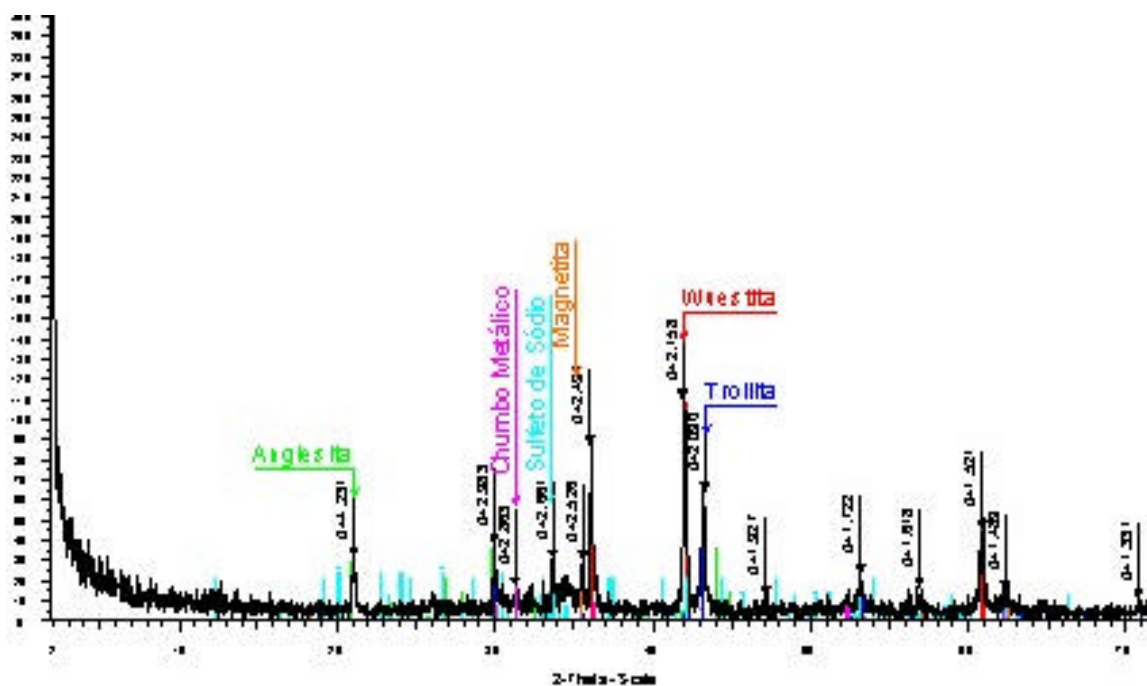


Figura 27: Difratoograma de uma típica escória tipo G

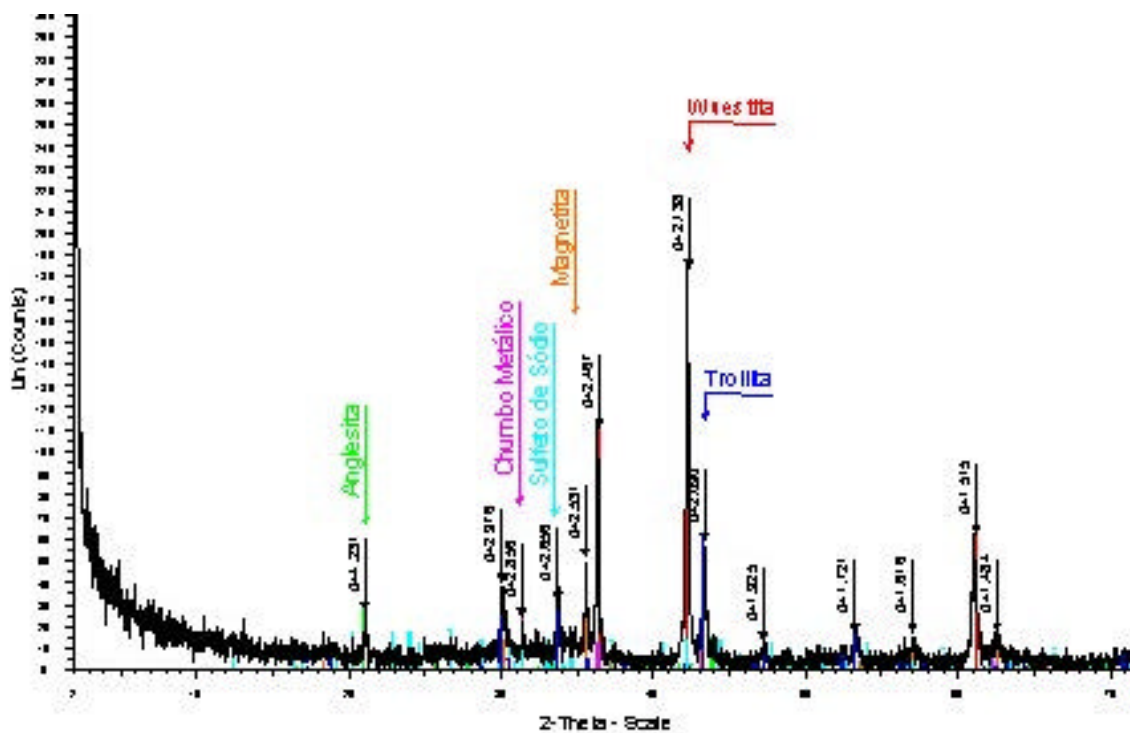
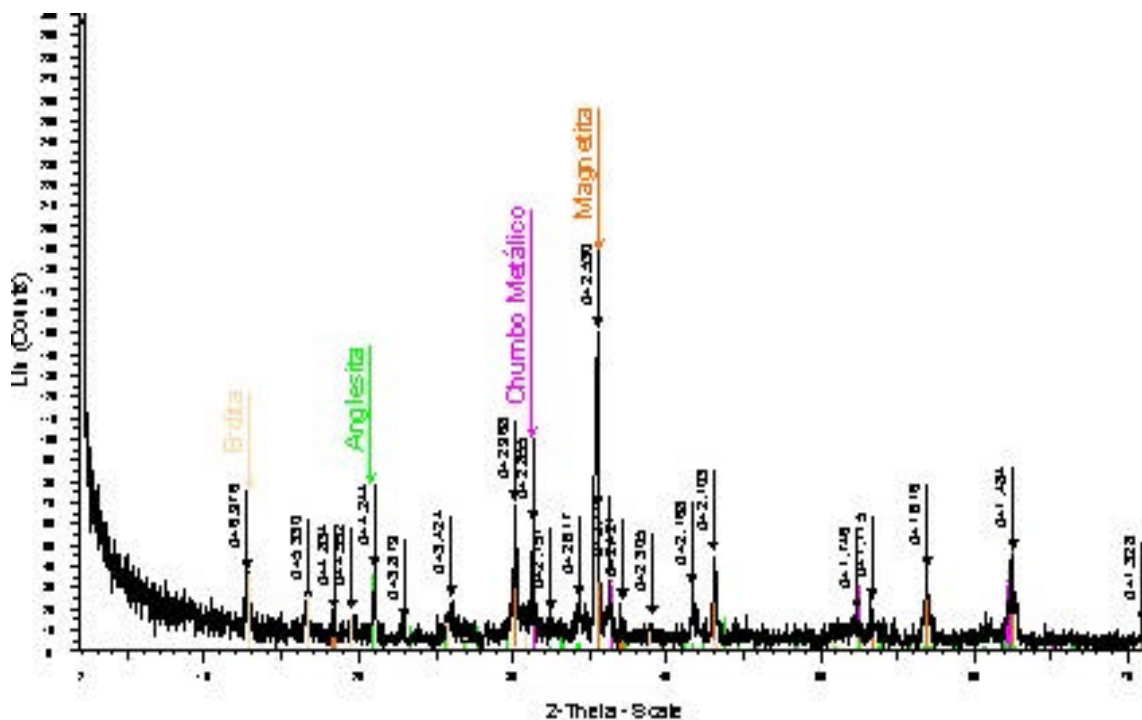


Figura 28: Difratoograma de uma típica escória tipo PG



**Figura 29:** Difratograma de uma típica escória tipo P

Na Tabela 14, estão os compostos majoritários e os minoritários de acordo com análise semiquantitativa. Os compostos de ferro, com concentrações acima de 30%, sempre estiveram presentes como majoritários nas escórias. Os outros compostos detectados tinham concentrações abaixo de 15%.

**Tabela 14:** Resultados das análises por difração de Raios X das escórias

<i>Nome</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Escória G</i>	<i>Escória PG</i>	<i>Escória P</i>
Wuestita	FeO	majoritário	majoritário	n.d.
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	majoritário	majoritário	majoritário
Troilita	FeS	majoritário	majoritário	n.d.
Chumbo	Pb	minoritário	minoritário	minoritário
Anglesita	PbSO <sub>4</sub>	minoritário	minoritário	minoritário
Sulfeto de sódio	Na <sub>2</sub> S	minoritário	minoritário	n.d.
Erdita	NaFeS <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	minoritário

\* n.d.: não-detectado

De acordo com os resultados da Tabela 14, não foram encontradas diferenças significantes entre os resultados para as escórias tipo G e PG, resfriadas lentamente. Em ambas, o maior pico é o da wuestita, FeO, que é a forma predominante do ferro nessas escórias. O chumbo foi encontrado na sua forma metálica e na forma de sulfato, a anglesita. O enxofre também se encontra associado ao ferro e ao sódio na forma de sulfeto, como era

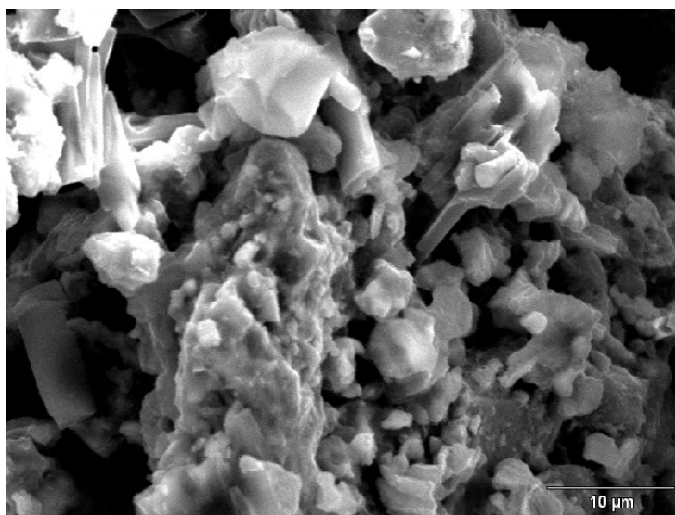
esperado. Já na escória tipo P, resfriada rapidamente em uma bacia com fluxo de água para refrigeração, foi encontrada como forma predominante a magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O chumbo apresentou-se na mesma forma que nas outras duas escórias, anglesita e chumbo metálico. A maior diferença desta escória em relação às outras deve-se à presença da erdita,  $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Com o resfriamento mais rápido, ao invés de formarem dois cristais de sulfeto diferentes, formou-se um só composto, que é, provavelmente, a forma em que se encontram na escória líquida.

De Angelis et al. (2002) encontraram o ferro como  $\text{FeS}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , porém o chumbo se apresentou como  $\text{PbS}$  e  $\text{CuPbAsO}_4 \cdot \text{OH}$ . Todavia, Lewis e Hugo (2000) encontraram o chumbo na forma de  $\text{PbSO}_4$ . De acordo com os autores, a presença de chumbo na forma oxidada indica uma redução incompleta da matéria-prima.

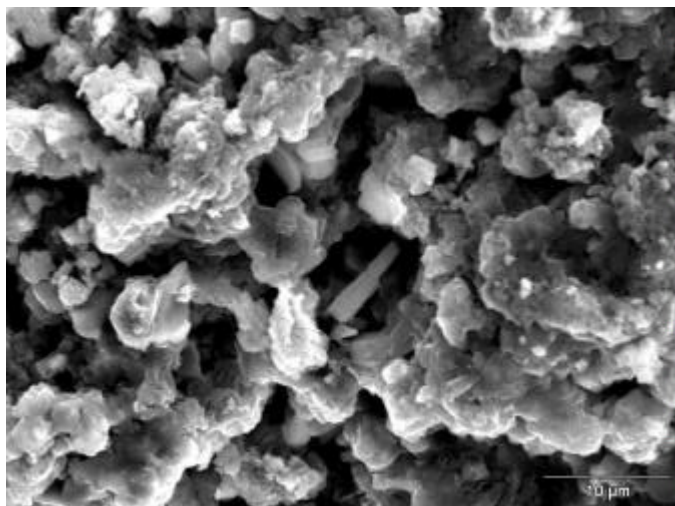
#### *4.1.2.4 Caracterização estrutural*

Para a caracterização estrutural, as amostras foram preparadas utilizando-se uma cobertura de carbono para possibilitar uma melhor análise semiquantitativa através da sonda, EDS, acoplada ao microscópio, que determina a composição do resíduo por espectrometria de energia dispersiva. Esse tipo de preparação da amostra é mais indicado para determinação da composição dos pontos de interesse da amostra, porém não apresenta uma resolução muito boa em maiores aproximações. Foram analisadas duas diferentes amostras de escória; uma proveniente do processo de resfriamento lento e outra proveniente do processo de resfriamento rápido.

As Figuras 30 e 31 mostram fotomicrografias que caracterizam o estado em que se encontram as duas amostras. A amostra PG4 da Figura 30 é a escória que foi resfriada lentamente e a amostra P1 da Figura 31 foi resfriada rapidamente. Não foi possível visualizar diferença na estrutura das escórias resfriadas lenta e rapidamente. Dependendo da região analisada com EDS, existe uma variação de concentração de Fe e Na, juntamente com S e O, ou seja, a concentração de óxidos ou sulfetos de ferro e sódio. Normalmente, as regiões mais escuras são caracterizadas pela presença de sódio e as regiões mais claras pela presença de ferro.

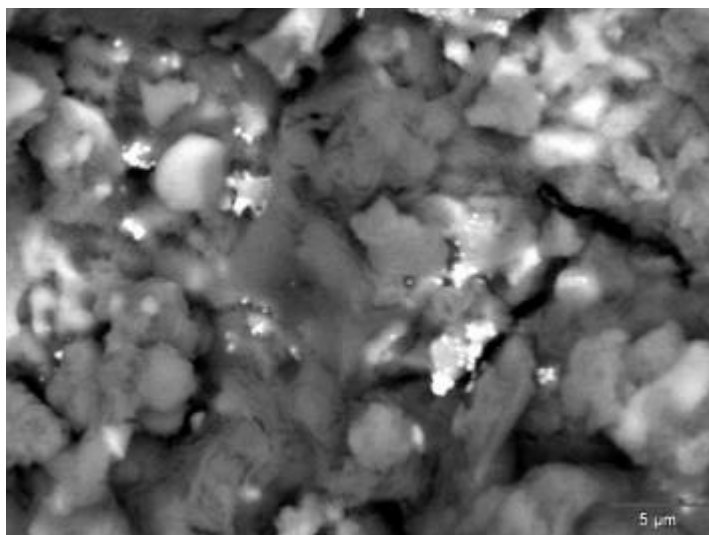


**Figura 30:** Aspecto da escória do tipo PG4 resfriada lentamente (aumento: 2500x)

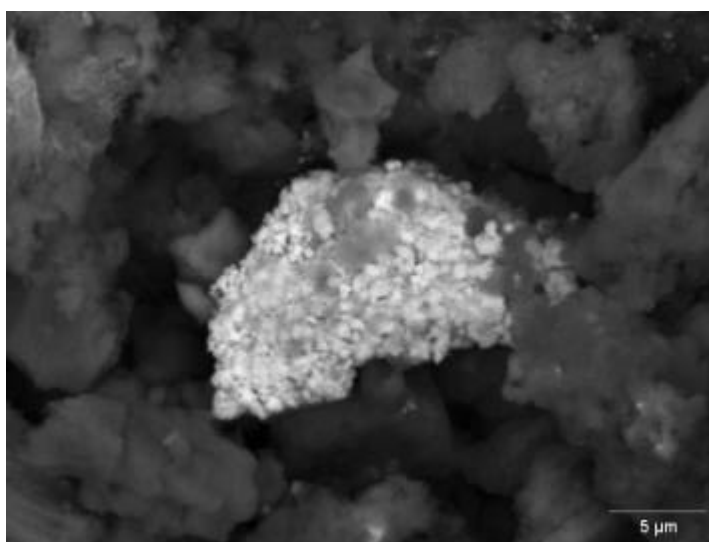


**Figura 31:** Aspecto da escória do tipo P1 resfriada rapidamente (aumento: 2500x)

As Figuras 32 e 33 mostram alguns pontos onde foi encontrada a ocorrência de chumbo. Na Figura 32, a análise por EDS identificou o chumbo como  $\text{PbSO}_4$  e, na Figura 33, como  $\text{PbO}$ , os quais são os pontos mais brilhantes dessas duas figuras.



**Figura 32:** Ocorrência de chumbo na escória tipo PG4 como  $\text{PbSO}_4$  (aumento: 3700x)



**Figura 33:** Ocorrência de chumbo na escória tipo P1 como  $\text{PbO}$  (aumento: 3700x)

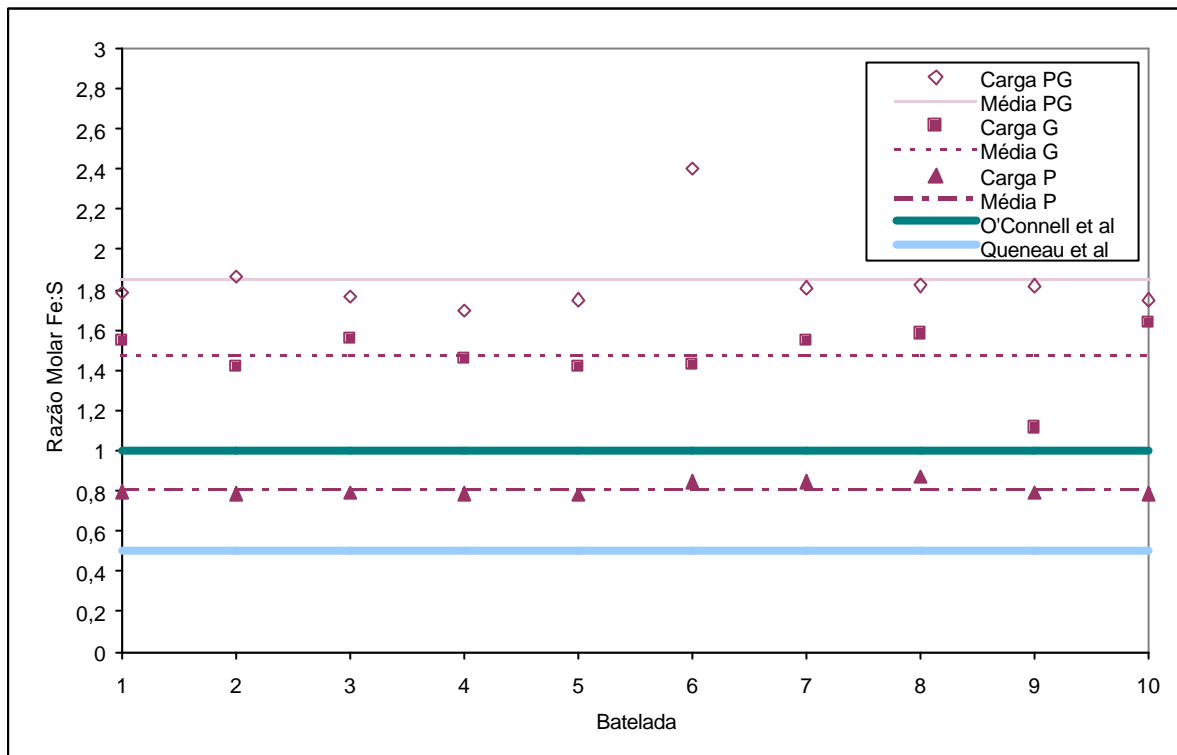
Penpolcharoen (2005) apresenta uma escória também proveniente de fornos de fundição de chumbo com uma estrutura semelhante à encontrada na Figura 30. Lewis e Hugo (2000) mostram partículas brilhantes semelhantes às encontradas na Figura 31, mas eles associam o chumbo ocorrido nas análises por EDS à ocorrência de  $\text{PbS}$ .

#### 4.1.3 Verificação das condições operacionais

Antes de ser realizada a simulação do processo e sua otimização, visando minimizar a geração da escória e a periculosidade da mesma, foram verificadas as condições operacionais em que se encontravam 10 bateladas típicas de cada tipo de carga. Nessa verificação das condições operacionais do processo, foi analisada a situação em relação à adição de ferro, carbonato de sódio e carbono à matéria-prima que contém chumbo em sua composição.

#### 4.1.3.1 Adição de ferro

Teoricamente, a função do ferro é fixar o enxofre presente na carga, formando FeS pela concomitante redução do  $\text{PbSO}_4$  e PbS a Pb. Ainda deve haver a formação de uma certa quantidade de FeO para conferir uma maior fluidez à escória, e qualquer enxofre em excesso é coletado pelo carbonato de sódio, formando sulfeto de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}$  (QUENEAU et al., 1989; LEWIS e BEAUTEUMENT, 2002). A reação 2.7, proposta por Queneau et al. (1989), e 2.8 e 2.9, propostas por O'Connell et al. (1989), requerem uma razão molar Fe:S 0,5:1 e 1:1, respectivamente, para a redução de chumbo e fixação do enxofre. A Figura 34 mostra a situação da adição de ferro de acordo com a razão molar Fe:S para as cargas G, PG e P em comparação com as razões teóricas.



**Figura 34:** Razão molar Fe:S utilizada nas cargas tipo G, PG e P

Pode-se verificar, a partir do levantamento das cargas, que a adição de ferro está acima do que é requerido teoricamente para a fixação do enxofre para a carga tipo G e, principalmente, para a carga tipo PG. Entretanto, para a carga tipo P, pode-se verificar uma adição de ferro inferior à do modelo descrito por O'Connell et al. (1989). Obteve-se uma média para a razão molar Fe:S na carga P de 0,80, contra 1,47 para a carga tipo G e 1,84 para a carga PG. Esta adição em excesso de ferro, além de proporcionar um maior consumo do material, e, como o mesmo tem a função de formar a escória, acarreta em uma maior geração de resíduo.

Pela caracterização química das escórias, sabe-se que praticamente metade da sua massa é ferro. A Figura 34 evidencia a possibilidade de avaliar a minimização da geração de escória para as cargas G e PG através da minimização da razão molar Fe:S.

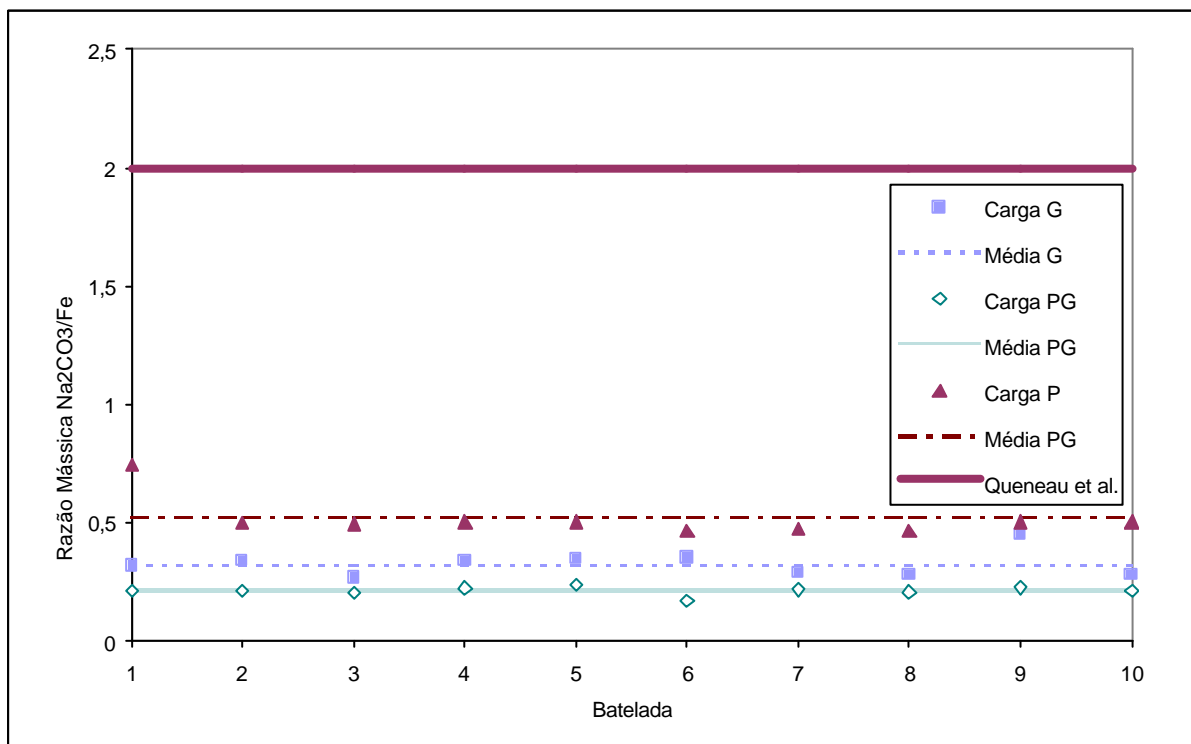


#### 4.1.4.2 Adição de carbonato de sódio

Pela Figura 25, verificou-se que existe uma relação linear inversa entre a capacidade de extração de chumbo nos ensaios de lixiviação e o valor do pH das escórias logo após sua geração no forno rotativo; quanto maior o pH, menor a concentração de chumbo no extrato lixiviado. Conseqüentemente, menor é a periculosidade do resíduo. Acredita-se que o alto pH das escórias esteja diretamente relacionado à adição de carbonato de sódio, em função do elevado poder alcalino do sódio.

Segundo Queneau et al. (1989), Forrest e Wilson (1989) e Lewis e Beutement (2002), o carbonato de sódio age como um fundente do processo, com a função de diminuir o ponto de fusão da escória e sua viscosidade e, ainda, fixar o enxofre, formando  $\text{Na}_2\text{S}$ . A caracterização mineralógica do resíduo evidenciou que o sódio está na forma de  $\text{Na}_2\text{S}$  na escória. Queneau et al. (1989) relataram que, para que se forme uma escória com a menor temperatura de fusão e viscosidade possíveis, conforme mostra o diagrama de fases da Figura 14, é necessário que se utilize uma razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  próxima de 2,0, de acordo com a reação 2.7.

Para cada batelada típica dos 3 tipos de cargas estudadas, foi verificada a situação em que se encontrava a razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ . A Figura 35 mostra os resultados encontrados.



**Figura 35:** Razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  utilizada nas cargas tipo G, PG e P

Pode-se fazer uma relação da razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  com o pH logo após a geração das respectivas escórias geradas; a carga P, com uma média da razão mássica de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  de 0,52, gera a escória com o maior pH, a carga PG, que possui uma razão mássica

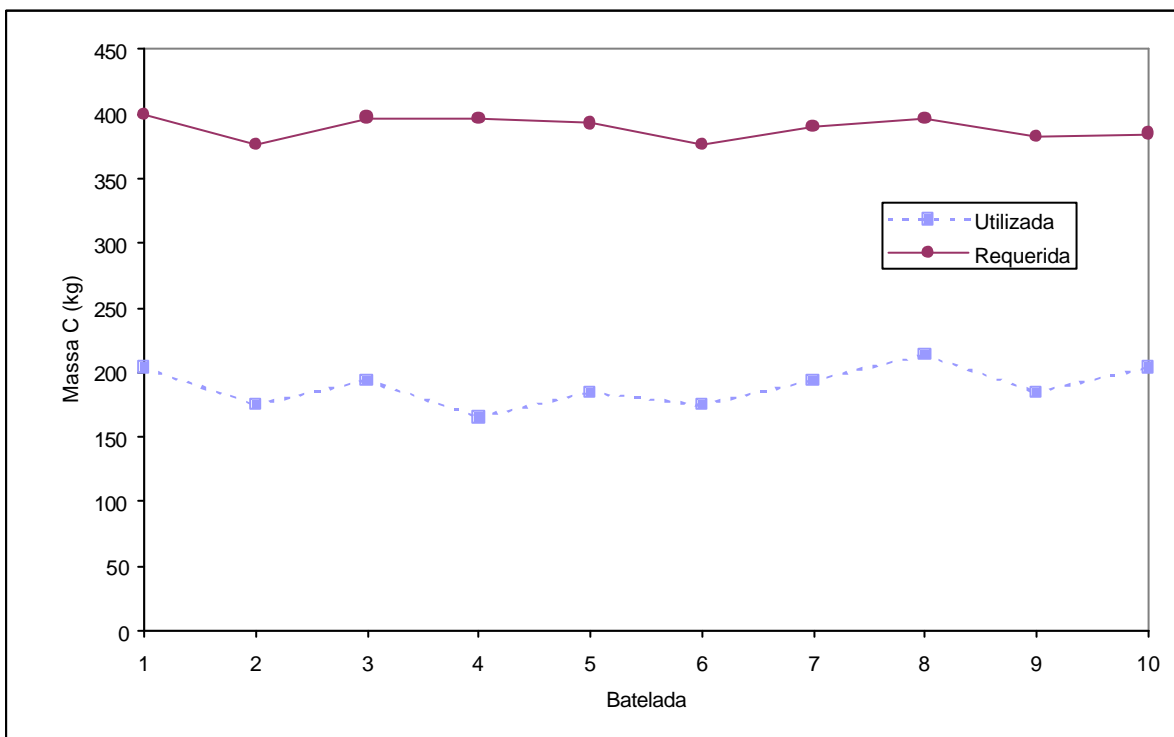
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  de 0,21, gera a escória com o menor pH, e a carga G, com uma razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  de 0,32, tem a sua respectiva escória com o pH entre os dois outros tipos de carga.

Pelos valores levantados, é plausível verificar a possibilidade de aumentar a razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  na carga PG, que possui a escória de menor pH e o pior desempenho nos ensaios de lixiviação.

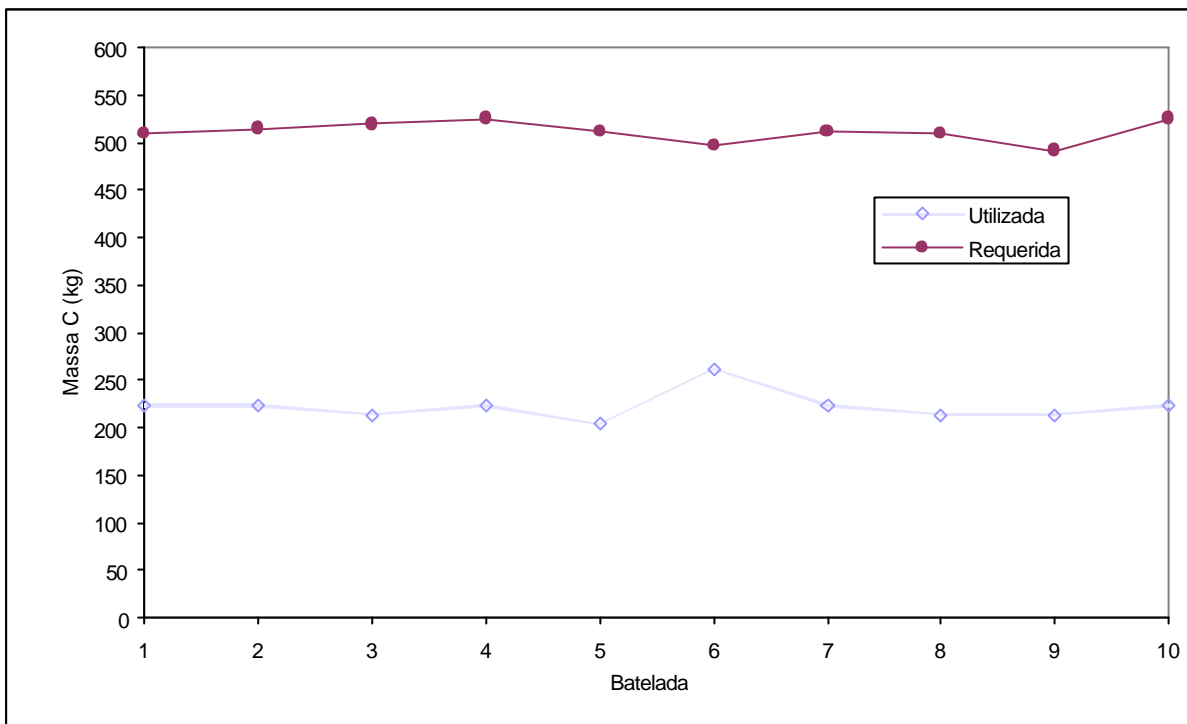
#### 4.1.3.3 Adição de carbono sólido

A massa teórica de carbono sólido requerido foi calculada com base nas reações 2.8, 2.10 e 2.11 para a redução do  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$  e  $\text{PbO}$  para  $\text{Pb}$ . A descrição dos passos realizados para a obtenção da quantidade teórica de carbono se encontra no Apêndice A.

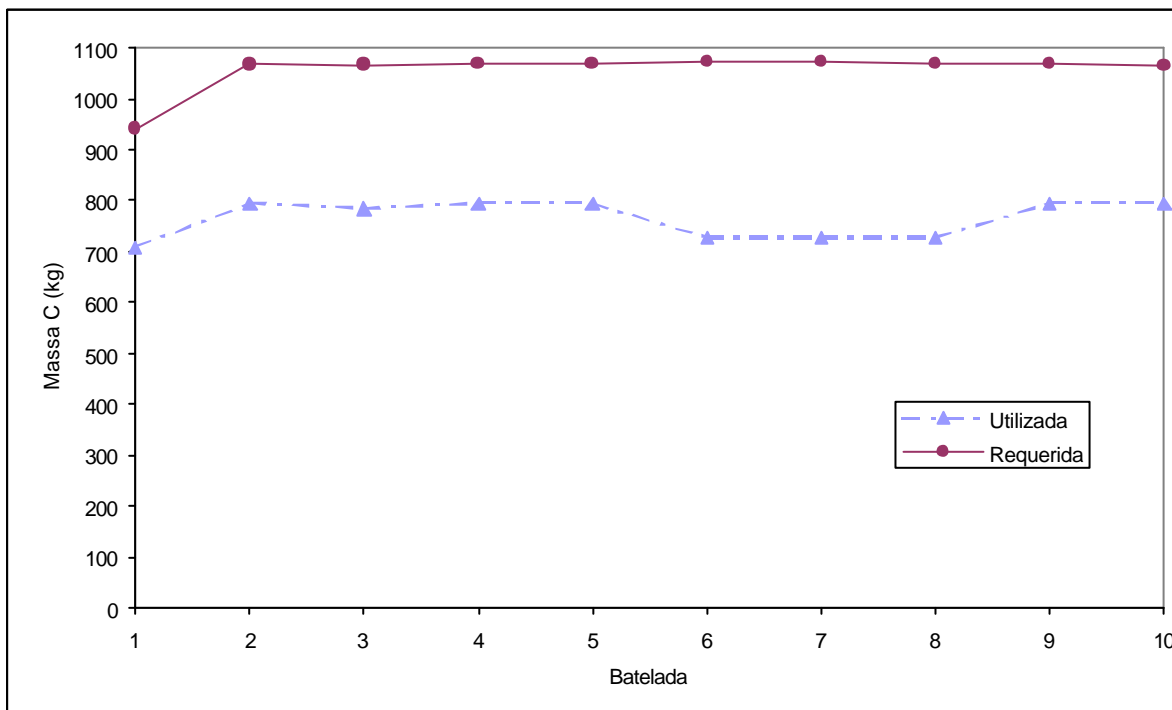
Uma comparação entre a massa de carbono sólido requerida para que ocorra a redução do chumbo presente na forma de compostos nas 10 bateladas nas cargas G, PG e P em relação à massa utilizada pode ser feita a partir dos dados mostrados, respectivamente, nas Figuras 36, 37 e 38. Pode-se observar que a adição de carbono sólido está bem abaixo da quantidade requerida nos 3 tipos de carga estudadas. A carga tipo PG tem uma massa de carbono adicionado de 43% em relação à requerida, a carga tipo G tem 48% e a carga tipo P tem 72% da massa de carbono em comparação à requerida.



**Figura 36:** Massa de carbono sólido requerido e utilizado nas cargas G



**Figura 37:** Massa de carbono sólido requerido e utilizado nas cargas PG



**Figura 38:** Massa de carbono sólido requerido e utilizado nas cargas P

Na caracterização mineralógica do resíduo, pôde ser evidenciada adição insuficiente de carbono pela presença de  $PbSO_4$  na escória, que ocorreu nos 3 diferentes tipos. Outra

evidência da adição insuficiente de carbono é a presença de PbO através da caracterização estrutural do resíduo. Estes compostos acima mencionados estão presentes nas matérias-primas compostas por chumbo e, durante o tempo de operação do forno rotativo, deveriam ser reduzidos a Pb metálico. O carbono, presente no coque adicionado no forno, é o principal responsável pela criação das condições necessárias para que ocorram as reações de redução.

Teoricamente, quanto menor a massa de carbono, menos chumbo é reduzido, isto é, mais chumbo fica presente na forma de compostos na escória, uma vez que o chumbo metálico forma uma fase mais densa (GUERRERO et al., 1997). Com isso, maior é a facilidade de extração de chumbo no ensaio de lixiviação. A escória tipo P, de melhor performance nos ensaios de lixiviação, é a que tem na sua carga maior massa de carbono sólido adicionado em comparação com a massa requerida; a escória tipo PG, de pior performance nos resultados obtidos dos ensaios de lixiviação, possui a menor adição de carbono sólido em comparação com a teórica.

#### 4.1.4 Simulação do processo e comparação com dados experimentais

A finalidade da simulação da operação do forno rotativo é, a partir da situação normal de operação e das oportunidades de melhoria verificadas na caracterização do resíduo e na verificação das condições operacionais, proporcionar um melhor entendimento do processo para otimizar a utilização de ferro, carbonato de sódio e carbono sólido, a fim de possibilitar a minimização da geração de resíduo e de sua periculosidade. Como a escória é o objeto de estudo deste trabalho, a simulação se limitou à análise da mesma, focando-se na sua geração e composição.

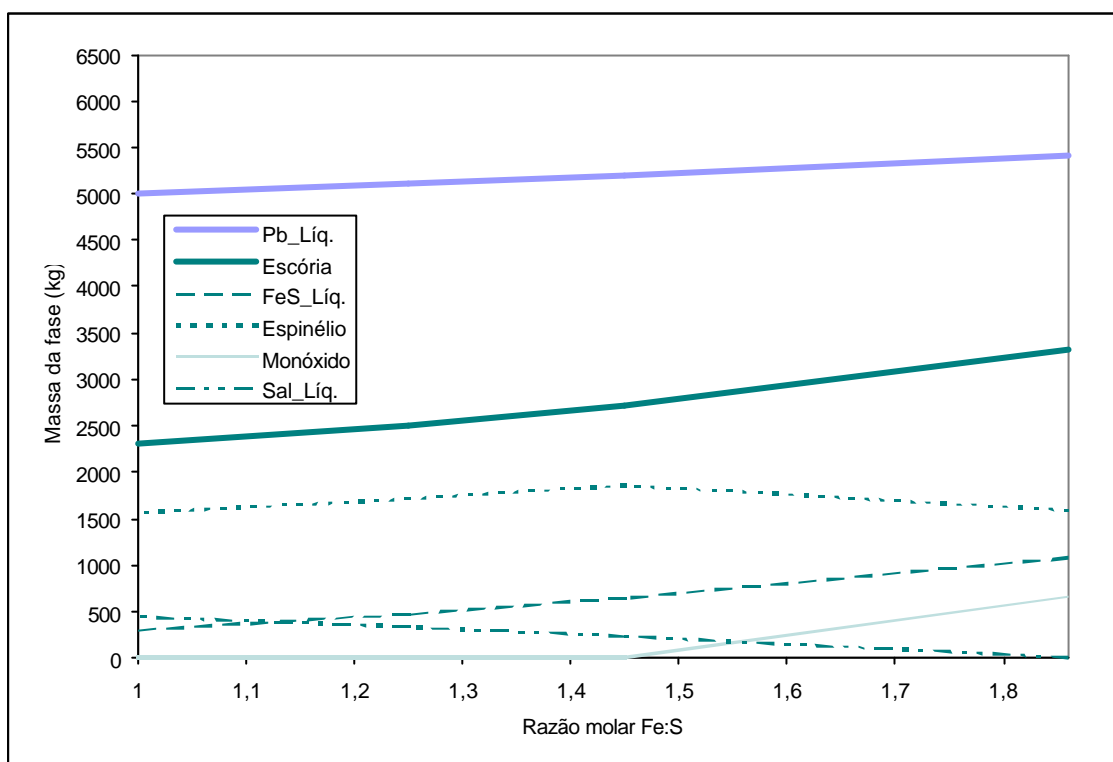
Partiu-se da composição em massa de uma típica carga tipo PG em relação aos seus principais compostos nas matérias-primas compostas por chumbo, apresentada na Tabela 15. O processo foi, primeiramente, simulado no aplicativo FactSage versão 5.3.1 e, após, foram feitas algumas modificações na adição de ferro, carbonato de sódio e carbono e foi avaliada a influência dessas variáveis na geração e composição da escória. A temperatura das simulações se manteve sempre constante, a 1200°C, que é a temperatura de operação do forno. O procedimento de cálculo para determinação da composição da matéria-prima se encontra no Apêndice A.

**Tabela 15: Principais compostos da carga PG**

<i>Composto</i>	<i>Massa (kg)</i>
Pb	1238
PbSO <sub>4</sub>	5831
PbO <sub>2</sub>	1016
PbO	41
PbS	282

#### 4.1.4.1 Efeito da adição de ferro

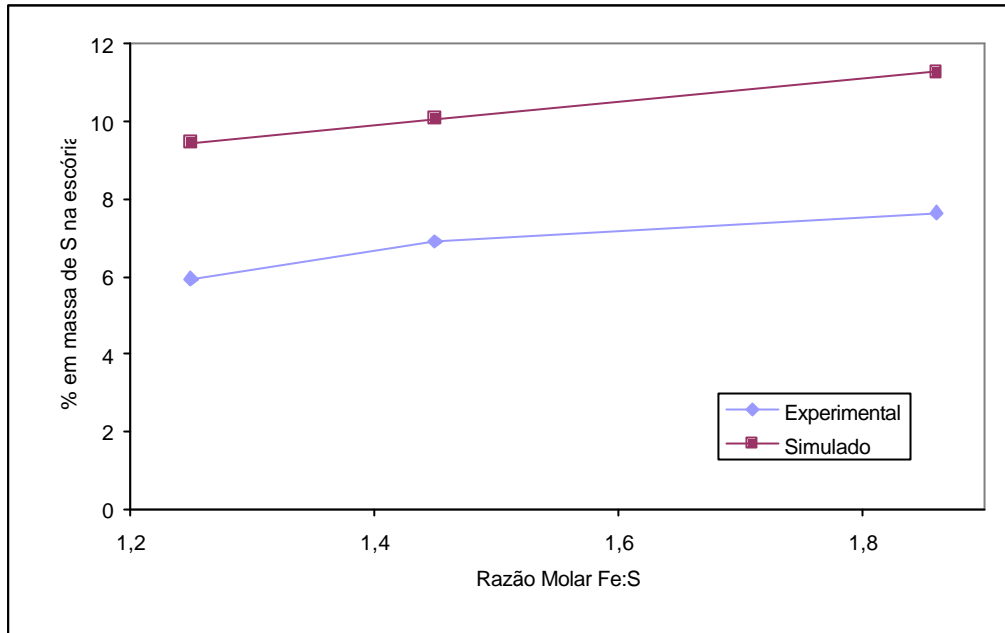
A razão molar Fe:S utilizada na carga PG foi diminuída gradativamente, a partir do seu valor utilizado no processo, até a razão molar teórica descrita por O'Connell et al. (1989) de 1:1. Foram verificadas as fases formadas ao longo da minimização da adição de ferro, como mostra a Figura 39. Como pode ser visto nessa figura, existe a formação de uma fase Pb\_Líquido, que é composta pelo chumbo bruto, juntamente com uma escória constituída de diferentes fases: a fase FeS\_Líquido, que é um fundido composto principalmente por FeS e Na<sub>2</sub>S; a fase Espinélio, que é a magnetita; a fase monóxido, que é composta por FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e a fase Sal\_Líquido, que é uma mistura de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 39:** Evolução das fases formadas *versus* razão molar Fe:S

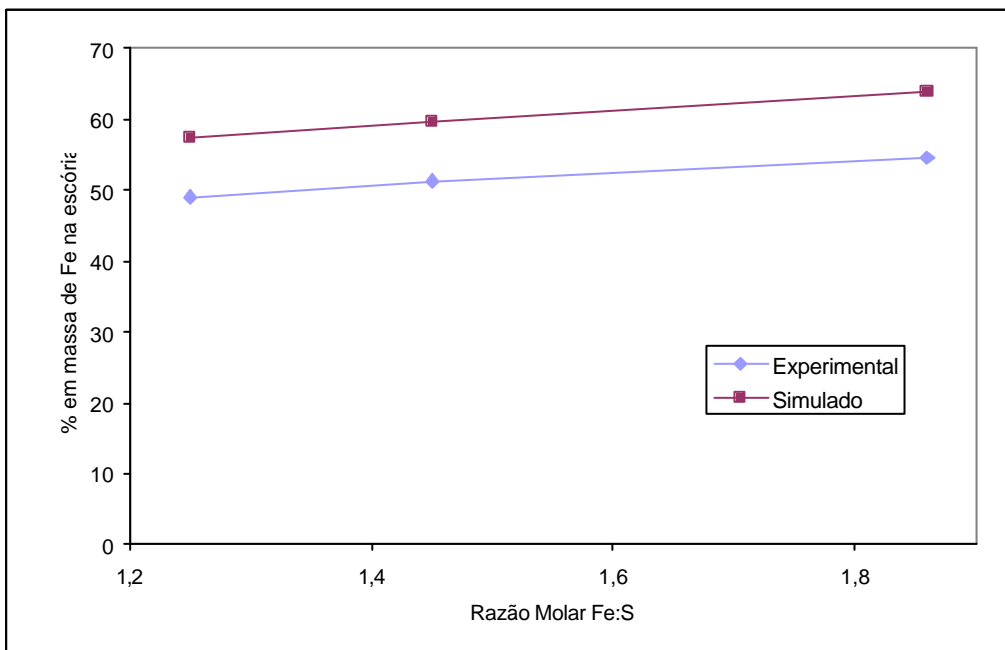
Observa-se que, minimizando a massa de ferro adicionada à matéria-prima com chumbo, isto é, a razão molar Fe:S, diminui-se a quantidade de chumbo bruto formado e de escória, sendo que a diminuição da massa de escória é mais acentuada.

A função do ferro é coletar o enxofre presente na matéria-prima e formar FeS pela concomitante redução do chumbo (LEWIS e BEAUTEUMENT, 2002). Além disso, ainda deve haver uma mínima concentração de FeO na escória para conferir uma certa fluidez à mesma (QUENEAU et al., 1989). Diminuindo a massa de ferro adicionado, existe uma diminuição da concentração de enxofre na escória bem como de ferro, como mostram as Figuras 40 e 41, onde são apresentados dados experimentais juntos aos da simulação.



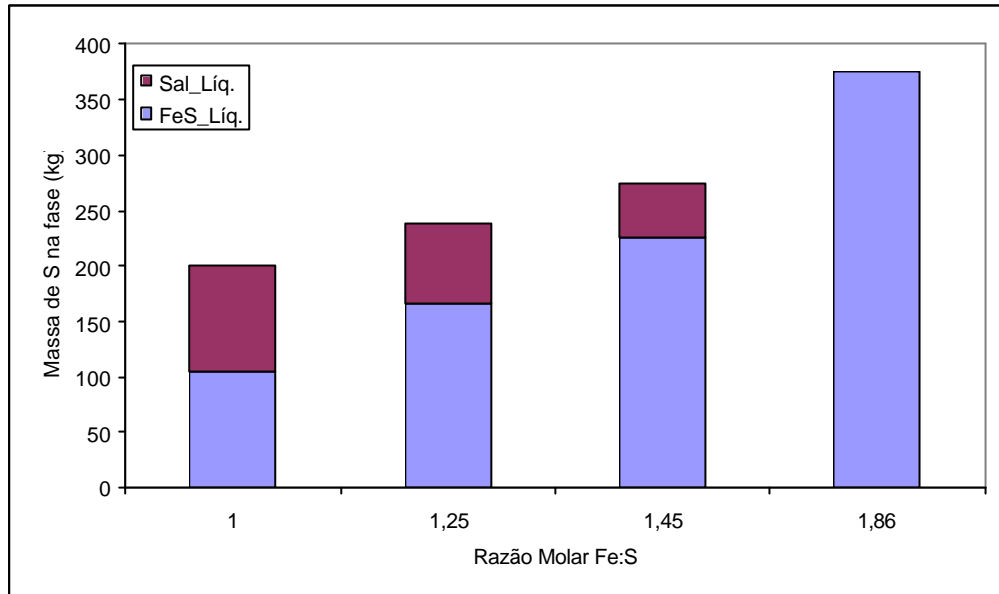
**Figura 40:** Concentração de S na escória *versus* razão molar Fe:S

Tanto a concentração de enxofre quanto a concentração de ferro obtidas experimentalmente tiveram valores abaixo dos valores obtidos pela simulação, mas apresentaram o mesmo comportamento. O aplicativo FactSage simula as condições de equilíbrio do sistema, onde não existem interferências relacionadas à transferência de calor e massa ou mesmo de colisão entre as moléculas. Essa pode ser uma explicação para a diferença entre os valores experimentais e simulados, além do fato da composição da carga simulada diferir da real, por exemplo.



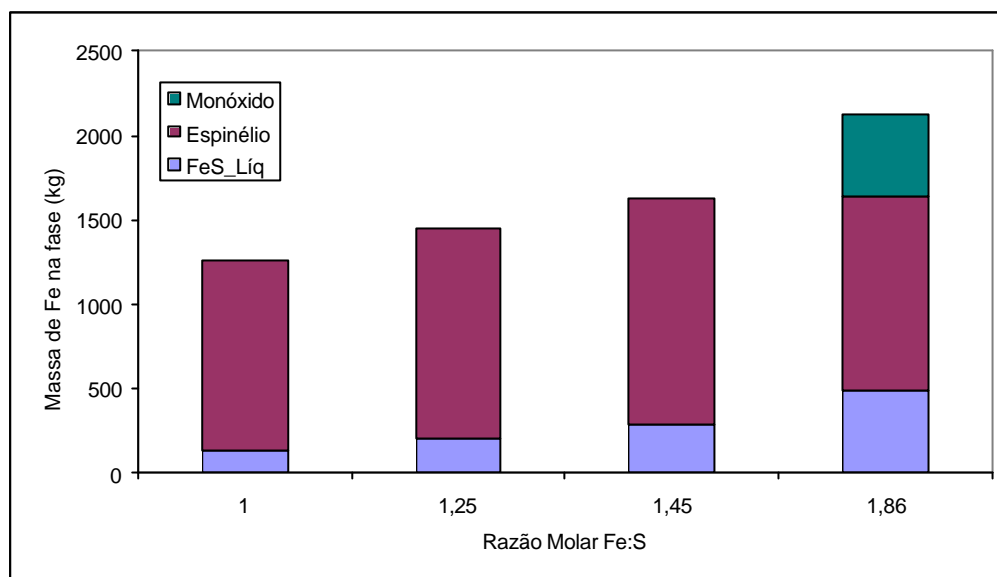
**Figura 41:** Concentração de Fe na escória *versus* razão molar Fe:S

Na Figura 42, é mostrada a distribuição do enxofre nas fases formadas, de acordo com as razões molares Fe:S fixadas na simulação. Para a maior razão, igual a 1,84, o enxofre está presente apenas na fase FeS\_Líquido, como FeS e Na<sub>2</sub>S. À medida que essa razão diminui, aumenta a proporção da fase Sal\_Líquido, onde ele aparece como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 42:** Distribuição do enxofre nas fases formadas

Na Figura 43, tem-se a distribuição do ferro nas fases formadas. Na razão molar Fe:S de 1,84 o ferro está distribuído em três fases: Monóxido, Espinélio e FeS\_Líquido. Apenas na fase FeS\_Líquido ele está associado ao enxofre, como FeS, sendo que nas outras duas fase ele está na forma de óxidos. Diminuindo a razão molar Fe:S, observa-se que a fase Monóxido desaparece e a fase Espinélio passa a predominar. Considerando que, segundo a literatura, a função do ferro é coletar o enxofre e formar FeS além de formar uma mínima quantidade de FeO, através da Figura 43 pode-se observar que existe uma adição de ferro em excesso em comparação com a adição teórica.

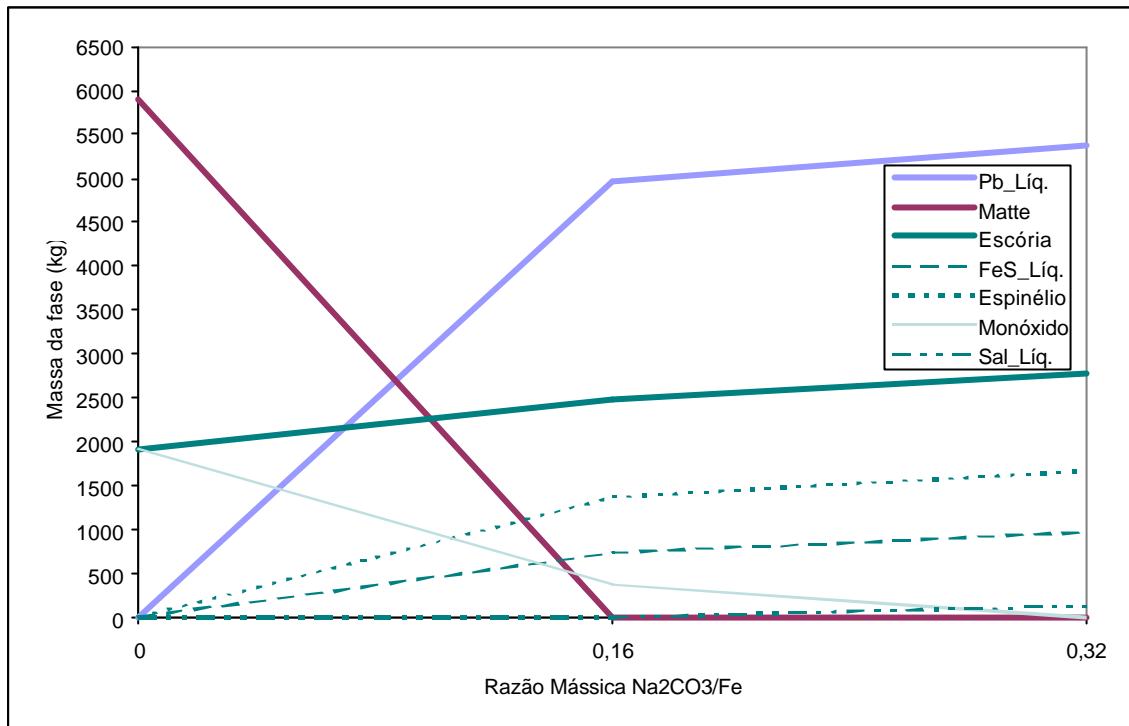


**Figura 43:** Distribuição do ferro nas fases formadas

#### 4.1.4.2 Efeito da adição de carbonato de sódio

Para avaliar o efeito da adição de carbonato de sódio no processo, foi analisada uma carga tipo PG inicialmente com razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  de 0,32 e foi fixada a razão molar Fe:S em 1,45:1. Essa razão é a média dos valores determinados na verificação das condições operacionais para a carga G. Esse tipo de carga, na qual se empregava uma maior razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  do que nas cargas tipo PG, teve um desempenho melhor nos ensaios de lixiviação em comparação com esta última. Utilizou-se, após, uma razão molar 0,16:1 e, finalmente, simulou-se o processo sem adição de carbonato de sódio, com o objetivo de verificar a influência do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na operação do forno rotativo. As fases formadas e sua evolução são mostradas na Figura 44.





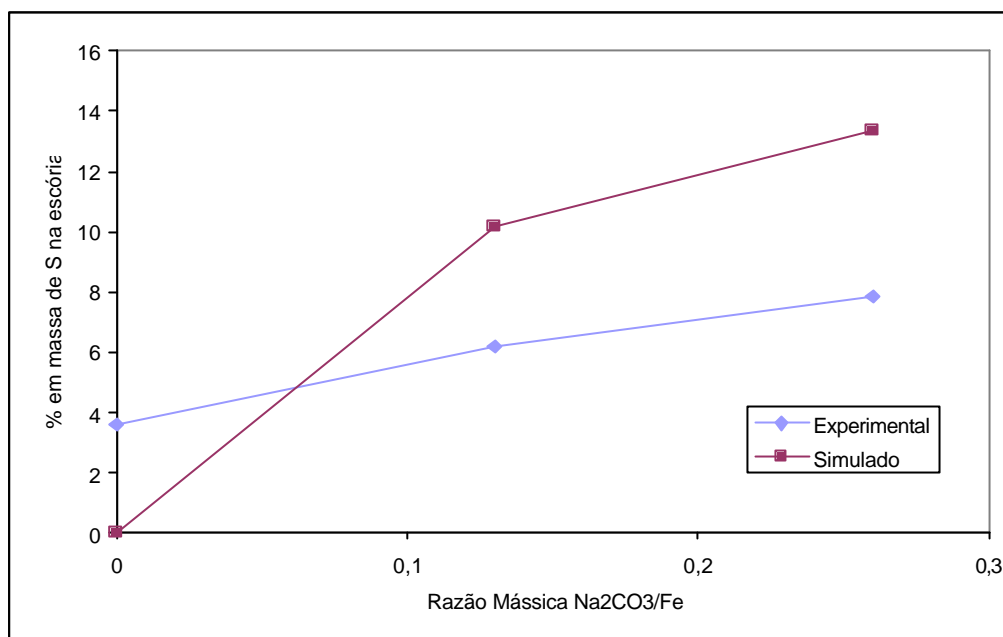
**Figura 44:** Evolução das fases formadas *versus* razão mássica Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe

Como pode ser visto na Figura 44, inicialmente, sem adição de carbonato de sódio, não existe a formação de Pb\_Líquido, mas sim de uma fase chamada *matte*, constituída principalmente pelo chumbo, mas rica em enxofre. Nesse momento, a escória é constituída apenas pela fase Monóxido. Na verdade a fase *matte* é uma fase de chumbo com alto teor de enxofre.

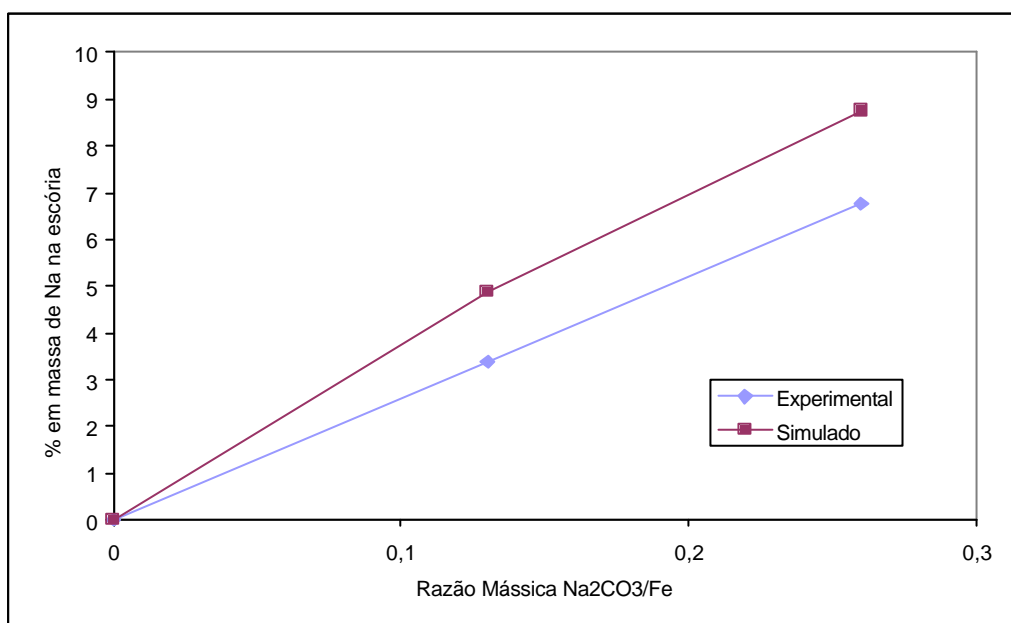
À medida que aumenta a proporção de carbonato de sódio no sistema, forma-se a fase FeS\_Líquido, constituída, principalmente, por FeS e Na<sub>2</sub>S. A função do sódio de aprisionar o enxofre, assim como o ferro, descrita por Lewis e Beutement (2002) e Queneau et al. (1989), formando um fundido FeS.Na<sub>2</sub>S, pode ser verificada.

Existe um aumento da massa de Pb\_Líquido formado porque o enxofre presente nesta fase é aprisionado pelo sódio com a introdução do mesmo no sistema e vai para a fase FeS\_Líquido na escória. A Figura 45 mostra a evolução do enxofre na escória e a Figura 46 mostra a evolução do sódio, de acordo com os dados da simulação e experimentais.

Observando essas duas figuras, verifica-se que à medida que o sódio é introduzido no sistema, sua concentração na escória aumenta junto com a concentração de enxofre, o que evidencia o aprisionamento do enxofre pelo sódio.

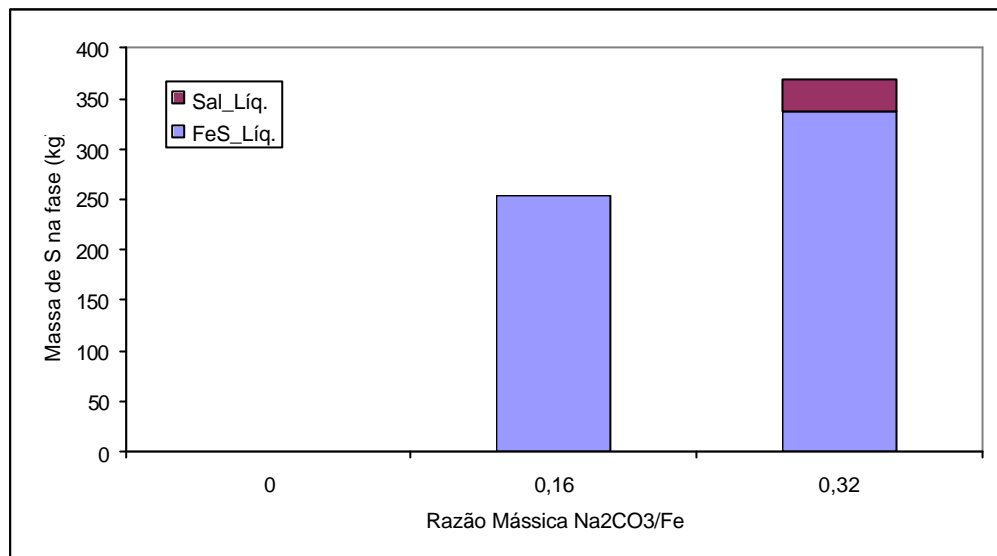


**Figura 45:** Concentração de S na escória *versus* razão mássica Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe

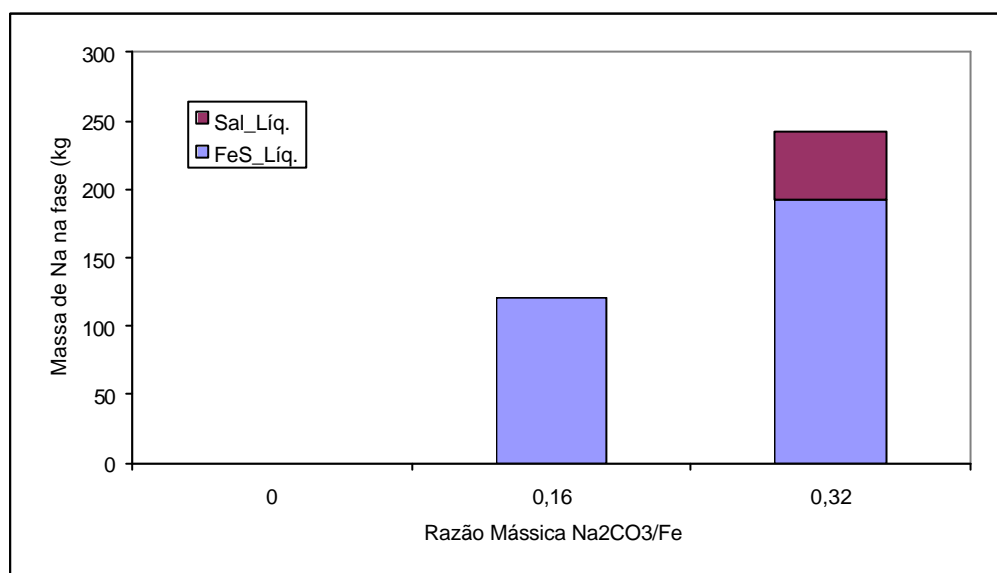


**Figura 46:** Concentração de Na na escória *versus* razão mássica Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe

De acordo com os dados da simulação, a Figura 47 mostra a distribuição do enxofre nas fases formadas, que está preferencialmente na fase FeS\_Líquido. Ele aparece na fase Sal\_Líquido apenas na maior razão mássica Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe. Comportamento semelhante pode ser verificado para o sódio, como mostram os resultados da simulação dados na Figura 48.



**Figura 47:** Distribuição do enxofre nas fases formadas em função da razão mássica Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe

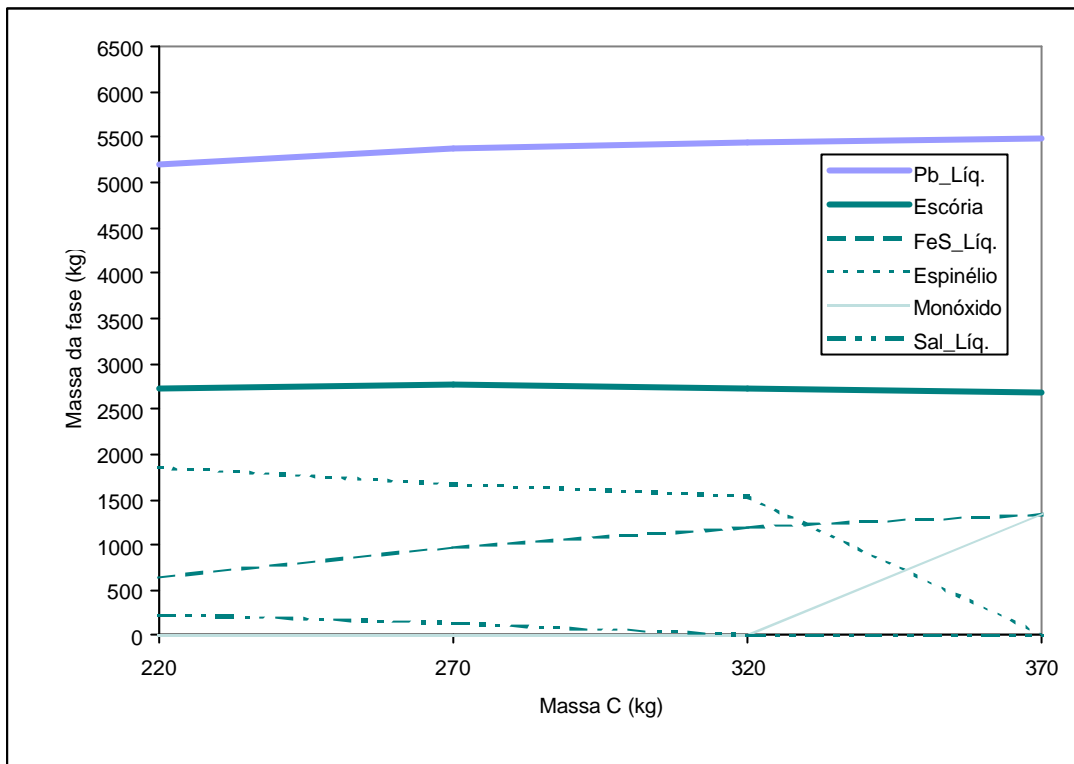


**Figura 48:** Distribuição do sódio nas fases formadas em função da razão mássica Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe

#### 4.1.4.3 Efeito da adição de carbono sólido

Ao estudar o efeito da adição de ferro, como pode ser visto na Figura 39, verificou-se que, diminuindo a utilização do mesmo, existe uma tendência de diminuição da massa de Pb\_Líquido formado. Por outro lado, existe também uma diminuição da massa de escória formada. Para estudar o efeito da adição de carbono sólido, a razão molar Fe:S foi fixada em 1,45:1, uma vez que não houve uma diminuição tão grande da massa de Pb\_Líquido formada em comparação com as outras razões utilizadas e que, ao mesmo tempo, apresentou uma considerável diminuição da massa de escória gerada. Também foi fixada a razão Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe em 0,32. Partindo da adição usual de carbono sólido na carga PG simulada, de 220 kg, elevou-se em 50 kg a massa de carbono sólido adicionado, na tentativa de compensar a diminuição de massa de Pb\_Líquido. Após, foi-se elevando gradativamente em 50 kg a massa

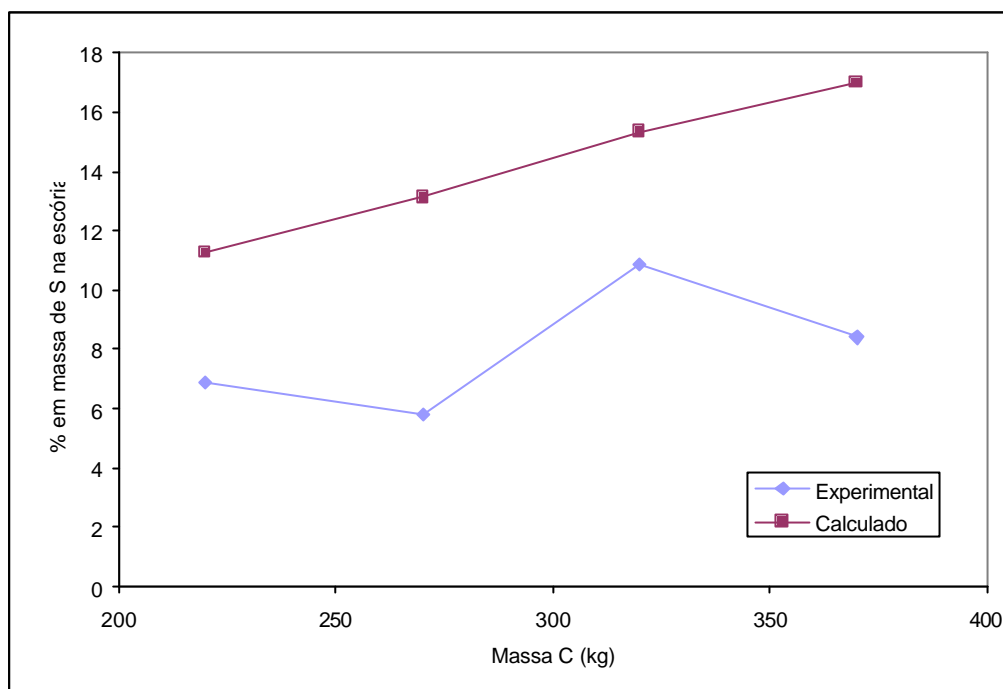
de carbono. A evolução das fases formadas de acordo com a quantidade de carbono adicionado é mostrada na Figura 49.



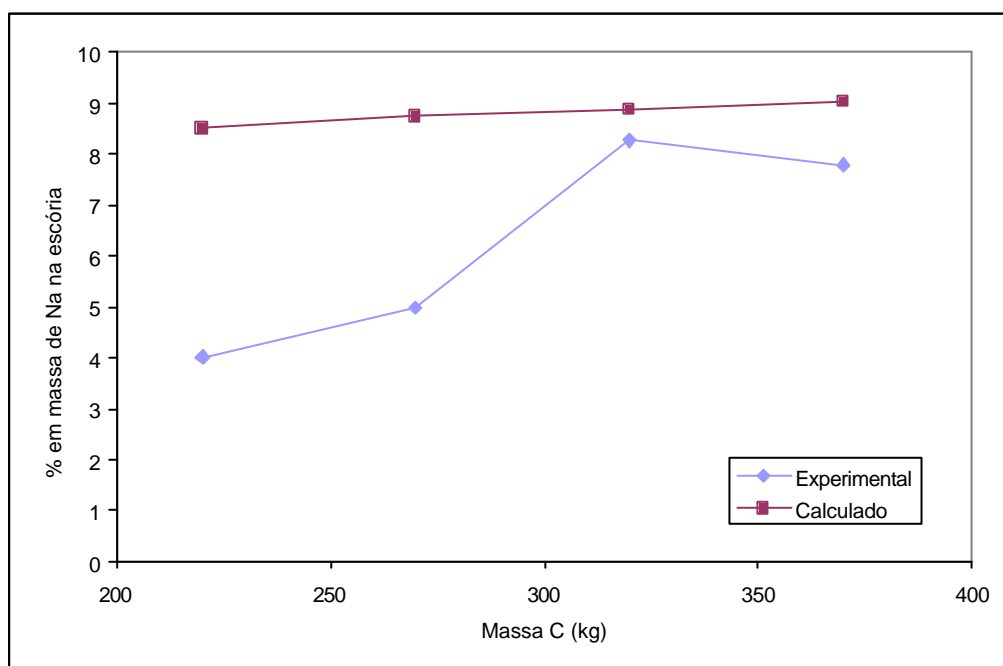
**Figura 49:** Evolução das fases formadas *versus* massa de carbono sólido

Em um primeiro momento, verifica-se que, ao elevar em 50 kg a massa de carbono sólido, houve uma certa compensação desejada para a massa da fase Pb\_Líquido formada. Entretanto, a subsequente elevação da massa de carbono ocasionou uma elevação da massa da fase Pb\_Líquido muito pequena. Além disso, foi observado experimentalmente que para a massa de carbono sólido de 320 kg na carga tipo PG, a escória, logo após o vazamento no forno rotativo, ainda na forma líquida, apresentou uma leve camada de carvão não reagido sobrenadante. Para a massa de 370 kg de carbono sólido, a camada do mesmo no topo da escória líquida teve uma espessura maior.

Observou-se, através de dados da simulação e experimentais, que existe uma tendência de aumento da concentração de enxofre e sódio na escória com o aumento da massa de carbono sólido adicionado à carga PG, como mostram as Figuras 50 e 51, devido possivelmente à evolução da fase FeS\_Líquido, conforme a evolução das fases da simulação.

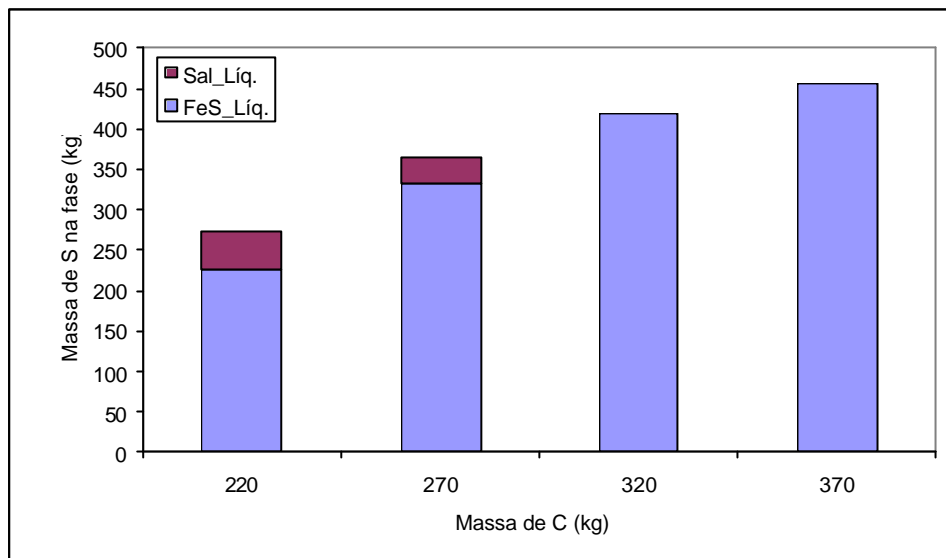


**Figura 50:** Concentração de S na escória *versus* massa de carbono sólido

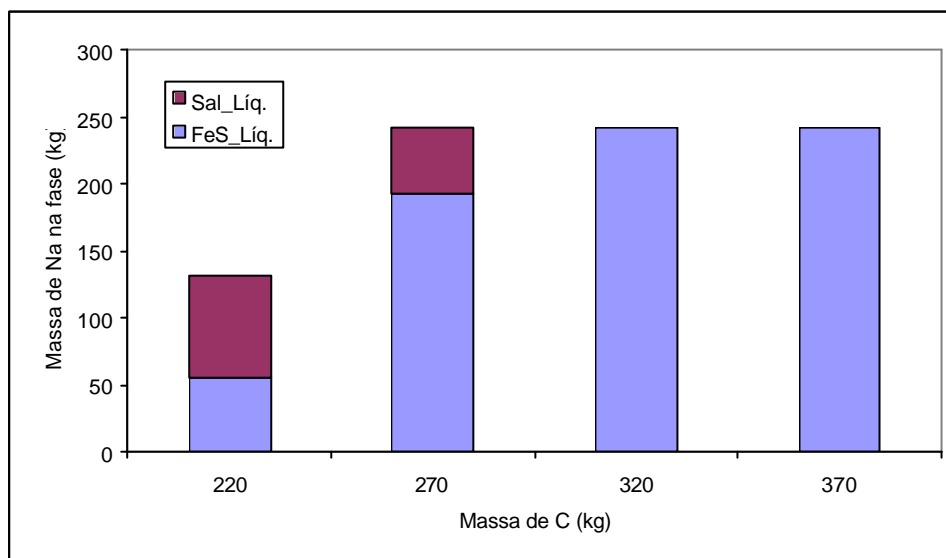


**Figura 51:** Concentração de Na na escória *versus* massa de carbono sólido

As Figuras 52 e 53 mostram a distribuição do enxofre e do sódio nas fases presentes na escória, quando se varia as massas de carbono sólido. Inicialmente, existe a presença da fase Sal\_Líquido, que desaparece à medida que aumenta a massa de carbono, isto é, o sistema fica em condições mais redutoras.



**Figura 52:** Distribuição do enxofre nas fases formadas *versus* massa de carbono sólido



**Figura 53:** Distribuição do sódio nas fases formadas *versus* massa de carbono sólido

#### 4.1.5 Melhorias do processo

A partir dos resultados obtidos, buscou-se fazer algumas modificações nas condições operacionais da carga PG, de pior desempenho entre as estudadas, com o objetivo de se alcançar uma redução de quantidade de resíduo gerado bem como uma redução da sua periculosidade de acordo com a Norma ABNT NBR 10004. A carga G também foi modificada para procurar reduzir a quantidade de resíduo gerado.

##### 4.1.5.1 Minimização da geração de resíduo

A redução da geração de resíduo na operação do forno rotativo pode ser buscada através da minimização da utilização de ferro no processo, uma vez que este vem a ser o material formador de escória e seu principal constituinte, compreendendo entre 40 e 60% da sua composição, conforme visto na Tabela 11. A redução da geração de resíduo através da

minimização da adição de ferro foi realizada para as cargas G e PG, que apresentaram uma utilização do mesmo maior do que a teórica, de acordo com a literatura consultada. Para a carga tipo P, entretanto, não foi verificada a necessidade de minimização da utilização de ferro pelo fato de a mesma utilizar uma razão molar Fe:S já considerada baixa.

Para as cargas PG utilizadas para verificação das condições operacionais, obteve-se uma média da razão molar Fe:S de 1,84:1. Para a carga G, a média da mesma razão foi de 1,47:1.

O procedimento de minimização da adição de ferro iniciou, em ambas as cargas, na tentativa de utilização de uma razão molar Fe:S 1:1, conforme descrita por O'Connell et al. (1989). A razão molar 0,5:1, descrita por Queneau et al. (1989), seria muito baixa e provavelmente acarretaria em problemas operacionais, pois sabe-se, por experiência, que o sistema formado ao longo do tempo de operação no forno rotativo de 12 t para uma batelada não consegue operar com massa de ferro tão baixa.

Os testes experimentais com cada razão molar utilizada foram realizados em duplicata. Nas cargas realizadas, foi verificada a concentração de chumbo na escória com o objetivo de comparar com os resultados da caracterização química do resíduo, a fim de não gerar um resíduo com maior concentração do metal. No caso da carga PG, a partir das condições da escória gerada e das condições operacionais do processo, foi determinada a necessidade de se partir para razão molar Fe:S maiores. Os resultados para cada razão se encontram na Tabela 16. Também consta nesta tabela, a massa de escória que deixou de ser gerada em cada teste e a massa de chumbo que deixa de ser disposta no meio ambiente.

Na Tabela 16, a razão molar Fe:S requerida se refere à razão teórica, enquanto que a razão molar utilizada se refere à razão molar real que foi utilizada na batelada do forno rotativo. Esta última apresentou algumas diferenças quando comparada à requerida pelo fato de que, na pesagem da carga que entra no forno rotativo, existe uma fixação da porcentagem de ferro desejada para uma certa quantidade de matéria-prima composta por chumbo. Sabe-se que o enxofre está presente nesta última, mas em concentrações distintas (pasta, grade, MP), e alguns desvios ocorrem nas quantidades dos diferentes tipos de matéria-prima, ocasionando estas variações.

Por outro lado, na carga PG, a adição de ferro em uma razão molar 1:1 apresentou problemas operacionais. Ao longo da batelada do forno rotativo, a carga começou a necessitar de ferro e utilizou o ferro presente na bica de vazamento. Então, foi necessário a adição de mais ferro ao longo da batelada. Devido a isto, não foi registrada a concentração de chumbo na escória na Tabela 16. Sendo assim, partiu-se para utilização de ferro com uma razão molar Fe:S de 1,25:1. Com esta razão, enquanto uma batelada não apresentou problemas, a outra já apresentou algumas deficiências ao longo do vazamento do chumbo líquido e da escória. Tanto o chumbo líquido quanto a escória ficaram muito viscosos, retardando o tempo de vazamento e houve a geração de muita fumaça. Além disso, a concentração de chumbo na escória foi considerada muito alta. Finalmente, foi utilizada uma razão molar de 1,45:1, na qual não foram encontrados problemas tanto em relação às condições operacionais quanto em

relação à concentração de chumbo na escória. Considerando que a razão molar normalmente praticada é de 1,84:1, foi possível diminuir a mesma em torno de 20%.

**Tabela 16: Minimização da geração de escória nas cargas tipo G e PG**

<i>Carga</i>	<i>Tipo</i>	<i>Razão molar Fe:S requerida</i>	<i>Razão molar Fe:S utilizada</i>	<i>% Pb escória</i>	<i>Redução na massa de escória (kg)</i>	<i>Redução na massa de Pb na escória</i>
Média	G	-	1,47:1	1,28	-	-
Teste 1	G	1:1	0,95:1	1,23	500	6,1
Teste 2	G		0,91:1	0,98	500	4,9
Média	PG	-	1,84:1	1,68	-	-
Teste 1	PG	1:1	1,07:1	-	930	-
Teste 2	PG		1,17:1	-	930	-
Teste 3	PG	1,25:1	1,25:1	4,80	650	31,2
Teste 4	PG		1,24:1	1,17	650	11,0
Teste 5	PG	1,45:1	1,44:1	1,09	500	5,4
Teste 6	PG		1,48:1	0,89	500	4,4

#### 4.1.5.2 Minimização da periculosidade do resíduo

A carga PG foi a que apresentou pior desempenho nos ensaios de lixiviação. Entretanto, os resultados obtidos em tais ensaios tiveram, com exceção do chumbo, todos os elementos abaixo do VMP. Os resultados para este último ficaram, em algumas amostras dentro do VMP, em outras no limite e em outra muito acima do limite. Para a minimização da periculosidade do resíduo, deve-se diminuir a capacidade de extração de chumbo do resíduo durante o ensaio de lixiviação. Essa etapa foi realizada apenas para a carga PG, uma vez que, desconsiderando a amostra G1, a escória tipo G apresentou bons resultados nos ensaios de lixiviação, bem como a escória tipo P, conforme dados da Tabela 12.

Para a minimização da periculosidade da escória tipo PG, foram variadas as adições de carbono sólido e carbonato de sódio. Foram feitas 5 bateladas da carga para avaliar a diminuição da periculosidade, através de uma nova caracterização quanto ao efeito ambiental pela comparação com os resultados anteriormente obtidos nas escórias tipo PG (Tabela 12).

Quanto à otimização da adição de carbono sólido, de acordo com o que foi mencionado anteriormente, no item 4.1.4.3, foram adicionados sucessivamente 50 kg de carbono sólido a mais do que a massa usualmente utilizada na carga PG. O sistema consumiu



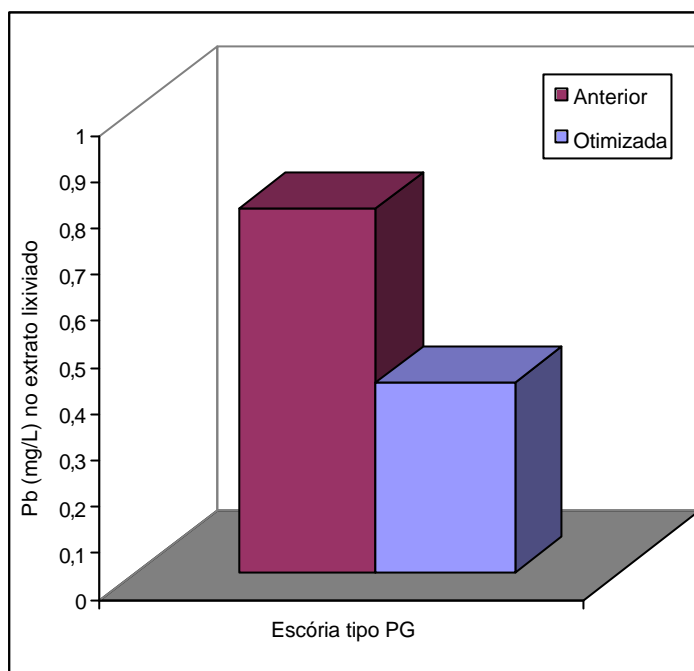
todo o carbono adicionado na primeira adição, mas, após a segunda adição, a escória, quando ainda no estado líquido após o vazamento, já começou a apresentar uma crosta de carvão não-reagido sobrenadando. Sendo assim, a massa de carbono sólido utilizado foi fixada em 50 kg a mais do que a massa usual de carbono da carga PG, 270 kg.

Quanto à adição de carbonato de sódio, foi utilizada uma razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$ , semelhante à utilizada nas cargas G, de 0,32, com o objetivo de aumentar o pH da escória e, conseqüentemente, diminuir a lixiviação do chumbo. Os resultados para os ensaios de lixiviação são dados na Tabela 17. Nas análises, apenas o chumbo foi considerado pelo fato de este metal ser o limitador da classificação da escoria tipo PG como Resíduo Classe II. Observa-se que, nestas 5 bateladas, realizadas nas mesmas condições operacionais, diferentemente do que havia ocorrido, não houve nenhum resultado que se desviou muito das demais amostras, como ocorreu na amostra PG2, da Tabela 12. Mesmo assim, em uma amostra, a concentração de chumbo no extrato lixiviado esteve um pouco acima do VMP. Assim como nos ensaios de lixiviação anteriores, os resultados da Tabela 17 são da lixiviação da escória após o tempo de envelhecimento, quando há uma queda do pH.

**Tabela 17: Análise do extrato lixiviado das escórias PG otimizadas**

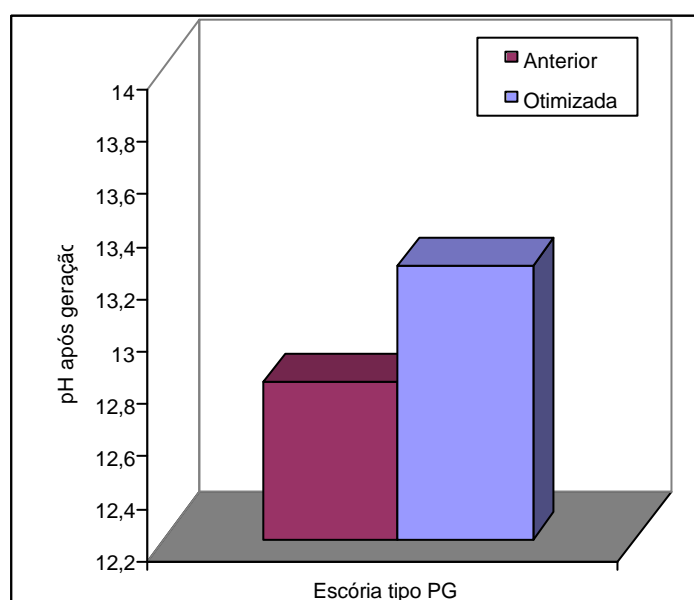
<i>Amostra</i>	<i>Pb (mg.L<sup>-1</sup>)</i>
<b>PG2.1</b>	<b>1,11</b>
<b>PG2.2</b>	0,45
<b>PG2.3</b>	0,22
<b>PG2.4</b>	0,08
<b>PG2.5</b>	0,17
<b>VMP</b>	1,0

A Figura 54 mostra a média da concentração de chumbo no extrato lixiviado das escórias tipo PG, proveniente das novas bateladas, em comparação com a média da escória tipo PG caracterizada anteriormente. Pode-se observar que houve uma queda bastante considerável.

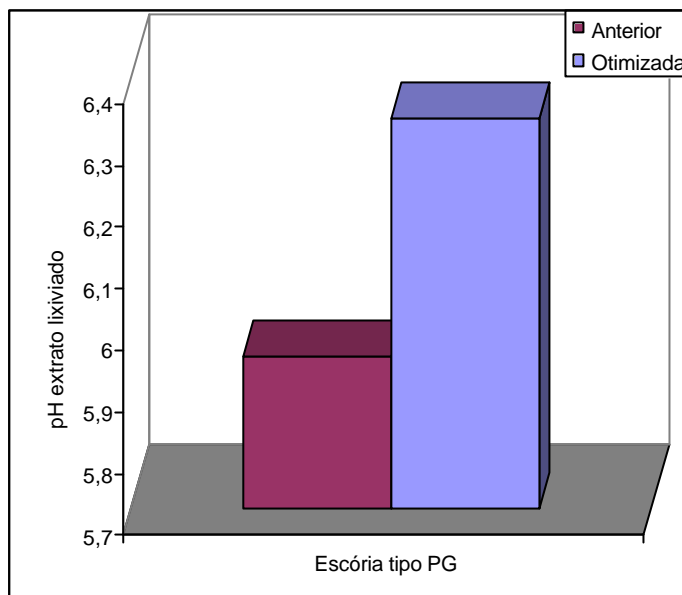


**Figura 54:** Concentração de chumbo no extrato lixiviado para as escórias tipo PG anterior e otimizada

Os valores do pH das escórias logo após a geração e do extrato lixiviado também apresentaram mudanças em comparação com as escórias tipo PG anteriormente analisadas, como mostram as Figuras 55 e 56.



**Figura 55:** Comparação entre o pH logo após a geração das escórias tipo PG anterior e otimizada



**Figura 56:** Comparação entre o pH do extrato lixiviado das escórias tipo PG anterior e otimizada

Observa-se que novamente se confirma a relação entre o pH da escória e a capacidade de extração de chumbo, isto é, quanto maior o pH da escória após a sua geração, menor é a tendência de extração de chumbo durante o ensaio de lixiviação.

#### 4.2 AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DAS ESCÓRIAS E COMPARAÇÃO COM AS MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DAS CARGAS

O objetivo desta seção vem ser a discussão dos resultados obtidos quanto à possibilidade de minimização do impacto ambiental proveniente da geração da escória em fornos rotativos de reciclagem de resíduos de baterias ácido-chumbo.

Como foi realizada uma análise da escória tanto na sua forma sólida, já estando caracterizada como um resíduo sólido industrial, quanto na sua forma líquida, ainda no forno rotativo e, assim, como uma fase gerada no processo, torna-se necessária a distinção da discussão entre essas duas formas, que possuem propriedades e características diferentes.

Em uma batelada do forno rotativo, existe a formação do chumbo bruto reduzido, e, sobrenadando no mesmo, a escória, um líquido dotado de espécies iônicas e complexas que desempenha um importante papel na formação e proteção do metal. Através do ajuste das condições operacionais, é possível mudar algumas propriedades e, por conseguinte, otimizar o processo. Após se ter alcançado a condição mais próxima possível do equilíbrio, a escória é vazada e solidificada. Nesse segundo estado, ela já possui diferentes características; as espécies iônicas presentes já formaram compostos cristalinos ou fases amorfas e já é o resíduo sólido gerado no processo. Mesmo assim, é possível estabelecer algumas relações entre as condições operacionais do processo e a caracterização das escórias sob o aspecto ambiental.

#### 4.2.1 Caracterização do resíduo quanto ao efeito ambiental

Ao longo das últimas décadas, as preocupações quanto à disposição de resíduos sólidos industriais no solo ficaram intimamente associadas com o potencial dos mesmos em contribuir com concentrações inaceitáveis de metais pesados e compostos orgânicos tóxicos dos seus lixiviados nas células de disposição. Legislações ambientais têm surgido com o propósito de manter um controle sobre os métodos de disposição através da padronização de ensaios de lixiviação. Estes estabelecem procedimentos para determinar o potencial de geração de líquidos lixiviados de diferentes resíduos por meio da criação dos cenários encontrados pelos mesmos quando dispostos no solo (LEWIS et al., 1999).

Em outras palavras, pode-se dizer que os ensaios de lixiviação avaliam o impacto ambiental causado pela disposição no solo de resíduos sólidos, através da passagem dos componentes tóxicos do resíduo para a fase líquida, formando o extrato lixiviado. No presente trabalho, foi analisado o impacto ambiental do resíduo de acordo com o ensaio de lixiviação padronizado na Norma ABNT NBR 10005.

Quando se realizam ensaios de lixiviação, uma distinção precisa ser feita entre a concentração de um componente e a máxima concentração obtida em ensaios de lixiviação, sendo que essas duas características são determinadas separadamente. A concentração total é determinada após a destruição do material, quando é mensurada a quantidade de um componente presente em uma fase. A concentração máxima obtida em ensaios de lixiviação tem a finalidade de verificar qual a quantidade de componentes que seriam transferidos para o meio ambiente e, com base nisso, classificar o material. Para a verificação desses dados, são simuladas nos ensaios as piores condições para que a extração do material seja máxima. O objetivo é verificar a concentração de elementos no extrato lixiviado, que nem sempre está associada com a concentração total do elemento no resíduo (ROSA, 2001). O que se verifica normalmente é uma concentração do metal no resíduo sólido muito maior do que a concentração no lixiviado. Ainda mais, fatores como pH da solução e capacidade de neutralização do resíduo desempenham um importante papel na concentração do metal obtida no extrato lixiviado. Na Tabela 18, pode-se verificar que não houve uma relação proporcional entre a concentração de chumbo no resíduo e a concentração do metal no extrato lixiviado, sendo tomadas as médias para cada tipo de carga.

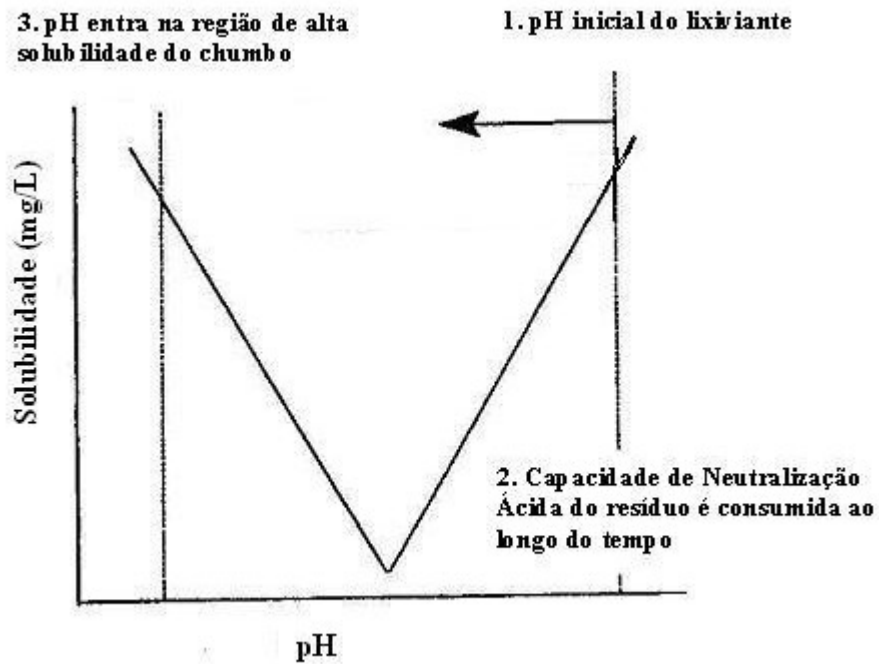
**Tabela 18: Concentração de chumbo no resíduo e no extrato lixiviado para cada tipo de escória**

<i>Escória</i>	<i>G</i>	<i>PG</i>	<i>P</i>
<b>% em massa no resíduo</b>	1,28	1,68	3,12
<b>Concentração Pb no extrato lixiviado (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	0,32	0,78	0,18

A escória do tipo P, com maior concentração de chumbo, proporcionou o extrato lixiviado de menor concentração do metal, enquanto que a escória tipo PG, que obteve um extrato lixiviado de maior concentração entre os três tipos de escória, apresentou uma escória com o valor da concentração de chumbo um pouco maior que a metade do valor para a escória tipo P. Deve-se lembrar que, para a determinação das médias, foram desconsideradas as amostras G1 e PG2, que apresentaram valores completamente discrepantes e comprometeriam a análise dos resultados obtidos. Embora Coya et al. (2000) tenham obtido uma discrepância semelhante nas suas análises, a mesma foi obtida para uma triplicata dentro de uma mesma amostra. A triplicata para as escórias G1 e PG2 se manteve com os resultados constantes, evidenciando alguma instabilidade relacionada ao processo.

Além de apresentar a maior concentração de chumbo, a escória tipo P também apresentou o maior desvio padrão, conforme Tabela 11. A metodologia de amostragem das mesmas pode ser uma explicação para esses resultados. As escórias tipo G e PG, provenientes do forno rotativo de 12 t, são vazadas em sucessivos copos, formando uma altura da camada de escória muito maior do que a encontrada na bacia onde é vazada a escória tipo P, proveniente do forno rotativo de 20 t. Na bacia de escória, pela formação de uma escória líquida de espessura menor, fica mais fácil a coleta do chumbo metálico que ficou mecanicamente entranhado. Os difratogramas de Raios X do resíduo mostram que realmente existe a presença de chumbo na forma metálica, o qual foi detectado nos três tipos de escória.

No entanto, o fator acima mencionado apenas explica a maior concentração de chumbo obtido no resíduo sólido da escória tipo P em comparação com as escórias tipo G e PG. Acredita-se que o pH dos resíduos foi um fator que desempenhou um papel decisivo na lixiviação do chumbo. A escória tipo P apresentou o maior pH medido após a geração seguido pela escória tipo G e PG. O mesmo comportamento foi verificado para o pH do extrato lixiviado. Já a concentração de chumbo no extrato lixiviado apresentou um comportamento inverso: a menor concentração obtida foi para a escória tipo P, seguida pela G e PG. A partir disso, pode-se dizer que a capacidade de lixiviação de chumbo é inibida pelo aumento do pH do resíduo após a geração. Isso ocorre, possivelmente, porque, ao longo dos ensaios de lixiviação, sendo o chumbo anfótero, o pH básico do resíduo, combinado com a solução lixiviante, deixa a solução em um valor do pH localizado na zona de menor solubilidade, como mostra a Figura 57. Segundo Lewis e Hugo (2000), a quantidade de chumbo extraída é uma função tanto do tipo de solução lixiviante, quanto da capacidade de neutralização ácida residual do resíduo ao longo do tempo. Além disso, o valor do pH medido após o tempo de envelhecimento não mostrou influência na capacidade de extração de chumbo, mas sim o pH medido logo após a geração.



**Figura 57:** Comportamento anfótero do chumbo

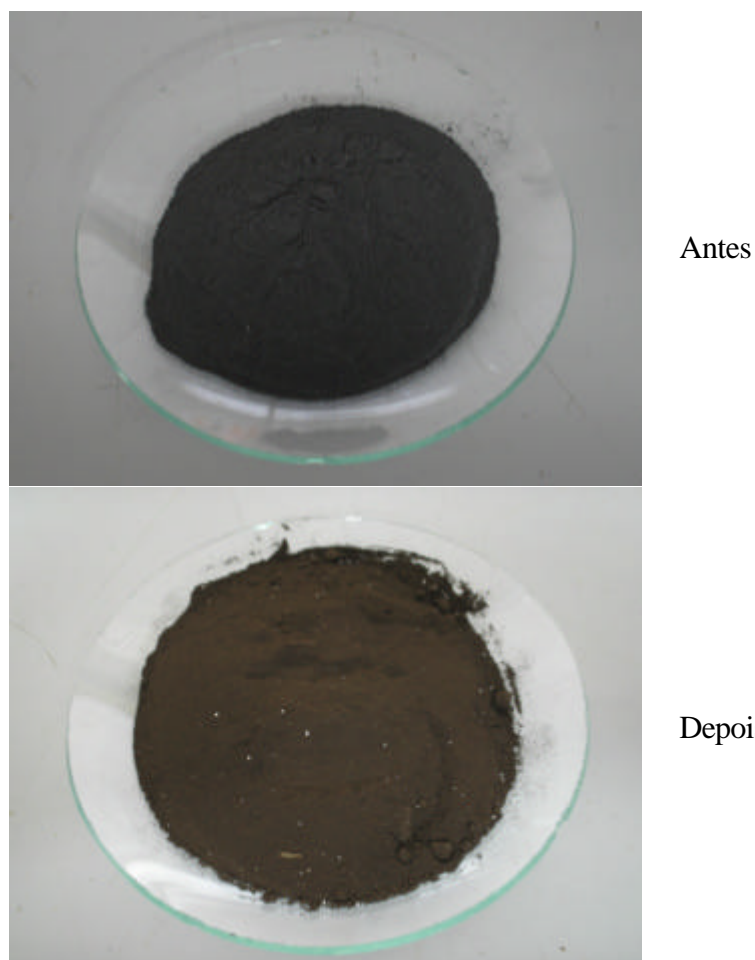
Fonte: Lewis e Hugo (2000)

Bernd (2005) fez a avaliação do comportamento termodinâmico do chumbo na lixiviação de um outro tipo de resíduo. Foi encontrado um comportamento pouco uniforme do mesmo devido ao seu caráter anfótero. Com o aumento do pH do extrato lixiviado a partir de 2, existe um aumento gradativo da concentração do composto molecular  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ , que estabiliza em 7 e, por não estar dissociado no meio, não contribui para o comportamento de lixiviação do Pb. Em extratos ácidos lixiviados, a presença do íon  $\text{Pb}^{+2}$  aumenta à medida que diminui o pH. Também são formados os compostos iônicos  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$  e  $\text{PbOH}^+$  nessas condições mais ácidas.

É importante ressaltar que, em um primeiro momento, os ensaios foram realizados no resíduo logo após a geração no forno rotativo. Esses ensaios, nos quais o pH das escórias esteve sempre acima de 12,5, apresentaram algumas dificuldades relacionadas à filtração; o extrato lixiviado obtido apresentava em alguns ensaios uma coloração esverdeada e a filtração era lenta e difícil, uma vez que se formava uma suspensão preta-esverdeada constituída de uma fase apenas.

Entretanto, observou-se que, depois de um tempo de armazenamento em torno de 45 a 60 dias, sob ação da atmosfera, as escórias mudaram de coloração, do preto para o marrom, como mostra a Figura 58. Coya et al. (2000) trabalharam com 5 diferentes amostras geradas em um processo de produção de chumbo secundário, com tempo de geração variando entre 0 e 6 meses. Essa diminuição do pH com o tempo também foi verificada, além da sua mudança de coloração. A mudança de coloração foi explicada porque o  $\text{Fe}^{2+}$  oxida facilmente para  $\text{Fe}^{3+}$  quando a escória é armazenada sob ação da atmosfera, formando  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . No presente trabalho, algumas escórias analisadas logo após a geração apresentaram um pH acima de 13,0.

Durante os ensaios de lixiviação dessas amostras, o pH da solução só decaiu até o valor de 10,7. Com as amostras envelhecidas, já foi possível abaixar mais o pH do extrato lixiviado para valores de 5 a 7.



**Figura 58:** Aspecto das escórias envelhecidas

Segundo Bernd (2005), existe uma baixa concentração de compostos iônicos de Pb em pH na faixa de 6,5 a 12,5, assim como a ausência do íon  $Pb^{2+}$  nesse meio. Os compostos formados nos extratos lixiviados básicos contribuem para valores menores de concentração de Pb nesses meios. O composto cristalino  $Pb(OH)_2$  é o que apresenta maior concentração nos extratos lixiviados básicos, evitando, assim, pela sua condição sólida, solubilização no meio e baixa concentração de Pb em pH alcalino, uma vez que ele pode ficar retido na filtração. Sua constante de formação, mais alta que a dos demais compostos, indica a tendência dele se formar mais facilmente.

Os ensaios de lixiviação realizados no resíduo na sua forma envelhecida já apresentaram características bem mais favoráveis; a filtração ficou mais facilitada e observou-se sempre a presença de duas fases, uma sólida e uma líquida. Além disso, a concentração de chumbo no extrato lixiviado apresentou, em duas amostras (G1 e PG2), valores maiores do que os obtidos nos ensaios quando foi utilizada a escória com o pH logo após a geração.

Os valores do pH dessas escórias envelhecidas mostraram, também, uma tendência de uma relação linear inversa como a concentração de chumbo no extrato lixiviado.

#### 4.2.2 Influência das condições operacionais do processo no resíduo gerado

As características da escória gerada no processo estão diretamente relacionadas à adição de redutor, do formador de escória e do fundente à matéria-prima composta por chumbo que forma a carga de uma batelada do forno rotativo. O fundente, que no caso é o carbonato de sódio, é o responsável pelo elevado pH da escória e, como foi discutido, esse pH influencia a capacidade de lixiviação de chumbo. O redutor, que é o carbono sólido contido no coque, é o responsável pela criação das condições redutoras para que ocorra a redução do chumbo, da forma de compostos, para chumbo metálico. O ferro, que é o formador de escória, além de contribuir juntamente com o carbono sólido para a redução do chumbo, é o responsável pela formação de uma fase acima do chumbo líquido para a contenção das impurezas contidas na matéria-prima, estando a sua quantidade adicionada diretamente relacionada à massa de resíduo formado.

Apesar de o ferro ser um agente que eleva a viscosidade da escória em comparação com o carbonato de sódio, uma adição insuficiente do mesmo pode acarretar na geração de uma escória com maior concentração de chumbo e, também, na formação de chumbo líquido bastante viscoso e com mais impurezas presentes. Como foi observado, na tentativa de minimização da razão molar Fe:S, ao ser utilizada uma razão de 1:1, alguns problemas operacionais ocorreram no caso da escória PG. A escória gerada ao longo da batelada apresentou-se muito viscosa, gerando muita fumaça no momento do vazamento e com concentração de chumbo bastante elevada. Além disso, o chumbo líquido formado também ficou muito viscoso, o que na prática está associado à presença de impurezas.

O carbonato de sódio adicionado à carga como fundente desempenha um papel determinante no pH do resíduo gerado. Na Tabela 19, pode-se observar a relação entre a razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  e o pH da escória medido após a geração, sendo dadas as médias de tais valores para cada tipo de carga.

**Tabela 19: Influência da razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  no pH da escória**

<i>Carga</i>	<i>G</i>	<i>PG</i>	<i>P</i>
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$	0,32	0,21	0,52
<b>pH após geração</b>	13,25	12,77	13,53

A elevação da razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  da carga PG, já comentada no item 4.1.4.2, elevou o pH da escória após a geração para 13,25 e, conseqüentemente, também elevou o pH do extrato lixiviado obtido e diminuiu a concentração de chumbo no lixiviado. Mesmo assim,



ainda foi obtida uma amostra que apresentou concentração de chumbo acima do VMP. Dessa forma, seria aconselhável aumentar ainda mais o pH medido logo após a geração para que houvesse uma maior minimização da concentração de chumbo no extrato lixiviado.

Além da forte influência do pH, a lixiviação do chumbo também ocorre porque alguns de seus compostos sofreram redução incompleta durante a operação do forno rotativo. Esses compostos são extraídos do resíduo pela ação do ácido acético. Os resultados da caracterização mineralógica e estrutural do resíduo indicaram a presença de sulfato de chumbo e óxido de chumbo não reduzidos na escória. A ocorrência destes compostos está relacionada a uma redução incompleta dos mesmos durante a operação do forno rotativo. Este fato se deve à insuficiente condição redutora proporcionada pela baixa adição de carbono. A carga P, por exemplo, de maior utilização de carbono sólido em relação à teórica, foi a que apresentou a respectiva escória com os melhores resultados nos ensaios de lixiviação.

A partir da verificação das condições operacionais, foi observada uma adição de carbono sólido bem abaixo da quantidade requerida pelo cálculo das suas reações com os compostos de chumbo presentes na matéria-prima:  $PbSO_4$ ,  $PbO_2$  e  $PbO$ . Também foi observada uma certa tendência entre a percentagem da massa de carbono sólido adicionado em comparação com a requerida e a concentração de Pb dos extratos lixiviados de cada tipo de carga, como mostra a Tabela 20.

**Tabela 20: Influência da percentagem de carbono sólido adicionado requerido em relação à lixiviação de Pb**

<i>Carga</i>	<i>G</i>	<i>PG</i>	<i>P</i>
<b>% mássica C adicionado</b>	48	43	72
<b>Concentração Pb no extrato lixiviado (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	0,32	0,78	0,18

Comparando as cargas G e PG, que apresentaram a percentagem mássica de carbono em relação à requerida adicionada muito próxima, a concentração de Pb lixiviado já se mostrou bastante distinta, mais do que o dobro para a carga PG. Este fato ressalta o determinante papel do pH da escória na lixiviação de Pb, que, por sua vez, está relacionado à adição de  $Na_2CO_3$ .

### 4.2.3 Influência das condições operacionais na formação das fases

Assim como a adição de carbono sólido, carbonato de sódio e ferro à matéria-prima composta por chumbo atua nas características do resíduo formado, papel ainda mais determinante essas adições têm durante o processo, influenciando diretamente na formação das fases ao longo do tempo de operação do forno rotativo.

Nesse estado, normalmente se tem a formação de uma fase composta pelo chumbo bruto e, sobrenadando na mesma, uma escória composta por diferentes fases, que podem ser sólidas ou líquidas, sendo constituídas por compostos ou espécies iônicas. Ainda pode ocorrer, ocasionalmente, dependendo das condições operacionais, a formação de uma fase chamada de *matte*, entre o chumbo bruto e a escória, caracterizada pela formação de sulfetos e rica em chumbo. A partir da verificação das condições operacionais do processo, foi possível identificar algumas possibilidades de otimização e, pela simulação no aplicativo FactSage, pôde-se verificar o comportamento do processo na modificação de algumas de suas condições operacionais e ter um melhor entendimento do mesmo.

Como na verificação das condições operacionais foi evidenciada uma utilização em excesso do ferro em comparação aos valores recomendados na literatura, em um primeiro momento, foi analisada a influência da minimização da adição do mesmo na simulação do processo. Como esperado, verificou-se uma minimização da geração de escória, porém, percebeu-se também a queda da massa de chumbo bruto formado.

Segundo Queneau et al. (1989), tanto o carbono quanto o ferro são redutores e, sob certas circunstâncias, podem ser intercambiáveis. A diferença é que quase todo o ferro adicionado à carga ainda está presente no final e quase todo o carbono é consumido. Se carbono é adicionado em excesso, uma porção do ferro que formaria FeS e FeO é carbotermicamente reduzido à forma metálica. Com muito pouco carbono forma-se uma escória com mais chumbo e ainda encurta-se a vida do material refratário. Uma deficiência da adição de redutor resulta em uma escória com a presença de uma fase com Sal\_Líquido além da formação de Magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Pela simulação do processo, essa afirmação foi confirmada devido à presença inicial das fases Sal\_Líquido e Espinélio. Aumentando a massa de carbono, a presença dessas fases tende a diminuir.

Apesar disso, o processo indicou uma adição ideal de carbono sólido de 50 kg a mais do que a massa usualmente utilizada na carga PG. Adicionando 100 kg a mais, já foi observada uma camada de coque não utilizado flutuando na escória líquida, e a adição de 150 kg a mais de carbono já formou uma camada de maior espessura ainda. Devido a isso, na melhoria do processo visando a minimização da periculosidade do resíduo, foi acrescentada uma massa de 50 kg carbono sólido à usualmente utilizada (de 270 kg).

O fato de a carga PG necessitar de uma maior quantidade de ferro pode ser explicada, então, pela adição insuficiente de carbono, uma vez que o ferro passa a atuar mais fortemente como redutor. A carga P, que teve uma maior adição de carbono, já aceitou uma razão molar

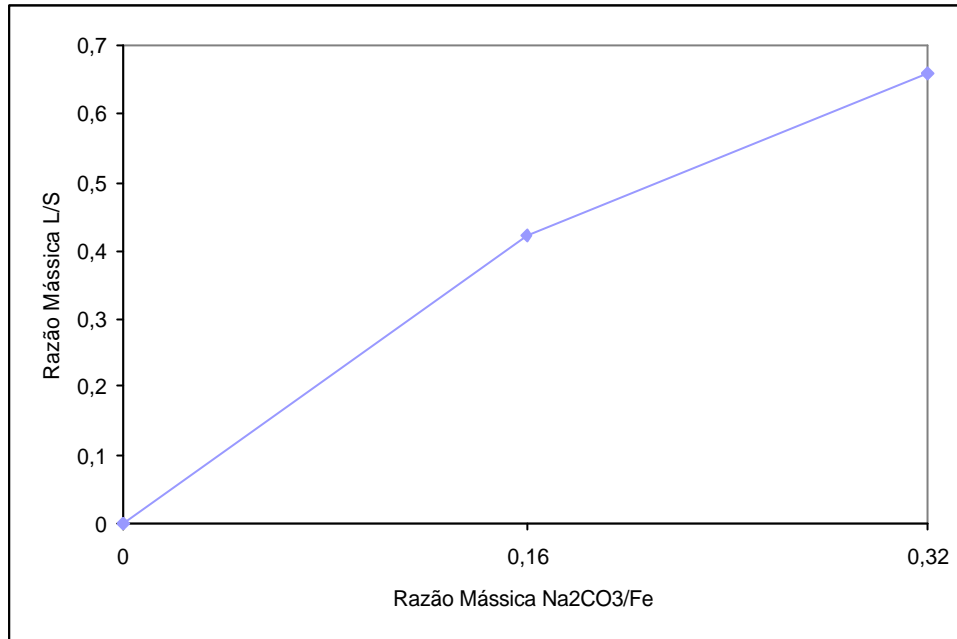
Fe:S menor. De acordo com O'Connell et al. (1989), à medida que mais carbono é adicionado, a reação 2.8 passa a ocorrer preferencialmente para a redução do  $\text{PbSO}_4$  e, conseqüentemente, menos ferro precisa ser adicionado.

Observando o efeito da adição de carbonato de sódio, através da simulação realizada, verifica-se um papel de extrema importância do mesmo na geração das fases. Sem adição de carbonato de sódio, houve a formação da fase *matte* ao invés da formação de Pb\_Líquido. Essa fase denominada de *matte* é predominantemente constituída pelo chumbo, mas contém uma concentração bastante considerável de enxofre. Além disso, na escória gerada na simulação não houve a presença de enxofre. À medida que carbonato de sódio é adicionado, a fase *matte* dá lugar à fase Pb\_Líquido e o enxofre começa a aparecer na escória, na fase FeS\_Líquido, onde se formam preferencialmente os constituintes FeS e  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Quando foi realizada uma batelada no forno rotativo para a carga PG, sem a adição de carbonato de sódio, observou-se, no vazamento, que o chumbo bruto formado se mostrou mais viscoso do que o normal e a geração de bastante fumaça. Essa alta viscosidade do chumbo indica que o mesmo estava cheio de impurezas. Adicionando-se carbonato de sódio e mantendo-se a mesma razão molar Fe:S, observou-se maior facilidade no vazamento tanto do chumbo líquido quanto da escória, que se mostraram menos viscosos.

Considerando que as fases Espinélio e Monóxido estão na forma sólida, como mostra o diagrama de fases Fe-O da Figura 23, essa diminuição da viscosidade pode ser explicada pelo fato de que a razão mássica entre as fases líquidas e sólidas da escória, L/S, aumenta com o aumento da adição de carbonato de sódio, como mostram os resultados da simulação na Figura 59. Com uma razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  de zero, a escória é formada apenas pela fase Monóxido, mas estando os sólidos finamente divididos, o que se forma é uma escória de alta viscosidade e que gera muita fumaça, como verificado experimentalmente. Essa fumaça ocorre provavelmente porque a temperatura necessária para fusão da escória fica mais elevada.

Comparando os resultados experimentais com os resultados da simulação da concentração de Fe, S e Na na escória e analisando os diferentes efeitos na mudança das condições operacionais, foi possível verificar uma concordância em relação à tendência de comportamento. O objetivo dessa comparação teve mais enfoque na busca de resultados qualitativos do que quantitativos, embora se tenha verificado uma boa aproximação na ordem de grandeza em alguns pontos experimentais, que ficaram mais próximos dos resultados simulados. Uma possível explicação é que, nesses pontos, obteve-se experimentalmente uma maior aproximação do equilíbrio termodinâmico do que nos outros pontos, já que os resultados simulados consideram que o sistema tenha atingido tal condição.



**Figura 59:** Razão Mássica L/S na escória *versus* Razão Mássica Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe

Observando a distribuição dos elementos na escória, conforme dados da simulação, observa-se que o enxofre está preferencialmente concentrado na fase FeS\_Líquido, onde há a formação do fundido FeS.Na<sub>2</sub>S. Ele está em outra fase apenas quando existe a formação de Sal\_Líquido em determinadas condições do processo. O mesmo comportamento ocorre para o sódio, que está sempre associado ao enxofre em um constituinte formado ou como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que não reagiu na fase Sal\_Líquido. O ferro já está preferencialmente na fase Espinélio, como magnetita, mas também está consideravelmente distribuído na fase FeS\_Líquido e na fase Monóxido, quando esta última é formada.

#### 4.2.4 Minimização da geração de resíduo

O ferro é o chamado formador de escória, sendo que a sua concentração na mesma fica na faixa de 40 a 60%. Diminuindo a utilização de ferro, além de economizar na utilização do material como matéria-prima, menos resíduo é gerado, uma vez que o ferro é praticamente insolúvel no chumbo líquido e quase todo ferro adicionado está presente na escória.

A Equação 4.1 ilustra o papel do ferro no estabelecimento de um equilíbrio entre o PbS na escória e do Pb no chumbo bruto. A 1000°C, por exemplo, a constante de equilíbrio,  $a_{\text{FeS}}/a_{\text{PbS}}$ , fica em torno de 13,3 (QUENEAU et al., 1989).



Pela verificação das condições operacionais do processo, observou-se que uma razão molar Fe:S de 1,84 é utilizada na carga PG, 1,47 na carga G e 0,80 na carga P. Para esta última, não foi identificada possibilidade alguma de redução da utilização de ferro, entretanto, para as outras duas cargas, a alta utilização de ferro evidenciou essa possibilidade.

Pela simulação do processo, na Figura 39, verificou-se uma relação direta entre a massa de ferro adicionada na carga do forno rotativo e a massa de escória gerada. Entretanto, também foi verificado que, apesar de haver uma utilização de ferro maior do que a requerida, uma adição de ferro muito baixa pode acarretar em uma menor formação de chumbo líquido, já que o ferro também desempenha o papel de redutor.

Diminuindo a razão molar Fe:S, a concentração de ferro na escória também tende a diminuir. Comparando os resultados experimentais com os resultados da simulação, verificou-se uma boa concordância, tanto qualitativa quanto quantitativa (Figura 41). Além disso, com menos ferro disponível, menos enxofre é coletado e menor é a concentração do mesmo na escória, como mostra a Figura 40. O que acontece é que o equilíbrio descrito pela Equação 4.1 fica deslocado para a esquerda.

Na otimização do processo, pela minimização da geração de resíduo, verificou-se que existe a possibilidade de diminuição da razão molar Fe:S para a carga G de 1,47:1 para 1:1, e na carga PG de 1,84:1 para 1,45:1. Em ambos os casos, houve uma diminuição da razão molar Fe:S em torno de 20%. Com isso, em ambas as cargas, essa diminuição da utilização de ferro acarretou em uma diminuição da geração de escória de aproximadamente 500 kg, quase equivalente a um copo de vazamento, no caso do forno rotativo de 12 t. A Figura 60 mostra o aspecto de dois copos de escória solidificada.

A explicação da carga G aceitar uma menor razão molar Fe:S do que a carga PG se deve, possivelmente, ao fato de que a razão mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  da carga G é maior, de 0,32 contra 0,21 para a carga PG. Com isso, existe uma maior disponibilidade de sódio para capturar o enxofre e formar  $\text{Na}_2\text{S}$ , deixando uma maior quantidade de ferro livre para a formação de FeO, o qual confere fluidez à escória.



**Figura 60:** Copos de escória solidificada após a etapa de vazamento

#### **4.2.5 Avaliação da periculosidade do resíduo segundo a Norma ABNT NBR 10004**

Através da submissão do resíduo ao ensaio de lixiviação conforme descrito na Norma NBR 10005 e posterior comparação com os limites estabelecidos no Anexo F da Norma

ABNT NBR 10004, é possível classificar o resíduo como perigoso, Classe I, ou não-perigoso, Classe II. Pelos resultados encontrados na Tabela 12, que mostra a concentração dos elementos inorgânicos medidos no extrato lixiviado, o chumbo vem a ser o único parâmetro limitador, em algumas amostras, da classificação do resíduo como não-perigoso.

As amostras do extrato lixiviado das escórias dos diversos tipos de carga que apresentaram concentração de chumbo superior ao estabelecido no Anexo F da NBR 10004, de 1 mg/L, e suas respectivas concentrações são:

- G1: 9,15 mg.L<sup>-1</sup>
- PG1: 1,12 mg.L<sup>-1</sup>
- PG2: 166,60 mg.L<sup>-1</sup>
- PG3: 1,08 mg.L<sup>-1</sup>

Nenhuma das amostras da escória da carga do tipo P apresentou valor acima do VMP. As amostras G1 e PG2 apresentaram valores que se desviaram muito do comportamento das outras amostras, principalmente esta última. O mesmo fato foi descrito por Coya et al. (2000), porém, o valor distinto esteve contido em apenas um ensaio de uma triplicata de uma mesma amostra e foi explicada pela heterogeneidade do resíduo. Neste caso, entretanto, essa justificativa não é possível pois as três amostras das duas triplicatas apresentaram resultados parecidos, mesmo com a repetição dos experimentos. Este fato leva a crer que tal comportamento é proveniente de instabilidades inerentes ao processo, nas quais os compostos de chumbo da matéria-prima não foram suficientemente reduzidos.

Outro parâmetro que, inicialmente, já poderia ser suficiente para classificar o resíduo como perigoso é o pH. Logo após ser gerado no vazamento do forno rotativo, o valor do pH das 15 amostras estudadas se encontrou acima de 12,5, valor que classifica o resíduo como corrosivo e, conseqüentemente, como perigoso. Entretanto, deixando o resíduo armazenado, sob ação da atmosfera por um período que varia entre mais ou menos 45 e 60 dias, o pH decaiu para valores abaixo do VMP de 12,5. Sendo assim, o único fator limitante para classificar o resíduo como Classe II, segundo a Norma ABNT NBR 10004, é a concentração de chumbo no extrato lixiviado de uma amostra da escória tipo G e três amostras da escória tipo PG.

Coya et al. (2000) também observaram mudanças nas características das escórias com o tempo. Eles determinaram a ecotoxicidade das escórias provenientes da produção de chumbo secundário, avaliando diferentes amostras armazenadas por períodos que variaram entre 0 e 6 meses. Os resultados indicaram que as amostras armazenadas por um período de 5 meses mostraram valores que se situaram no limite do parâmetro que determina a ecotoxicidade e amostras armazenadas por um período de 6 meses já mostraram valores muito abaixo de tal parâmetro. Eles concluíram que a diminuição do pH do resíduo e a diminuição do pH do extrato lixiviado para valores abaixo de 8,0 indica a não-ecotoxicidade do mesmo.

Uma amostra de cada escória que apresentou resultados da lixiviação abaixo do VMP para classificação como não-perigoso foi submetida ao ensaio de solubilização, segundo a Norma ABNT NBR 10006. Através da submissão do resíduo ao ensaio de solubilização e posterior comparação com os limites estabelecidos no Anexo G da Norma NBR 10004, é possível classificar o resíduo como: não perigoso e não inerte, Classe II A, ou não-perigoso e inerte, Classe II B.

Os valores encontrados na Tabela 13 mostram que esses resíduos poderiam apenas ser classificados como Classe II A. Os parâmetros que ficaram acima do VMP do Anexo G da NBR 10004, baseado nos limites de potabilidade da água são: Al, As, Cd, Cl, Cu, Fe, Na, Pb e Se.

#### **4.2.6 Minimização da periculosidade do resíduo**

A carga PG, que gerou o resíduo com pior desempenho na caracterização quanto ao efeito ambiental, foi apontada como a carga que mais necessitava de uma otimização para geração de um resíduo menos perigoso, embora as cargas G e P também tenham apresentado possibilidades de otimização, principalmente a primeira.

Otimizando a carga PG em relação à adição de fundente e redutor, houve uma boa melhora dos resultados da lixiviação do chumbo. Apenas uma amostra, dentre cinco, apresentou valor acima do VMP, com 1,11 mg/L, como mostra a Tabela 17. A média das amostras também caiu bastante, como mostra a Figura 54. Mesmo assim, ainda é possível otimizar um pouco mais a carga para corrigir algum valor que, eventualmente, possa ficar acima do VMP.

Cabe salientar que o carbonato de sódio e o coque possuem um alto custo por tonelada de chumbo produzido, e que a elevação da sua utilização acarreta em aumentar os custos econômicos do processo.

Para se ter uma melhor avaliação da periculosidade do resíduo ao longo do tempo, seria necessário estudar a lixiviação em testes de coluna. Tais testes, por serem dinâmicos, são apontados como os melhores simuladores, a longo tempo, das lixiviações desses materiais nas condições de campo.

## Capítulo 5

### CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e das discussões realizadas, pode-se concluir que, quanto à caracterização do resíduo:

- A escória é essencialmente constituída por ferro, na forma de óxidos ou sulfeto, seguida pelo sódio, na forma de sulfeto. A concentração de chumbo varia até um valor em torno de 3 % em massa. Este valor se refere tanto ao chumbo metálico que ficou mecanicamente entranhado, quanto a algum óxido ou sulfato desse metal.
- A concentração de chumbo no resíduo sólido não está diretamente relacionada à concentração de chumbo no extrato lixiviado. A alta concentração de chumbo encontrada na escória tipo P pode ser decorrente do método de amostragem, levemente diferente da metodologia adotada para as escórias tipo G e PG.
- O pH do resíduo medido logo após a sua geração no forno rotativo tem um papel determinante na lixiviação de chumbo; quanto maior o pH, menos chumbo é lixiviado.
- Observou-se que, após um período de tempo de 45 a 60 dias, o pH do resíduo decai para valores abaixo de 12,5, assim como a sua coloração passa do preto para o marrom devido à oxidação do ferro.
- O ensaio de lixiviação para caracterização do resíduo deve ser realizado após o tempo de armazenamento necessário para diminuição do pH, pois quando o mesmo possui um pH acima de 13,0 dificilmente acontece a lixiviação do chumbo.
- Pelos resultados obtidos, uma vez corrigidas as variações encontradas, o resíduo poderá vir a ser classificado como não-perigoso e não-inerte.
- O modo de resfriamento do resíduo também exerce papel determinante na sua formação mineralógica; enquanto no resfriamento lento há a formação de FeS e Na<sub>2</sub>S



como diferentes cristais, no resfriamento rápido existe a formação de  $\text{FeS.Na}_2\text{S}$  como um único cristal.

quanto à verificação das condições operacionais:

- Existe uma adição de ferro em excesso nas cargas tipo G e PG. Isto além de consumir mais insumo, gera mais resíduo.
- A razão  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}$  utilizada por tipo de carga está muito abaixo da razão ideal descrita na literatura.
- A adição de carbono sólido à matéria-prima com chumbo está abaixo da quantidade requerida para a redução do sulfato e óxidos de chumbo contidos na carga.

quanto à simulação do processo:

- Diminuindo a adição de ferro, existe também uma diminuição da quantidade de escória gerada, mas ao mesmo tempo existe uma diminuição na massa de  $\text{Pb}$ \_Líquido formado. Sendo assim, deve-se buscar um ponto onde não haja uma queda muito grande na massa de  $\text{Pb}$ \_Líquido gerado, mas que também minimize a quantidade de escória gerada.
- A adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à carga provoca um aumento da concentração de enxofre na escória pois o mesmo vai sendo aprisionado pelo sódio adicionado e é liberado da fase *matte* para a formação de  $\text{Pb}$ \_Líquido. Isto ocorre porque passa a haver a formação das fases  $\text{FeS}$ \_Líquido e  $\text{Sal}$ \_Líquido.
- O aumento da quantidade de carbono sólido adicionado à carga pouco contribui para a quantidade de  $\text{Pb}$ \_Líquido ou escória formados na carga PG. A adição de 100 kg a mais de carbono sólido, continuando abaixo da quantidade requerida, já satura o sistema, ocasionando uma sobra de carbono não reduzido sobrenadando na escória líquida após o vazamento. Mesmo assim, existe um aumento da massa de  $\text{FeS}$ \_Líquido com a adição de carbono sólido que implica no aumento da concentração de enxofre e sódio na escória.
- Comparando os resultados simulados para a concentração dos elementos na escória com os resultados experimentais, observou-se que todos os resultados experimentais apresentaram valores abaixo dos resultados simulados, embora a ordem de grandeza seja similar em alguns casos, o que é explicado pelo fato de a simulação assumir uma condição de equilíbrio termodinâmico do sistema, o que dificilmente ocorre na prática.
- A tendência da simulação foi comprovada pelos resultados experimentais embora estes últimos tenham ficado abaixo dos resultados simulados.

quanto à melhoria do processo:

- 
- Tanto a carga G quanto a carga PG apresentaram a possibilidade de minimização da geração de resíduo através da diminuição razão molar Fe:S utilizada, sendo que a carga G mostrou uma possibilidade de utilização de um valor menor de tal razão molar.
  - A otimização da adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e carbono na carga PG gerou um resíduo com propriedades que minimizaram a lixiviação do chumbo, obtendo-se um resíduo de menor periculosidade.
  - Os dois objetivos específicos do trabalho foram satisfeitos, possibilitando a minimização do impacto ambiental associado à geração de escória em fornos de fundição de chumbo. Mesmo assim, ainda há a possibilidade de uma melhor otimização das propriedades da escória para que se obtenha um resíduo não-perigoso e não-inerte.

## Capítulo 6

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são apresentadas algumas sugestões de trabalhos para dar continuidade a esta pesquisa:

1. Estudar a possibilidade de reutilização do resíduo como agregado em concreto e argamassa.
2. Estudar a possibilidade de remoção do enxofre a fim de melhorar o seu desempenho quando reutilizado como agregado.
3. Estudar possíveis métodos de tratamento do resíduo: formas de eliminação do enxofre presente, recuperação de ferro ou chumbo, inertização do resíduo.
4. Estudar o comportamento do resíduo em outros ensaios de lixiviação como, por exemplo, testes em coluna, a fim de verificar o efeito do tempo no resíduo.
5. Estudar a influência da utilização de outros tipos de fundentes (calcáreo e sílica) combinados ao carbonato de sódio nas propriedades do resíduo gerado.
6. Comparar a performance da reutilização da escória como agregado com a escória gerada quando são utilizados outros tipos de fundentes no processo.
7. Simular o processo com diferentes tipos de fundentes.
8. Estudar a evolução e influência dos gases gerados durante a operação do forno rotativo.
9. Estudo aprofundado da termodinâmica do processo de redução do chumbo, visando a otimização do consumo de energia.

10. Estudar a cinética do processo de redução do chumbo.
11. Estudar a possibilidade de reutilização do calor gerado na combustão do forno rotativo que é perdido na saída do sistema de filtração.

## Capítulo 7

### REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 8418 – Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos, Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 7039 – Pilhas e acumuladores elétricos, Rio de Janeiro, 1987.

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.

AHMED, F. The battery recycling loop: an European perspective. **Journal of Power Sources**, v.59, n.1 , p.107-111, 1996.

ASIMOW, P. **Experimental Petrology Homepage**. Disponível em: < <http://expet.gps.caltech.edu/~asimow/tutorial1.html> >. Acesso em: fevereiro de 2006.

- ATZENI, C.; MASSIDA, L.; SANNA, U. Use of granulated slag from lead and zinc processing in concrete technology. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.9, p.1381-1388, 1996.
- BARNES, L. J. BROSS process: biotreatment of alkaline slags produced during lead recycling. **Trans. Instn. Min. Metall. (Sect C: Mineral Process Extr. Metall)**, v.105, p.113-125, 1996.
- BERND, M. G. S. **Estudo da Lixiviação e da Mobilidade de Metais Contidos no Pó de Aciaria Elétrica: Avaliação de Normas de Lixiviação**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- BOCCHI, N. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process. **Hydrometallurgy**, v.65, n.2, p.137-144, 2002.
- BODSWORTH, C. **The Extraction and Refining of Metals**. CrC Press, Boca Raton, 1994, 348p.
- BÖHNSTEDT, W. Automotive lead/acid battery separators: a global overview. **Journal of Power Sources**, v.59, n.1, p.45-50, 1996.
- BRASIL, Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 257, de 30 de junho de 1999. Dispõe sobre o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas, no que tange à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final, **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1999.
- CETESB. **Resíduos Sólidos Industriais**. ASCETESB, São Paulo, 1992, 182p.
- CHEN, T. T.; DUTRIZAC, J. E. The mineralogical characterization of lead-acid battery paste. **Hydrometallurgy**, v.40, n.1, p.223-245, 1996.
- COLLIGVIGNARELLI, C.; RIGANTI, V.; URBINI, G. Battery lead recycling and environmental pollution hazards. **Conservation Recycling**, v.9, p.111-125, 1986.
- COSTA, P.G. **Bíblia do Carro: O Manual do Veículo**. Disponível em: <[http://www.oficinaecia.com.br/bibliadocarro/capa\\_biblia.asp](http://www.oficinaecia.com.br/bibliadocarro/capa_biblia.asp)>. Acesso em: maio de 2005.
- COSTA e SILVA, A. An overview of the use of Calphad Methods in steelmaking. **Journal of Mining and Metallurgy**, v.35, n.1, p.85-112, 1999.

- 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.
- DE ANGELIS, G. et al. Reuse of residues arising from lead batteries recycle: a feasibility study. **Waste Management**, v.22, n.8, p.925-930, 2002.
- ETTLER, V. et al. Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions – implications for disposal and weathering in soil environments. **Chemosphere**, v.57, n.7, p.567-577, 2004.
- ERIKSSON, G. et al. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v.26, n.2, p.189-228, 2002.
- 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.
- GARCIA, R. **Combustíveis e Combustão Industrial**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2002, 78p.
- GUERRERO, A. et al. Thermodynamic analysis of the soda ash smelting of lead acid battery residue in a rotary furnace. **Canadian Metallurgic Quarterly**, v.36, n.2, p.121-130, 1997.
- HILLERT, M. Phase **Equilibria. Phase Diagrams and Phase Transformation: Their Thermodynamic Basis**. Cambridge University Press, 1998, 538p.
- HOOPER, P. D.; JENKINS, T. International cleaner technology databases: on line, off target. **Journal of Cleaner Production**, v.3, n.1, p.33-44, 1995.
- 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.
- KIRCHER, J. Lead recycling technology. **Journal of Power Sources**, v.28, n.1, p.85-91, 1989.
- KUCERA, S. S. **Estudo do Processo de Formação de Placas Positivas**, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- LAM, K. F.; MELIN, A. E. Low waste technology for reprocessing battery scrap. **The Minerals, Metals & Materials Society**, M. Koch e J.C. Taylor (Editores), 1989, p.483-493.

- LEWIS, A. E. Treatment of secondary lead residues for environmental protection: waste minimization through process characterisation and optimisation. In: **3<sup>rd</sup> International Symposium on Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries**, Canada, 1997.
- LEWIS, A. E. et al. The TCLP and its applicability for the characterization of worst case leaching of wastes from mining and metallurgical operations. **Advances in Environmental Research**, v.3, n.2, p.152-165, 1999.
- LEWIS, A. E.; HUGO A. Characterization and batch testing of a secondary lead slag. **The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy**, v.10, p.365-370, 2000.
- LEWIS, A. E.; BEAUTEMENT, C. Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining. **Waste Management**, v.22, n.6, p.677-685, 2002.
- MACHADO, I. P. **Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem de Chumbo**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação da Faculdade Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- MOORE, J. J. **Chemical Metallurgy**. London, Butterworths, 1981, 435p.
- MORACHEVSKII, A. G. New lines in lead battery scrap recycling. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v.70, n.1, p.1-12, 1996.
- MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**. John Wiley & Sons, New York, 2002, 681p.
- MURPHY, J.; GOULDSON, A. Environmental policy and industrial innovation integrating environment and economy through ecological modernization. **Geoforum**, v.31, p.33-44, 2000.
- O'CONNEL L, G. J. et al. The distribution of impurities during soda ash smelting of battery residue. **Primary and Secondary Lead Processing**, New York: Pergamon Press, 1989, p.195-208.
- PALIOELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do Chumbo e seus Compostos**. CRA, Salvador, 2001, 144p.
- PEIXOTO, A.S.B.; OLIVEIRA, R.A. Terminologia do ensino por computador: abordagem socioterminológica. **Ciência da Informação**, v.24, n.3, 1995.
- PENPOLCHAROEN, M. Utilization of secondary lead slag as construction material. **Cement and Concrete Research**. v.35, n.6, p.1050-1055, 2005.



- PHILIPS, M. J.; LIM, S. S. Secondary lead production in Malaysia. **Journal of Power Sources**, v.73, n.1, p.11-16, 1998
- QUENEAU, P. B.; CREGAR, D. E.; MICKEY, D. K. Optimizing matte and slag in rotary furnace smelting of lead residues. **Primary and Secondary Lead Processing**, New York: Pergamon Press, 1989, p.145-178.
- RIO GRANDE DO SUL, Decreto-Lei nº 38356 de 01 de abril de 1998. Aprova o Regulamento da Lei nº 9921, de 27 de junho de 1983, que dispõe sobre a gestão dos resíduos sólidos no Estado do Rio Grande do Sul, **Diário Oficial do Estado**, Porto Alegre, 1998.
- RODRIGUEZ-LÓPEZ, D. A. Caracterização da lixiviabilidade de escórias de chumbo: um estudo crítico com diferentes ensaios de laboratório. **Fórum Regional de Energia e Meio Ambiente**, 1999, Canoas/RS. Anais do III Forema, 1999, p.235-244.
- ROSA, M.A. **Caracterização da Incorporação da Escória de Aço Inoxidável em Materiais Cerâmicos quanto à Imobilização de Cromo**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. McGraw-Hill, Tokyo, 1974, 546p.
- SANTOS, M. A. S. **A Bateria Ácido-Chumbo e a Eletroquímica da Placa Positiva**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 1989.
- SGTE Binary Phase Diagram Collection. Disponível em: < <http://web.met.kth.se/dct/pd> >. Acesso em: dezembro de 2005.
- SMITH, G. R. Lead recycling in United States in 1998. **Flow Studies for Recycling Metal Commodities in the United States**, USEPA, 1998.
- SUBRAMANIAN, V. R. Impact of Basel Convention on secondary-lead industry in economies in transition. **Journal of Power Sources**, v.67, n.1, p.237-242, 1997.
- USEPA. **Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Lead and Compounds**. EPA-454/R-98-006, 1998.
- USEPA. **SW 846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Method 9050B**, 1996.
- WHO (World Health Organization). IPCS. **Environmental health criteria 85 – lead – environmental aspects**. Genebra, 1989.

WHO (World Health Organization). IPCS. **Environmental health criteria 165 – inorganic lead – environmental aspects**. Geneva, 1995.

## **APÊNDICES**

## **APÊNDICE A**

### **Cálculo da composição da carga**

Composição de uma certa carga:

**Tabela A.1: Composição de uma carga PG**

<i>Grade (kg)</i>	<i>Pasta (kg)</i>	<i>MP (kg)</i>
1000	1500	300

Pela Tabela 10:

**Tabela A.2: Concentração de Pb e S em base seca na matéria-prima**

<i>Base seca</i>	<i>Grade</i>	<i>Pasta</i>	<i>MP</i>
<b>Pb (%)</b>	82,1	73,2	62,6
<b>S (%)</b>	5,2	9,3	8,4

Umidade pasta descarregada: 10%

Umidade grade triturada: 5%

**Tabela A.3: Concentração de Pb e S em base úmida na matéria-prima**

<i>Base úmida</i>	<i>Grade</i>	<i>Pasta</i>	<i>MP</i>
<b>Pb (%)</b>	78,2	66,5	62,6
<b>S (%)</b>	5,0	8,4	8,4

Para 100 g de pasta:

**Tabela A.4: Concentração de PbSO<sub>4</sub> e PbO<sub>2</sub> na pasta descarregada**

<i>Elemento</i>	<i>Pb (%)</i>	<i>S (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>Total (%)</i>
<b>PbSO<sub>4</sub></b>	54,5	8,4	16,8	73,8
<b>PbO<sub>2</sub></b>	12,0	-	1,8	13,9

A mesma proporção  $Pb_{PbSO_4}/Pb_{PbO_2}$  é encontrada na grade triturada devido à presença de uma certa quantidade de pasta descarregada.

$$Pb_{PbSO_4}/Pb_{PbO_2} = 54,5/12,0 = 4,5$$

Para 100 g de grade:

**Tabela A.5: Concentração de PbSO<sub>4</sub> e PbO<sub>2</sub> na grade triturada**

<i>Elemento</i>	<i>Pb (%)</i>	<i>S (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>Total (%)</i>
<b>PbSO<sub>4</sub></b>	32,3	5,0	10,0	47,3
<b>PbO<sub>2</sub></b>	7,1 *	-	1,1	8,2

\*  $32,33/4,52 = 7,14$

Para 100 g de MP:

**Tabela A.6: Concentração de PbS e PbO na grade triturada**

<i>Elemento</i>	<i>Pb (%)</i>	<i>S (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>Total (%)</i>
<b>PbS</b>	54,2	8,3	-	62,6
<b>PbO</b>	8,4	-	0,6	9,0

Na carga:

$$\% \text{ Pb} = ((78,2 - 32,3 - 7,1)/100) * 1000 = 387 \text{ Kg}$$

$$\% \text{ PbSO}_4 = 0,738 * 1500 + 0,4732 * 1000 = 1580,2 \text{ Kg}$$

$$\% \text{ PbO}_2 = 0,139 * 1500 + 0,0824 * 1000 = 290,9 \text{ Kg}$$

$$\% \text{ PbS} = 0,6257 * 300 = 187,7 \text{ Kg}$$

$$\% \text{ PbO} = 0,0906 * 300 = 27,2 \text{ Kg}$$

### **Cálculo da razão molar Fe:S**

Massa Fe adicionado: 500

$$\text{Massa S na carga acima} = 0,0842 * 1500 + 0,0499 * 1000 + 0,0837 * 300 = 201,3 \text{ Kg}$$

$$\text{N}^\circ \text{ mols Fe} = 500/58,5 = 8,5$$

$$\text{N}^\circ \text{ mols S} = 201,3/32, = 6,3$$

$$\text{Razão molar Fe:S} = 8,5/6,3 = 1,3$$

### **Cálculo da quantidade de C requerida**



$$\text{N}^\circ \text{ mols PbSO}_4 = 1580,2/303,2 = 5,2$$

$$\text{N}^\circ \text{ mols PbO}_2 = 290,9/239,2 = 1,2$$

$$\text{N}^\circ \text{ mols PbO} = 27,2/223,2 = 0,12$$

$$\text{N}^\circ \text{ mols C requerido} = 5,2*2 + 1,2*1 + 0,2*1 = 11,8$$

$$\text{Massa C requerida} = 11,84*1 = 142,1 \text{ Kg}$$

## **APÊNDICE B**

### **Possíveis fases formadas de acordo com o FactSage**



T = 1200.00 C

P = 1.00000E+00 atm

V = 4.33481E+03 dm<sup>3</sup>

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gram	TEMPERATURE/C	PRESSURE/atm
Pb(s)	1.2380E+03	25.00	1.0000E+00
PbSO <sub>4</sub> _anglesite(s)	5.8317E+03	25.00	1.0000E+00
PbO <sub>2</sub> (s)	1.0162E+03	25.00	1.0000E+00
PbO_litharge_(red)(s)	4.0800E+01	25.00	1.0000E+00
PbS(s)	2.8160E+02	25.00	1.0000E+00
Fe_bcc(s)	9.8220E+02	25.00	1.0000E+00
Fe <sub>3</sub> C(s)	1.2278E+03	25.00	1.0000E+00
C_graphite(s)	2.2000E+02	25.00	1.0000E+00
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	4.6000E+02	25.00	1.0000E+00

	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
PHASE: gas_real	mol	atm	
CO <sub>2</sub>	2.7085E+01	7.5549E-01	7.5568E-01
PbS	4.4805E+00	1.2498E-01	1.2500E-01
CO	2.4016E+00	6.6991E-02	6.7013E-02
SO <sub>2</sub>	1.1972E+00	3.3393E-02	3.3401E-02
Pb	6.0583E-01	1.6899E-02	1.6902E-02
PbO	3.2934E-02	9.1864E-04	9.1881E-04
S <sub>2</sub>	2.2829E-02	6.3677E-04	6.3689E-04
COS	8.4954E-03	2.3697E-04	2.3703E-04
SO	7.5073E-03	2.0941E-04	2.0944E-04
Na	7.1288E-03	1.9885E-04	1.9888E-04
SSO	1.3469E-03	3.7571E-05	3.7578E-05
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.1440E-04	5.9804E-06	5.9815E-06
Pb <sub>2</sub>	1.9364E-04	5.4012E-06	5.4022E-06
S	2.6897E-05	7.5026E-07	7.5040E-07
S <sub>3</sub>	6.5404E-06	1.8244E-07	1.8247E-07
SO <sub>3</sub>	1.8545E-06	5.1730E-08	5.1744E-08
CS <sub>2</sub>	6.7749E-07	1.8898E-08	1.8900E-08
NaO	6.8835E-08	1.9201E-09	1.9204E-09

Fe	5.9985E-08	1.6732E-09	1.6735E-09
O2	4.5826E-08	1.2783E-09	1.2786E-09
Na2	3.7270E-08	1.0396E-09	1.0398E-09
FeS	3.5645E-08	9.9426E-10	9.9444E-10
S4	5.8512E-09	1.6321E-10	1.6324E-10
CS	5.4659E-09	1.5246E-10	1.5249E-10
FeO	5.2594E-09	1.4670E-10	1.4673E-10
O	3.5624E-09	9.9369E-11	9.9387E-11
S5	8.8246E-13	2.4615E-14	2.4620E-14
S6	3.6649E-15	1.0223E-16	1.0225E-16
C3O2	1.3903E-17	3.8781E-19	3.8788E-19
S7	8.2618E-18	2.3045E-19	2.3050E-19
C2O	5.5060E-18	1.5358E-19	1.5361E-19
O3	3.7342E-21	1.0416E-22	1.0421E-22
S8	3.5518E-21	9.9072E-23	9.9090E-23
C	1.1200E-21	3.1241E-23	3.1246E-23
C2	2.5408E-29	7.0873E-31	7.0886E-31
Fe(CO)5	6.8250E-30	1.9037E-31	1.9041E-31
C3	7.2805E-33	2.0308E-34	2.0312E-34
C4	7.0970E-44	1.9796E-45	1.9800E-45
C5	5.5023E-49	1.5348E-50	1.5351E-50
TOTAL:	3.5850E+01	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: FeS-liq	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
Fe	1.5866E+00	1.4682E-03	1.4818E-02
FeS	6.4792E+02	5.9957E-01	1.4481E-01
FeO	9.2958E+01	8.6022E-02	4.9057E-01
Na2S	3.3818E+02	3.1294E-01	4.4184E-03
TOTAL:	1.0806E+03	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: BSlag-liquid	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
FeO	0.0000E+00	5.7806E-01	4.9064E-01
FeS	0.0000E+00	9.2890E-02	1.2144E-01
Fe2O3	0.0000E+00	2.5797E-01	2.6665E-02
PbO	0.0000E+00	6.2310E-02	2.4057E-02
PbS	0.0000E+00	8.7719E-03	4.4800E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	8.0831E-01

PHASE: Spinel	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
Fe3O4[2-]	1.9396E+02	1.0579E-01	1.9280E-02
Fe3O4[1-]	4.4412E+02	2.4222E-01	1.0497E-01
Fe3O4	3.6340E+02	1.9819E-01	1.7655E-01
Fe3O4[1+]	8.3207E+02	4.5380E-01	2.6223E-01
Fe1O4[6-]	9.1389E-04	4.9842E-07	1.9335E-12
Fe1O4[5-]	2.0925E-03	1.1412E-06	1.0524E-11
TOTAL:	1.8336E+03	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: Monoxide	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
FeO	2.6941E+02	6.3956E-01	6.0913E-01
Fe2O3	1.5183E+02	3.6044E-01	1.7011E-03
TOTAL:	4.2124E+02	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: Salt-liquid	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
Na2SO4	0.0000E+00	8.6385E-01	2.6042E-01
Na2CO3	0.0000E+00	1.3615E-01	5.5008E-02
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	6.8072E-01
PHASE: Pb-liq	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
Pb	5.3236E+03	9.8235E-01	8.9556E-01
Na	1.4949E-01	2.7586E-05	2.5802E-05
Fe	6.0560E-02	1.1175E-05	1.4817E-02
S	9.4961E+01	1.7523E-02	1.7069E-03
O	4.8695E-01	8.9855E-05	3.5635E-05
TOTAL:	5.4193E+03	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: Matte	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
S	C 0.0000E+00	3.6600E-02	1.6957E-03
Fe	0.0000E+00	6.3830E-03	1.4437E-02
Pb	0.0000E+00	9.5702E-01	8.9770E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	9.9929E-01
	gram	ACTIVITY	
Fe3O4_magnetite(s2)	0.0000E+00	9.2659E-01	
Fe3O4_magnetite(s)	0.0000E+00	8.4330E-01	
FeO_wustite(s)	0.0000E+00	6.3941E-01	
Pb(s)	T 0.0000E+00	5.3007E-01	
PbS(s)	0.0000E+00	3.6112E-01	
Na2SO4(s2)	0.0000E+00	1.5586E-01	

FeS(s3)	0.0000E+00	1.1930E-01
FeS(s2)	T 0.0000E+00	1.1377E-01
Fe2O3_hematite(s)	0.0000E+00	9.9980E-02
FeS(s)	T 0.0000E+00	8.0069E-02
Na2SO4(s)	0.0000E+00	3.3828E-02
Na2CO3(s3)	0.0000E+00	2.6438E-02
Na2CO3(s2)	0.0000E+00	2.1746E-02
Na2CO3(s)	0.0000E+00	2.0894E-02
Fe_fcc(s2)	0.0000E+00	1.7786E-02
Fe_bcc(s)	0.0000E+00	1.7687E-02
Na2S(s)	0.0000E+00	1.5245E-02
PbO_massicot	0.0000E+00	1.3676E-02
PbO_litharge_(red)	0.0000E+00	1.3513E-02
Pb2S2(s)	T 0.0000E+00	1.2821E-02
Na2S2(s)	!T 0.0000E+00	1.3111E-03
(Na2O)(Fe2O3)(s)	0.0000E+00	7.7980E-04
S_monoclinic(s2)	T 0.0000E+00	7.4443E-04
S_orthorhombic(s)	T 0.0000E+00	6.6024E-04
Na2SO3(s)	T 0.0000E+00	6.3038E-04
PbFe4O7(s)	0.0000E+00	3.5038E-04
Fe2O3_(s3)	0.0000E+00	1.8667E-04
Pb2Fe2O5(s)	T 0.0000E+00	5.8037E-05
Fe3O4_(s4)	0.0000E+00	3.0819E-05
Fe3O4_(s3)	0.0000E+00	2.8051E-05
FeS2_pyrite(s)	T 0.0000E+00	2.1958E-05
FeS2_marcasite	T 0.0000E+00	1.8080E-05
Na(s)	T 0.0000E+00	1.6350E-05
C_graphite(s)	0.0000E+00	5.1881E-06
C_diamond(s2)	0.0000E+00	2.6975E-06
Na2O(s3)	0.0000E+00	1.8236E-06
NaS2(s)	T 0.0000E+00	1.5305E-06
Na2O(s2)	0.0000E+00	1.5228E-06
Na2O(s)	0.0000E+00	1.4297E-06
FeCO3_siderite(s)	0.0000E+00	1.2464E-06
PbCO3_cerussite	T 0.0000E+00	1.1047E-06

PbFe10O16	0.0000E+00	1.0657E-06
O3PbS(s)	0.0000E+00	1.9353E-07
PbSO4(s2)	T 0.0000E+00	1.5841E-07
Na2O2Pb(s)	T 0.0000E+00	1.3644E-07
PbSO4_anglesite	T 0.0000E+00	1.0929E-07
FeSO4(s)	0.0000E+00	2.0125E-08
PbOPbSO4	T 0.0000E+00	5.4541E-09
Na2S3(s)	T 0.0000E+00	5.6475E-10
PbO2(s)	T 0.0000E+00	4.7350E-10
(PbO)2(PbSO4)	T 0.0000E+00	1.2108E-10
Fe3C(s)	T 0.0000E+00	3.8569E-11
Fe3C(s2)	0.0000E+00	3.4152E-11
Na2O2(s2)	0.0000E+00	1.4893E-11
NaO2(s)	0.0000E+00	1.2235E-11
Na2O2(s)	T 0.0000E+00	1.0204E-11
(PbO)(PbCO3)(s)	T 0.0000E+00	5.6319E-12
Fe7S8(s)	T 0.0000E+00	2.1155E-12
(PbO)3(PbSO4)(s)	T 0.0000E+00	1.5174E-12
Na2S4(s)	T 0.0000E+00	9.7575E-13
Pb3O4(s)	0.0000E+00	6.0431E-13
(PbO)4(PbSO4)(s)	T 0.0000E+00	2.0487E-13
SO3(s)	T 0.0000E+00	3.2939E-15
PbC2O4(s)	T 0.0000E+00	1.1169E-17
C2Na2(s)	T 0.0000E+00	2.6564E-21

## **APÊNDICE C**

### **Composição elementar e pH das escórias estudadas**

A composição elementar de cada amostra de escória estudada em relação aos seus principais elementos bem como o seu pH logo após a sua geração e quando envelhecidas seguem nas Tabelas C.1 e C.2

**Tabela C.1: Composição elementar de cada escória estudada**

<i>Amostra</i>	<i>Pb (% em massa)</i>	<i>Fe (% em massa)</i>	<i>S (% em massa)</i>	<i>Na (% em massa)</i>
<b>G1</b>	1,1	59,9	6,3	7,3
<b>G2</b>	1,0	54,2	8,3	11,2
<b>G3</b>	1,9	54,9	8,0	7,3
<b>G4</b>	1,2	58,1	6,6	8,4
<b>G5</b>	1,0	61,8	6,1	8,9
<b>PG1</b>	1,3	54,1	7,1	3,6
<b>PG2</b>	2,4	56,7	7,1	6,1
<b>PG3</b>	1,1	53,0	6,4	4,5
<b>PG4</b>	2,5	45,6	6,7	5,9
<b>PG5</b>	1,0	44,5	7,1	4,9
<b>P1</b>	0,8	38,9	7,0	9,6
<b>P2</b>	6,7	44,9	9,7	14,7
<b>P3</b>	5,3	44,4	4,3	5,9
<b>P4</b>	1,7	39,7	8,8	11,1
<b>P5</b>	1,0	44,4	8,3	10,7

**Tabela C.2: Variação do pH das escórias estudadas com o tempo**

<i>Amostra</i>	<i>pH logo após geração</i>	<i>pH escória envelhecida</i>
<b>G1</b>	13,2	10,0
<b>G2</b>	13,2	12,2
<b>G3</b>	13,1	10,9
<b>G4</b>	13,3	12,5
<b>G5</b>	13,4	10,3
<b>PG1</b>	12,7	10,2
<b>PG2</b>	12,6	11,5
<b>PG3</b>	12,8	11,5
<b>PG4</b>	12,7	11,8
<b>PG5</b>	12,9	10,6
<b>P1</b>	13,4	12,3
<b>P2</b>	13,7	11,7
<b>P3</b>	13,6	10,8
<b>P4</b>	13,2	10,7
<b>P5</b>	13,7	11,9



Segue nas Tabelas C.3, C.4 e C.5 as escórias que formaram a média de cada ponto experimental para comparação com as escórias obtidas pela simulação das variações das adições de ferro, carbonato de sódio e carbono.

**Tabela C.3: Composição das escórias provenientes da variação das adições de ferro**

<i>Razão Molar Fe:S</i>	<i>S</i>			<i>Fe</i>		
	<i>Exp. 01</i>	<i>Exp. 02</i>	<i>Média</i>	<i>Exp. 01</i>	<i>Exp. 02</i>	<i>Média</i>
<b>1,25:1</b>	7,0	4,8	5,9	51,6	46,5	49,0
<b>1,45:1</b>	7,2	8,1	7,6	49,7	52,9	51,3
<b>1,84:1</b>	6,3	7,4	7,0	55,8	53,4	54,6

**Tabela C.4: Composição das escórias provenientes da variação das adições de carbonato de sódio**

<i>Razão Mássica Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Fe</i>	<i>S</i>			<i>Na</i>		
	<i>Exp. 01</i>	<i>Exp. 02</i>	<i>Média</i>	<i>Exp. 01</i>	<i>Exp. 02</i>	<i>Média</i>
<b>0</b>	2,8	4,4	3,6	0	0	0
<b>0,13</b>	7,6	4,7	6,2	2,01	4,79	3,40
<b>0,26</b>	6,5	9,2	7,8	7,2	6,3	6,7

**Tabela C.5: Composição das escórias provenientes da variação das adições de carbono sólido**

<i>Massa C (kg)</i>	<i>S</i>			<i>Na</i>		
	<i>Exp. 01</i>	<i>Exp. 02</i>	<i>Média</i>	<i>Exp. 01</i>	<i>Exp. 02</i>	<i>Média</i>
<b>220</b>	6,3	7,4	6,9	3,9	4,1	4,0
<b>270</b>	6,3	5,2	5,8	5,9	4,0	5,0
<b>320</b>	10,3	11,4	10,9	8,0	8,5	8,3
<b>370</b>	10,3	6,5	8,4	8,9	6,7	7,8